



Universidad de Concepción  
Dirección de Postgrado  
Facultad de Ingeniería – Programa de Doctorado  
Ciencia e Ingeniería de Materiales

# **Estudio de la técnica flash sintering en materiales para celdas de combustible de óxido sólido de baja temperatura.**

JONATHAN BERNARDO USUBA VALDEBENITO

Tesis para optar al grado de  
**Doctor en Ciencias e Ingeniería de Materiales**

Profesor Guía: Dr. Mangalaraja Ramalinga Viswanathan  
Departamento de Ingeniería de Materiales, Facultad de Ingeniería  
Septiembre de 2019  
Concepción - Chile

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, quiero agradecer a mi familia, a mi madre en particular por su apoyo incondicional sobre todo en los momentos adversos, y que me han permitido enfrentar los desafíos que me impone la vida con una mayor fortaleza y también por enseñarme -con sus actos- los principios y valores que deben prevalecer en situaciones complicadas de nuestra existencia.

Al profesor Mangal por su confianza y apoyo en todo momento, y por darme la oportunidad de crecimiento académico y profesional en su equipo de trabajo. A los académicos del DIMAT y el personal de apoyo por su ayuda en los trabajos de laboratorio. A mis queridos compañeros del programa, con quienes compartí muchos gratos momentos, en el día a día, en diversos viajes a congresos y sobre todo, en los festejos de la pequeña comunidad de India en Concepción, con quienes compartí exquisitos banquetes tradicionales.

A la extraordinaria diversidad de la Universidad de Concepción, que me permitió conocer otras realidades y otras formas de ver el mundo. Aquí conocí un camino de desarrollo humano que espero recorrer durante toda mi vida, que es la práctica de Karate Budo.

Finalmente, agradecer a CONICYT por el financiamiento de mis estudios de postgrado, por medio de la beca doctorado nacional número 21150095 y al proyecto Fondef ID 14i20452.

## RESUMEN

La técnica *flash sintering* es un método de sinterización asistido por campo eléctrico, que permite la obtención de materiales cerámicos altamente densificados, en muy pocos segundos y a temperaturas menores a las requeridas mediante técnicas convencionales de sinterización, permitiendo un considerable ahorro de tiempo y energía. En el presente trabajo, la técnica *flash sintering* fue aplicada sobre materiales utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) de temperatura intermedia. En primera instancia, se aplicó sobre el óxido conductor iónico  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  (GDC), fabricado por *tape casting* y que se utiliza como electrolito en las celdas. Posteriormente se aplicó sobre el compuesto anódico formado por óxido de níquel y GDC (NiO-GDC). Se estudió el efecto de distintos campos sobre la temperatura de inicio del evento *flash*, así como también el efecto de la densidad de corriente sobre la microestructura. La densidad relativa fue medida por el método de Arquímedes, mientras que la microestructura se estudió por DRX y MEB. Las propiedades eléctricas se midieron con corriente directa, por el método de 4 electrodos a distintas temperaturas y bajo atmosfera de aire. Los resultados obtenidos para el GDC, revelan que el evento *flash* se produce a una temperatura considerablemente menor que la necesaria para la sinterización convencional, obteniéndose materiales altamente densificados a 600°C bajo un campo de 100V/cm. Por otro lado, el compuesto NiO-GDC presentó reducciones aun mayores de temperatura de inicio bajo campos equivalentes. A temperatura constante de solo 200°C y bajo un campo de 50V/cm, se obtienen muestras con densidad relativa superior al 90%. La obtención de materiales altamente densificados depende de la corriente eléctrica, mientras que la activación del evento *flash* es dependiente del campo eléctrico. Además, condiciones severas de campo y corriente incrementa la inestabilidad del proceso, lo cual indica la existencia de limites superiores e inferiores de campo, dentro de los cuales y por medio de la aplicación de la técnica, se obtienen resultados adecuados de densificación.

## CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS .....	ii
RESUMEN .....	iii
LISTA DE TABLAS.....	viii
LISTA DE FIGURAS .....	ix
GLOSARIO DE TÉRMINOS.....	xiii
1 INTRODUCCIÓN.....	1
2 ESTADO DEL ARTE .....	4
2.1 Celdas de combustible de óxido sólido .....	4
2.1.1 Funcionamiento .....	4
2.1.2 Requisitos de los materiales para SOFC.....	6
2.1.3 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC).....	7
2.1.4 NiO-GDC .....	8
2.2 Sinterización.....	9
2.2.1 Mecanismos de sinterización.....	9
2.2.2 Efecto de la porosidad y límites de grano .....	10
2.2.3 Etapas de sinterización.....	12
2.3 Métodos de sinterización.....	13
2.3.1 Prensado en caliente .....	13
2.3.2 Microondas .....	14
2.3.3 Spark plasma sintering (SPS).....	16
2.4 Técnica <i>flash sintering</i> .....	18
2.4.1 Etapas de <i>flash sintering</i> .....	20
2.4.2 Configuraciones experimentales.....	22
2.4.3 Calentamiento por efecto Joule .....	23

2.4.4	Efecto del material .....	26
2.5	Síntesis del capítulo .....	31
3	OBJETIVOS DE TESIS .....	32
3.1	Objetivo general .....	32
3.2	Objetivos específicos .....	32
4	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	34
4.1	Síntesis de nano-polvo cerámico .....	34
4.1.1	Óxido de cerio dopado con gadolinia.....	35
4.1.2	NiO-Ce <sub>0.9</sub> Gd <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub> (NiO-GDC).....	36
4.2	Fabricación de muestras .....	37
4.2.1	Tape casting .....	38
4.2.2	Prensado uniaxial .....	40
4.3	Arreglo experimental <i>flash sintering</i> .....	41
4.4	Caracterización .....	43
4.4.1	Microscopia electrónica de Barrido (MEB).....	43
4.4.2	Difracción de Rayos X .....	44
4.4.3	Densidad mediante el método de Arquímedes .....	44
4.4.4	Conductividad eléctrica por corriente directa .....	45
5	APLICACIÓN DE LA TÉCNICA <i>FLASH SINTERING</i> SOBRE CINTAS DE GDC FABRICADAS MEDIANTE TAPE CASTING.....	47
5.1	Resumen.....	47
5.2	Procedimiento experimental.....	47
5.2.1	Síntesis de nanopartículas y tape casting .....	47
5.2.2	<i>Flash sintering</i> .....	47
5.3	Resultados .....	48

5.3.1	Etapas <i>flash sintering</i> .....	48
5.3.2	Efecto campo eléctrico .....	49
5.3.3	Efecto densidad de corriente .....	52
5.3.4	<i>Flash sintering</i> isotérmico .....	55
5.4	Discusión de resultados .....	58
5.4.1	Comparación con otros óxidos cerámicos .....	58
5.4.2	Influencia densidad de corriente sobre la densificación.....	59
5.4.3	Tamaño de grano .....	59
5.5	Conclusiones.....	60
6	<i>FLASH SINTERING</i> SOBRE COMPUESTO DE PROPORCIÓN EN PESO 50:50 DE NIO-GDC.....	62
6.1	Resumen.....	62
6.2	Procedimiento experimental.....	62
6.3	Resultados y discusión.....	63
6.3.1	Curva de disipación de potencia.....	63
6.3.2	Microestructura .....	64
6.3.3	Efecto de la densidad de corriente limite sobre la microestructura y las propiedades eléctricas.....	73
6.4	Conclusiones.....	81
7	EFFECTO DE LA COMPOSICIÓN EN PESO DE NIO-GDC SOBRE LOS PARÁMETROS DE LA TÉCNICA <i>FLASH SINTERING</i> .....	82
7.1	Resumen.....	82
7.2	Procedimiento experimental.....	82
7.3	Resultados y discusión.....	83
7.3.1	Comportamiento de los distintos compuestos frente a la técnica <i>flash sintering</i> .....	83

7.3.2	Curva disipación de potencia para NiO-GDC .....	86
7.3.3	Microestructura para distintas composiciones .....	90
7.3.4	Secuencia de eventos sinterización del compuesto. ....	94
7.4	Conclusiones.....	100
8	CONCLUSIONES GENERALES .....	102
9	REFERENCIAS .....	103
Anexo 1	.....	111
Anexo 2	.....	113
	Cálculo preparación polvo de GDC.....	113
	Cálculos preparación compuesto NiO-GDC.....	114



## LISTA DE TABLAS

<i>Tabla 2.1: Reacciones para hidrógeno, metano (principal constituyente del gas natural) y monóxido de carbono; reducción del oxígeno en el cátodo. ....</i>	<i>5</i>
<i>Tabla 4.1: Proporción de compuestos necesaria para obtener polvo de 10GDC .....</i>	<i>36</i>
<i>Tabla 4.2: Componentes suspensión cerámica .....</i>	<i>38</i>
<i>Tabla 5.1: Variación de la potencia máxima y de régimen estacionario para distintas densidades de corriente.....</i>	<i>54</i>
<i>Tabla 7.1: Densidad relativa en muestras bajo flash sintering con <math>E=50</math> V/cm y <math>j=220</math> mA/mm<sup>2</sup> .....</i>	<i>91</i>





## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 2.1: Esquema funcionamiento celda combustible de óxido sólido (SOFC) utilizando hidrógeno como combustible</i> .....	5
<i>Figura 2.2: Microestructura típica de un corte transversal de una celda SOFC. Editado de referencia [30]</i> .....	6
<i>Figura 2.3: Estructura tipo Fluorita óxido de cerio [33].</i> .....	7
<i>Figura 2.4: Representación esquemática de los mecanismos de sinterización para sistema de dos partículas. Modificado de ref. [48]</i> .....	10
<i>Figura 2.5: Poro aislado en la intersección de 3 granos: (a) poro tiende a la contracción, (b) poro estable y (c) poro tiende a crecer. Modificado de ref. [4]</i> .....	11
<i>Figura 2.6: Esquema de la evolución de la densidad relativa en función del tiempo durante la sinterización. Editado de referencia [52].</i> .....	13
<i>Figura 2.7: Diagrama esquemático de prensa uniaxial en caliente. Editado de referencia [54]</i> .....	14
<i>Figura 2.8: Calentamiento convencional y calentamiento por microondas. Editado de referencia [5].</i> .....	15
<i>Figura 2.9: Perfil de temperatura de calentamiento por microondas extraído de [57]. (a) calentamiento convencional, (b) calentamiento por microondas, (c) combinación ideal entre calentamiento convencional y microondas.</i> .....	16
<i>Figura 2.10: Esquema Spark Plasma Sintering. Editado de referencia [58]</i> .....	17
<i>Figura 2.11: Curva contracción lineal versus temperatura para distintos campos eléctricos, aplicados sobre probetas de 3YSZ. Un aumento del campo eléctrico reduce la temperatura de inicio de sinterización. Editado de referencia [7].</i> .....	19
<i>Figura 2.12: Variación de parámetros cuando ocurre flash sintering. Variación de (a) campo eléctrico, (b) densidad de corriente,(c) potencia y (d) contracción lineal.- Editado de referencia [68]</i> .....	21
<i>Figura 2.13: Distintas configuraciones utilizadas para el estudio de la técnica flash sintering. (A) Configuración usual de dos electrodos [20], (B) Configuración utilizada para el estudio de la presión externa [12] y (C) arreglo en donde los electrodos no entran en contacto directo con el material, sino que lo hacen a través de plasma inducido en la superficie [69]. Las referencia fueron editadas al idioma español.</i> .....	23
<i>Figura 2.14: Datos tomados de literatura mostrando la relación lineal entre <math>\ln E^2 T_{on}^4</math> vs <math>1000 T_{on}</math>. Esta linealidad es aplicable a semiconductores, marcados en verde, conductores iónicos de</i>	

oxígeno, en azul, y óxidos aislantes, en rojo. Las referencias corresponden al trabajo original de Deng y Chen [74].....	25
Figura 2.15: Inicio de flash sintering para varios materiales cerámicos bajo condiciones de calentamiento constante. La densidad de potencia previa al inicio del fenómeno flash es similar para todos estos cerámicos, a pesar de la diferencia en sus propiedades eléctricas. Editado de referencia [70].....	27
Figura 2.16: Efecto del campo eléctrico (0-1000 V/cm) en la contracción lineal para Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> puro (a) y (b) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopado con MgO (0.25% peso MgO). Editado de referencia [20] .....	29
Figura 2.17: Curva de disipación de potencia para MnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> pre sinterizado con 67% de densidad relativa inicial en función de la temperatura de horno y bajo distintos campos eléctricos. En el gráfico inserto a la derecha se muestra la influencia de la densificación inicial sobre la temperatura de inicio de flash. Editado de referencia [66] .....	31
Figura 4.1: Diagrama de flujo del proceso para la obtención de nanopolvos cerámicos de GDC y NiO-GDC. ....	35
Figura 4.2: Etapas síntesis de polvo de GDC. ....	36
Figura 4.3: Etapas síntesis del compuesto NiO-GDC.....	37
Figura 4.4: Proceso elaboración suspensión cerámica .....	39
Figura 4.5: Máquina Tape Casting, Warehouse TTC-1200 .....	39
Figura 4.6: Esquema de partes que constituyen el sistema de prensado en frío .....	40
Figura 4.7: Dimensiones de la probeta fabricada por compactación. Las dimensiones están en mm. ....	41
Figura 4.8: Circuito utilizado en el proceso de sinterización con campo eléctrico.....	42
Figura 4.9: Corte muestras para su estudio en MEB.....	43
Figura 4.10: Configuración medición de conductividad eléctrica.....	46
Figura 5.1: Variación de la densidad de corriente, campo eléctrico y densidad de potencia en el momento que ocurre el fenómeno flash sintering, para la muestra sometida a un campo de 170 V/cm y densidad de corriente límite de 36 mA/mm <sup>2</sup> . ....	49
Figura 5.2: Curva disipación de potencia (A) y variación de la temperatura de inicio de flash sintering en función de la temperatura (B) .....	51
Figura 5.3: Microestructuras obtenidas bajo distintos campos. Se observa una pobre densificación en todas las muestras. X10000.....	52
Figura 5.4: Curva disipación de potencia para campo eléctrico de 100 V/cm.....	53

<i>Figura 5.5: Efecto de la densidad de corriente sobre la microestructura de GDC .....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 5.6: Resultados flash sintering isotérmico. A la izquierda se muestra la curva de disipación de potencia para cada tiempo. A la derecha, la microestructura resultante (X5000). .....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 5.7: Evolución de las microestructuras en función del tiempo de aplicación de la densidad de potencia (a) 30s. (b) 120s. (c) 300s. 20000X.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 6.1: Curva disipación de potencia para diferentes campos eléctricos.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 6.2: Evolución de distintas muestras bajo distintos campos eléctrico y <math>j=260\text{mA/mm}^2</math>. .....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 6.3: Muestra bajo <math>E=130\text{ V/cm}</math> y <math>j=260\text{mA/mm}^2</math>. Zonas alrededor electrodo positivo (a); (b) evolución microestructural desde eutéctico lamelar irregular (1), transición a eutéctico (2), eutéctico (3), transición a densificación (4), zona densificada (5).....</i>	<i>69</i>
<i>Figura 6.4: Difracción de rayos X sobre muestras bajo distintos campos eléctricos.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 6.5: Mapeo elemental de lo zona “eutéctica” en los extremos de las probetas de NiO-GDC72</i>	
<i>Figura 6.6: (a) Curva de disipación de potencia para cada densidad de corriente limite, a <math>200^\circ\text{C}</math> y <math>50\text{ V/cm}</math>, (b) Imágenes SEM por electrones retro dispersados de la microestructura resultante para cada corriente limite. ....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 6.7: Conductividad eléctrica a diferentes temperaturas (a) y grafica de Arrhenius para muestras sometidas a distintas densidades de corriente (b). .....</i>	<i>78</i>
<i>Figura 6.8: Determinación energía activación a partir de pendiente curva <math>\ln(E^2/T^4)</math> vs <math>1000/T_{\text{inicio}}</math>..</i>	<i>80</i>
<i>Figura 7.1: Rango de campos eléctricos y temperaturas de inicio del evento flash para tres compuestos. (a) <math>3\text{YSZ-Al}_2\text{O}_3</math>, (b) <math>\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-CeO}_2</math> y (c) LSFC-GDC, en esta última se presentan las temperaturas de inicio bajo un campo de <math>20\text{ V/cm}</math> para las composiciones en peso de 50:50 y 60:40 LSFC-GDC, para remarcar el efecto de la composición sobre la temperatura de inicio .....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 7.2: Curva disipación de potencia para NiO y GDC por separado (a); disipación de potencia para compuesto formado por una relación en peso 50:50 de NiO-GDC (b); resumen sobre la influencia de un rango de campos entre <math>50</math> y <math>100\text{ V/cm}</math> sobre la temperatura de inicio del NiO, GDC y el compuesto 50:50 NiO-GDC (c). ....</i>	<i>87</i>
<i>Figura 7.3: Efecto composición en peso de NiO sobre la temperatura de inicio del evento flash sintering. ....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 7.4: Energías de activación para distintas composiciones en peso de acuerdo a referencia [102], en el rango de temperaturas entre <math>300</math> y <math>450^\circ\text{C}</math> .....</i>	<i>90</i>

*Figura 7.5: Microestructura resultante luego de la aplicación de un campo eléctrico de 50V/cm y  $j=220\text{mA/mm}^2$  para distintas composiciones: (a) GDC, (b) 30 NiO, (c) 50 NiO, (d) 80 NiO, (f) 100 NiO. .... 93*

*Figura 7.6: Muestra de composición en peso 30:70 NiO – GDC a diferentes campos eléctricos, remarcando la acción bajo 50 V/cm debido a que experimenta dos incrementos repentinos de la potencia(a); Comparación temperaturas de inicio para NiO y GDC piros versus el compuesto 30:70 NiO-GDC bajo un campo de 50 V/cm. .... 95*

*Figura 7.7: Comportamiento de la conductividad del compuesto 30:70 NiO-GDC en el rango entre 260 y 630 °C, bajo un campo eléctrico de 50 V/cm. .... 97*

*Figura 7.8: Comparación microestructuras del compuesto 30 NiO (a) antes del segundo incremento, (b) después del segundo incremento, (c) se muestra las zonas de la curva de potencia asociada a cada microestructura, bajo un campo de 50 V/cm. .... 98*



## GLOSARIO DE TÉRMINOS

CeO <sub>2</sub>	Óxido de cerio
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de gadolinio
GDC	Óxido de cerio dopado con gadolinio ( <i>Gadolinium doped ceria</i> )
NiO	Oxido de niquel
PVA	Alcohol de polivinilo ( <i>Poly-Vinyl-Alcohol</i> )
YSZ	Circonia estabilizada con itria ( <i>Yttria stabilized zirconia</i> )
FAST	Técnica de sinterización asistida por campo eléctrico ( <i>Field assisted sintering technique</i> )
Flash Sintering	Sinterización flash (casi instantánea)
SPS	Sinterización asistida por corriente de plasma pulsada ( <i>Spark plasma sintering</i> )
°C	Grados Celsius
E	Campo eléctrico
j	Densidad de corriente
K	Kelvin
mA/mm <sup>2</sup>	Unidad densidad de corriente (mili-Ampere por milímetro cuadrado)
mW/mm <sup>3</sup>	Unidad densidad de potencia (mili-Watts por milímetro cúbico)
V/cm	Unidad campo eléctrico
s	segundos
µm	Micrómetro (10 <sup>-6</sup> m)
Slurry	Suspensión cerámica
Tape Casting	Colado de cinta
SOFC	Celda de combustible de óxido sólido (Solid Oxide Fuel Cell)
DRX	Difracción de rayos X
MEB	Microscopia electrónica de barrido

## 1 INTRODUCCIÓN

Los primeros vestigios del uso de materiales cerámicos se remontan unos 24.000 años a.C. Inicialmente se utilizaron para la fabricación de estatuillas ceremoniales y no fue sino hasta aproximadamente 14.000 años más tarde, con el advenimiento de la agricultura y el asentamiento de las primeras comunidades sedentarias, que se hicieron grandes desarrollos en la cerámica para la confección de objetos funcionales, tales como recipientes para alimentos, almacenamiento de agua y también fabricar ladrillos de arcilla para la construcción de viviendas [1-2].

La metodología se ha mantenido invariable con el paso del tiempo. Inicialmente el proceso implicaba moldear y secar, pero posteriormente derivó en moldear y quemar. El lenguaje moderno dará finalmente el nombre de sinterización al último proceso, cuando se aplicó por primera vez el término para describir la unión entre partículas cerámicas [3]. Esta especial forma de trabajo viene determinada por las características intrínsecas de los materiales cerámicos. En términos de procesamiento, las dos características más significativas son su alto punto de fusión y su naturaleza frágil. Su alto punto de fusión hace que el moldeo de formas por fundición sea extremadamente complejo y costoso. A su vez, su incapacidad de ser deformados plásticamente no permite el uso de técnicas basadas en deformación volumétrica, como en el caso de metales y polímeros. Esto hace necesario que la materia prima sobre la cual se realizan las diversas técnicas de conformado, inicie con el material en forma de polvo [4].

La forma queda definida dependiendo del proceso de conformado que se utilice, utilizando el prensado uniaxial para piezas de alta simetría, formulando suspensiones cerámicas en el colado por barbotina o la fabricación de cintas en el colado de cinta (*tape casting*), o utilizando pastas cerámicas de mayor viscosidad en procesos tales como la extrusión y moldeo por inyección [4-5]. La

consolidación del producto se lleva a cabo con el siguiente paso, la sinterización, en donde el material se somete a altas temperaturas, confiriéndole estabilidad al conjunto. En palabras simples, las elevadas temperaturas promueven la unión entre partículas, que tiene como efecto principal una reducción en la porosidad y por tanto un incremento en la densificación [6]. Esta etapa consume una gran cantidad de tiempo y energía, por lo cual todo esfuerzo que vaya en dirección de reducir estos parámetros contribuye enormemente en la optimización de la manufactura de cerámicos.

Buscando reducir los costos de energía y tiempo asociados al proceso de sinterización, se desarrolla la técnica *flash sintering*, que desde su primera aplicación en el año 2010 [7] sobre nanopartículas de óxido de zirconio estabilizado con óxido de itrio (en adelante YSZ por sus siglas en inglés, *yttria stabilized zirconia*), ha sido utilizada en la sinterización de numerosos materiales cerámicos, desde conductores iónicos, tales como el propio YSZ [8-12] y el  $\text{CeO}_2$  dopado con  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  [13-15], semiconductores [16-19] hasta aislantes [20-23], mostrando significativas reducciones de temperaturas y de tiempo de proceso.

No es de extrañar que la primera aplicación de la técnica *flash* haya sido sobre el cerámico YSZ. Su elevada conductividad iónica lo hacen el material predilecto como electrolito en la tecnología de celdas de combustible de óxido sólido (en adelante *SOFc* por sus siglas en inglés, *solid oxide fuel cell*). Estas celdas, debido a su constitución cerámica, trabajan a elevadas temperaturas, tradicionalmente entre 800 y 1000°C. Estas exigentes condiciones de operación provocan una rápida degradación de sus materiales, por lo cual se han estudiado nuevos materiales para trabajar a temperaturas menores. De entre estos materiales, los basados en óxido de cerio dopado con gadolinio (en adelante GDC por sus siglas en inglés, *Gadolinium doped ceria*) sobresalen por su mayor conductividad iónica a temperaturas intermedias, entre 500 y 750°C,

que se prevé reduzca sustancialmente la degradación y aumento en la vida útil de las celdas *SOFC* [24-25].

El presente trabajo busca aplicar la técnica *flash sintering* en materiales utilizados en la tecnología *SOFC* de temperatura intermedia. En el primer estudio se busca aplicar la técnica sobre electrolitos de GDC fabricados por *tape casting*, considerando que es el método convencional de fabricación de *SOFC* planas. El segundo estudio, está enfocado en el ánodo de NiO-GDC fabricado por compactación uniaxial, y busca determinar cuánto disminuye la temperatura de sinterización con respecto a los métodos convencionales, verificando el efecto de distintos campos y densidades de corriente sobre su microestructura y propiedades eléctricas. El tercer y último estudio comprende la aplicación de la técnica sobre distintas composiciones de NiO-GDC, para ver cómo influye la composición sobre las principales variables del proceso flash. Estos tres estudios buscan aportar en un campo de investigación que aún es incipiente y que está en continuo crecimiento



## 2 ESTADO DEL ARTE

Este capítulo está enfocado en los mecanismos clásicos del proceso de sinterización en estado sólido, caracterizados por los cambios en el tamaño y distribución de poros y límites de grano. Se describen las técnicas de sinterización comúnmente aplicada en materiales cerámicos. Finalmente, se profundiza en los aspectos generales de la técnica *flash sintering*, incluyendo las investigaciones más recientes en este campo. El capítulo toma como punto de partida la tecnología de celdas *SOFC*, que explica la selección de los materiales utilizados en este trabajo.

### 2.1 Celdas de combustible de óxido sólido

#### 2.1.1 Funcionamiento

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que transforman la energía química del combustible directamente en energía eléctrica. De entre todos los tipos de celdas, las *SOFC* son las que operan a mayores temperaturas (mayor a 800°C) facilitando el reformado y oxidación de combustibles fósiles, además de poseer eficiencias globales superiores debido al calor residual que producen [26-27].

En las *SOFC*, el combustible se oxida en la superficie del ánodo generando electrones que fluyen por un circuito externo, hasta alcanzar el cátodo en donde son consumidos por el proceso de reducción del oxígeno. Los iones  $O^{2-}$  resultantes cruzan el electrolito hasta alcanzar el ánodo, dando lugar a la oxidación del combustible, cerrando el circuito eléctrico. En la Figura 2.1 se puede ver esquemáticamente su funcionamiento.

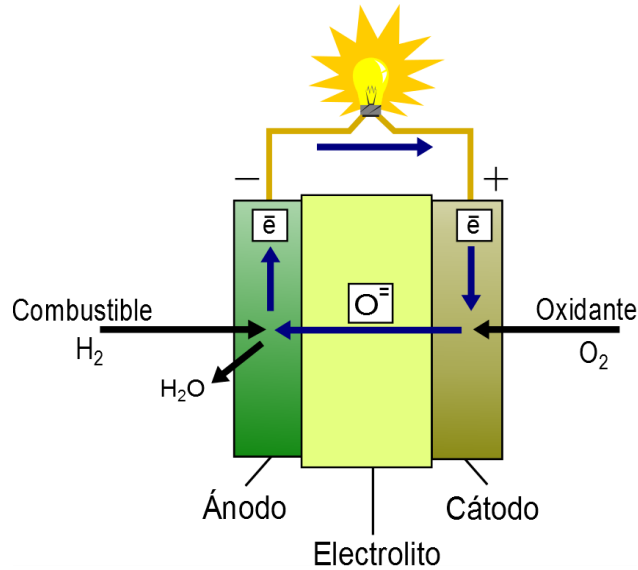


Figura 2.1: Esquema funcionamiento celda combustible de óxido sólido (SOFC) utilizando hidrógeno como combustible

El empleo de  $H_2$  como combustible, produce  $H_2O$  en la interfase ánodo-electrolito, mientras que el uso de hidrocarburos como el gas natural genera  $H_2O$  y  $CO_2$  como productos finales aunque también se pueden producir otras especies intermedias en diferentes estados de oxidación como  $CO$  y carbón [28]. En la Tabla 2.1 se resumen algunas reacciones para diferentes combustibles.

Electrodo	Reacción
Ánodo	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
	$CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$
	$CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$
Cátodo	$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$

Tabla 2.1: Reacciones para hidrógeno, metano (principal constituyente del gas natural) y monóxido de carbono; reducción del oxígeno en el cátodo.

### 2.1.2 Requisitos de los materiales para SOFC

Debido a las exigentes condiciones de trabajo, los materiales que conforman una SOFC deben cumplir una serie de requisitos. Los electrodos (ánodo y cátodo) deben tener una elevada conductividad eléctrica e iónica a alta temperatura, ser química y mecánicamente estables y no reaccionar con los demás elementos de la celda. Su microestructura debe ser porosa para lograr un adecuado transporte de reactivos a los sitios activos en donde se producen las reacciones electroquímicas. Por otro lado, el electrolito debe poseer una alta conductividad iónica y nula conductividad electrónica mientras que su microestructura debe ser densa para evitar el contacto directo entre combustible y oxígeno [29]. En la figura 3.3 se observa la microestructura típica de la sección transversal de una SOFC en donde se muestra la alta porosidad de los electrodos, contrastando con la alta densidad que debe poseer el electrolito.

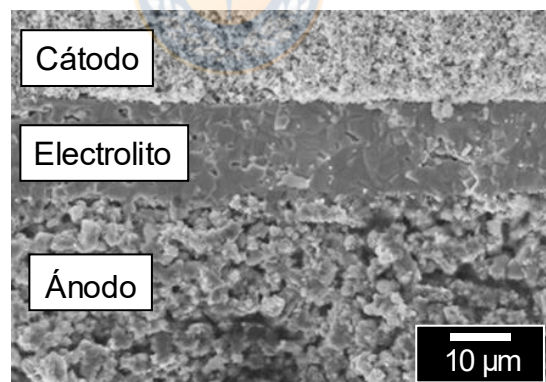


Figura 2.2: Microestructura típica de un corte transversal de una celda SOFC. Editado de referencia [30]

Tradicionalmente, los materiales que forman parte de una SOFC [31] son los siguientes:

- Electrolito: óxido de zirconio estabilizado con óxido de itrio (YSZ)
- Ánodo: mezcla cerámico-metálica (cermet) de níquel con YSZ

- Cátodo: manganita de lantano dopada con estroncio  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  (LSM) mezclada, o no, con el material del electrolito YSZ.

El YSZ utilizado como electrolito posee elevada conductividad iónica a altas temperaturas (800-1000°C), pero a temperaturas intermedias y bajas (400-750°C) disminuye rápidamente por lo que, en ese rango de temperaturas, se utilizan otro tipo de materiales destacándose el óxido de cerio dopado con gadolinio o samario (GDC y SDC respectivamente).

### 2.1.3 $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (GDC)

Los electrolitos de GDC se basan en el óxido de cerio (ceria), que es un óxido tipo fluorita estable en un amplio rango de temperaturas que van desde temperatura ambiente hasta su punto de fusión, es decir, 2400°C [32]. La estructura fluorita (Figura 2.3) se forma a partir de la localización de los iones  $Ce^{4+}$  en posiciones equivalentes a una estructura cubica de caras centradas (fcc) mientras que los iones oxígeno se ubican en los sitios tetraédricos de la misma.

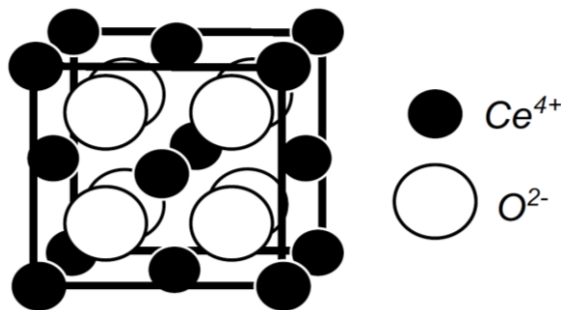
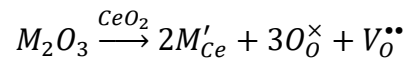


Figura 2.3: Estructura tipo Fluorita óxido de cerio [33].

Para lograr que el  $CeO_2$  adquiriera propiedades de conducción de iones oxígeno, se deben sustituir (dopar) parte de los cationes  $Ce^{4+}$  por otros cationes trivalentes, es decir de menor valencia, de manera que, para conservar la neutralidad eléctrica, en la estructura resultante se generan vacancias de oxígeno que le confieren las propiedades deseadas de

conductividad iónica. Considerando un óxido del tipo  $M_2O_3$  disuelto en  $CeO_2$ , la reacción que da lugar a la formación de vacancias se puede expresar de acuerdo con la notación de Kröger-Vink:



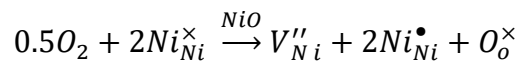
Donde M es un catión de metal trivalente (que puede ser  $Gd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$  o  $Y^{3+}$ ). En el anexo 1 se explica la notación Kröger-Vink. De entre todas las posibilidades de dopaje, uno de los más estudiados por su elevada conductividad iónica [34-35], corresponde a la concentración de 10% mol  $Gd_2O_3$  que da lugar al  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  (10GDC), reconocido como un material que posee elevada conductividad iónica a temperaturas intermedias (500-750°C) [36-37].

#### 2.1.4 NiO-GDC

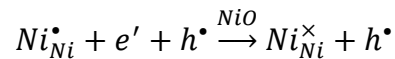
Los ánodos de Ni-GDC, además de funcionar a temperaturas menores que su equivalente con YSZ, tienen la característica de que la fase GDC suprime la formación de depósitos de carbón – que inhiben las reacciones en la superficie del ánodo- en atmósferas ricas en metano [38-40], lo cual permite proyectar su uso en celdas que operen directamente con combustibles fósiles. Además, la reducción parcial del  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$  en atmósferas reductoras incrementa la conductividad electrónica, y por consiguiente incrementa los denominados sitios de triple fase, que son lugares que unen la fase gaseosa (combustible), fase de conducción iónica y fase electrónica, en donde ocurren efectivamente las reacciones electroquímicas que dan lugar a la generación de energía eléctrica, permitiendo aumentar el desempeño como ánodo [41-42].

Desde el punto de vista de la técnica *flash sintering* (Ver “2.4. Técnica Flash Sintering”, p. 18), es de mayor interés el material precursor del níquel metálico, que es el óxido de níquel (NiO) y su mezcla con GDC. El NiO exhibe un leve comportamiento de semiconductor tipo “p”, con un band gap de entre 3.6 y 4 eV [43-44]. Aunque estequiométricamente es un material aislante, su

conductividad se incrementa considerablemente al aumentar la cantidad de iones  $Ni^{3+}$  como resultado de la adición de átomos monovalentes (como Li) o por la presencia de vacancias de níquel y/o vacancias de oxígeno en la estructura cristalina de NiO [43]. La formación de vacancias de níquel se da bajo atmósferas oxidantes:



Al mismo tiempo que los sitios de  $Ni^{3+}$  formados (que en la notación de Kröger-Vink se escriben como  $Ni_{Ni}^{\bullet}$ ) son aceptores de huecos:



La mezcla de NiO con GDC genera un compuesto heterogéneo con dos fases que presentan distintos mecanismos de conducción, de tipo semiconductor para el NiO e iónico par el GDC. Diversos estudios aplicando impedancia de espectroscopía electroquímica han determinado que la presencia de ambas fases ofrece distintos caminos de conducción, que a modo general se caracterizan por una conducción preferente de tipo electrónico a bajas temperaturas y tipo iónico a temperaturas elevadas, cuya magnitud depende de la composición relativa, ruta de síntesis, mezcla de polvo, condiciones de sinterización, entre otros [45-47], las cuales deben ser tomadas en cuenta a la hora de aplicar el proceso *flash sintering* sobre estos compuestos.

## 2.2 Sinterización

### 2.2.1 Mecanismos de sinterización

Durante la sinterización en estado sólido ocurren dos procesos que en determinado momento compiten entre sí: *densificación* y *coalescencia*. En ambos casos, la fuerza impulsora detrás del proceso global es la reducción de la energía superficial, pero que se lleva a cabo de formas diferentes; mientras la densificación involucra mecanismos que buscan eliminar la porosidad, es

decir, reducción de energía asociada a la superficie de las partículas, la coalescencia se relaciona con el crecimiento de grano, lo que involucra la reducción de energía superficial asociada a los límites de grano.

Los diversos mecanismos de transporte de materia involucrado en la sinterización se clasifican de acuerdo con su capacidad de producir *densificación*, como se muestra en la Figura 2.4. La difusión en los límites de grano y la difusión volumétrica desde los límites de grano hacia los poros (mecanismos 4 y 5 de la Figura 2.4 respectivamente) son los mecanismos de densificación más importantes en cerámicas policristalinas. Estos mecanismos no operan independientemente; se genera una competencia entre la densificación y coalescencia en la medida que avanza el proceso. La producción de piezas cerámicas de alta densificación requiere elegir condiciones que obstaculicen los mecanismos de coalescencia, con el objetivo de evitar la fabricación de piezas con alto grado de porosidad [48].

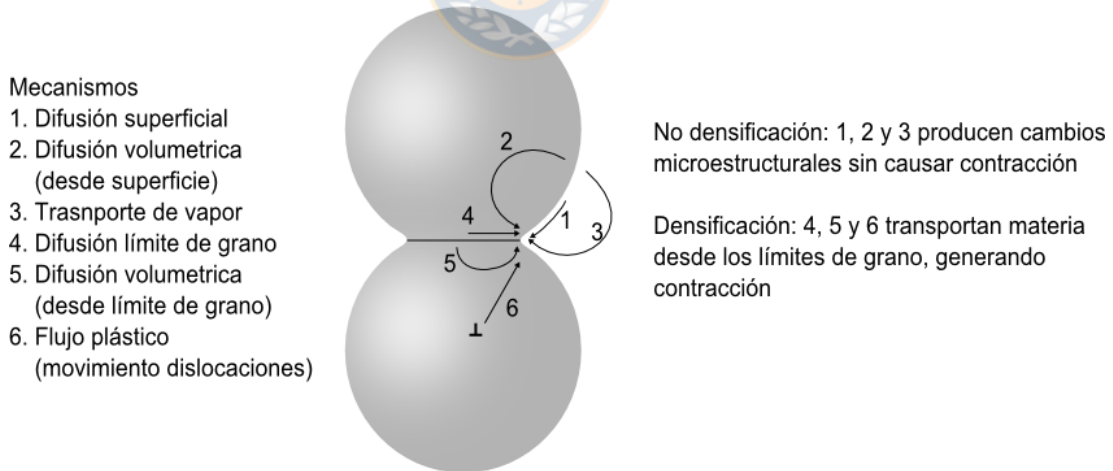


Figura 2.4: Representación esquemática de los mecanismos de sinterización para sistema de dos partículas. Modificado de ref. [48]

### 2.2.2 Efecto de la porosidad y límites de grano

En los materiales policristalinos los límites de grano también juegan un rol importante en el proceso de densificación, determinado por el equilibrio de

forma que se establece con el poro. Considerando el caso de un poro rodeado por tres granos, como se muestra en la Figura 2.5, el balance de fuerzas en la en el punto de unión de los límites se puede representar por la Ecuación 1 [49]:

$$\theta = 2 \cos^{-1} \left( \frac{\gamma_{ss}}{2\gamma_{sv}} \right) \quad \text{Ecuación 1}$$

La tensión superficial solido-vapor se representa por  $\gamma_{sv}$ , que es tangencial a la interfase. La energía superficial del límite de grano es  $\gamma_{ss}$ , y está orientada verticalmente con relación al punto de intersección. El ángulo diedro  $\theta$  puede predecir la estabilidad de la situación descrita en la Figura 2.5; con ángulos menores a  $\pi/3$  los poros son inestables y tenderán a crecer. Por el contrario, ángulos mayores a  $\pi/3$  tenderán a cerrar el poro. Esta relación se puede generalizar para un poro rodeado por más granos como propone Raj [50] y Lange [51]. Cada autor demostró que el poro tiende a cerrarse cuando  $\theta > \Psi$ , donde  $\Psi$  está definido como el cociente  $\pi/n$ , con n el numero de granos que rodean el poro (número de coordinación). Así, en la Figura 2.5 se tiene que  $\Psi = \pi/3$ .

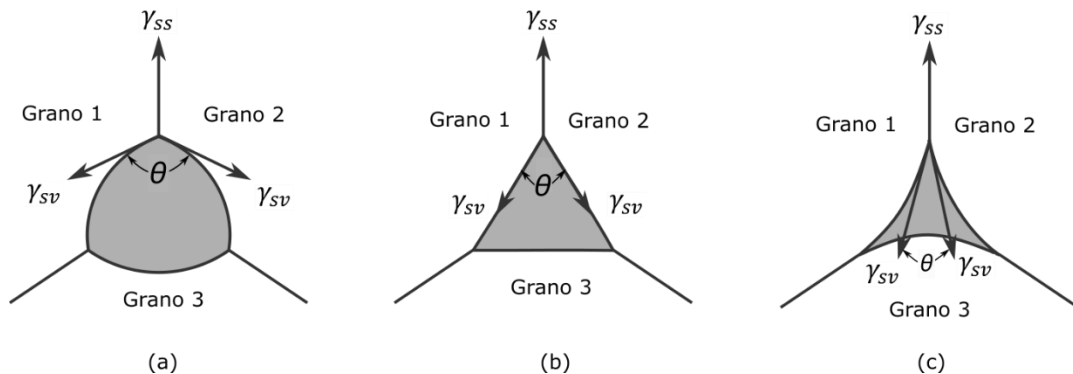


Figura 2.5: Poro aislado en la intersección de 3 granos: (a) poro tiende a la contracción, (b) poro estable y (c) poro tiende a crecer. Modificado de ref. [4]



### 2.2.3 Etapas de sinterización

La microestructura de las partículas compactadas evoluciona continuamente durante la sinterización. Sin embargo, para un adecuado entendimiento del proceso, es conveniente dividirlo en tres etapas idealizadas en términos de microestructura, resumidas en la Figura 2.6. Las etapas son las siguientes:

- I. Etapas Inicial: Comienza apenas los átomos alcanzan un grado aceptable de movilidad, que da lugar a la interconexión inicial entre partículas, dando lugar a la formación de “cuellos” entre ellas. La densificación es pequeña, típicamente en torno al 5% de contracción lineal.
- II. Etapas Intermedia: Comienza cuando los poros han alcanzado su forma de equilibrio determinada por las tensiones superficiales. Se produce la disminución pronunciada del tamaño de poro, hasta que eventualmente pierden su interconexión, apareciendo poros asilados. En otras palabras, comienza el engrosamiento en la unión entre partículas. En esta etapa ocurre la mayor parte de la densificación del material, alcanzando hasta el 90% de la densidad teórica [52].
- III. Etapas Final: La reducción de poros es más lenta y comienzan a prevalecer el mecanismo de crecimiento de grano. La mayoría de los poros aparecen aislados, quedando solo algunos con algún grado de interconexión, que eventualmente será eliminada en esta etapa.

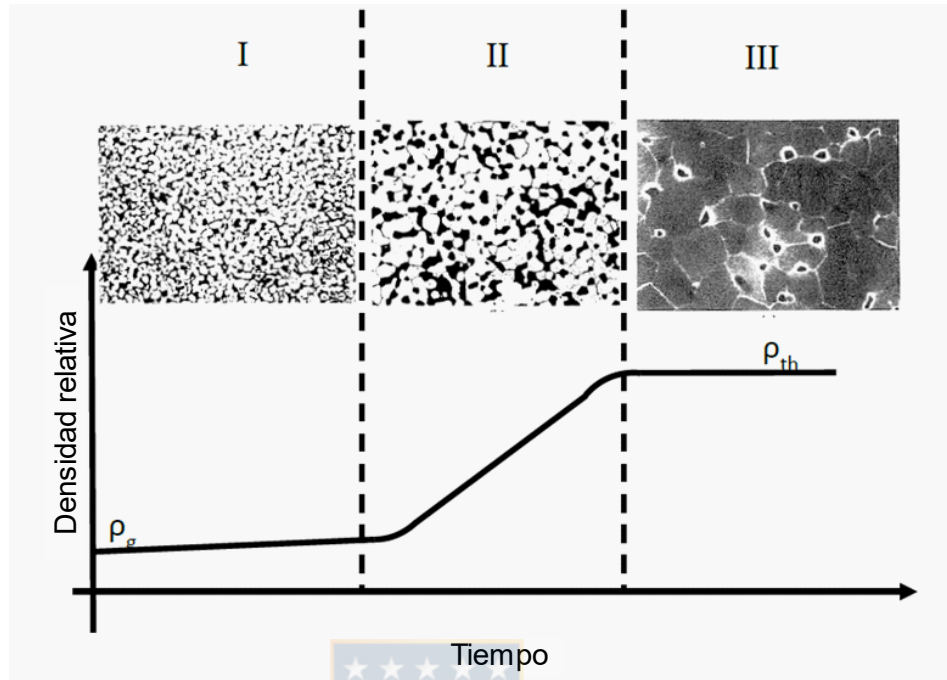


Figura 2.6: Esquema de la evolución de la densidad relativa en función del tiempo durante la sinterización. Editado de referencia [52].

Se utilizan modelos simplificados para cada una de estas tres etapas: el modelo de dos partículas para el proceso inicial, el modelo de canales interconectados de poros para la etapa intermedia y el modelo de poros aislados para la etapa final. Aunque estos modelos ignoran el crecimiento de grano, otorgan valiosas herramientas para el análisis de la densificación y la evaluación de efectos de varios parámetros del proceso [53].

## 2.3 Métodos de sinterización

### 2.3.1 Prensado en caliente

El prensado en caliente consiste en la aplicación simultánea calor y presión para la sinterización del material. Por la naturaleza uniaxial del proceso, la forma de la pieza está restringida a geometrías con alto grado de simetría. Los equipos de prensado en caliente constan de un punzón que comunica la fuerza de compresión al material confinado dentro de una matriz, que a su vez está

dentro de una cámara de alta temperatura, aislada del ambiente exterior (ver Figura 2.7). La matriz y el punzón generalmente son de grafito, por sus propiedades térmicas y mecánicas, además de ser maquinables. Su uso requiere condiciones no oxidantes, por lo cual los equipos vienen con sistemas de vacío y control de atmósfera. Debido a esto, algunos óxidos cerámicos se reducen y deben ser recocidos para volver a su estequiometría inicial. También existen alternativas de matrices, que pueden ser de óxido de aluminio o carburo de silicio y que pueden ser usados en la compactación de óxidos cerámicos y utilizando atmósfera de aire. En cuanto a las condiciones de operación, se pueden alcanzar temperaturas de hasta 2500°C con presiones que oscilan entre 10 y 70MPa [4].

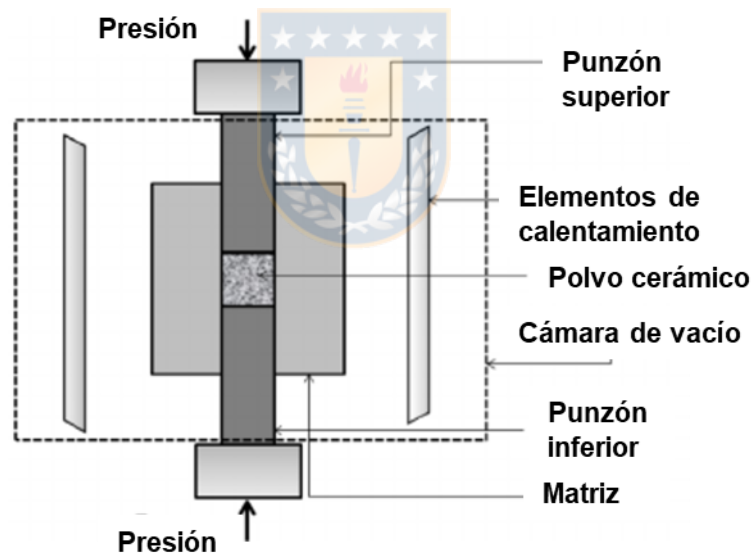


Figura 2.7: Diagrama esquemático de prensa uniaxial en caliente. Editado de referencia [54]

### 2.3.2 Microondas

La radiación de microondas puede producir un efectivo calentamiento interno del material, debido a la interacción directa que se establece entre el campo electromagnético con los enlaces de la red atómica, logrando velocidades de

calentamiento de hasta 1000°C/min. El calentamiento es análogo a lo que ocurre en un horno microondas convencional, en el sentido de calentar directamente lo que está en su interior, calentando desde adentro hacia afuera, sin necesidad de calentar en primer lugar toda la cavidad interior, que se produce por convección y transmisión en los hornos convencionales de flama o eléctricos (Figura 2.8).

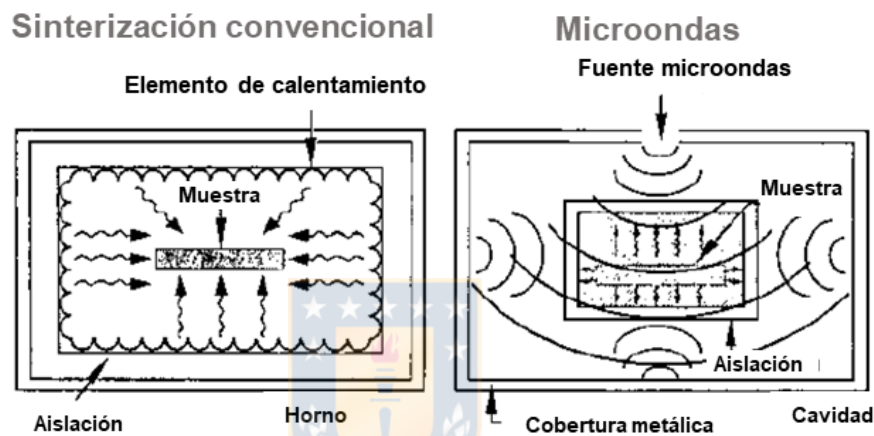


Figura 2.8: Calentamiento convencional y calentamiento por microondas. Editado de referencia [5].

El cuerpo cerámico, contenido usualmente dentro de una cavidad aislante no absorbente, es sometido directamente a la radiación microondas. La potencia absorbida por unidad de volumen,  $P$  ( $\text{Wm}^{-3}$ ), se expresa de acuerdo con la Ecuación 2:

$$P = \sigma E^2 = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon_r' \tan(\delta) E^2 \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde  $E$  ( $\text{Vm}^{-1}$ ) es la magnitud del campo eléctrico interno,  $\sigma$  la conductividad total efectiva ( $\text{S}^{-1}$ ),  $f$  la frecuencia (usualmente 2.45 GHz),  $\epsilon_0$  la permitividad en el vacío ( $8.86 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ ),  $\epsilon_r'$  la constante dieléctrica relativa y  $\tan(\delta)$  la tangente de pérdida. La distribución de la radiación microonda en un volumen de material cerámico y su efecto calórico están determinados por los

parámetros dieléctricos ( $\epsilon'$  y  $\tan(\delta)$ ). La constante dieléctrica mide la habilidad del material de almacenar energía microonda mientras que la tangente de pérdida indica qué tan bien el material puede ser penetrado por un campo eléctrico y cómo disipa su energía en forma de calor [48], [55].

El control de la sinterización por microondas a menudo suele ser difícil para piezas de geometría compleja. La forma de la pieza afecta las velocidades locales de calentamiento y juegan un rol importante en los gradientes térmicos, por lo que alcanzar un calentamiento uniforme suele requerir la utilización de la técnica combinada con calentamiento convencional, para balancear estos gradientes y así obtener piezas con densificación uniforme [56]. Un esquema de los perfiles de temperatura se muestra en la Figura 2.9.

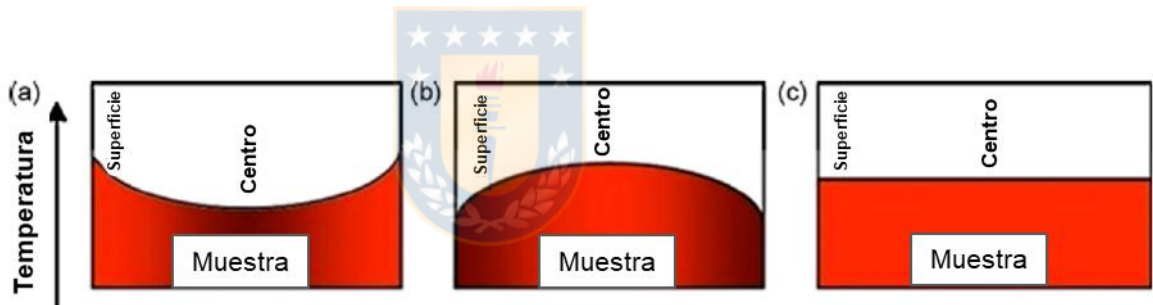


Figura 2.9: Perfil de temperatura de calentamiento por microondas extraído de [57]. (a) calentamiento convencional, (b) calentamiento por microondas, (c) combinación ideal entre calentamiento convencional y microondas.

### 2.3.3 Spark plasma sintering (SPS)

La técnica SPS consiste en aplicar presión y corriente eléctrica de alta intensidad, sobre el polvo que está confinado entre dos electrodos de grafito y que se calientan simultáneamente con el paso de la corriente eléctrica, tal como se ilustra en la Figura 2.10.

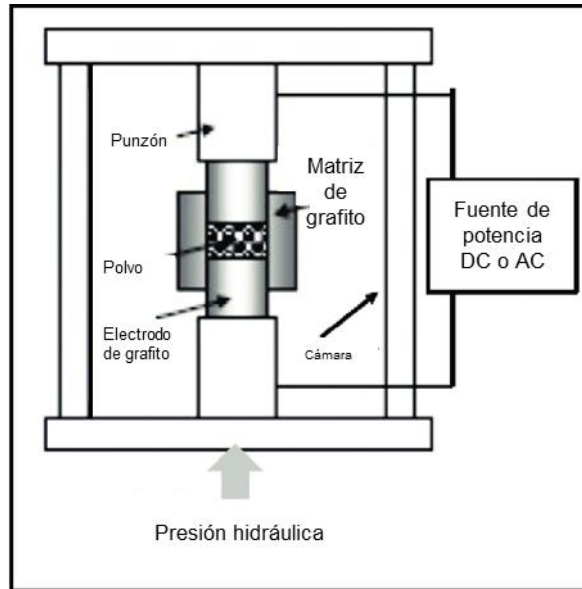


Figura 2.10: Esquema Spark Plasma *Sintering*. Editado de referencia [58]

Usualmente se aplican bajos voltajes, del orden de los 10V con altas intensidades de corriente, entre 600 y 1000 A, con presiones limitadas hasta 100MPa, cuidando las matrices de grafito. La sinterización bajo estas condiciones sugiere que el calentamiento se produce por efecto Joule, fusión o formación de un arco de plasma en el punto de contacto entre las partículas. De hecho, inicialmente se asumía la formación de un arco localizado de plasma, lo cual da origen al nombre de la técnica. Sin embargo, no existe a la fecha evidencia conclusiva al respecto. De cualquier modo, la técnica es versátil, siendo aplicada en una amplia gama de materiales metálicos, cerámicos y compuestos, de alta, baja o nula conductividad eléctrica. Se puede utilizar corriente DC o por pulsos, cuya duración es del orden de los milisegundos. Se alcanzan velocidades de calentamiento de hasta  $1000^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  lo cual reduce sustancialmente la duración total del proceso.

La elevada velocidad de calentamiento y los bajos tiempo de sinterización, permiten obtener materiales altamente densificados, que preservan la dimensión nanométrica de los polvos precursores. Así, se ha sinterizado óxido

de zirconio estabilizado en la fase tetragonal por control de tamaño de grano, con densidad relativa del 90% y tamaño de grano promedio de 50 nm [59-60], así como también óxido de titanio, estabilizado en fase tetragonal [61]. Del mismo modo, se han sinterizado perovskitas de  $\text{BaTiO}_3$ , por sobre un 97% de densificación y con tamaños de grano de 20 nm [62]. Se ha observado que los materiales nano estructurados basados en  $\text{BaTiO}_3$  y  $\text{SrTiO}_3$  presentan un alto grado de transparencia, con transmitancia sobre el 90% en el rango de luz visible y cerca de regiones infrarrojas [63]. Por otro lado, mediante SPS se pueden obtener fases fuera de equilibrio, que presentan interesantes combinaciones de propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas. Es posible mejorar la resistencia a la fractura y dureza de materiales relativamente tradicionales, como el nitruro de silicio, mediante el manejo en las concentraciones de fase alfa (estables) con la fase beta (metaestables) [64-65].

#### **2.4 Técnica *flash sintering***

La técnica *flash sintering* es un método relativamente reciente de sinterización de materiales cerámicos asistido por campo eléctrico. Produce materiales altamente densificados en un tiempo muy reducido (del orden de los segundos). Se manifiesta por un repentino incremento en la conductividad del material, bajo condiciones adecuadas de campo eléctrico y temperatura. Su primera aplicación data del año 2010, en un trabajo publicado por el equipo del profesor R. Raj de la Universidad de Colorado, EEUU, en donde se concluye que la aplicación de un campo eléctrico durante la sinterización del óxido de zirconio dopado con itria produce una reducción significativa del tiempo y la temperatura del proceso, si se compara con una sinterización convencional [7]. La Figura 2.11 muestra los resultados más significativos de este trabajo, en donde se observa el remarcado efecto que tiene un incremento del campo eléctrico sobre el inicio de la temperatura de sinterización, traduciéndose en una repentina contracción lineal de la muestra, que es un indicador de la densificación del material. De este modo, para un campo eléctrico de 120V/cm,

se obtuvo una elevada densificación en menos de 5 segundos a 850°C, es decir, unos 600°C menos que la temperatura usualmente requerida.

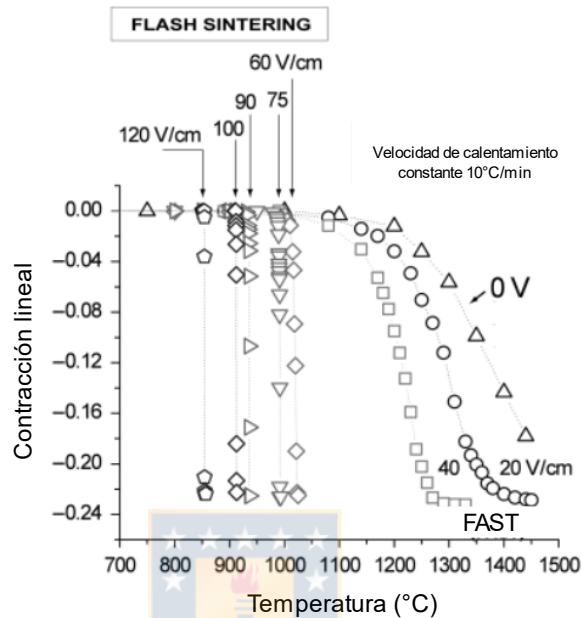


Figura 2.11: Curva contracción lineal versus temperatura para distintos campos eléctricos, aplicados sobre probetas de 3YSZ. Un aumento del campo eléctrico reduce la temperatura de inicio de sinterización. Editado de referencia [7].

El evento *flash* ocurre *si y solo si* el campo eléctrico está por encima de un cierto valor crítico. En el caso del 3YSZ (Figura 2.11) la contracción repentina de la muestra se alcanza cuando el campo es  $\geq 60\text{V/cm}$ . Para campos menores se observa un cambio gradual en la densificación. Para diferenciarlo del *flash sintering* se le ha denominado sinterización FAST (por sus siglas en inglés, *field assisted sintering technique*).

Los notorios resultados obtenidos para el 3YSZ abrieron un nuevo campo de investigación, centrado en la obtención de materiales cerámicos altamente densificados a temperaturas considerablemente menores que las utilizadas en la sinterización convencional. Al principio, se enfocó su estudio en cerámicos de conductividad iónica activada térmicamente, con aplicaciones en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), como el ya mencionado 3YSZ, el 8YSZ [8]



y GDC [13] que se usan como electrolitos de celda. Sin embargo, el estudio del fenómeno se ha ido extendiendo a diversos materiales cerámicos, reportándose su aplicación en conductores electrónicos como el espinel  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  [66], semiconductores como  $\text{ZnO}$  [16],  $\text{TiO}_2$  [19], hasta materiales aislantes como el carburo de silicio [22], o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [20] e incluso, más recientemente en materiales de uso en aplicaciones nucleares como el  $\text{UO}_2$  [67].

#### 2.4.1 Etapas de *flash sintering*

El fenómeno *flash sintering* viene acompañado por dos cambios repentinos que ocurren al mismo tiempo. Por un lado, se produce una contracción sustancial de la muestra, que es indicio de densificación, y al mismo tiempo, se observa un incremento -también abrupto- en la conductividad del material, sometido a la acción de un campo eléctrico, acompañado por un calentamiento sustancial de la muestra. La Figura 2.12 muestra en sus tres primeras curvas (a, b y c) la variación simultánea de los parámetros eléctricos cuando ocurre el fenómeno *flash*, que se asocian a la conductividad del material, mientras que la cuarta curva (d) presenta la contracción lineal. El comportamiento descrito es típico del fenómeno *flash*. El campo eléctrico (Figura 2.12 a) se mantiene constante, disminuyendo considerablemente cuando ocurre *flash sintering*. La densidad de corriente (Figura 2.12 b) tiene el comportamiento inverso, aumentando su valor de manera abrupta al mismo tiempo. La densidad de potencia disipada (Figura 2.12 c) corresponde al comportamiento de ambas variables, y es en donde se manifiesta de manera íntegra la variación global de los parámetros eléctricos involucrados en el fenómeno.

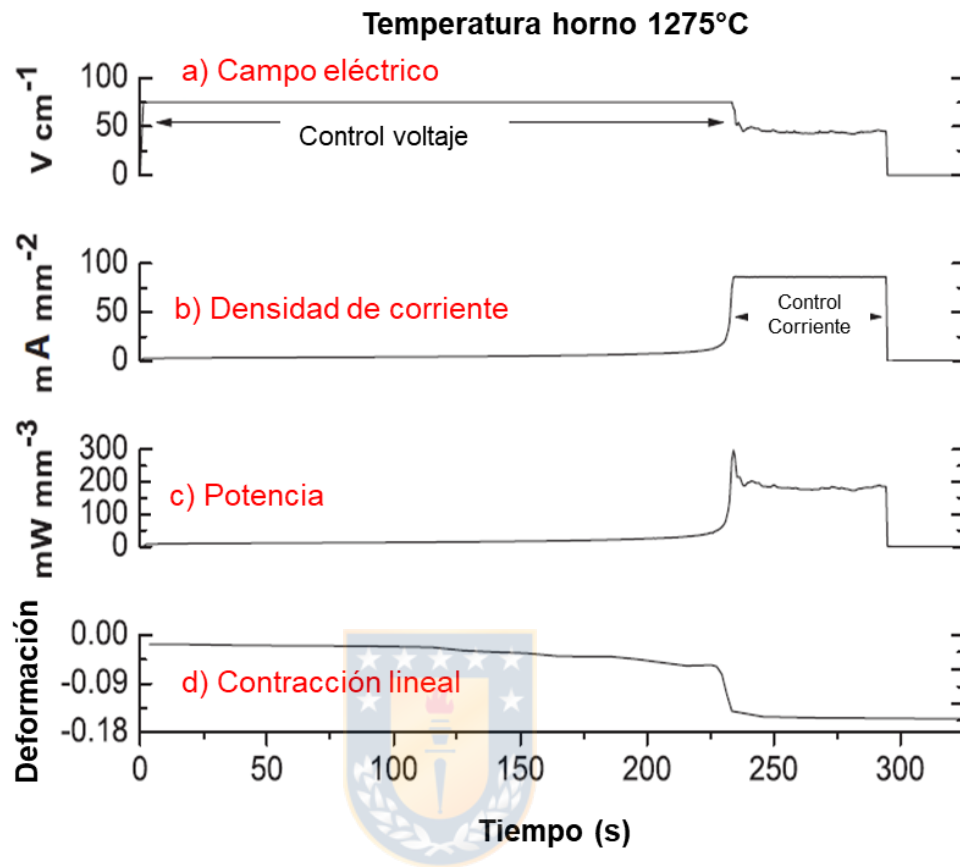


Figura 2.12: Variación de parámetros cuando ocurre *flash sintering*. Variación de (a) campo eléctrico, (b) densidad de corriente, (c) potencia y (d) contracción lineal.- Editado de referencia [68]

Desde el punto de vista de la variación de parámetros eléctricos, los cambios que se producen antes, durante y después del *flash sintering*, se pueden dividir en tres etapas claramente diferenciadas:

- Etapa I, control voltaje: En esta etapa el campo eléctrico permanece constante. Conforme se eleva la temperatura, la densidad de corriente se eleva gradualmente (debido al aumento de la conductividad), generando un incremento también gradual de la densidad de potencia.
- Etapa II, régimen transiente (*flash sintering*): Se produce un incremento drástico en la densidad de corriente que circula por la muestra, por el abrupto

incremento en la conductividad del material, hasta alcanzar el valor prefijado en la fuente de potencia. La densidad de potencia adquiere su valor máximo.

- Etapa III, control corriente: Inmediatamente después de alcanzar su valor máximo, la densidad de potencia decrece hasta un valor constante. Esta disminución se debe a que ahora el campo eléctrico disminuye, permaneciendo la densidad de corriente constante.

#### 2.4.2 Configuraciones experimentales

La Figura 2.13 muestra algunas configuraciones utilizadas en el estudio de la técnica *flash sintering*. Sin duda, la más extendida por su relativa simplicidad, corresponde a la configuración de dos electrodos, que consiste en la utilización de probetas alargadas, con forma de hueso de perro (*dog bone*), en cuyos extremos se conectan los cables de platino que sirven de electrodos y de soporte del conjunto, y que se ingresan dentro de un horno tubular para alcanzar las temperaturas requeridas en función del campo eléctrico y material (Figura 2.13 A). Por otro lado, el estudio de la presión asistida sobre el fenómeno *flash* exige el uso de probetas cilíndricas, utilizando una configuración muy parecida a la usada en la compactación en caliente o en el proceso *SPS* (Figura 2.13B). Por último, se destacan los esfuerzos realizados para aplicar la técnica *flash* utilizando plasma como electrodos en vez de electrodos sólidos. Para ser más precisos, esta configuración utiliza dos arcos inducidos por corriente alterna en ambos lados del material [69], que generan el precalentamiento y producen el fenómeno *flash*, todo sin la necesidad de electrodos sólidos (Figura 2.13C).

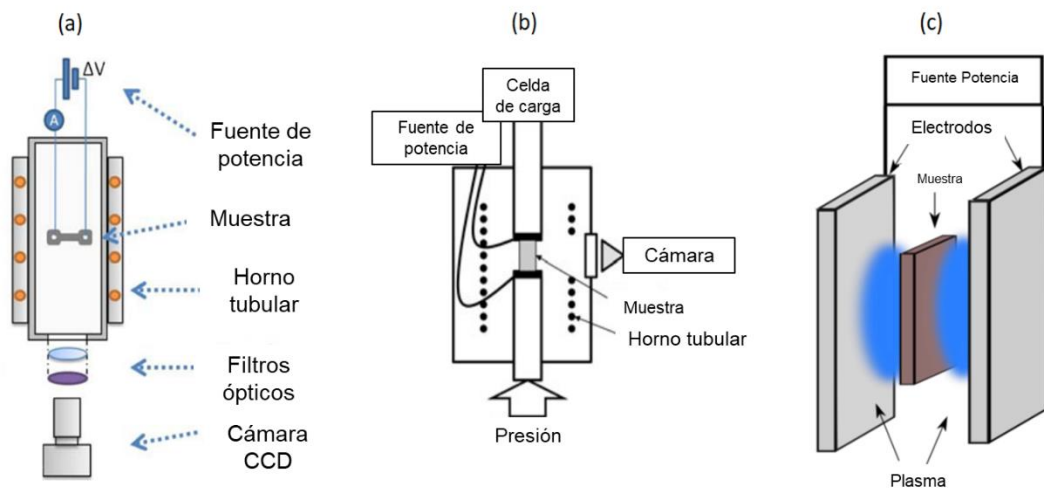


Figura 2.13: Distintas configuraciones utilizadas para el estudio de la técnica *flash sintering*. (A) Configuración usual de dos electrodos [20], (B) Configuración utilizada para el estudio de la presión externa [12] y (C) arreglo en donde los electrodos no entran en contacto directo con el material, sino que lo hacen a través de plasma inducido en la superficie [69]. Las referencias fueron editadas al idioma español.

### 2.4.3 Calentamiento por efecto Joule

El denominado aluvión térmico (*thermal runaway*) es una de las características más llamativas de la técnica *flash sintering* y está definido como el repentino calentamiento que experimenta el cuerpo cerámico por la generación interna de calor. Existe controversia acerca de qué es lo que produce este repentino calentamiento, en particular, si el calentamiento por efecto Joule en si mismo es suficiente para desencadenar el evento flash [70-71]. Lo que sí es claro es que el efecto Joule siempre está presente, por lo cual es necesario su revisión en el contexto de aplicación de la técnica flash.

El efecto Joule se produce cuando el paso de una corriente eléctrica a través de un conductor produce calentamiento del material y posterior liberación de la energía térmica. Un modelo para estimar la temperatura promedio de la muestra en el proceso *flash sintering* debido al calentamiento por efecto Joule, basado en el modelo de radiación de cuerpo negro, fue desarrollado por Raj

[72]. De acuerdo con él, la temperatura  $T$  de la muestra viene dada por la Ecuación 3:

$$T = \left( T_0^4 + \frac{W}{A\sigma\varepsilon} \right)^{\frac{1}{4}} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde  $T_0$  es la temperatura del horno,  $W$  es la potencia disipada (W),  $A$  área emisiva de la muestra ( $\text{m}^2$ ),  $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$  constante de Stefan Boltzman y  $\varepsilon$  es la emisividad. La emisividad depende del material y toma valores entre 0 y 1. Para óxidos cerámicos, este valor se sitúa en torno a 0.9. El modelo conduce a resultados aceptables al comparar con datos experimentales, llevando a diferencias de entre 100 y 200°C. En su análisis para el cerámico YSZ, Raj calcula que se necesitaría una temperatura de ~1900°C para lograr sinterizar en pocos segundos este material y utilizando sinterización convencional, de modo equiparable a lo que ocurre en el fenómeno flash. Esta temperatura es mucho mayor a la medida experimentalmente, por lo cual se ha especulado sobre la acción de mecanismos aún desconocidos de transporte de materia inducidos por un campo eléctrico [20], [73], concluyendo que el calentamiento por efecto Joule por sí solo no es suficiente para causar el desencadenamiento del proceso *flash sintering*. Sin embargo, estudios más recientes han puesto en entredicho esta afirmación.

En este sentido y asumiendo que la causa del fenómeno flash se debe solamente al calentamiento por efecto Joule, Dong y Chen [74] han propuesto un modelo relativamente sencillo como criterio de inicio para el fenómeno flash, asumiendo que en cuanto este ocurre, el calentamiento por efecto Joule es igual al calentamiento por radiación. De acuerdo con su trabajo, la relación entre la temperatura de inicio y el campo eléctrico aplicado viene dada por la Ecuación 4:

$$\ln\left(\frac{E^2}{T_{on}^4}\right) = \frac{Q}{k_b T_{on}} + A \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde  $Q$  es la energía de activación para la conducción,  $T_{on}$  la temperatura de inicio de *flash sintering* para un campo  $E$ ,  $k_b$  la constante de Boltzman y  $A$  una constante que depende de la geometría de la muestra y los mecanismos de intercambio de calor, que pueden ser calculados empíricamente. La Ecuación 4 ha mostrado una adecuada aproximación para muchos resultados experimentales realizados bajo velocidad de calentamiento constante y que se resumen en la Figura 2.14.

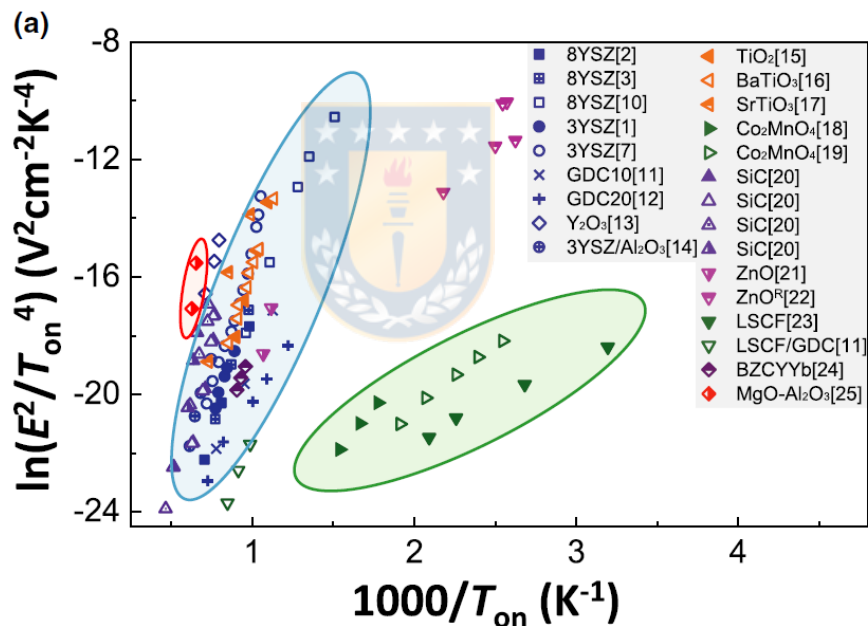


Figura 2.14: Datos tomados de literatura mostrando la relación lineal entre  $\ln(E^2/T_{on}^4)$  vs  $1000/T_{on}$ . Esta linealidad es aplicable a semiconductores, marcados en verde, conductores iónicos de oxígeno, en azul, y óxidos aislantes, en rojo. Las referencias corresponden al trabajo original de Deng y Chen [74]

Por otro lado, Chaim y colaboradores han sugerido en una serie de trabajos, que los mecanismos detrás de la rápida densificación que ocurre durante el fenómeno flash se debe a la formación de un película de líquido en la superficie de las partículas, formando un continuo (percolación de fase líquida) [75]–[78].

La alta concentración de calor en los puntos de contacto entre las partículas produciría reblandecimiento y fusión localizada. La formación de líquido en la superficie permite el reacomodo de las partículas (de modo análogo a lo que ocurre en la sinterización asistida por fase líquida) provocado por fuerzas capilares de atracción y que conducen a una rápida densificación.

La propuesta de mecanismo que involucren reblandecimiento y fusión selectiva ya fue propuesta por Narayan, pero en términos de generación y segregación de defectos cristalinos [79-80]. De acuerdo con esto, la acción de un elevado campo eléctrico facilita la conducción iónica y electrónica en los límites de grano, resultando en un calentamiento por efecto Joule localizado en esta zona, calentando zonas aledañas que a su vez incrementan también su conductividad, produciendo un efecto avalancha que bajo condiciones adecuadas de campo, es capaz de fundir localmente el límite de grano, aumentando considerablemente la difusividad y por consiguiente, la velocidad de sinterización.

#### **2.4.4 Efecto del material**

En menos de una década, la técnica *flash sintering* ha sido aplicada en una enorme variedad de materiales cerámicos, como sugiere la gran cantidad de datos resumidos en la Figura 2.15. Debido a que el tipo de conductividad de cada cerámico influye significativamente en los parámetros del proceso, se presenta la aplicación de la técnica de acuerdo con la naturaleza predominante de su conductividad, que comprende cerámicos iónicos, aislantes, semiconductores y de conductividad electrónica (tipo metálica).

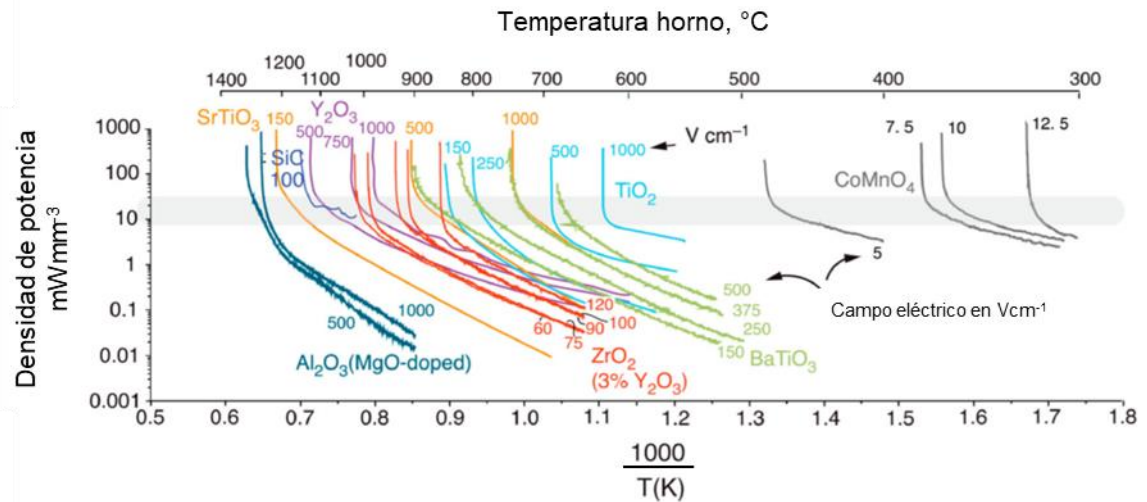


Figura 2.15: Inicio de *flash sintering* para varios materiales cerámicos bajo condiciones de calentamiento constante. La densidad de potencia previa al inicio del fenómeno flash es similar para todos estos cerámicos, a pesar de la diferencia en sus propiedades eléctricas. Editado de referencia [70]

#### 2.4.4.1 Conductores iónicos

La primera clase de materiales en donde se aplicó la técnica *flash sintering* corresponde a los conductores iónicos, en particular, en aquellos utilizados como electrolitos en la tecnología de celdas SOFC. La primera aplicación de la técnica fue realizada en nano polvos de 3%mol de YSZ, densificando a 850°C a 150 V/cm [7]. Luego en 8%mol de YSZ, que para el mismo campo eléctrico densifica a una temperatura menor, 750°C [8]. Esta es una consecuencia esperable, dada la mayor conductividad iónica del 8YSZ respecto al 3YSZ. Por otro lado, Downs y Sglavo [11] aplicaron elevados campos eléctricos sobre 8YSZ para determinar la mínima temperatura posible en la cual ocurre *flash sintering*. Aplicando un campo de 2250 V/cm, la temperatura de inicio fue de 390°C, 1000°C menor a la utilizada en la sinterización convencional.

Otro material iónico de interés como electrolito de las celdas SOFC es el GDC, ya que presenta una conductividad iónica mayor al YSZ a temperaturas menores de operación, en torno a 600°C, que permite la aplicación de esta



tecnología en condiciones menos exigentes [81]. En relación con la técnica *flash sintering*, el GDC presenta reducciones mayores de temperatura de sinterización comparado al YSZ para campos eléctricos equivalentes, posiblemente debido a su mayor conductividad iónica a temperaturas más bajas. Así, en 10GDC (10%mol de Gd-CeO<sub>2</sub>) y para campos de 150 V/cm, se han reportado temperaturas de inicio de *flash* 565°C [15]. Otros trabajos enfocados para 20GDC (20%mol de Gd-CeO<sub>2</sub>) muestran reducciones de temperaturas aun menores incluso a campos menores. De este modo, para un campo relativamente modesto de 70 V/cm, se reportan temperaturas de inicio de 545°C [13]. El mayor número de vacancias de oxígeno, y por lo tanto de agentes transportadores de carga, sería el responsable de la diferencia entre el 10GDC versus 20GDC, así como también entre el 3YSZ versus el 8YSZ.

#### 2.4.4.2 Aislantes

El material por excelencia en esta categoría corresponde al óxido de aluminio puro ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). El Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de alta pureza no es susceptible del fenómeno *flash* como queda demostrado en la Figura 2.16 a, en donde se compara la contracción lineal para muestras bajo un alto campo eléctrico, de 1000V/cm, versus la sinterización convencional, 0 V/cm. Sin embargo, la adición de pequeñas cantidades de MgO y la aplicación de un campo de 1000V/cm logran que el fenómeno *flash* ocurra a una temperatura de 1275°C (Figura 2.16b). Esto se debe a que el calentamiento del MgO resulta en un incremento significativo de la conductividad del material a pesar de las pequeñas cantidades utilizadas [20]. En un trabajo más reciente, Bieuz y Sglavo [21] lograron disminuir la temperatura de inicio a 900°C utilizando un campo de 1500V/cm para 99.8% de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que muestra el notorio efecto de las impurezas sobre los parámetros de inicio del fenómeno *flash* para el óxido de aluminio.

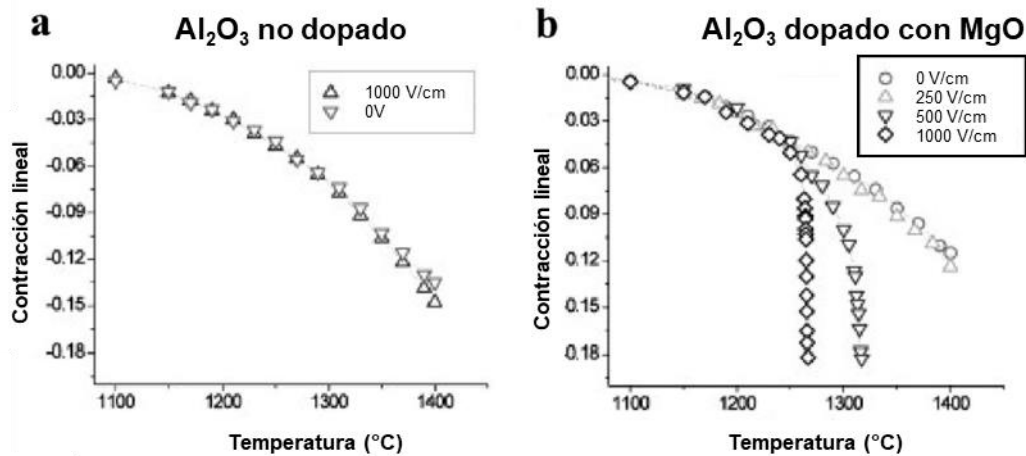


Figura 2.16: Efecto del campo eléctrico (0-1000 V/cm) en la contracción lineal para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puro (a) y (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopado con MgO (0.25% peso MgO). Editado de referencia [20]

#### 2.4.4.3 Semiconductores

El caso del versátil óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) ha concitado interés en el último tiempo debido a notorios resultados que se han obtenido aplicando la técnica *flash sintering*. El  $\text{ZnO}$  es un semiconductor cerámico tipo *n* con un ancho de banda prohibido de 3.37 eV, que se proyecta como la base de la nueva generación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos tales como LEDs ultravioletas, láseres, celdas solares y transistores, entre otros [82-83]. La técnica *flash* se ha aplicado en  $\text{ZnO}$  bajo atmósferas reductoras de  $\text{H}_2 + \text{Ar}$ , produciendo elevadas densificaciones a temperaturas menores a  $120^\circ\text{C}$  con elevados campos eléctricos de 1000V/cm [16]. Algunos cálculos de primer orden [84-86] sugieren que el hidrógeno intersticial podría ser un donante superficial que incrementaría la conductividad del  $\text{ZnO}$ . En trabajos más recientes, se han obtenidos elevadas densificaciones (~98%) a temperatura ambiente, mediante el denominado *flash sintering* asistido por agua, aplicando un campo de 200V/cm y bajo atmósfera reductora [18]. Lo novedoso de este trabajo es que el agua es capaz de aumentar considerablemente la conductividad de la muestra en

verde, mostrando este sorprendente resultado de densificación a temperatura ambiente (versus 1100-1300°C).

#### **2.4.4.4 Conductores cerámicos de comportamiento metálico**

Tal como se mencionó anteriormente, la técnica *flash sintering* fue propuesta en un inicio para la consolidación de materiales cerámicos que se aplican en celdas tipo SOFC. Siguiendo con esta tendencia, la aplicación de la técnica ha mostrado drásticas reducciones de temperatura de sinterización en el espinel  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ , que es un conductor electrónico utilizado como recubrimiento protector de interconectores de acero de alto cromo, debido a su elevada conductividad eléctrica a altas temperaturas, del orden de los 60 S/cm a 800°C [87]. Este cerámico requiere de una temperatura de sinterización entre 800 y 1300°C [88], que se reducen considerablemente aplicando pequeños campos eléctricos, tal como se ilustra en la Figura 2.17. El fenómeno *flash* comienza a ser observable a un campo de solo 5V/cm con temperatura de inicio de 325°C. Subiendo el campo eléctrico a 15-17.5V/cm, la temperatura de inicio se reduce aún más, de 150 a 120°C respectivamente [66].

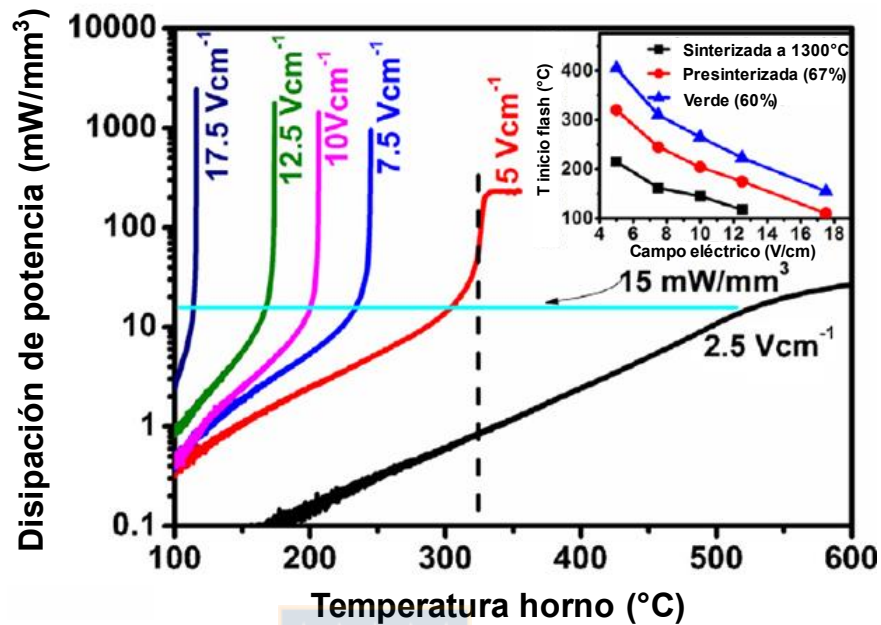


Figura 2.17: Curva de disipación de potencia para  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  pre sinterizado con 67% de densidad relativa inicial en función de la temperatura de horno y bajo distintos campos eléctricos. En el gráfico inserto a la derecha se muestra la influencia de la densificación inicial sobre la temperatura de inicio de flash. Editado de referencia [66]

## 2.5 Síntesis del capítulo

La técnica *flash sintering* se ha aplicado con éxito en la densificación de materiales cerámicos, que posean algún tipo de conductividad eléctrica activada térmicamente. Para la tecnología SOFC se ha puesto énfasis en materiales basados en YSZ, lo cual limita su aplicación a temperaturas mayores. Por ello, se propone la aplicación de la técnica *flash sintering* en materiales basados GDC, para la tecnología SOFC de temperaturas intermedias. Además, se propone el estudio sobre materiales compuestos utilizados como ánodo basados en NiO-GDC, estudiando el efecto de la de la adición de NiO (semiconductor) sobre los parámetros más relevantes de la técnica *flash sintering*.

### 3 OBJETIVOS DE TESIS

#### 3.1 Objetivo general

Aplicar la técnica flash sintering sobre ánodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia, buscando reducir tanto el tiempo como la temperatura asociada al proceso de sinterización de estos materiales.

#### 3.2 Objetivos específicos

**I. Aplicar de la técnica *flash sintering* sobre cinta cerámica de GDC fabricada por tape casting.**

Se define este objetivo para estudiar las condiciones bajo la cual ocurre *flash sintering* en el GDC fabricado mediante tape casting. En este caso, se estudia el efecto del campo eléctrico y densidad de corriente sobre el material de electrolito, para tener una referencia en cuanto a la reducción de temperatura que se obtiene en el proceso y utilizar esta información como base para las experiencias posteriores. Se estudiarán además las condiciones necesarias para obtener un electrolito denso, midiendo sus propiedades eléctricas y evaluando sus propiedades mecánicas.

**II. Optimizar parámetros eléctricos para la obtención de microestructuras densas de NiO-GDC**

Corresponde a un estudio preliminar que busca correlacionar el campo eléctrico y la densidad de corriente con la microestructura obtenida luego de la aplicación de la técnica *flash sintering*, en materiales bifásicos compuestos de NiO y GDC (50% en peso de cada uno).

### **III. Estudiar el efecto del cambio de composición relativa entre NiO-GDC sobre parámetros eléctricos de la técnica *flash sintering***

Se busca estudiar cómo distintas composiciones de NiO-GDC pueden afectar la temperatura de inicio de *flash sintering*. Además, mediante el estudio de su microestructura, determinar el efecto del NiO sobre la densificación del material, considerando que se tiene un material de conductividad iónico, GDC, mezclado con uno de conductividad tipo semiconductor NiO.



## 4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 Síntesis de nano-polvo cerámico

Los nanopolvos cerámicos fueron sintetizados mediante el método de combustión o auto-propagación de alta temperatura. Este método se basa en la mezcla de nitratos metálicos y un agente combustible que permita llevar a cabo la combustión. Los reactivos se mezclan en agua destilada, calculando previamente la cantidad de combustible necesaria para la obtención del compuesto estequiométrico objetivo. Este cálculo se hace por medio de la química de propulsores, es decir, la razón de valencias oxidantes y valencias reductoras debe ser igual a 1. La combustión se lleva a cabo a una alta temperatura, de 500°C, que da lugar al sólido poroso precursor de nano-polvo. Luego de la molienda manual y calcinación, se obtiene el nanopolvo cerámico definitivo. La Figura 4.1 muestra el procedimiento experimental utilizado en la síntesis de GDC y NiO-GDC. Estos materiales fueron sintetizados bajo este esquema general.

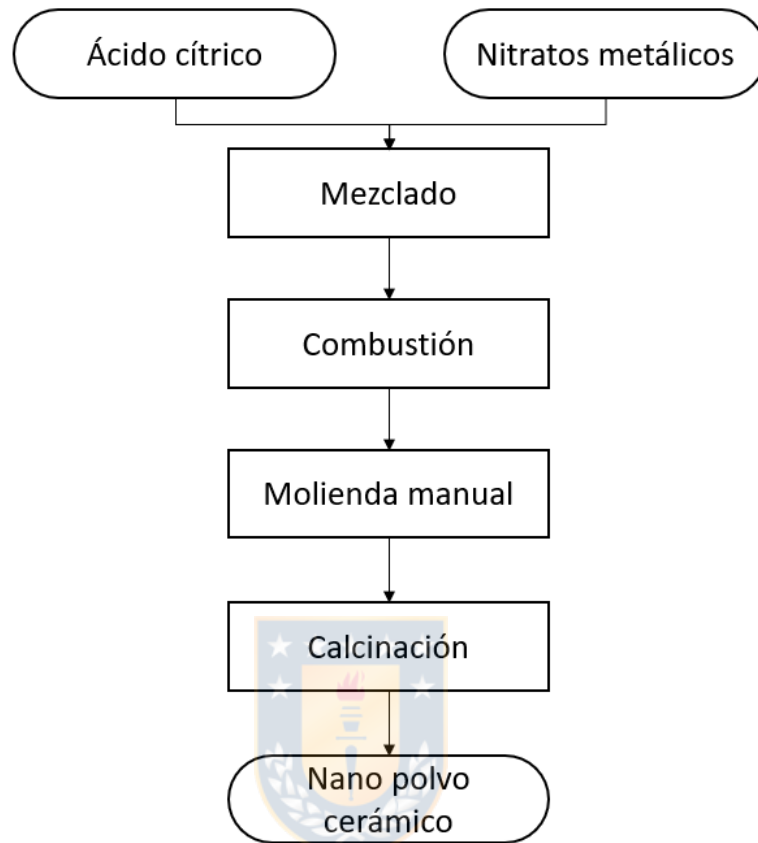


Figura 4.1: Diagrama de flujo del proceso para la obtención de nanopulvos cerámicos de GDC y NiO-GDC.

#### 4.1.1 Óxido de cerio dopado con gadolinia

El nanopulvo de  $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$  (10GDC) se preparó mezclando cantidades estequiométricas de alta pureza de nitratos de cerio ( $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , Sigma Aldrich >99.5%), gadolinio ( $Gd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , Sigma Aldrich >99.5%) mezclados con ácido cítrico como combustible ( $C_6H_8O_7$ , Sigma Aldrich >99.5%) que fueron disueltos en agua destilada, agitando por 3 horas en un agitador magnético hasta conseguir una solución homogénea, transparente y de consistencia semi-gelatinosa, que luego fue vertida en crisoles de alúmina e ingresada dentro de un horno (Nabertherm, LT 40/12) a  $500^\circ C$  y manteniendo la mezcla durante 10 minutos para que ocurra la combustión, obteniéndose un



sólido espumoso, que fue molido manualmente en un mortero Ágatha hasta obtener una granulometría fina. Finalmente, el polvo se calcinó por 2 horas a 700°C (Horno Nabertherm, HT 16/16). La Figura 4.2 muestra algunas etapas de la síntesis.



Figura 4.2: Etapas síntesis de polvo de GDC.

El cálculo de la cantidad nitratos y combustible necesarios para formar 10GDC se detalla en el anexo 1. Los resultados del cálculo permiten obtener los porcentajes en peso necesarios para la obtención de 10GDC, que se muestran en la Tabla 4.1.

Compuesto	% peso
Nitrato de Cerio	66,6
Nitrato de Gadolinio	7,7
Ácido Cítrico	25,7

Tabla 4.1: Proporción de compuestos necesaria para obtener polvo de 10GDC

#### 4.1.2 NiO-Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> (NiO-GDC)

La síntesis de nano polvo de NiO-GDC siguió la misma ruta que en el caso del GDC. Se mezclaron cantidades estequiométricas de alta pureza de nitratos de cerio ( $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , Sigma Aldrich >99.5%), gadolinio ( $Gd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,

Sigma Aldrich >99.5%) y níquel ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , Sigma Aldrich >99.5%) mezclados con ácido cítrico como combustible ( $C_6H_8O_7$ , Sigma Aldrich >99.5%) que fueron disueltos en agua destilada y agitados por 3 horas hasta obtener una solución homogénea y de tono verde oscuro. La combustión se llevó cabo a  $500^\circ C$  por 10 minutos, obteniendo un sólido precursor poroso de tonalidad oscura, que fue molido en un mortero Ágatha y calcinado a  $600^\circ C$  por 2h. La Figura 4.3 presenta algunas etapas de la síntesis.



Figura 4.3: Etapas síntesis del compuesto NiO-GDC.

## 4.2 Fabricación de muestras

Se utilizaron dos métodos para la preparación de muestras. El estudio inicial de la técnica *flash* sobre 10GDC fue realizada con probetas fabricadas a partir de la técnica tape casting. Si bien esta técnica de conformado permite la elaboración de un gran número de muestras, debido a la gran cantidad de tiempo que requiere la preparación de la suspensión cerámica, así como también la alta tasa de cintas defectuosas, se cambió por la técnica tradicionalmente utilizada, que consiste en la obtención de muestras a partir de prensado uniaxial.

#### 4.2.1 Tape casting

Para la elaboración de la suspensión cerámica de 10GDC, se utilizó la composición que se muestra en la Tabla 4.2 y que ha sido empleada en trabajos anteriores [89].

Material	Función	% Peso
10 GDC	Polvo	45
Agua Destilada	Solvente	15.5
Acido poliacrílico 1800 g/mol (PAA)	Dispersante	1
Alcohol polivinílico 70.000-100.000 g/mol (PVA)	Ligante o Binder	30
Poli etilenglicol 200 g/mol (PEG)	Plastificante	8.3
Octanol	Anti-espumante	0.1
2,4,7,9-tetramethyl-5-decyne-4,7-diol ethoxylate	Surfactante	0.1

(\*) El Binder fue preparado disolviendo PVA en agua destilada (PVA:agua=0.16)

Tabla 4.2: Componentes suspensión cerámica

El polvo de 10GDC fue dispersado en agua destilada, con un pH entre 9 y 10, controlado utilizando hidróxido de amonio y ácido clorhídrico diluidos en agua, utilizando bolas de circonia de 10 mm de diámetro, con una relación de peso bolas/polvo 10GDC de 5 a 1. Posteriormente se añadieron el binder, plastificante, antiespumante y surfactante, continuando la molienda. En la etapa final del proceso, se disminuyó la velocidad de molienda (desde 200 a 50 rpm) para reducir la formación de burbujas en la superficie de la cinta. La Figura 4.4 resume el proceso de obtención de la suspensión cerámica.

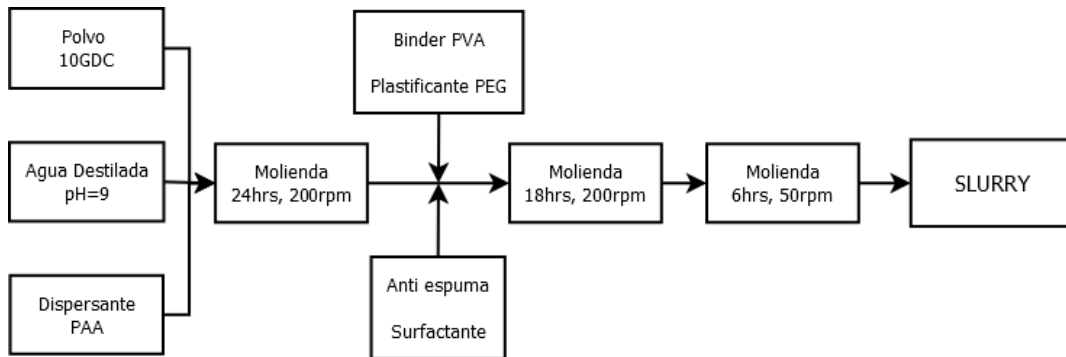


Figura 4.4: Proceso elaboración suspensión cerámica

En todas las suspensiones, el ligante fue preparado disolviendo PVA en agua destilada ( $PVA/Agua=0.16$ ) que luego fue calentado a  $95^{\circ}\text{C}$  y sometido a agitación durante 6 horas hasta obtener una sustancia gelatinosa y transparente que una vez enfriada se añadió a la mezcla para continuar la molienda. Una vez obtenida la suspensión, fue vertida en el reservorio de la máquina colado de cinta (Figura 4.5), en donde se ajustó el “Doctor Blade” a 2 mm, a una velocidad de 80mm/min a temperatura ambiente, obteniéndose luego de 24 horas de secado, una cinta “en verde” de espesor entre 300 y 400 micrones.

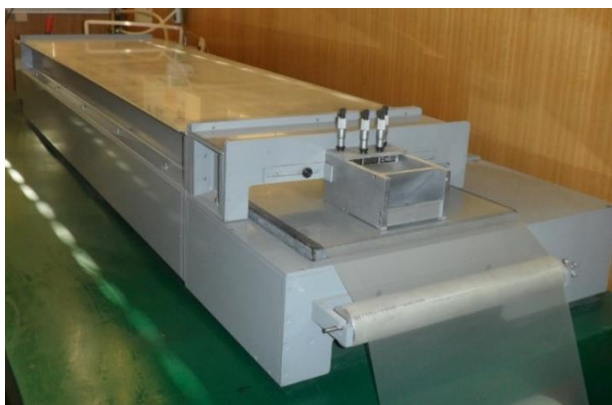


Figura 4.5: Máquina Tape Casting, Warehouse TTC-1200

Posteriormente, se cortaron muestras que fueron ingresadas al horno (Horno Nabertherm, HT 16/16) para pre-sinterizar a  $1000^{\circ}\text{C}$  por 1 hora. Este paso

facilita el manejo del material, ya que las muestras son extremadamente frágiles.

#### 4.2.2 Prensado uniaxial

Se utilizó un sistema de prensado como el que se ilustra en la Figura 4.6. Se utiliza una base sobre la cual se coloca la guía 1 que a su vez sostiene la guía 2 y que fija el conjunto gracias a sus orificios. Con esta guía se acopla la camisa, dentro de la cual se agrega el polvo, que será compactado mediante el punzón que respeta la forma externa de las probetas.

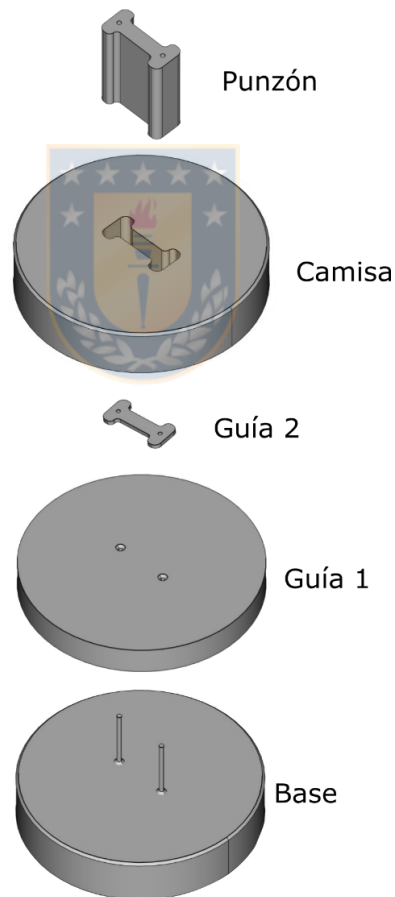


Figura 4.6: Esquema de partes que constituyen el sistema de prensado en frío

La preparación del polvo (de GDC y NiO-GDC) se realizó añadiendo 5% en peso seco de PVA como binder. La preparación del binder siguió la misma ruta

anterior, disolviendo en PVA en agua destilada en una relación peso PVA/agua=0.16. Para asegurar que la mayoría de las partículas sean rodeadas por binder, se añadió un exceso de agua destilada, y luego se procedió a secar durante 12h a 80°C, moliendo nuevamente para obtener una granulometría fina. Posteriormente, el polvo fue compactado bajo una carga de 200MPa, para fabricar muestras con forma de hueso de perro (*dog bone*) de acuerdo a las dimensiones que se muestran en la Figura 4.7. Al igual que en caso anterior, la eliminación del Binder se llevó a cabo a 600°C por dos horas.

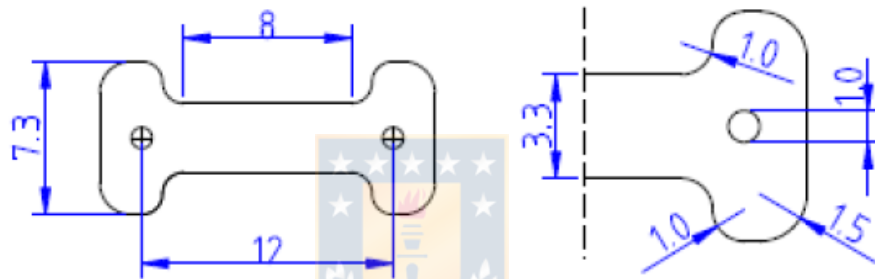


Figura 4.7: Dimensiones de la probeta fabricada por compactación. Las dimensiones están en mm.

### 4.3 Arreglo experimental *flash sintering*

Las muestras se ingresaron dentro de un horno tubular horizontal, conectándola a la fuente de potencia que suministrará el campo eléctrico y la densidad de corriente. Se conectaron dos multímetros, uno para medir corriente y otro para el voltaje cuya configuración se muestra en la Figura 4.8.

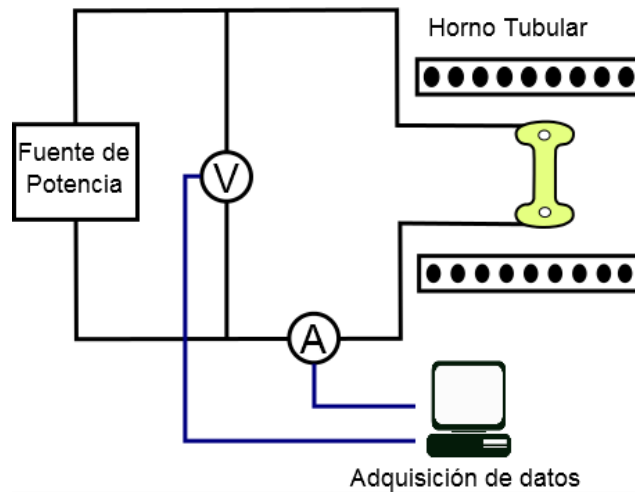


Figura 4.8: Circuito utilizado en el proceso de sinterización con campo eléctrico

El campo eléctrico ( $E$ ) y la densidad de corriente ( $j$ ) a través del espécimen se calculan de acuerdo a la Ecuación 5 y Ecuación 6:

$$E = V/l \quad \text{Ecuación 5}$$

$$j = I/wt \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde  $V$  es el voltaje,  $l$  la distancia entre electrodos,  $I$  la corriente eléctrica,  $w$  y  $t$  son el ancho y espesor de la muestra respectivamente. Usualmente, las unidades del campo eléctrico son V/cm mientras que para la densidad de corriente es mA/mm<sup>2</sup>. La densidad de potencia ( $p$ ) se obtiene multiplicando el campo eléctrico y la densidad de corriente, dividiendo por 10 para obtener el valor directamente en mW/mm<sup>3</sup>:

$$p = Ej/10 \quad \text{Ecuación 7}$$

Las muestras se conectaron directamente con alambres de platino de 0.5mm de diámetro, añadiendo pasta de plata para mejorar el contacto eléctrico, curando a 200°C por dos horas en cada experiencia previa al *flash*. Los cables

de platino a su vez, con alambres de plata hacia el exterior del horno, que se conectaron con los instrumentos de medición y fuente de potencia.

#### 4.4 Caracterización

##### 4.4.1 Microscopia electrónica de Barrido (MEB)

Las muestras se cortaron en distintas zonas de interés, dependiendo del estudio en particular. En primera instancia, se determinó el grado de densificación mediante la superficie de fractura en la zona central de la muestra (Figura 4.9) por donde se maximiza la potencia eléctrica y por tanto, donde es más probable encontrar zonas de baja porosidad. En este caso, la superficie se recubrió con una fina capa de oro, tomando las imágenes por medio de electrones secundarios.

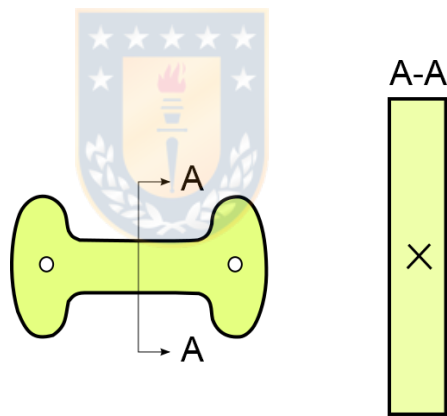


Figura 4.9: Corte muestras para su estudio en MEB

En el estudio en muestra bifásicas de NiO-GDC, para diferenciar adecuadamente cada fase, se utilizaron electrones retro dispersados en muestras pulidas previamente. A mayor peso atómico, más clara se ve la fase, por tanto, esta fase se asocia a fases ricas en  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ , mientras que las fases oscuras al NiO. Así mismo, para clarificar aún más la presencia de una u otra fase, se aplicó un barrido de EDS que permite determinar la presencia de elementos y asociar, acoplado con rayos x, la fase presente en determinada microestructura. El equipo utilizado es el JEOL 6460 LV.



#### 4.4.2 Difracción de Rayos X

Se utilizó la técnica de difracción de rayos x (DRX) para corroborar la presencia de fases presentes en las muestras sinterizadas mediante *flash sintering*. En esta técnica, un haz de rayos X incide sobre la superficie del material cristalino, produciéndose el fenómeno de difracción, que se traduce en una interferencia constructiva como resultado de la interacción con una serie de planos atómicos.

El análisis de fases por rayos X se realizó en la zona central de las muestras *dog bone*, buscando determinar la existencia o no de nuevas fases en condiciones extremas de *flash sintering* (alto campo eléctrico y/o alta densidad de corriente), focalizando el estudio en los materiales compuestos de NiO-GDC. Las muestras expuestas a condiciones severas de campo, requirieron la disminución de la corriente eléctrica, para obtener zonas con la mayor prolijidad superficial posible. Dependiendo de la calidad superficial, se modificó el ancho de haz, para muestras con una alta cantidad de grietas.

#### 4.4.3 Densidad mediante el método de Arquímedes

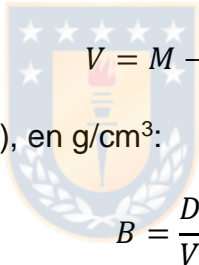
La densidad relativa de las muestras se determinó aplicando el método de Arquímedes, siguiendo la norma ASTM-C373-88 con impregnación de agua destilada, por medio del procedimiento que se describe a continuación:

- a) Pesar (masar) la masa seca, secando en ciclos de 2 horas a 100°C para eliminar la humedad, registrando la masa hasta que su diferencia entre cada ciclo sea menor a 0.01g. Este valor corresponde a la masa seca de la probeta (D).
- b) Posteriormente, sumergir la probeta en agua destilada a 95°C por 5 horas, utilizando un baño termostático siguiendo las especificaciones de la norma con respecto a la ubicación y sujeción de las probetas.
- c) Dejar reposar la probeta en el mismo medio durante 24 horas.

- d) Evaluar la masa de la probeta impregnada sumergida en agua. Este valor corresponde a la masa sumergida de la probeta (S).
- e) Extraer la probeta sumergida y eliminar el exceso de agua con un paño húmedo y pesar la probeta sin el agua sobrante. Este valor corresponde a la masa saturada (M).

Para las mediciones de masas se utilizó una balanza analítica. Se realizaron 3 mediciones de cada valor requerido, considerando como valor resultado el promedio de estas 3 mediciones. Para la realización de los cálculos se asumió la densidad del agua igual a 1g/cm<sup>3</sup>. Los cálculos se realizan de acuerdo a las siguientes formulas:

- a) Volumen exterior (V), en cm<sup>3</sup>:



$$V = M - S$$

- b) Densidad aparente (B), en g/cm<sup>3</sup>:

$$B = \frac{D}{V}$$

- c) Densidad relativa (DR) , en %:

$$DR = \frac{B}{\rho_{teorica}} 100$$

#### 4.4.4 Conductividad eléctrica por corriente directa

La conductividad eléctrica se llevó a cabo por medio del método de 4 electrodos, en el cual dos electrodos miden la corriente mientras que otros dos, la caída de potencial sobre la muestra. Esto permite reducir las caídas de voltajes que se producen en los contactos, cuando se utilizan solo dos electrodos. La zona de estudio corresponde a la parte central de las probetas, que son las principales áreas afectadas por el fenómeno flash cuando este

ocurre de modo homogéneo. La configuración se muestra en la Figura 4.10, con una muestra de largo  $l$ , ancho  $w$  y espesor  $t$ .

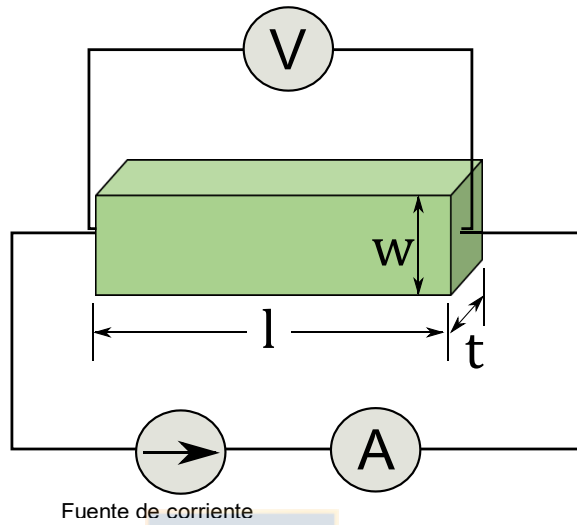


Figura 4.10: Configuración medición de conductividad eléctrica

La corriente  $I$  circula por la muestra, produciendo una caída de potencial  $V$ . La resistencia se calcula por la ley de Ohm ( $R=V/I$ ), que permite a su vez el cálculo de la conductividad del material ( $\sigma$ ) mediante la ec. (8):

$$\sigma = l/(Rwt) \quad (8)$$

Estas mediciones se realizaron a distintas temperaturas y bajo atmósfera de aire, dentro de un horno tubular (Lenton Thermal Design)

## 5 APLICACIÓN DE LA TÉCNICA *FLASH SINTERING* SOBRE CINTAS DE GDC FABRICADAS MEDIANTE TAPE CASTING.

### 5.1 Resumen

Se aplicó la técnica *flash sintering* sobre el material de electrolito de SOFC  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  fabricadas por tape casting, a diferentes temperaturas y distintos campos eléctricos. Como era de esperarse, la temperatura de inicio de *flash* depende de la magnitud del campo eléctrico aplicado. La obtención de una microestructura altamente densificada depende de la magnitud de la corriente eléctrica. Esto fue corroborado mediante el uso de un campo de 100V/cm y tres densidades de corriente, 36, 140 y 220 mA/mm<sup>2</sup>. Por último, se aplicó la técnica a temperatura constante de 600°C y aplicando un campo de 110V/cm corroborando el crecimiento de grano conforme aumenta el tiempo de aplicación.

### 5.2 Procedimiento experimental

#### 5.2.1 Síntesis de nanopartículas y tape casting

La síntesis de nanopartículas de  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  se realizó mediante el método de combustión con ácido cítrico. El conformado de la cinta se realizó utilizando la técnica de tape casting acuoso, utilizando agua destilada, ácido poliacrílico (1800 g/mol) y polivinilalcohol (70000-100000 g/mol) como solvente, dispersante y binder respectivamente. Además, se utilizó polietilenglicol y glicerol como agentes plastificantes, además de octanol y 2,4,7,9-tetramethyl-5-decyne-4,7-diol ethoxylate como antiespumante y surfactante respectivamente.

#### 5.2.2 *Flash sintering*

A partir de la cinta, se extrajeron muestras con la forma típica de hueso de perro, con dos agujeros en los extremos en donde van los electrodos. Se precalentaron a 600°C por 1 hr para eliminar los aditivos orgánicos y luego se presinterizaron a 1000°C por 1 hora para incrementar su resistencia mecánica

y facilitar su manejo. Luego, dos alambres de platino de 0.2 mm de diámetro se colocaron cuidadosamente en cada agujero de la muestra, relleno con pasta de plata el espacio libre, buscando aumentar el contacto eléctrico. Posteriormente, la muestra se situó dentro de un horno tubular (Thermo Scientific Linderberg Blue M a 1100°C), conectándola a la fuente de potencia (Sorensen DLM 300-2) que provee el campo eléctrico y la densidad de corriente. Se utilizaron dos multímetros para la medición de corriente (Tektronix DMM 4050) y voltaje (DMM Yokogawa 7162). El estudio del efecto del campo eléctrico sobre el inicio del fenómeno *flash* se concretó calentando el horno a una velocidad de calentamiento constante de 10°C/min, esperando hasta que el fenómeno ocurriera. La influencia de la densidad de corriente sobre la microestructura del material se estudió utilizando distintas densidades de corriente, bajo un campo eléctrico constante (130 V/cm). Finalmente, el *flash sintering* isotérmico fue realizado a 600°C bajo 110V/cm, buscando dilucidar el efecto del tiempo de permanencia en la etapa III sobre la microestructura del material. La microestructura fue analizada mediante microscopio electrónico de barrido (JEOL 6460 LV).

### **5.3 Resultados**

#### **5.3.1 Etapas *flash sintering***

El comportamiento de la curva de disipación de potencia fue el mismo en términos generales, en el momento en que ocurre *flash sintering*. Figura 5.1 muestra la variación de la densidad de corriente y el campo eléctrico en el dominio del tiempo y su efecto en la densidad de potencia cuando ocurre *flash sintering*. Se pueden apreciar con claridad las tres zonas que caracterizan el fenómeno: pre *flash*, régimen transiente y régimen estacionario. Al inicio, el proceso está bajo control de voltaje, puesto que el campo eléctrico permanece constante, luego cuando ocurre *flash sintering*, la corriente se eleva abruptamente hasta alcanzar el valor pre-establecido en la fuente de poder,

para luego permanecer constante (control corriente). En el momento que se produce *flash sintering*, el voltaje decae abruptamente hasta un valor constante, lo que explica la caída en la densidad de potencia.

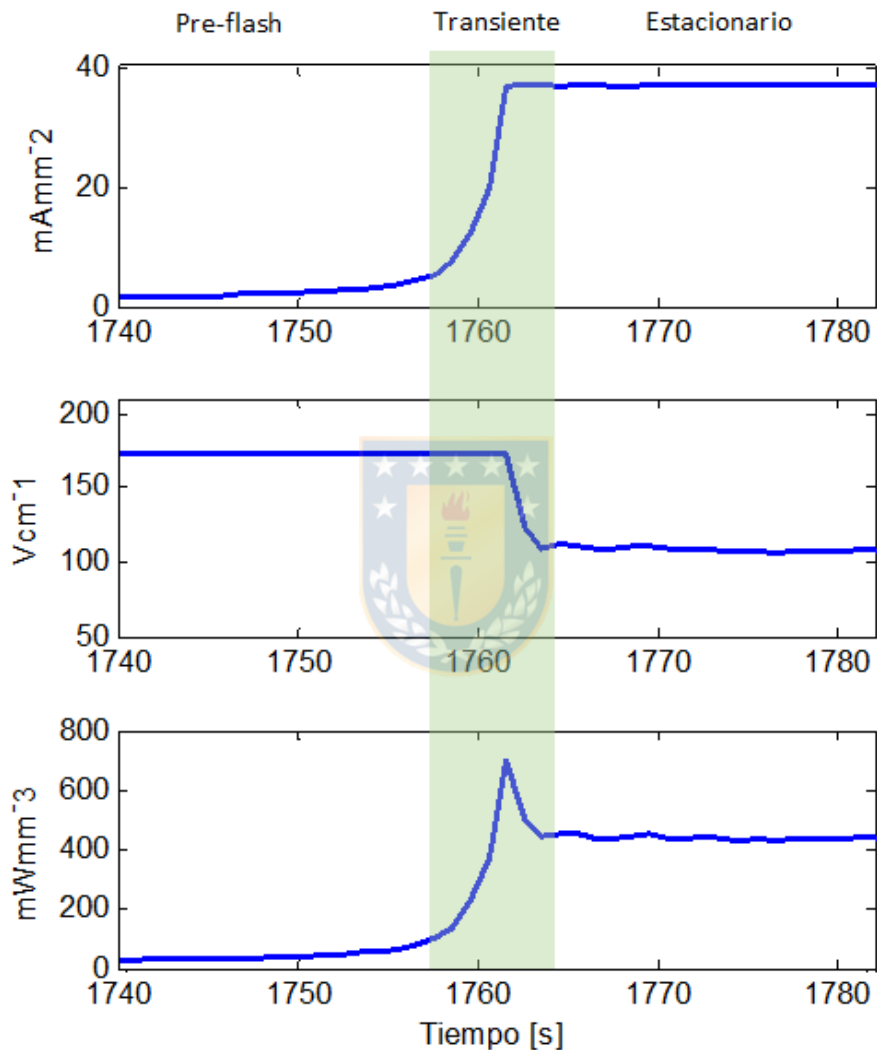
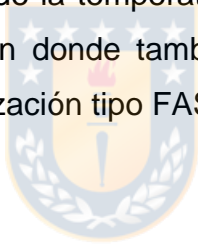


Figura 5.1: Variación de la densidad de corriente, campo eléctrico y densidad de potencia en el momento que ocurre el fenómeno *flash sintering*, para la muestra sometida a un campo de 170 V/cm y densidad de corriente límite de 36 mA/mm<sup>2</sup>.

### 5.3.2 Efecto campo eléctrico

Las muestras fueron sometidas a campos eléctricos de 170, 130, 100 y 70 V/cm bajo una densidad de corriente límite de 36 mA/mm<sup>2</sup>, mientras la

temperatura del horno se incrementaba 10°C/min. El incremento abrupto de la densidad de potencia se puede ver con mayor claridad en la Figura 5.2A, en donde se grafica la disipación de potencia en función del inverso de la temperatura. Conforme se incrementa el campo eléctrico, se incrementa la potencia máxima alcanzada y el tiempo para que ocurra *flash sintering* disminuye de manera significativa. Para un campo de 70 V/cm se observa un comportamiento distinto; la potencia se incrementa de forma gradual, lo que significa que bajo estas condiciones no se produce *flash sintering* sino más bien, se aprecia un comportamiento tipo FAST. Como era de esperarse, la temperatura necesaria para el incremento abrupto de la potencia disminuye conforme se eleva el campo eléctrico. La Figura 5.2B muestra con mayor claridad el comportamiento de la temperatura de *flash sintering* en función del campo eléctrico aplicado, en donde también se indica la zona de transición entre *flash sintering* y sinterización tipo FAST.



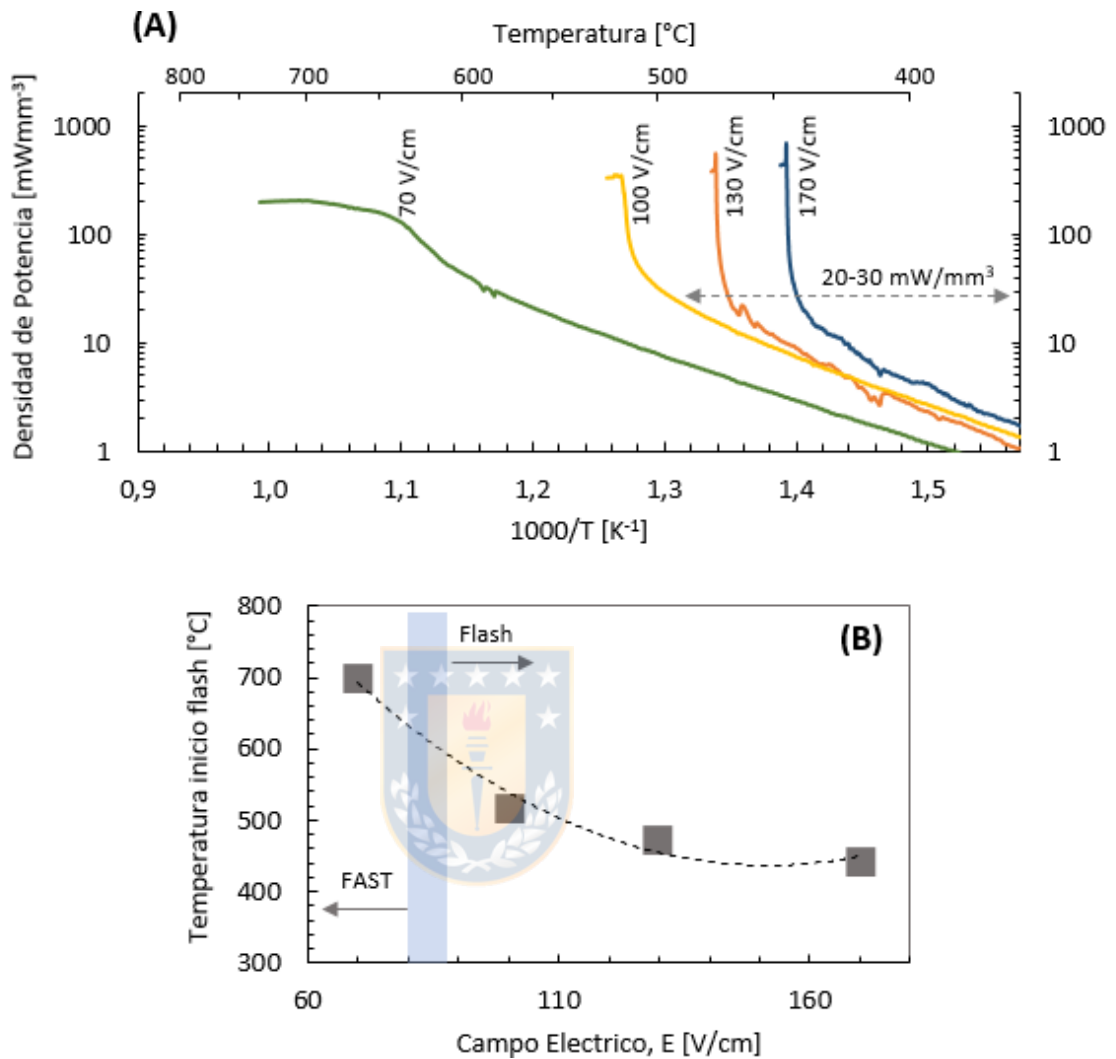


Figura 5.2: Curva disipación de potencia (A) y variación de la temperatura de inicio de *flash sintering* en función de la temperatura (B)

La Figura 5.3 muestra las microestructuras obtenidas bajo los distintos campos eléctricos. Se observa una pobre densificación en general, con un alto grado de porosidad. Además, se pueden ver pequeñas zonas de densificación localizada, más notoria en la muestra bajo un campo de 100V/cm, por donde probablemente atravesó la corriente de manera preferencial.



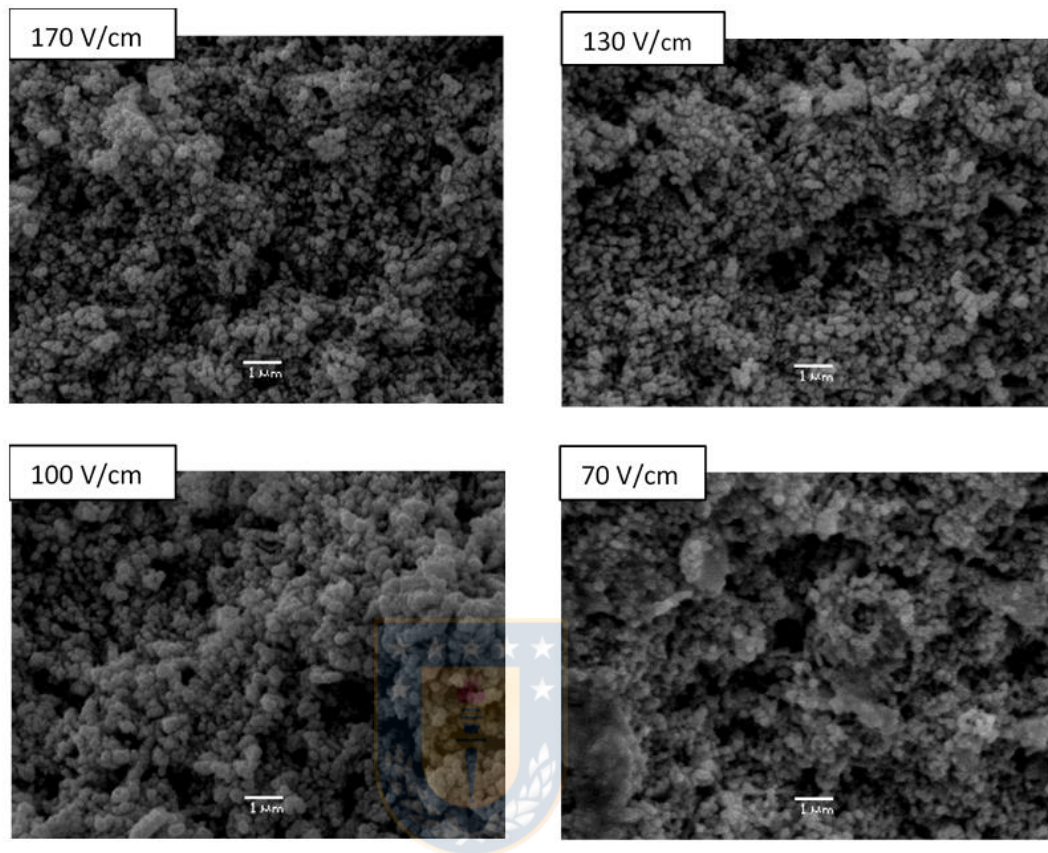


Figura 5.3: Microestructuras obtenidas bajo distintos campos. Se observa una pobre densificación en todas las muestras. X10000

### 5.3.3 Efecto densidad de corriente

Debido a los pobres resultados obtenidos en cuanto a densificación en la experiencia anterior, se realizó el estudio de cómo afecta la densidad de corriente sobre la densificación de las muestras, bajo un campo eléctrico fijo. Se siguió el mismo procedimiento anterior en el calentamiento de las muestras, pero ahora bajo un campo constante de 100 V/cm, aplicando densidades de corriente de 36, 140 y 220 mA/mm<sup>2</sup>. La curva de disipación de potencia correspondiente se presenta en la Figura 5.4. En teoría, la temperatura de *flash sintering* debería ser la misma, debido a que se utilizó el mismo campo eléctrico, sin embargo, se produce una pequeña diferencia entre las temperaturas, atribuible a que la longitud entre electrodos de las muestras

pueden presentar pequeñas discrepancias, que se ven reflejadas luego en el cálculo del campo eléctrico.

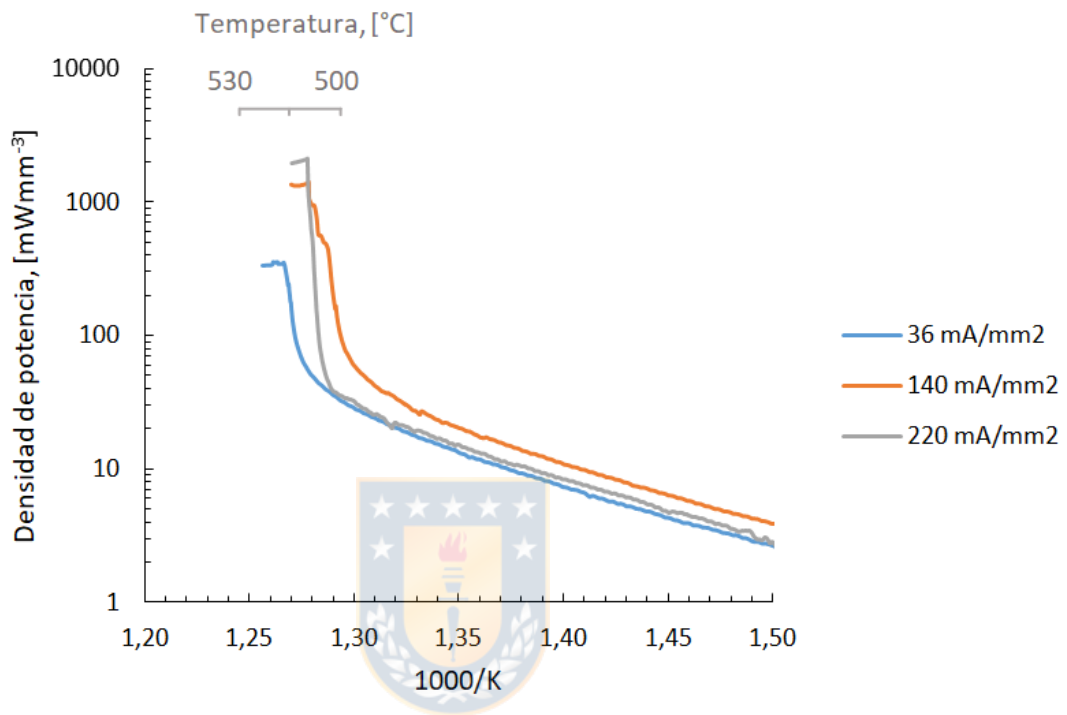


Figura 5.4: Curva disipación de potencia para campo eléctrico de 100 V/cm

En la figura Figura 5.5 se puede apreciar como mejora la densificación cuando se incrementa la densidad de corriente. La muestra bajo 140 $\text{mA/mm}^2$  presenta una pequeña mejora con respecto a la anterior, mientras que para la muestra bajo una densidad de 220  $\text{mA/mm}^2$  se alcanzó una densificación mayor, con un tamaño de grano reducido y homogéneo, aunque presenta un pequeño grado de porosidad remanente.

La Tabla 5.1 resume los puntos más importantes de la curva de potencia además de la temperatura específica a la que ocurrió *flash sintering*. Como se podía prever, conforme se incrementa la densidad de corriente, se eleva la potencia máxima y la potencia de régimen estacionario.

Densidad de corriente [mA/mm <sup>2</sup> ]	Temperatura <i>flash sintering</i> [°C]	Potencia máxima [mW/mm <sup>3</sup> ]	Potencia régimen estacionario [mW/mm <sup>3</sup> ]
36	517	337	335
140	510	1387	1329
220	510	2113	2000

Tabla 5.1: Variación de la potencia máxima y de régimen estacionario para distintas densidades de corriente.

En la Figura 5.5 se puede apreciar como mejora la densificación cuando se incrementa la densidad de corriente. La muestra bajo 140 mA/mm<sup>2</sup> presenta una pequeña mejora con respecto a la anterior, mientras que para la muestra bajo una densidad de 220 mA/mm<sup>2</sup> alcanzó una densificación mayor, con un tamaño de grano reducido y homogéneo, aunque presenta un pequeño grado de porosidad remanente



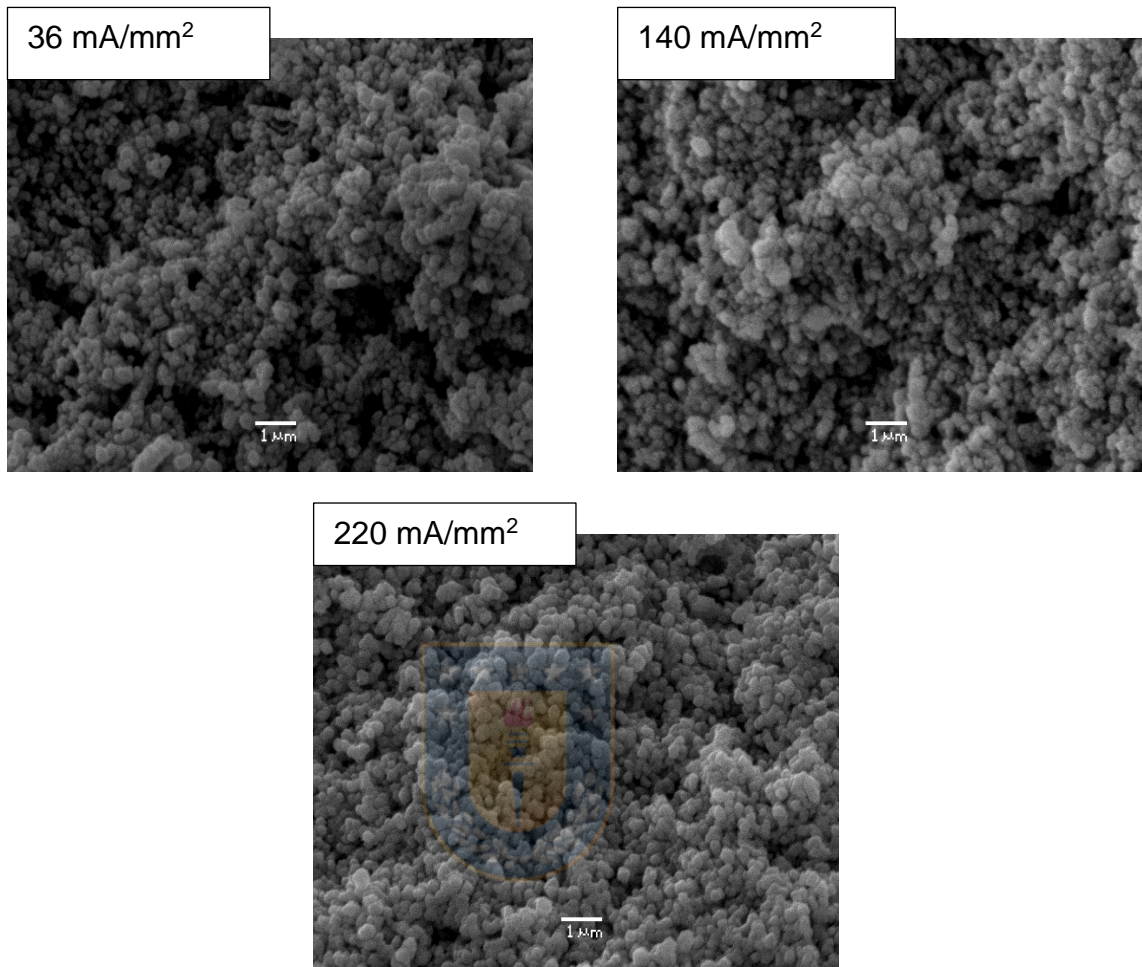


Figura 5.5: Efecto de la densidad de corriente sobre la microestructura de GDC

#### 5.3.4 *Flash sintering isotérmico*

Se estudió la influencia del tiempo de aplicación de la densidad de potencia sobre la microestructura de las muestras a una temperatura constante de 600°C, siguiendo el mismo procedimiento anterior para el calentamiento de las muestras. Cuando se alcanzó esta temperatura, se aplicó un campo eléctrico de 110 V/cm y una densidad de corriente límite de 220 mA/mm<sup>2</sup> durante 30, 120 y 300 segundos, después del cual la fuente de potencia fue apagada. La Figura 5.6 muestra la curva de potencia disipada para los distintos tiempos, junto a las microestructuras resultantes. El tiempo necesario para que ocurra

*flash sintering* fue 10 segundos, lo cual era perfectamente previsible ya que una temperatura de 600°C es suficiente para que bajo un campo de 110 V/cm la corriente se eleve abruptamente.

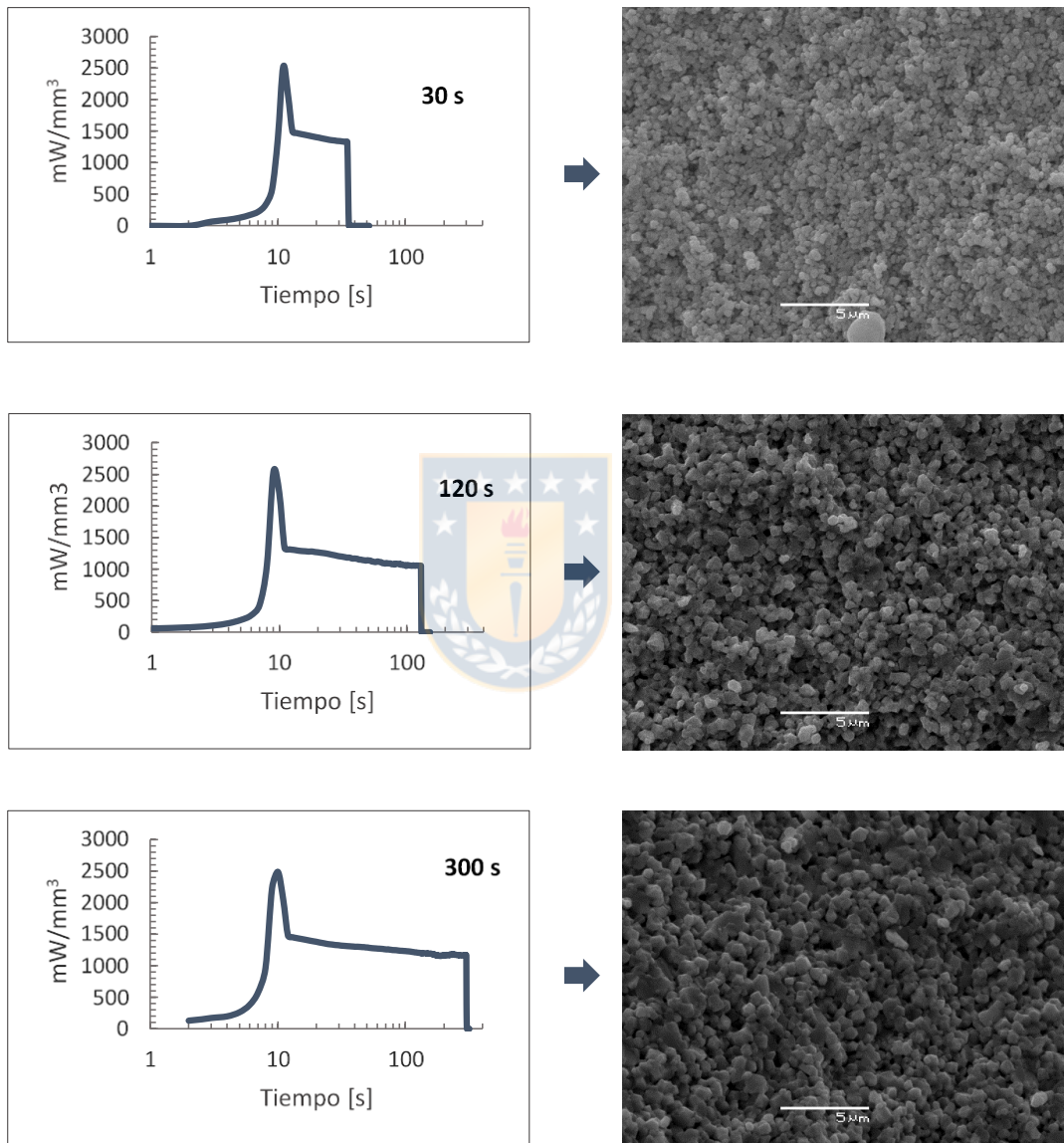


Figura 5.6: Resultados *flash sintering* isotérmico. A la izquierda se muestra la curva de disipación de potencia para cada tiempo. A la derecha, la microestructura resultante (X5000).



Por otro lado, la densidad de potencia en régimen estacionario se situó en torno a los  $1500 \text{ mW/mm}^3$  para los tres casos estudiados, disminuyendo gradualmente según avanza el tiempo hasta  $1200 \text{ mW/mm}^3$  para la muestra expuesta 300 segundos. A su vez, las microestructuras presentan un grado de densificación aceptable en general, aunque todavía presentan pequeñas zonas de porosidad, más evidentes en las muestras sometidas a 120 segundos.

La Figura 5.7 muestra con mayor detalle la evolución microestructural que experimentaron las muestras bajo la aplicación de la potencia eléctrica. La baja porosidad que se obtuvo en la muestra (a) confirma que el proceso de densificación sólo requiere unos pocos segundos. Por otro lado, conforme se incrementa el tiempo bajo la densidad de potencia aplicada, se incrementa el tamaño de grano, existiendo una diferencia significativa entre la muestra (a) en relación a las demás. El tamaño de grano entre la muestra (b) y (c) es similar, lo que significa que el crecimiento de grano se estabiliza pasado un determinado periodo de tiempo. Además, se observa una mayor heterogeneidad en el tamaño de grano en las muestras (b) y (c), lo que indica que los mecanismos de coalescencia prevalecen sobre la densificación, puesto que es un indicio de que los granos más grandes crecen a expensas de los granos más pequeños. La potencia eléctrica, en particular la densidad de corriente, no hace más que aumentar la cinética del proceso.

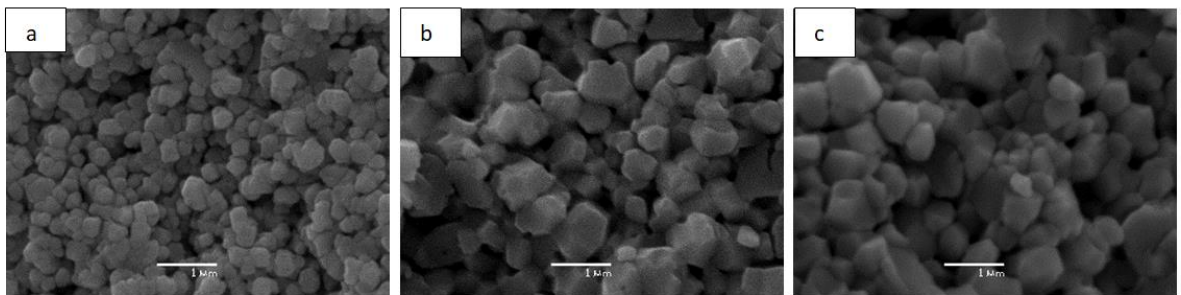


Figura 5.7: Evolución de las microestructuras en función del tiempo de aplicación de la densidad de potencia (a) 30s. (b) 120s. (c) 300s. 20000X

## 5.4 Discusión de resultados

### 5.4.1 Comparación con otros óxidos cerámicos

Bajo un campo de 100V/cm se logró disminuir la temperatura de sinterización de 10GDC a 510 °C. Si se compara con la temperatura necesaria para el YSZ bajo un mismo campo, la reducción de temperatura es significativa, cerca de 400°C [7]. Si bien es cierto ambos materiales son conductores iónicos, la conductividad del 10GDC es mayor a un rango intermedio de temperaturas (400-600 °C) mientras que el YSZ activa sus mecanismos de conducción a temperaturas mayores de 800°C [36].

También pueden existir diferencias significativas para materiales cuya composición es muy similar. Bajo un campo de 70 V/cm, se logró sinterizar mediante *flash sintering* muestras de 20GDC ( $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ) a 545 °C [13], mientras que bajo el mismo campo las muestras de 10GDC utilizadas en el presente estudio ni siquiera experimentaron el fenómeno *flash*. Además, el campo eléctrico crítico para 20GDC se situó en torno a los 30V/cm, mientras que para 10 GDC se sitúa entre 70 y 100 V/cm, un valor considerablemente mayor. Todo parece indicar que la diferencia en la cantidad de vacancias juega un papel importante en este caso. El número de vacancias de oxígeno que se añaden a la estructura de  $\text{CeO}_2$  es el doble en el caso del 20GDC con respecto al 10GDC, por consiguiente, la conductividad iónica se ve mejorada sustancialmente en el caso del 20GDC. Diferencias similares se han obtenido al comparar muestras de 3YSZ con 8YSZ [7-8]. Sin embargo, se debe considerar que el 20GDC fue fabricado mediante prensado en frío y luego sometido a la técnica *flash sintering*, mientras que el 10GDC utilizado en el presente estudio se fabricó mediante colado de cinta. Esta diferencia en el proceso de fabricación de las muestras puede incidir en los resultados, en relación al campo eléctrico requerido para que ocurra *flash sintering*, debido a

que el material que ha sido prensado posee un grado de compactación mayor, lo que podría facilitar el desarrollo del proceso *flash sintering*.

#### **5.4.2 Influencia densidad de corriente sobre la densificación**

El alto grado de porosidad que se obtuvo bajo distintos valores de campo eléctrico aplicado, parece indicar que el campo eléctrico no incide de manera significativa en el proceso de densificación, como si parece hacerlo en mayor medida la densidad de corriente. Bajo un determinado campo eléctrico y a una temperatura determinada por el propio campo, la conductividad se eleva de forma abrupta, sugiriendo que la aplicación simultánea del campo y la temperatura actúan de manera sinérgica, rompiendo las barreras asociadas a los mecanismos de conducción, y dando origen al inicio del transiente de la curva de potencia. Sin embargo, si la densidad de corriente no es suficiente, la densificación del material no ocurre y sólo se logran zonas de densificación parcializada como se muestra en la Figura 5.3. Si se asume como cierta la teoría de Narayan [80] que propone como mecanismo la fusión selectiva de los límites de grano a la rápida densificación, se podría concluir que una densidad de corriente de  $36 \text{ mA/mm}^2$  no es suficiente para generar el efecto avalancha y lograr una fusión adecuada en los límites de grano, por consiguiente es demasiado baja para lograr una densificación homogénea del material. Conforme se eleva la densidad de corriente, la porosidad disminuye, lo que de acuerdo a la teoría que propone Narayan, significa que se incrementaron los sitios de fusión selectiva, hasta alcanzar un grado de densificación aceptable para las muestras bajo una densidad de corriente de  $220 \text{ mA/mm}^2$  como se muestra en la Figura 5.5.

#### **5.4.3 Tamaño de grano**

En las muestras bajo *flash sintering* por 30 segundos y que pudieron ser densificadas satisfactoriamente, se observa un tamaño de grano fino y homogéneo. Se sabe que campos eléctricos de baja magnitud tienen un efecto



retardante sobre el crecimiento de grano. En particular, un campo menor al campo crítico, es decir, dentro de las técnicas tipo *FAST*, produce una microestructura con tamaño de grano menor a aquellas muestras sinterizadas bajo condiciones normales [73]. En la técnica *flash sintering* también se produce el mismo fenómeno. Muestras de 20GDC fueron sinterizadas bajo distintos campos eléctricos, en donde se pudo corroborar que la aplicación de elevados campos eléctricos reduce de manera significativa el tamaño de grano [13] cuando las muestras son sometidas a *flash sintering* para un periodo de tiempo determinado. Sin embargo, la aplicación prolongada de la técnica muestra un incremento importante en el tamaño de grano, como se puede corroborar en la Figura 5.6, en donde se observa un notorio incremento en el tamaño de grano para muestras expuestas 120 y 300 segundos, bajo una potencia aplicada. La temperatura estimada en el régimen transiente fue de 1500 °C aplicando la ecuación de radiación de cuerpo negro (Ecuación 3, página 24), tomando en consideración que la potencia disipada en este régimen fue de 1500 mW/mm<sup>3</sup>. La temperatura obtenida es un poco mayor a la temperatura tradicional de sinterización del 10GDC (1400°C). La elevada temperatura alcanzada y el hecho de que no se produjo una densificación importante con el mayor tiempo de aplicación, indican que los procesos predominantes de transporte de masa en el transiente, después de un determinado periodo de tiempo, son de coalescencia, favoreciendo el crecimiento de grano pero sin mejorar necesariamente la densificación de la muestra.

## 5.5 Conclusiones

Se demostró el efecto del campo eléctrico sobre la temperatura a la cual ocurre *flash sintering*. Se puede disminuir drásticamente la temperatura del horno necesaria para la sinterización de cintas de 10GDC fabricado mediante colado de cinta aplicando un campo eléctrico adecuado. A su vez, se establece que el campo eléctrico crítico esta entre 70 y 100 V/cm. Sin embargo, la obtención de

una microestructura con alto grado de densificación requiere seleccionar una densidad de corriente adecuada. En este sentido, se obtuvieron muestras con alto grado de densificación a 510 °C bajo un campo de 100V/cm y una densidad de corriente de 220 mA/mm<sup>2</sup>. Resultados similares también se obtuvieron a una temperatura constante de 600°C bajo un campo de 110 V/cm y 220 mA/mm<sup>2</sup>. Se demostró que la densidad de corriente influye de manera significativa en la microestructura del material. Existe entonces una densidad de corriente mínima, dependiente del material fundamentalmente, que debe ser superada para obtener muestras con alto grado de densificación. El tiempo de residencia de las muestras bajo *flash sintering* también influye la microestructura de las muestras, incrementando el crecimiento de grano, pero no necesariamente incidiendo en la densificación del material.



## **6 FLASH SINTERING SOBRE COMPUESTO DE PROPORCIÓN EN PESO 50:50 DE NiO-GDC**

### **6.1 Resumen**

La técnica *flash sintering* aplicada en compuestos de NiO-GDC muestra notorias reducciones en las temperaturas de sinterización. El fenómeno se observó en un rango de campos de entre 50 y 130 V/cm, con temperaturas que van desde 195 a 105°C, que constituye una drástica diferencia en comparación con el GDC puro, en donde el fenómeno *flash* se aprecia a temperaturas mayores de 445°C para un rango equivalente de campos. Por otro lado, el uso de severas condiciones de campo y densidad de corriente incrementa la inestabilidad del proceso, produciendo zonas preferenciales de alta concentración de corriente, presentando en algunos casos una microestructura eutéctica típica de solidificación, que habla de la elevada temperatura local que se puede alcanzar. La disminución a un campo de 50V/cm permite la obtención de muestras relativamente homogéneas y altamente densificadas, con una densidad de corriente de 220mA/mm<sup>2</sup>.

### **6.2 Procedimiento experimental**

El nanopolvo de NiO-GDC (50-50% peso) fue mezclado con 3% peso de alcohol de polivinilo como binder y agua destilada. La mezcla fue secada a 80°C por 12 horas y molida de nuevo en un mortero Ágatha para obtener nuevamente polvo. Este polvo fue prensado uniaxialmente en la forma de hueso de perro. Las dimensiones en verde de la probeta fueron 12x3.3x1.58 mm de largo (longitud entre orificios) ancho y espesor respectivamente. Las muestras fueron pre sinterizadas a 600°C por 2 horas para remover el binder. Luego, se ingresaron dentro de un horno tubular (Lenton Thermal Design), y sostenidas por dos electrodos de platino, añadiendo pasta de plata para mejorar el contacto eléctrico. Para la medición de los parámetros eléctricos se utilizaron los mismos métodos del estudio anterior (véase subsección 5.2.2)

## 6.3 Resultados y discusión

### 6.3.1 Curva de disipación de potencia

La densidad volumétrica de potencia a diferentes campos eléctricos se muestra en la Figura 6.1. Se cumple el comportamiento tipo Arrhenius previo al inicio de inestabilidad. El fenómeno *flash* se observa para campos desde 50 V/cm hacia arriba, aunque a 40 V/cm también se manifiesta el incremento repentino de conductividad, pero mostrando una leve caída al final de la curva. Bajo un campo de 30 V/cm, si bien se manifiesta la inestabilidad, el incremento en la densidad de potencia no alcanza su valor máximo, determinado por la corriente máxima pre-establecida, lo cual muestra que un campo de este valor es muy bajo para que el fenómeno *flash* se manifieste en toda su extensión. Campos más bajos no muestran indicios de inestabilidad, presentando en su lugar un incremento suave de la potencia disipada, característico del fenómeno FAST. Las temperaturas de inicio de *flash* fueron: 105, 130, 143, 160 200 y 225 °C para campos de 130, 100, 90, 70, 50, 40 V/cm respectivamente. Llama profundamente la atención la baja temperatura a la cual se manifiesta el fenómeno *flash*. El fenómeno se observa en un rango de temperaturas de entre 105 y 195°C para campos entre 130 y 50 V/cm respectivamente, a una densidad de potencia en torno a los 5 mW/mm<sup>3</sup>. En comparación, bajo campos similares, algunos conductores iónicos requieren temperaturas mayores, como en el caso del 3YSZ, en donde el fenómeno *flash* recién se produce a 850°C bajo un campo de 120V/cm [7]. En el caso del GDC, bajo el mismo campo se produce a 475°C [14]. Ambos son bien conocidos conductores iónicos, diferenciándose uno de otro en que los mecanismos de conducción iónica del GDC se activan a temperaturas menores [90-91]. Existen materiales para los cuales el fenómeno *flash sintering* se origina a temperaturas menores, como en el caso del MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, que requiere campos de entre 7.5 y 17.5 V/cm a temperaturas entre 250 y 120°C para que el fenómeno ocurra [66]. En este último, aunque el rango de temperaturas es similar al mostrado en la Figura

6.1, se requieren campos eléctricos menores, lo cual se explica por el tipo predominante de conductividad asociada al  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ .

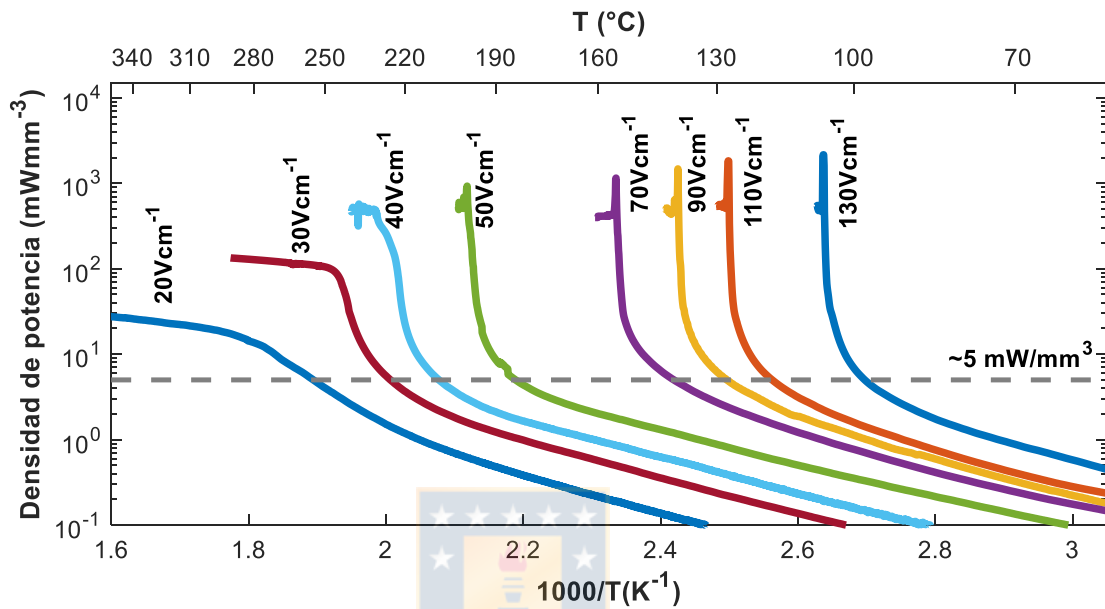


Figura 6.1: Curva disipación de potencia para diferentes campos eléctricos.

### 6.3.2 Microestructura

Aunque el incremento repentino de la conductividad se observa en un amplio rango de campos eléctricos, esto no significa que la densificación uniforme ocurra satisfactoriamente a lo largo de la probeta. La Figura 6.2 muestra la evolución de los especímenes a distintos campos y altas densidades de corriente ( $j=260\text{mA}/\text{mm}^2$ ). En estas condiciones, resultan particularmente afectadas por la intensidad del campo, las muestras bajo campos de 130 y 110 V/cm. Un campo muy elevado sería el responsable de la concentración de corrientes en determinadas zonas, preferentemente en aquellas aledañas a los agujeros donde se insertan los electrodos, produciendo una elevada inhomogeneidad en la densificación y grietas a lo largo de la muestra. Además, se observan zonas con una fase brillante, también en torno a los electrodos y a lo largo del material. Para campos desde 90V/cm hacia abajo, se aprecia un

progresivo mejoramiento en la apariencia de las probetas, disminuyendo tanto las grietas como las zonas de fase brillante, y aumentando la homogeneidad en la densificación en la zona central de la muestra.

La combinación de elevados campos eléctricos y altas densidades de corriente incrementa la probabilidad de que ocurran los denominados caminos preferenciales de conducción. Por efecto Joule, esto produce zonas más calientes que otras, que a su vez incrementan localmente la conductividad y la disipación de potencia y, por tanto, se produce una contracción localizada en favor de ciertas áreas en desmedro de otras, que a su vez induce la formación de grietas a lo largo de la probeta. Este defecto del proceso, asociado al denominado “hot-spot”, ha sido reportado en distintos materiales cerámicos [92-94], produciendo in-homogeneidad en la microestructura.



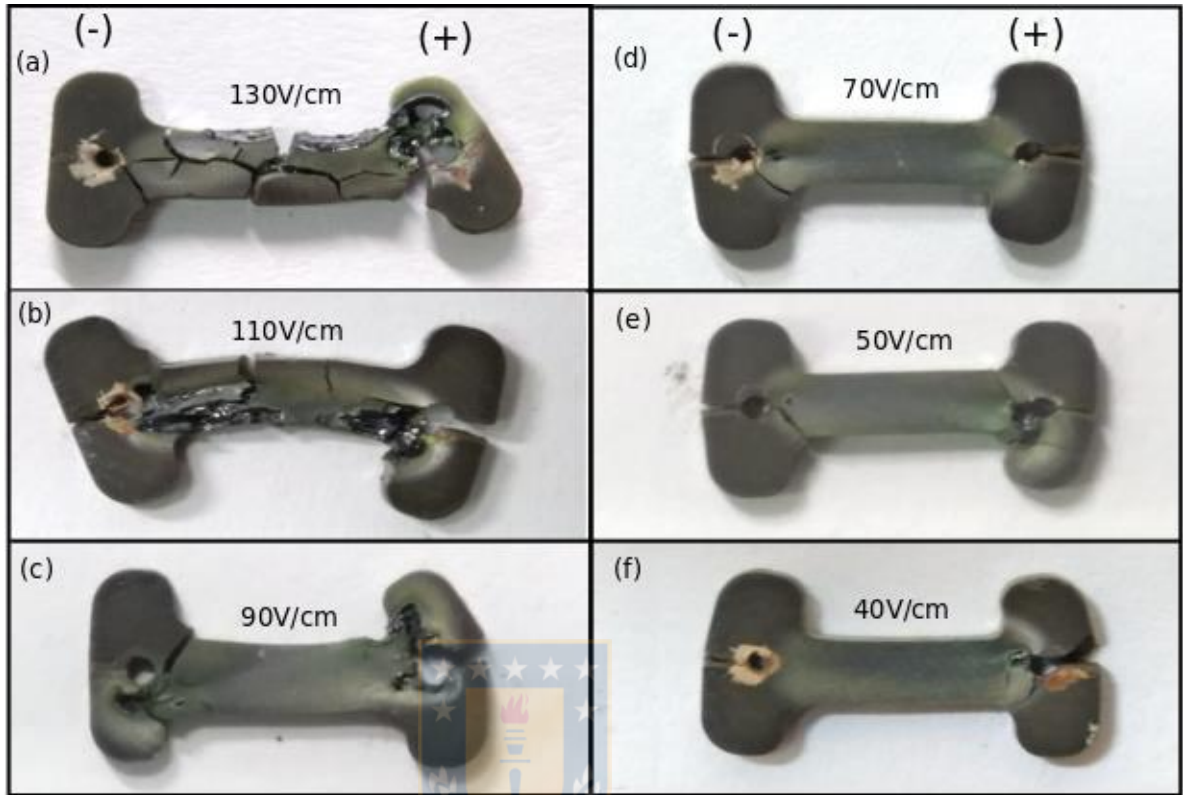


Figura 6.2: Evolución de distintas muestras bajo distintos campos eléctrico y  $j=260\text{mA/mm}^2$ .

La muestra sinterizada bajo un campo de  $130\text{ V/cm}$  y  $260\text{mA/mm}^2$  fue especialmente afectada por la intensidad de potencia aplicada. El estudio de la evolución micro estructural del área sobre el electrodo positivo de esta muestra, fue elegida debido a que la concentración de potencia eléctrica fue de tal magnitud que fue capaz de evaporar parte de la muestra, como se muestra en la Figura 6.3a, mientras que el detalle de la propia evolución, en donde se observa una microestructura de solidificación eutéctica se presenta en la Figura 6.3b. Aparece una microestructura de eutéctico irregular lamelar, indicio de fusión y posterior solidificación localizada, en el borde desde donde parte del material se evapora (Figura 6.3b1). Las áreas hacia el interior, alejadas de esta zona, muestran que la microestructura se va ordenando a un eutéctico lamelar (Figura 6.3b3) hasta una microestructura similar a la típica de sinterización

(Figura 6.3b5) pasando por dos zonas de transición (Figura 6.3b2 y b4). Este tipo de solidificación se espera para el compuesto NiO-GDC, considerando que la composición eutéctica de este material es, en porcentaje en peso, de 54%NiO-46%GDC [95] similar a la del presente trabajo. Además, el estudio de esta composición mediante técnica laser por zona flotante [96], revela una microestructura lamelar, similar a la presentada en la Figura 6.3b3. La evolución desde solidificación a densificación en un área pequeña de la muestra es señal tanto de un elevado gradiente térmico, así como también de una elevada velocidad de enfriamiento, considerando la estructura irregular de las lamelas cercanas al borde de la zona evaporada. Después de que ocurre *flash sintering*, cuando se apaga la fuente de potencia, se produce una elevada diferencia entre la temperatura de la muestra y el interior del horno, que en estas condiciones no llegó a subir a los 105°C. Utilizando el modelo de radiación de cuerpo negro para el calentamiento por efecto Joule [72], se puede estimar la temperatura de la muestra por medio de la Ecuación 3 (página 23), que se repite a continuación:

$$T = \left( T_0^4 + \frac{W}{A\sigma\varepsilon} \right)^{\frac{1}{4}}$$

De acuerdo a la Ecuación 3 considerando  $T_0=105^\circ\text{C}$ ,  $\varepsilon=0.9$  (valor dado para la mayoría de los óxidos [72]), y la máxima densidad de potencia, que fue  $\sim 2\text{W}/\text{mm}^3$ , la temperatura de la muestra es alrededor de  $1860^\circ\text{C}$ , que es suficiente para lograr la sinterización del NiO-GDC. Sin embargo, debido a la inestabilidad del proceso dada por las severas condiciones de *flash*, la generación de caminos preferenciales de corriente puede incrementar aún más esta temperatura, lo cual produce la fusión localizada alrededor del electrodo positivo y en algunas regiones a lo largo de la muestra (Figura 6.3 a). La fusión localizada es un defecto que suele aparecer cuando se aplican condiciones



severas de *flash sintering* [10], [92]. En este sentido, y de acuerdo al modelo propuesto por Dong [97] en el cual identifica las condiciones bajo las cuales se produce el fenómeno asociado de hot spot, existe un tamaño de defecto crítico, sobre el cual una pequeña perturbación en la temperatura se magnifica, generando caminos preferenciales de corriente. En la práctica, estos defectos provienen de in-homogeneidades en la microestructura, como un empaquetamiento no uniforme de los polvos (diferencia en la densidad en verde) o por contactos no uniforme con los electrodos.



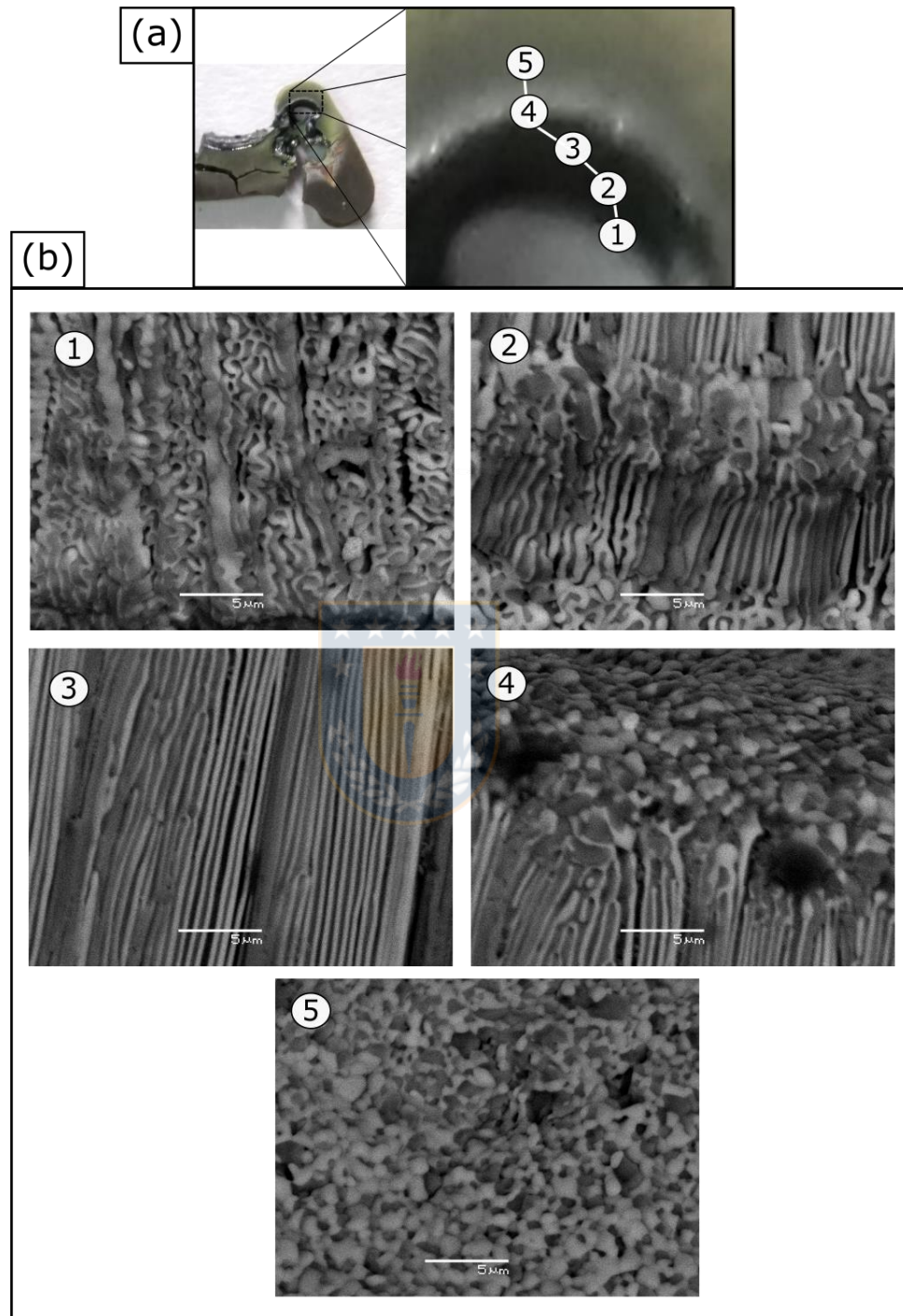


Figura 6.3: Muestra bajo  $E=130 \text{ V/cm}$  y  $j=260 \text{ mA/mm}^2$ . Zonas alrededor electrodo positivo (a); (b) evolución microestructural desde eutéctico lamelar irregular (1), transición a eutéctico (2), eutéctico (3), transición a densificación (4), zona densificada (5).

La primera idea que se tuvo luego de ver la zona brillante (Figura 6.3) a simple vista fue que estas condiciones generaban la presencia de una fase metálica. Por ello, se utilizó difracción de rayos x a muestras sometidas a distintos campos y en la zona central de la muestra, con un tamaño de spot de 10mm en probetas libres de grietas y de 4mm en probetas con irregularidades superficiales, sometidas a altos campos. Debido a que se produce una alta presencia de grietas en muestras con alto campo, sobre todo de 130 y 110 V/cm, la densidad de corriente fue limitada en estos casos a 130mA/mm<sup>2</sup>. Aunque la corriente se redujo, la fase brillante aun es visible a simple vista. La Figura 6.4 muestra los distintos patrones de difracción obtenidos para cada campo eléctrico y añadiendo el patrón de los polvos preparados. Se confirma la presencia de las fases de NiO y GDC bajo todos los campos mostrando peaks de difracción a 37.3°, 43.3°, 62.9°, 75.4° y 79.4° (2th) correspondientes a los planos (111), (220), (311), y (222) de los planos cristalinos de la fase de NiO. Los peaks de la fase Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> se observan a 28.6°, 33.1°, 47.5°, 56.4°, 59.1°, 69.5°, 76.7° y 79.1° (2th), correspondiendo a los planos cristalinos (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) y (420). Junto con la confirmación de las fases presentes, se confirma la ausencia de otros pick asociados a nuevas fases, aunque debido a lo localizado de la presencia de la fase brillante, puede darse el caso que el equipo no sea capaz de detectar su presencia.

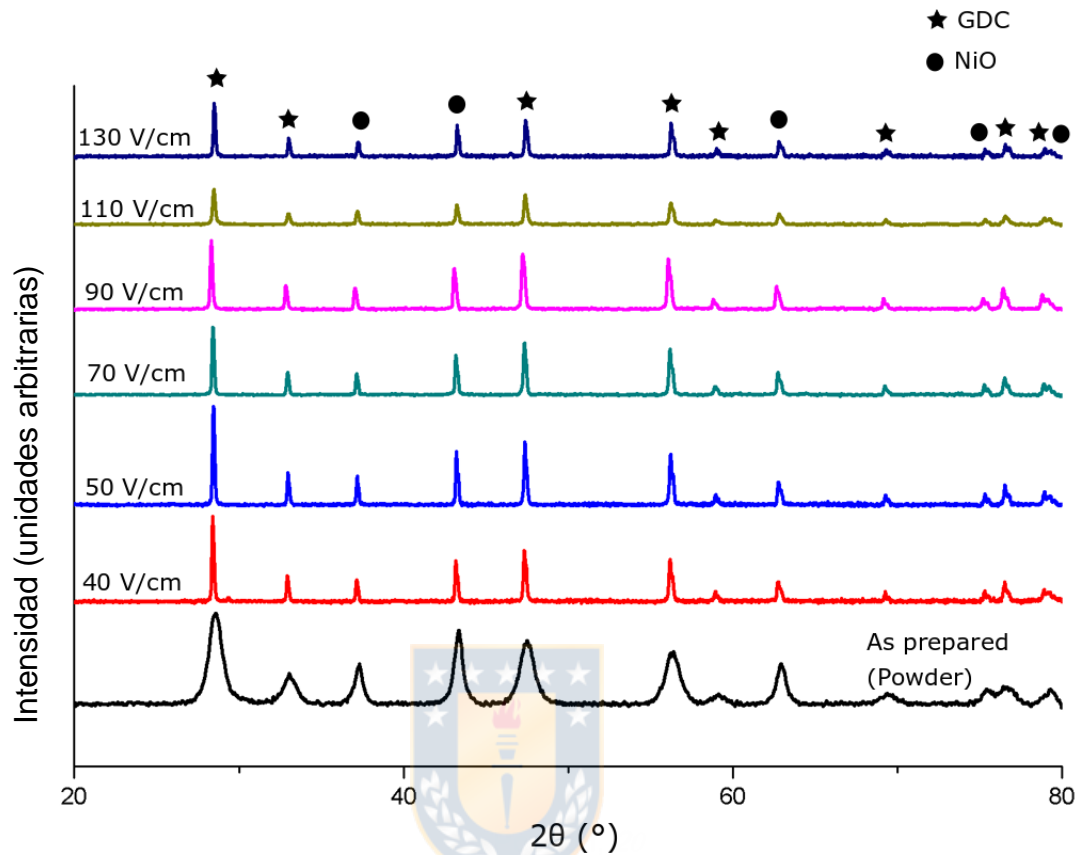


Figura 6.4: Difracción de rayos X sobre muestras bajo distintos campos eléctricos

Para un estudio más focalizado, la zona eutéctica fue estudiada por mapeo elemental mediante EDS como se muestra en la Figura 6.5. Las zonas oscuras corresponden a zonas ricas en níquel mientras que las zonas claras están asociadas a la fase rica en Ce. La distribución de níquel cambia significativamente entre una lamela y otra, mientras que el Cerio también cambia pero de forma gradual. El gadolinio, que se incorpora en pequeñas cantidades, es apenas visible en la fase rica en Ce. La presencia homogénea de oxígeno en ambas fases, junto con la difracción de rayos x, permite asegurar que en esta zona las principales fases corresponden a NiO y GDC, es decir, no hay evidencia de una fase nueva metálica, de níquel por ejemplo, que fue la hipótesis inicial que se contempló al ver las zonas de alto brillo en

muestras bajo condiciones severas de *flash*. Esto indica que se produce un proceso de fusión localizada, y no de reducción cuando el proceso *flash* se lleva a cabo bajo condiciones extremas de campo y corriente.

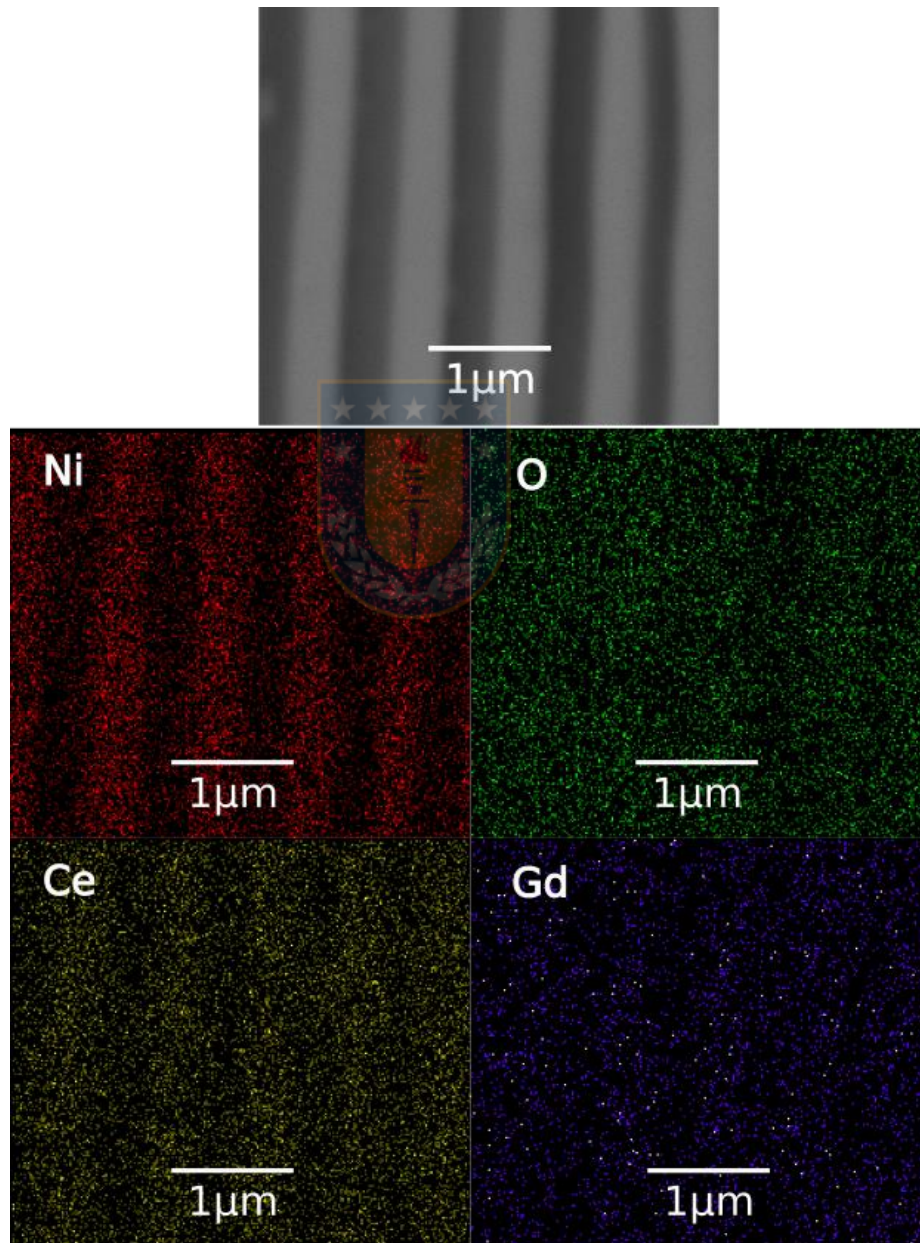


Figura 6.5: Mapeo elemental de lo zona “eutéctica” en los extremos de las probetas de NiO-GDC

### 6.3.3 Efecto de la densidad de corriente limite sobre la microestructura y las propiedades eléctricas

El estudio de la densidad de corriente limite sobre la microestructura se llevó a cabo aplicando dos densidades máximas: 130 y 260 mA/mm<sup>2</sup>, manteniendo constante el campo eléctrico y la temperatura, con valores de 50 V/cm y 200 °C respectivamente. Cuando la muestra alcanzó los 200 °C, se mantuvo por un tiempo para estabilizar la temperatura y luego se procedió a encender la fuente de potencia, con los valores predeterminados de campo eléctrico y densidad máxima de corriente. Los valores de campo y temperatura se seleccionaron para asegurar que el evento flash ocurra en pocos segundos y de modo de reducir defectos. De acuerdo a los resultados anteriores, bajo un campo de 50 V/cm se obtienen muestras homogéneas y que facilitarían su estudio posterior (ver Figura 6.2). Además, tomando en cuenta los resultados de campo eléctrico sobre temperatura de inicio de flash (Figura 6.1), se requiere una temperatura de 200°C para que un campo de 50 V/cm sea suficiente para que ocurra flash sintering. La Figura 6.6a muestra la curva de disipación de potencia para cada corriente máxima. En ambos casos, el evento flash ocurre a los pocos segundos luego de encender la fuente de potencia. Se alcanzan potencias máximas de 548 y 1132 mW/mm<sup>3</sup> para las corrientes límites de 130 y 260 mA/mm<sup>2</sup> respectivamente. La densidad relativa obtenida mediante el método de Arquímedes fue de 70 y 91 % para las muestras bajo corrientes límites de 130 y 260 mA/mm<sup>2</sup> respectivamente. Esta diferencia de densificación se manifiesta a nivel de microestructura, como se observa en la Figura 6.6b, para ambos casos. El espécimen a 130 mA/mm<sup>2</sup> muestra un bajo grado de densificación, con evidente porosidad remanente e in-homogeneidad en el tamaño de grano entre las fases de GDC (clara → alto peso atómico) y de NiO (oscura → bajo peso atómico), en donde la fase de NiO posee un tamaño de grano mayor. Por otro lado, la muestra a 260 mA/mm<sup>2</sup> posee un grado de densificación mayor, aunque también es posible observar un mayor tamaño de



grano para la fase de NiO. El mayor crecimiento de grano observado para el NiO bajo ambas densidades de corriente puede ser explicado en primera instancia, por la menor energía de activación que posee frente al GDC, de 3.36 y 6.33 eV respectivamente [98-99]. Al mismo tiempo, los diferentes mecanismos de conducción que prevalecen en cada fase por separado también pueden influir en la microestructura obtenida mediante *flash sintering*, debido a que el NiO es un semiconductor tipo p mientras que el GDC es un conocido conductor iónico. Considerando la baja temperatura utilizada (200°C) y el bajo campo eléctrico, es probable que los caminos de conducción se hayan generado, en un principio, en la fase de NiO en desmedro de la fase de GDC. Se observa que una densidad de corriente de 130mA/mm<sup>2</sup>, bajo las condiciones preestablecidas de campo y temperatura, no es suficiente para superar las barreras de activación para la sinterización de GDC pero podría ser suficiente para el NiO, lo cual explicaría la mayor densificación y tamaño de grano de esta fase, como se observa en la Figura 6.6a. Por otro lado, elevando la densidad de corriente a 260 mA/mm<sup>2</sup> (Figura 6.6b), se favorece la densificación del compuesto, reduciendo significativamente la porosidad.

Es interesante notar que el compuesto NiO-GDC fue sinterizado a 200°C bajo 50V/cm. Para el mismo campo, el GDC se sinteriza por sobre los 600°C [13], aunque el fenómeno *flash* no se observa para muestras fabricadas por tape casting [14] y el mismo campo. Esta diferencia puede ser atribuida a la densidad en verde inicial, que desfavorece a las muestras por tape. En cualquier caso, de acuerdo a estos antecedentes, no es posible obtener *flash sintering* para muestras de GDC a 200°C y 50V/cm, lo cual significa que la presencia de NiO favorece la sinterización del compuesto. Un comportamiento similar se observa para el compuesto de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YSZ [23]. Estas fases poseen un comportamiento distinto por separado bajo la acción de un campo eléctrico. A 150 V/cm, el óxido de aluminio no dopado no experimenta el fenómeno *flash*, mientras que la fase 3YSZ se sinteriza a 750°C. En el compuesto formado por

ambas fases, y bajo el mismo campo, se sinteriza a 1060°C. Aparentemente, existe una mejora en la cinética de transporte de materia a lo largo de la interface entre las dos fases. Este mismo enfoque puede aplicarse para el caso del NiO-GDC, en donde la presencia de NiO mejoraría la cinética en la interface NiO/GDC, que promueve la densificación del material bajo campos eléctricos y temperaturas que son imposibles de alcanzar en la fase GDC por si sola.





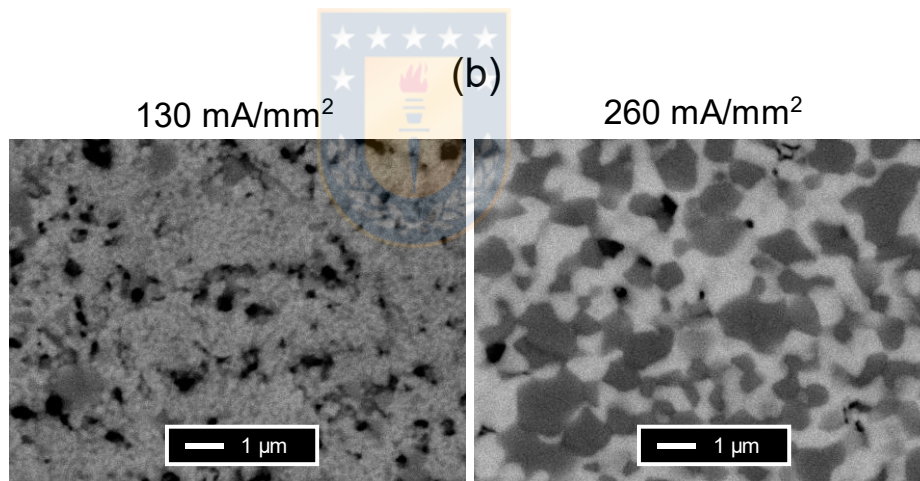
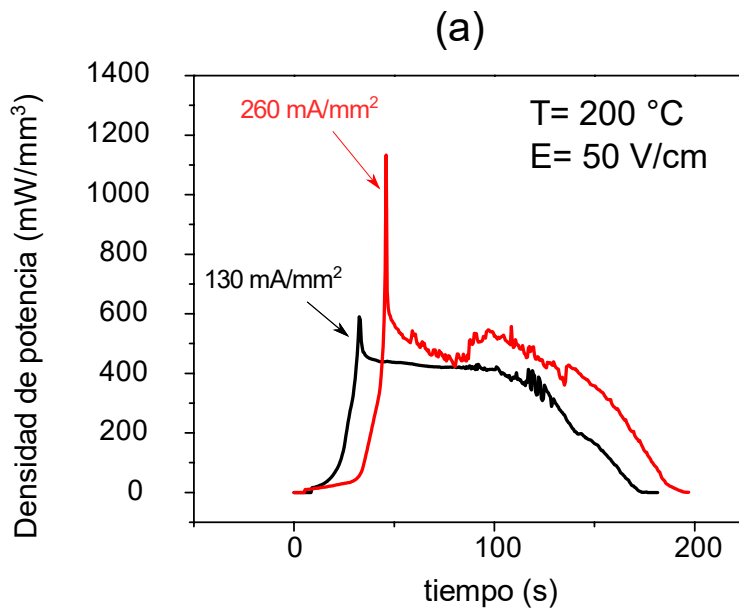


Figura 6.6: (a) Curva de disipación de potencia para cada densidad de corriente límite, a 200°C y 50 V/cm, (b) Imágenes SEM por electrones retro dispersados de la microestructura resultante para cada corriente límite.

La conductividad eléctrica D.C. fue medida por el método de 4 alambres, en un rango de temperaturas de entre 400 y 650°C en aire. La conductividad fue calculada mediante la Ecuación 9:

$$\sigma = l/(RS) \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde  $l$  es el largo de la probeta,  $R$  es la resistencia eléctrica y  $S$  el área de la sección transversal. La Figura 6.7 a muestra los valores de conductividad para muestras bajo 130, 200 y 260 mA/mm<sup>2</sup>, 50 V/cm y 200°C,. Como era de esperarse por el material, conforme aumenta la temperatura la conductividad eléctrica sube para los 3 casos, alcanzando un máximo a 650°C. La muestra *flash* sinterizada bajo una densidad de corriente de 130mA/mm<sup>2</sup> tiene una conductividad ligeramente menor comparada con las otras dos, lo cual puede ser debido a la porosidad remanente que se obtiene bajo estas condiciones. Para las muestras sinterizadas a 200 y 260mA/mm<sup>2</sup> se obtienen valores muy similares de conductividad en el rango de 400-650°C. Esto puede ser un indicio no es necesario usar una densidad de corriente tan elevada para obtener el mismo valor de conductividad, siendo suficiente con 200 mA/mm<sup>2</sup>.



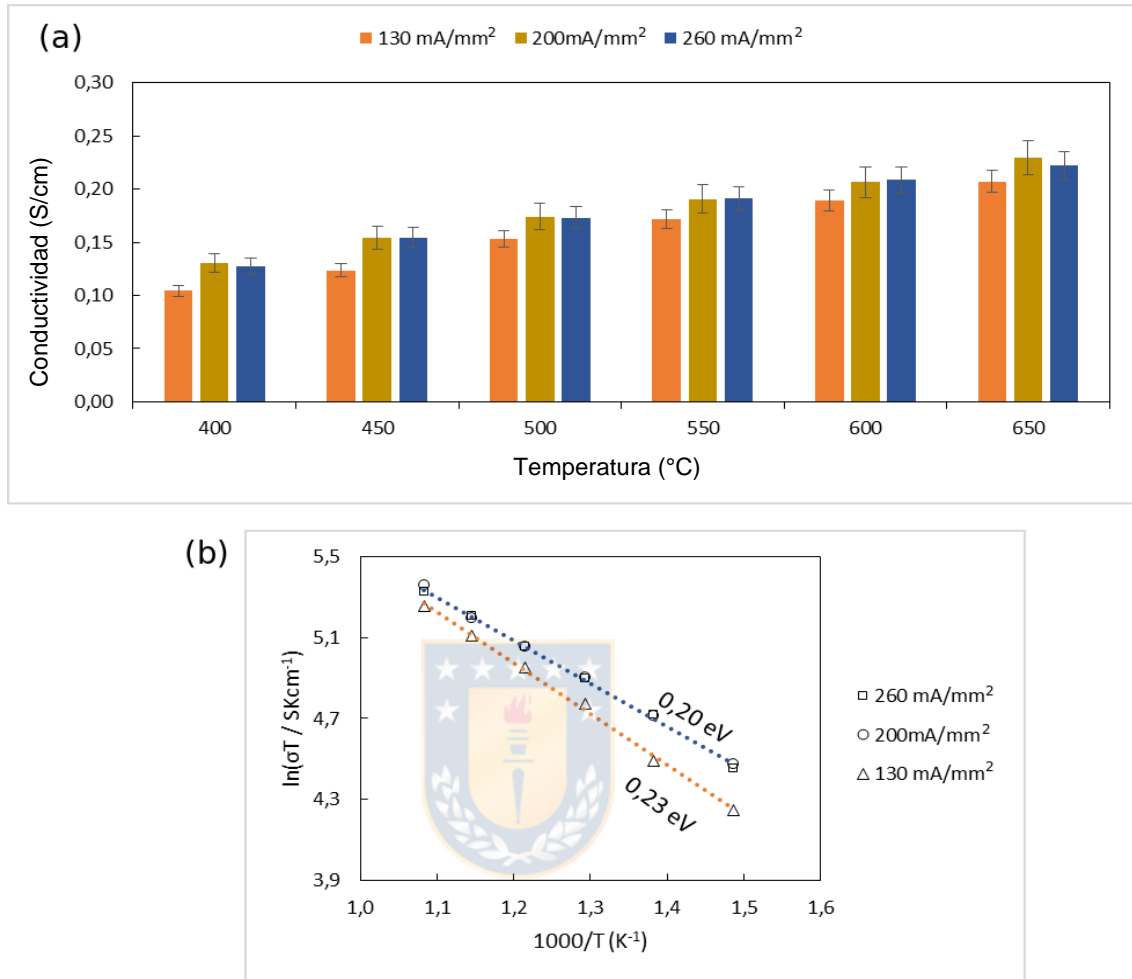


Figura 6.7: Conductividad eléctrica a diferentes temperaturas (a) y grafica de Arrhenius para muestras sometidas a distintas densidades de corriente (b).

La Figura 6.7 b la gráfica de Arrhenius por la conductividad total como función del recíproco de la temperatura absoluta. La energía de activación para la conductividad eléctrica viene dada por la Ecuación 10 :

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde A es una constante, Q es la energía de activación, R la constante de gas ideal y T la temperatura absoluta. Se puede ver que existe un solapamiento entre las curvas de 200 y 260 mA/mm<sup>2</sup>, que era esperable dado los valores casi equivalentes de conductividad. Se obtienen energías de activación de 0.2 eV

para estas dos muestras, mientras que para la muestra bajo 130mA/mm<sup>2</sup>, la energía es ligeramente mayor, de 0.23eV. Existe un amplio rango de energías de activación reportado para la conductividad del NiO-GDC como consecuencia de las diferencias en los rangos de temperaturas utilizados, distintos métodos de síntesis del polvo, grados de densificación entre otros [100-102]. En un rango de temperatura de 500-650°C y con el mismo método de síntesis, compuestos de NiO-GDC sinterizados a 1500°C por sinterización convencional muestran una energía de activación parecidas a las obtenidas en el presente estudio, en torno a 0.2eV para composiciones similares [102], lo cual sería indicio de la activación de mecanismos similares de conducción. La composición juega un rol importante en la conductividad de los compuestos NiO-GDC. Se ha reportado que para una composición sobre 40% mol de NiO, la conductividad es predominantemente electrónica, confirmando que la conductividad total es gobernada por la fase de NiO [102-103]. Entonces, la baja energía de activación obtenida en el presente trabajo, de 0.2 y 0.23 eV estaría relacionada de modo predominante con los contactos NiO-NiO, más que con el contacto entre NiO-GDC. Vale la pena destacar el desempeño similar de los compuestos NiO-GDC *flash*-sinterizados a 200°C en comparación con el NiO-GDC sinterizado por métodos convencionales a altas temperaturas por sobre 1400°C.

Por otro lado, se puede calcular la energía de activación asociada al proceso *flash sintering* de acuerdo al criterio de inicio de *flash* establecido por Dong y Chen [74], aplicando la Ecuación 4 (página 25):

$$\ln\left(\frac{E^2}{T_{on}^4}\right) = \frac{Q}{k_b T_{on}} + A$$

La pendiente de la curva (Figura 6.8) permite el cálculo de la energía de activación que representa el proceso *flash sintering* que caracterizó este trabajo. Los valores de campo eléctrico utilizados fueron los dados en la Figura

6.1, utilizando el rango desde 40 a 130 V/cm. El valor calculado de energía de activación es de 0.49 eV. Este valor es mayor al obtenido en las mediciones eléctricas, que fue en torno a los 0.23eV, debido posiblemente a la diferencia en la densificación a la cual se establece la medición. En el caso del *flash sintering*, la densidad dada para la energía de activación corresponde a la densidad “en verde” (40 % densidad relativa), mientras que para las muestras medidas eléctricamente la densidad relativa es mayor al 90 %. Esta diferencia es consistente a la reportada en el propio trabajo de Dong y Chen [74]. La energía de activación dadas por la Ecuación 4 siempre es mayor respecto a la reportadas para distintos materiales. Es muy posible que la baja densificación inicial de las probetas utilizadas en el proceso *flash sintering* sea responsable de esta diferencia, considerando que las mediciones de conductividad que dan lugar a las energías de activación se llevan a cabo en materiales que ya han sido densificados.

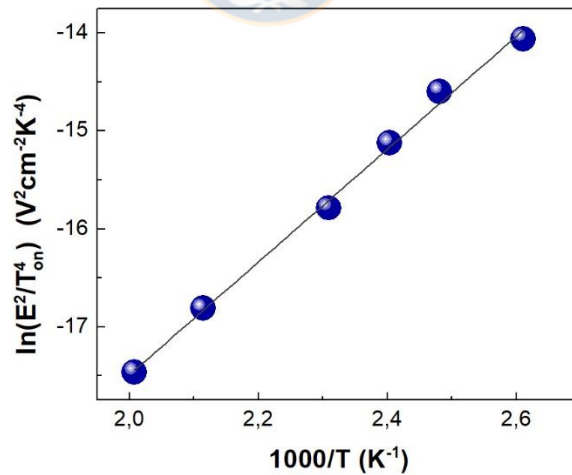


Figura 6.8: Determinación energía activación a partir de pendiente curva  $\ln(E^2/T^4)$  vs  $1000/T_{\text{inicio}}$ .

## 6.4 Conclusiones

La técnica *flash sintering* fue aplicada satisfactoriamente al compuesto de NiO-GDC. Sin embargo, elevados valores de campo eléctrico y densidad de corriente producen in-homogeneidad en la densificación y fusión localizada. Es necesario seleccionar cuidadosamente las condiciones de aplicación de la técnica flash para obtener muestras homogéneas y libre de defectos. Es posible obtener especímenes altamente densificados, por sobre el 90% de la densidad teórica, bajo *flash sintering* isotérmico, a 200°C aplicando un campo eléctrico de 50V/cm y una densidad de corriente de 260mA/mm<sup>2</sup>. Las muestras obtenidas presentan densificación homogénea y muestran conductividades DC superiores a las reportadas en la literatura para el mismo material. Este resultado debe ser objeto de estudios más cuidadosos, ya que la diferencia puede ser atribuida a los distintos métodos de medición utilizados, así como también las diferentes rutas de síntesis y grados de densificación. La energía de activación es en torno a 0.23 eV, menores a las calculadas para el inicio del evento flash, estimada en 0.49. Posiblemente, esta diferencia se debe al distinto grado de densificación que presentan en cada caso.

## **7 EFECTO DE LA COMPOSICIÓN EN PESO DE NiO-GDC SOBRE LOS PARÁMETROS DE LA TÉCNICA *FLASH SINTERING***

### **7.1 Resumen**

Se estudió el efecto de la composición en peso del NiO-GDC sobre la temperatura de inicio del evento *flash sintering*. Los resultados indican que la temperatura de inicio se reduce en un rango entre 50 y 80% peso de NiO - GDC, al contrario de lo que ocurre con otros materiales compuestos, en donde el inicio del fenómeno flash siempre es menor para el material de mayor conductividad. Además, para una composición específica de 30 % peso de NiO -GDC y un campo de 50 V/cm, se encuentra que el evento flash ocurre en una secuencia de dos partes, es decir en dos temperaturas distintas de inicio. Aprovechando este hecho se puede aproximar una secuencia de eventos, en donde se propone que la corriente eléctrica pasa primero por la fase de mayor conductividad para luego activar los mecanismos de la segunda fase y así generar el efecto avalancha necesario para que el evento flash ocurra.

### **7.2 Procedimiento experimental**

Se sinterizaron distintas composiciones en peso de NiO-GDC mediante el método de combustión por ácido cítrico. Las composiciones en peso son de 100:0, 80:20, 50:50, 30:70, 0:100 de NiO-GDC. Por simplicidad, se aplica la siguiente abreviatura: 100NiO, 80NiO, 50NiO, 30NiO y GDC. El número indica el porcentaje en peso de NiO y la diferencia es GDC. Luego de sintetizar el polvo, se mezcló con 5% peso de Binder (PVA) para fabricar los especímenes con forma de hueso de perro (dog bone), compactando a 200 MPa. La remoción del binder se llevó a cabo pre-sinterizando a 600 °C por dos horas. Se aplicó la técnica flash a distintos campos eléctricos para las distintas muestras, añadiendo pasta de plata en los orificios de las probetas para mejorar el contacto eléctrico. Se utilizó un horno tubular (Lenton , Inglaterra) en donde la pasta de plata fue curada a 200°C por 2h. La técnica flash se aplicó a

una velocidad de calentamiento constante de 10°C/min. Se conectaron la fuente de potencia (Sorensen 300-2) y un multímetro digital (Keithley 2400) para medir corriente y voltaje, cuyo software permite la adquisición simultanea de ambas señales.

### 7.3 Resultados y discusión

#### 7.3.1 Comportamiento de los distintos compuestos frente a la técnica *flash sintering*

Los trabajos que abordan la técnica *flash sintering* sobre materiales compuestos por dos fases, sugieren que la temperatura de inicio del evento flash, depende del tipo de conductividad eléctrica de cada fase, que a su vez define el rango de campos eléctricos, y del porcentaje de fases relativas. La Figura 7.1 propone una forma de representación de datos de tales sistemas. Se comparan en el eje vertical, como si de un enfrentamiento se tratase, el rango de campo eléctrico contra la temperatura de inicio de flash, para las dos fases por separado y el compuesto formado entre ambos. Se justifica esta forma de representación debido a que las fases utilizadas presentan distintos rangos de campo eléctrico bajo los cuales son susceptibles de experimentar el fenómeno flash y también la temperatura de inicio difiere dependiendo del tipo de material. De este modo, se puede tener una primera aproximación visual del comportamiento del compuesto, que puede ser similar a uno de los materiales o presentar un comportamiento intermedio, para lo cual se hace necesario considerar como mínimo, el rango de campo eléctrico y temperatura de inicio de flash.

La Figura 7.1 a presenta el sistema 3YSZ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en el que se utilizó el mismo rango de campos eléctricos tanto para las fases puras como el compuesto [23]. El compuesto formado entre ambos (50% en volumen) presenta un rango de temperaturas de inicio de flash superior al 3YSZ, como era previsible, tomando en consideración que el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en su estado puro, no es susceptible del



fenómeno flash, salvo que contenga impurezas y se utilicen campos de elevada magnitud [21]. La Figura 7.1b muestra el estudio para el sistema formado por  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  y  $\text{CeO}_2$  [104]. Son dos materiales completamente distintos entre sí. El primero es un espinel de alta conductividad, mientras que el segundo es famoso por su naturaleza refractaria que se refleja en la alta temperatura requerida para su sinterización, sobre  $1500^\circ\text{C}$ . La naturaleza disímil entre ambas fases se ve reflejada en la amplia separación de campos eléctricos requeridos para que cada una por separado experimente el fenómeno flash, así como también en las temperaturas de inicio resultantes. El compuesto entre ambos, formado por un 50% peso de cada fase, muestra un comportamiento que lo acerca al espinel puro, por los bajos campos eléctricos necesarios, mientras que la temperatura de inicio presenta un grado intermedio, aunque acercándolo más al espinel que al  $\text{CeO}_2$ . Por último, la Figura 7.1c presenta los resultados para el compuesto formado por las fases LSFC-GDC [105]. Ambos materiales por separado experimentan el fenómeno flash, requiriendo campos eléctricos de distinta magnitud. Para el caso del LSCF el rango de campos es estrecho, entre 5 y 10 V/cm, con temperaturas de inicio menores a  $200^\circ\text{C}$ . En contraste, el rango de campos para el GDC es más amplio, entre 30 y 150 V/cm y con temperaturas entre  $\sim 600$  y  $990^\circ\text{C}$ . Resulta de interés el efecto de la composición relativa (en porcentaje en peso) de cada fase y la variación que experimenta la temperatura de inicio en el compuesto resultante. Así, la fase 40:60 LSFC-GDC tiene un comportamiento que lo acerca al GDC, mientras que para 20V/cm, el compuesto 50:50 presenta un comportamiento intermedio y el 60:40 se acerca significativamente al LSCF.

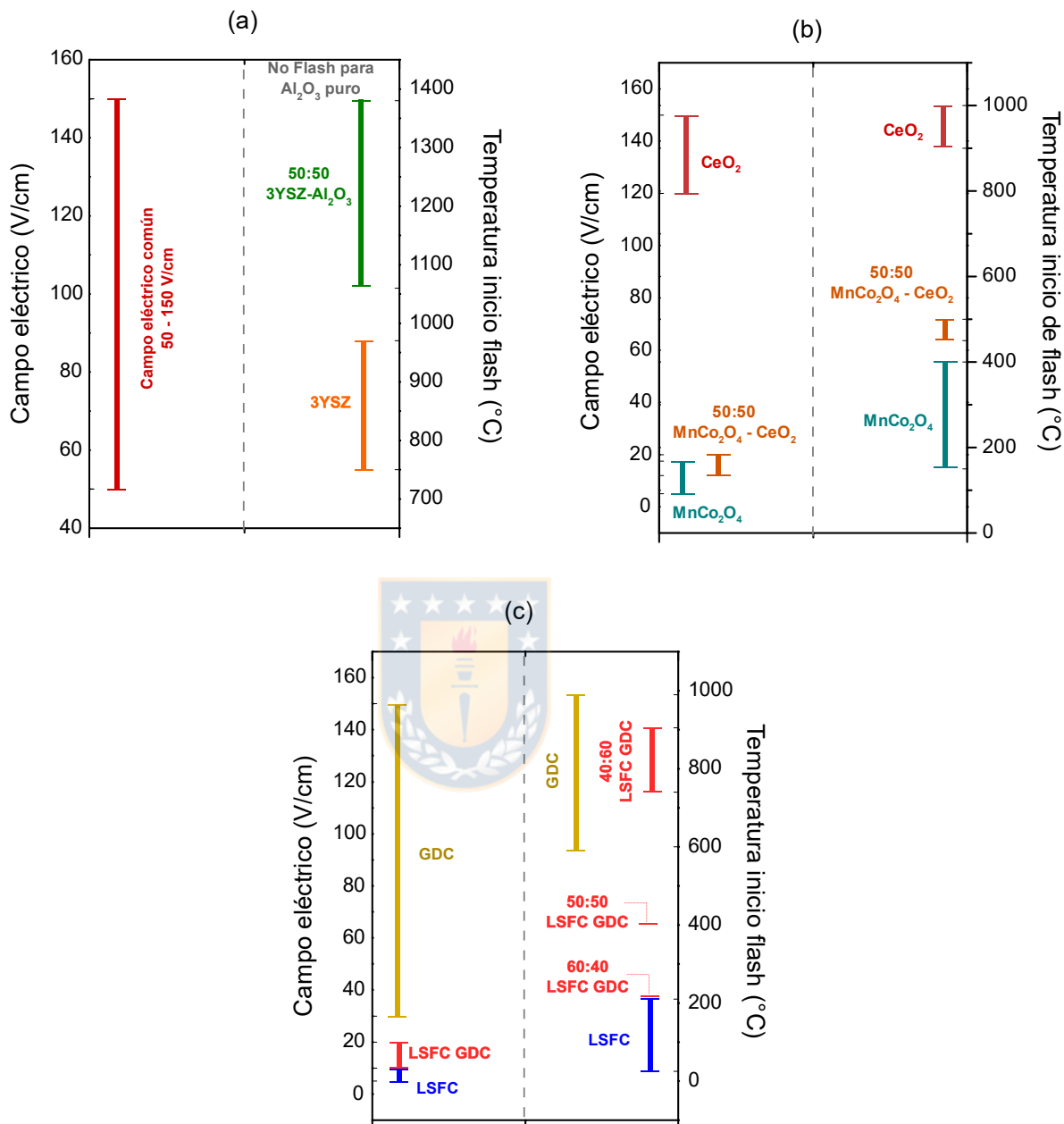


Figura 7.1: Rango de campos eléctricos y temperaturas de inicio del evento flash para tres compuestos. (a) 3YSZ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> y (c) LSFC-GDC, en esta última se presentan las temperaturas de inicio bajo un campo de 20 V/cm para las composiciones en peso de 50:50 y 60:40 LSFC-GDC, para remarcar el efecto de la composición sobre la temperatura de inicio

De los estudios anteriores y ordenados de la forma ilustrada en la Figura 7.1, queda claro que la presencia de una fase de elevada conductividad, permite

que el evento flash se produzca en el compuesto en rangos de campos eléctricos cercanos a esta fase. Esto se hace evidente al examinar el rango de campos utilizados en el sistema  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  - $\text{CeO}_2$ , en donde el espinel requiere campos de entre 5 y 17.5 V/cm y el compuesto entre 12.5 y 20 V/cm, muy lejanos del campo sobre 100V/cm requerido para la fase pura de  $\text{CeO}_2$ . Por otro lado, la temperatura de inicio del evento flash es depende fuertemente de la composición del material, como lo indica el ejemplo del sistema LSFC-GDC, en donde bajo un campo de 20V/cm, las temperaturas de inicio para las composiciones de 40, 50 y 60 % peso de LSCF pasan desde 740, 410 y 210 °C, respectivamente. Entre 40 y 60 % en peso de LSCF hay más de 500°C de diferencia.

### 7.3.2 Curva disipación de potencia para NiO-GDC

La Figura 7.2 a muestra la densidad potencia disipada para el NiO y GDC por separado, bajo un rango de campos de 50-100 V/cm. En ambos materiales, este rango de campos es suficiente para que se produzca el fenómeno flash, caracterizado por el abrupto incremento en la potencia disipada. Para el NiO, un campo de 30 V/cm hace que el fenómeno *flash* se detenga de modo abrupto, sin alcanzar la corriente eléctrica máxima preestablecida, llegando hasta cierto nivel para luego subir muy suavemente conforme aumenta la temperatura, en modo FAST. La diferencia entre el NiO y GDC se manifiesta en el rango de temperaturas de inicio de *flash*. Así, para el NiO, el fenómeno flash aparece a temperaturas entre 166 y 232 °C mientras que para el GDC se requieren temperaturas sobre entre 590 y 732 °C. La Figura 7.2b muestra la curva de disipación para el compuesto formado por una proporción en peso 50:50 de NiO-GDC y bajo campos entre 50 y 100 V/cm, el mismo usado en las fases puras. El rango de temperaturas de flash es incluso menor que para la fase de NiO puro, entre 126 y 198 °C. Finalmente en la Figura 7.2c se resumen los resultados de campo aplicado y temperaturas de inicio de *flash sintering* resultantes para los materiales puros y el compuesto formado entre ellos.

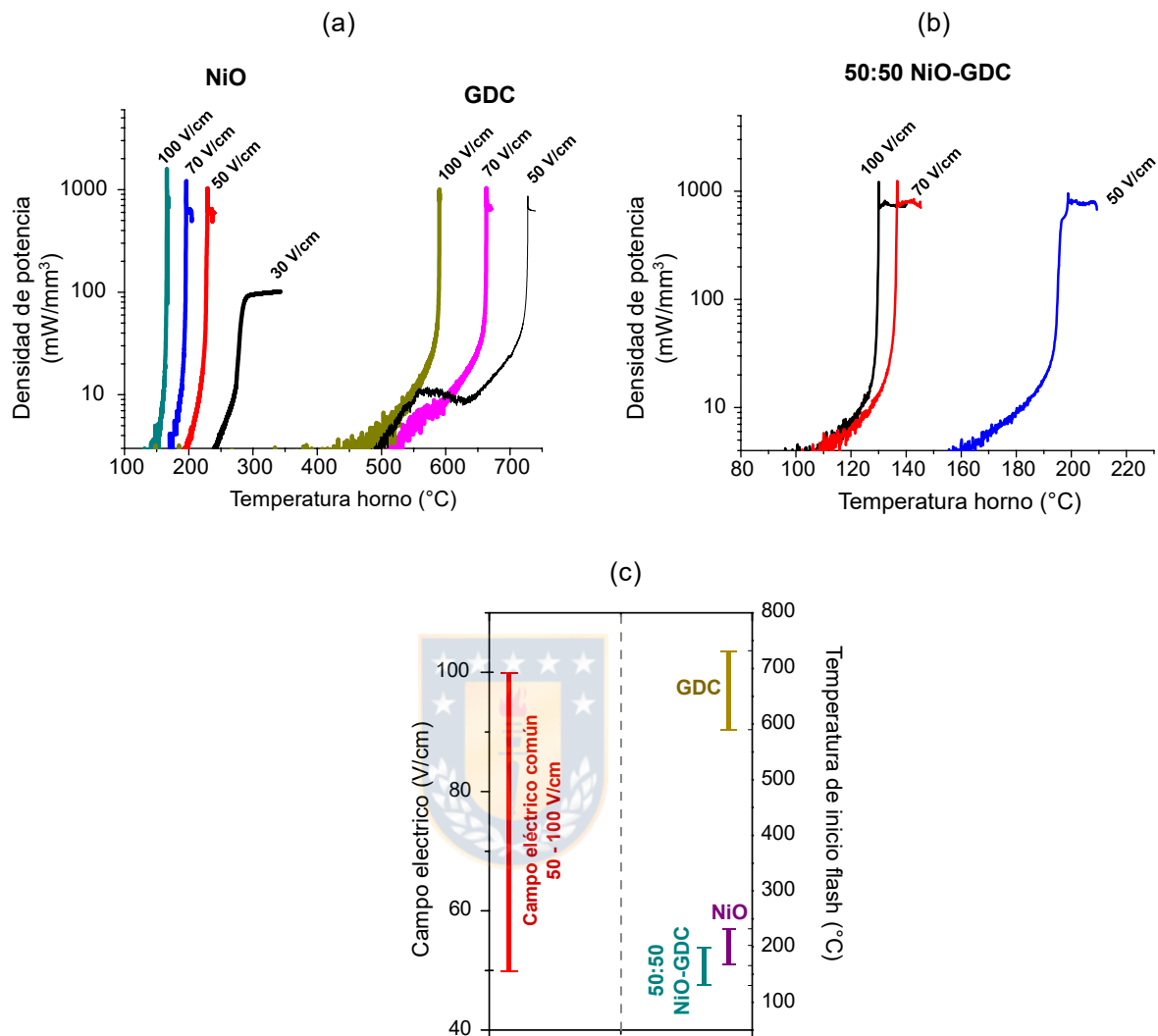


Figura 7.2: Curva disipación de potencia para NiO y GDC por separado (a); disipación de potencia para compuesto formado por una relación en peso 50:50 de NiO-GDC (b); resumen sobre la influencia de un rango de campos entre 50 y 100 V/cm sobre la temperatura de inicio del NiO, GDC y el compuesto 50:50 NiO-GDC (c).

La diferencias de temperaturas de inicio entre las fases NiO y GDC se pueden explicar por la naturaleza en la conductividad de cada material. Mientras el NiO presenta mecanismos de semiconductor tipo p [106], el GDC es un conductor iónico, en donde sus mecanismos de conducción adquieren valores significativos a temperaturas mayores de 350-400°C.

Por otro lado, se observa en las Figura 7.2(b) y Figura 7.2 (c) que el rango de temperaturas necesario para el compuesto de 50% en peso de NiO-GDC es menor el del NiO puro, estableciéndose una diferencia de acuerdo a lo observado en literatura, en donde las temperaturas de inicio de flash para el compuesto presenta valores intermedios entre los materiales que lo conforman. Este inusual comportamiento también se observa a distintos campos eléctricos y para distintas composiciones, como se muestra en la Figura 7.3, en donde se estudió el efecto de 3 campos distintos, de 50, 70 y 100V/cm, sobre la temperatura de inicio del evento flash, para 5 composiciones en peso distintas: 100:0; 80:20; 50:50; 30:70; 0:100 de NiO-GDC. Las menores temperaturas de inicio del evento flash se produce para muestras de 50 NiO y 80 NiO para los 3 campos estudiados.

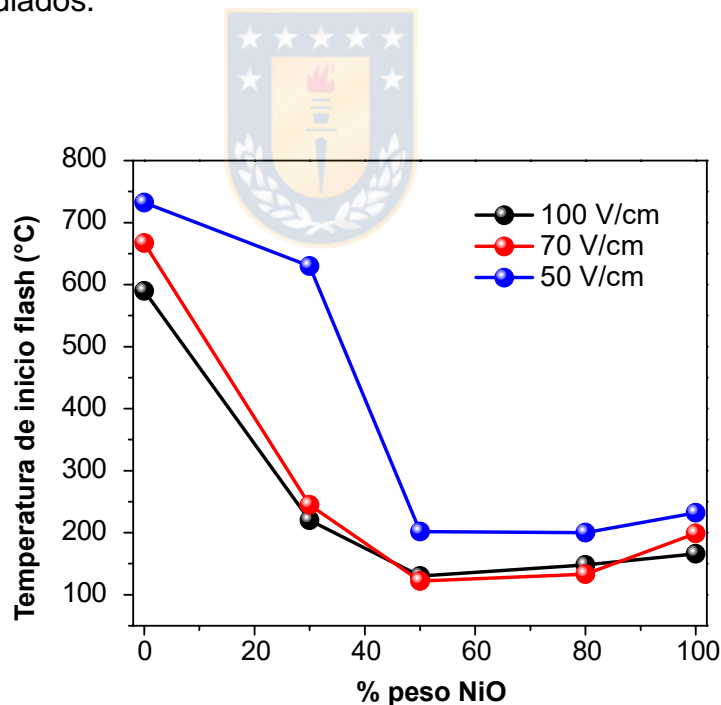


Figura 7.3: Efecto composición en peso de NiO sobre la temperatura de inicio del evento *flash sintering*.

Una temperatura de inicio menor que la observada para la fase de mayor conductividad, significaría la ocurrencia de un efecto sinérgico que se establece

para determinadas composiciones. Este efecto, que debiese darse a nivel de interfase de ambos materiales, aumenta la sensibilidad del compuesto ante la aplicación de la técnica flash. Esta observación es consistente con lo reportado por Grilo y colab. [102], que midieron la conductividad eléctrica en función de la temperatura para distintas composiciones de NiO-GDC, encontrando que las energías de activación son menores para los compuestos en comparación con las fases puras, como se ilustra en la Figura 7.4. Esta curva sigue una tendencia similar a la observada en la Figura 7.3. Las menores energías de activación se obtienen para 80NiO y 50 NiO, con valores de 0.47 y 0.49 eV, respectivamente, lo cual significa menores barreras para los mecanismos de conductividad y que explicaría los resultados obtenidos de menores temperaturas de inicio de flash para estas composiciones. Es interesante notar que la tendencia es similar, aun considerando que la medición de energías de activación se llevó a cabo por impedancia AC y con valores muy bajos de voltajes y por tanto de campo eléctrico ( $E < 3 \text{ V/cm}$ ), en contraste con lo medido en el presente trabajo, en donde los campos eléctricos son de elevada magnitud.

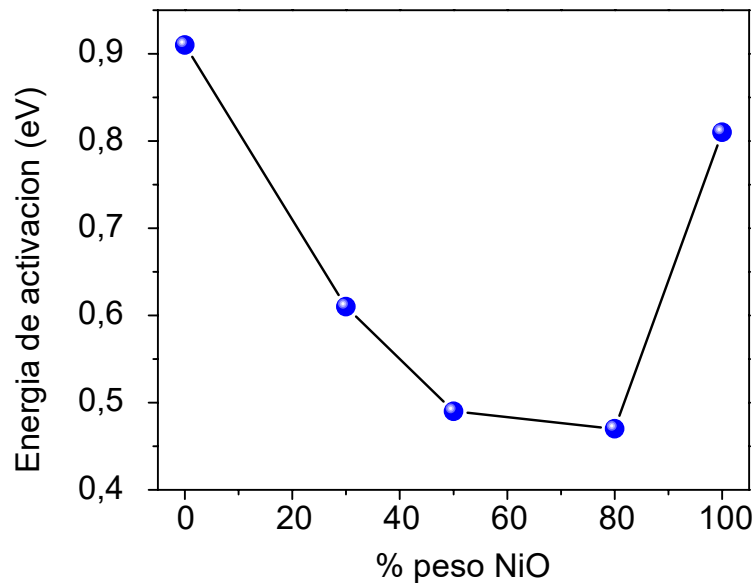


Figura 7.4: Energías de activación para distintas composiciones en peso de acuerdo a referencia [102], en el rango de temperaturas entre 300 y 450°C

### 7.3.3 Microestructura para distintas composiciones

La Figura 7.5 muestra la microestructura de las diferentes composiciones de NiO-GDC que se obtienen como resultado de la aplicación de un campo de 50 V/cm y una densidad de corriente de 220 mA/mm<sup>2</sup>. Para las fases puras de GDC y NiO, se muestran las imágenes con electrones secundarios, mientras que para composiciones intermedias, se presentan imágenes con electrones retro dispersados, para diferenciar una fase de otra. En estas imágenes, la fase clara corresponde a GDC mientras que la fase oscura es NiO. Se observa una notoria diferencia en densificación entre las distintas muestras. Por un lado, la muestra de GDC puro presenta una microestructura altamente densificada con grano de geometría poliédrica y de tamaño menor al micrón (Figura 7.5 a), mientras que en el otro extremo, la fase de NiO puro muestra baja densificación pero con un crecimiento de grano considerablemente mayor (Figura 7.5 b). Para composiciones de 50 NiO hacia arriba, existe un aumento en la densificación que se ve desfavorecido cuando el porcentaje de NiO comienza a

ser predominante. Esto se puede ver al examinar los datos de la Tabla 7.1 en donde se resumen las densidades relativas para cada compuesto.

<b>Muestra</b>	<b>% Densidad relativa</b>
0 NiO (GDC puro)	94
30 NiO	88
50 NiO	89
80 NiO	74
100 NiO	70

Tabla 7.1: Densidad relativa en muestras bajo flash sintering con  $E=50$  V/cm y  $j=220$  mA/mm<sup>2</sup>

Al comparar la microestructura de los distintos compuestos, es claro que la densificación alcanzada por la fase NiO es menor a las demás, utilizando la misma densidad de corriente en todos los casos. Parece ser que a ciertas composiciones de NiO-GDC, la fase aislante de GDC no solo promueve que la conductividad se incremente abruptamente a una temperatura menor, si no que también promueve la densificación del compuesto como un todo, lo cual se ve reflejado en la microestructura resultante y el porcentaje de densificación. Gaur y colaboradores [104] proponen un sencillo modelo sobre el comportamiento de dos fases frente a la aplicación de la técnica flash. En este modelo, se asume que las dos fases del compuesto pre-sinterizado se comportan como dos resistencias en serie, con sección transversal constante, pero longitud y conductividad distintas. Bajo estos supuestos y debido principalmente a la diferencia en conductividad entre las fases, el campo eléctrico tiende a concentrarse en la fase denominada aislante. Además, el campo que experimenta la fase aislante sería mayor dentro del compuesto, en comparación a si se aplica a esta fase en su forma pura. En este contexto, la fase aislante sería el GDC. Este efecto de concentración del campo eléctrico explicaría en parte la disminución de la densificación conforme se reduce la



presencia del GDC. La concentración del campo ayudaría a activar la generación local de defectos que promueven la densificación del compuesto. Al existir menor concentración de GDC, la concentración del campo se ve reducida y por lo tanto, cuando ocurre el evento flash, solo se activan parcialmente los mecanismos responsables de sinterización, predominando los de transferencia de carga eléctrica, dada la alta conductividad de la fase NiO. Las condiciones de campo eléctrico y densidad de corriente parecen favorecer los mecanismos de densificación, es decir, reducción de tamaño de poro en las muestras de 0, 30 y 50 NiO mientras que para las composiciones de 80 y 100 NiO, si bien se genera densificación, se observa la prevalencia de mecanismos de coalescencia, focalizados fundamentalmente en el crecimiento de grano de la fase de NiO.



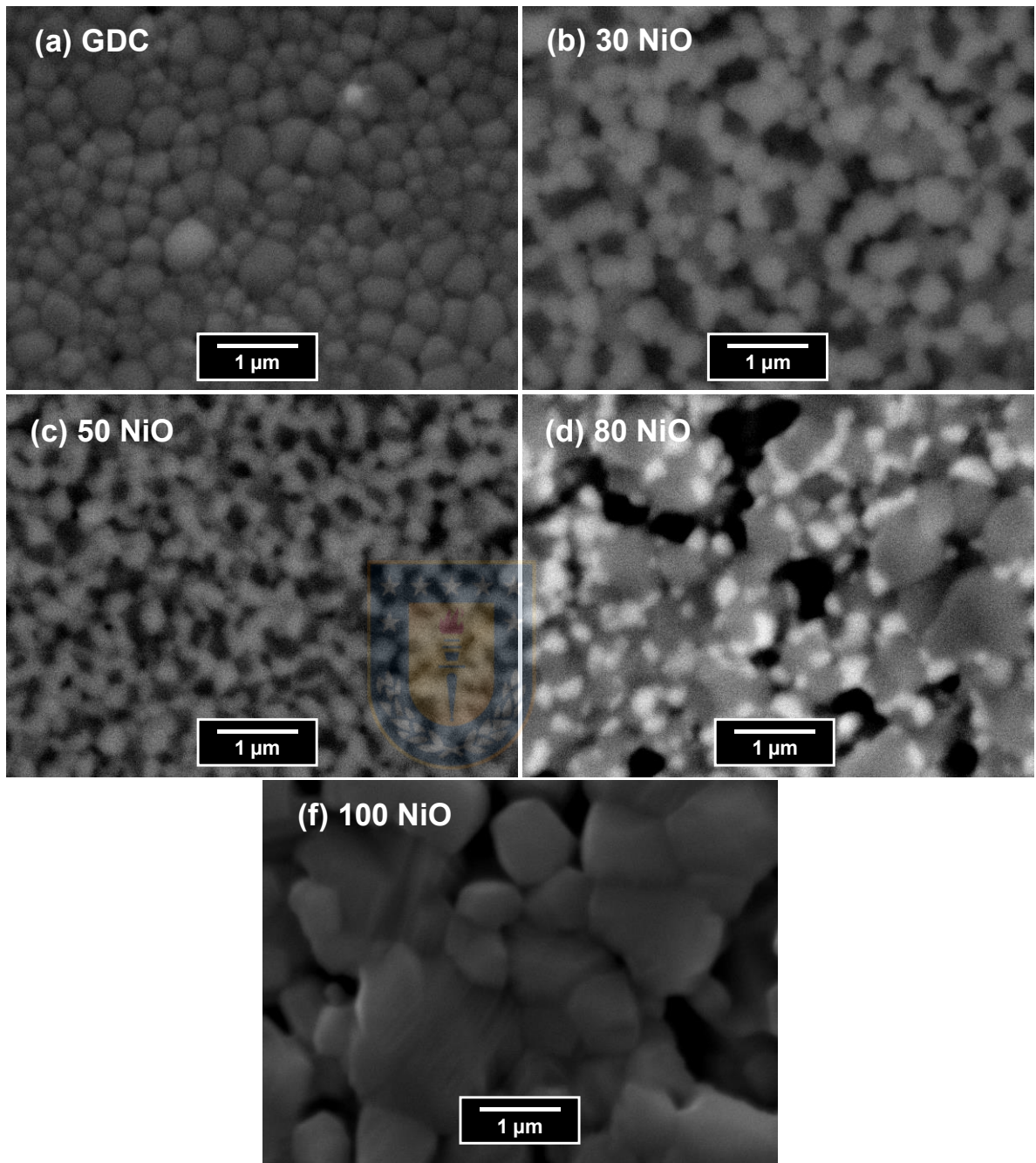


Figura 7.5: Microestructura resultante luego de la aplicación de un campo eléctrico de 50V/cm y  $j=220\text{mA/mm}^2$  para distintas composiciones: (a) GDC, (b) 30 NiO, (c) 50 NiO, (d) 80 NiO, (f) 100 NiO.

#### 7.3.4 Secuencia de eventos sinterización del compuesto.

La Figura 7.6a muestra los resultados para distintos campos en el compuesto 30 NiO-GDC. Se observa un comportamiento inusual para el campo de 50V/cm, en donde su curva presenta dos características que la diferencian del *flash sintering* convencional:

- 1) Se presentan dos incrementos de la potencia disipada, uno a 260°C y el segundo a 630°C aproximadamente.
- 2) Entre ambas temperaturas, la potencia disipada sigue subiendo exponencialmente, hasta alcanzar el segundo incremento.

Debido a los dos incrementos que se observan en la curva de 50V/cm, su forma concita el mayor interés, ya que insinúa la secuencia de eventos que probablemente ocurrieron en este material durante el evento flash. El primer incremento en la potencia disipada se puede asociar al aumento en la conductividad del NiO mientras que el segundo al GDC. Esto se puede corroborar considerando la temperatura a la cual ocurre cada incremento. Como se muestra en la Figura 7.6b, a 50 V/cm, se alcanza el primer incremento a 260°C, unos 30°C mas que el NiO puro, mientras que el segundo incremento se alcanza a ~630°C, casi 100°C menos que para el GDC bajo el mismo campo eléctrico. Desde el punto de vista del NiO, se produce un efecto deterioro en el compuesto, considerando que se requiere una temperatura mayor para que ocurra *flash sintering*. La fase GDC actúa como aislante que dificulta el paso de la corriente. Lo contrario ocurre desde la óptica del GDC, en donde ocurre un efecto mejora, ya que la temperatura de inicio requerida es menor, por lo tanto, la fase NiO promueve que el evento flash ocurra.

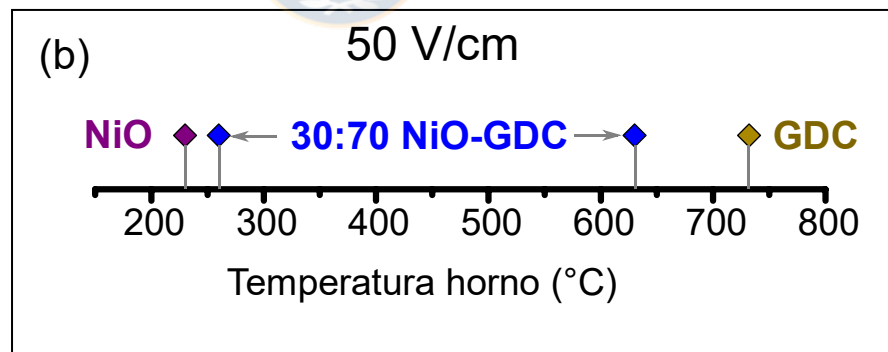
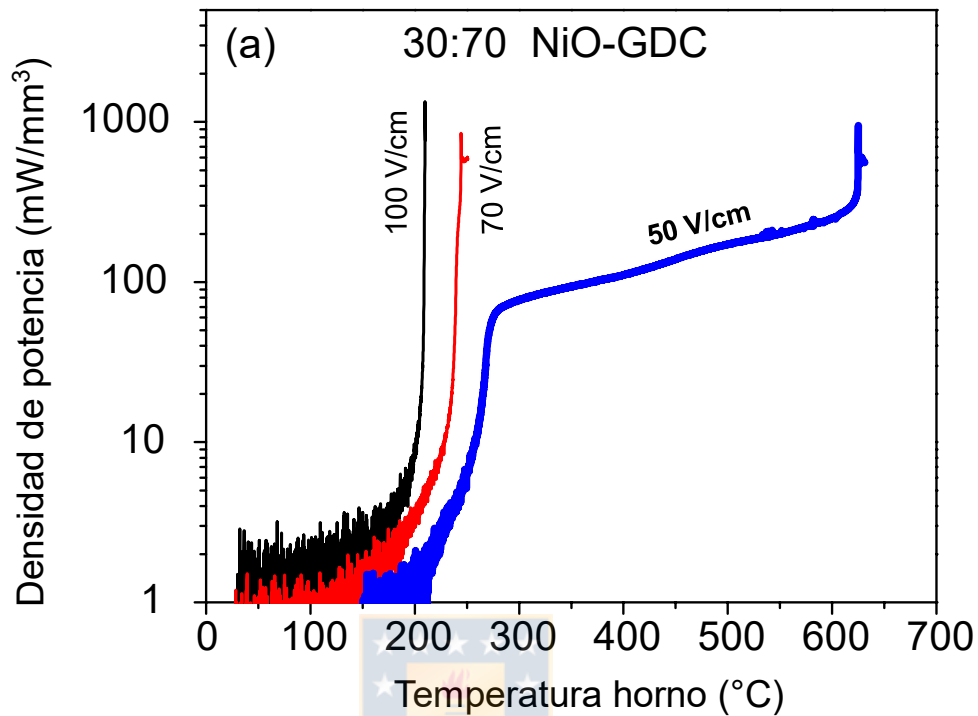


Figura 7.6: Muestra de composición en peso 30:70 NiO – GDC a diferentes campos eléctricos, remarcando la acción bajo 50 V/cm debido a que experimenta dos incrementos repentinos de la potencia(a); Comparación temperaturas de inicio para NiO y GDC puros versus el compuesto 30:70 NiO-GDC bajo un campo de 50 V/cm.

Por otro lado, entre ambos incrementos, se puede apreciar un aumento continuo en la potencia disipada, y por lo tanto en la conductividad del material. Este aumento exponencial obedece al bien conocido comportamiento tipo Arrhenius en la conductividad que registran ambos materiales. Como primera

aproximación, muy simplificada por lo demás y solo para dar una idea del comportamiento del material, se puede determinar la conductividad entre los dos incrementos, es decir entre 260 y 630°C, como si fuese una medición de conductividad mediante el método de dos puntas, tomando en cuenta que la resistencia viene dada por  $R=V^2/P$ , con  $V$  voltaje y  $P$  potencia disipada. La resistividad se escribe como  $\rho=RA/l$ , con  $A$  área transversal y  $l$  largo de la probeta. Finalmente, la conductividad es el inverso de la resistividad,  $\sigma=1/\rho$ . Así, los valores de conductividad en corriente directa, se grafican contra el inverso de la temperatura ( $1000/T$ ) y la energía de activación ( $Q$ ) se calcula utilizando el modelo clásico de Arrhenius,  $\sigma T = \sigma_0 \exp(-Q/RT)$ , con  $\sigma_0$  factor pre-exponencial y  $R$  constante de los gases. La Figura 7.7 muestra la curva resultante, en donde se aprecian dos zonas definidas por distintas energías de activación, con una temperatura de transición en torno a los 400°C. La existencia de esta zona de transición ha sido reportada por Grilo y colab. para el compuesto de proporción en peso 50:50 NiO-GDC, mostrando una transición a temperaturas menores, de ~ 250°C, argumentando que la mayor energía de activación para temperaturas mayores se debe a la mayor incidencia de la fase GDC sobre la conductividad total del material [107]. La diferencia en la temperatura de transición puede ser debido a que la diferencia en densificación inicial, ya que la muestra sometida a *flash sintering* aun posee elevada porosidad, en contraste con las estudiadas en la referencia [107], que fueron medidas sobre materiales ya sinterizados a 1400°C. Destacan los bajos valores de energías de activación obtenidos en la muestra 30NiO, de 0.12 y 0.17 eV para rangos de temperaturas de 230-400 °C y 400-600°C, respectivamente (Figura 7.4). Estos valores son menores a los obtenidos en el trabajo de Grilo y colab, que son de 0.21 y 0.38, en un rango distinto de temperaturas, de 100-200 y 250-350 °C, respectivamente. Por otro lado, para muestras de la misma composición, de 30% peso NiO-GDC, se reportan energías de activación aun mayores, de 0.61 eV en el rango de 30-450°C [102].

Estas diferencias pueden ser atribuidas al campo eléctrico aplicado, ya que la muestra sometida a *flash sintering* está constantemente bajo la influencia de un campo de 50V/cm, lo que facilitaría la movilidad de los defectos responsables de la conducción eléctrica, en contraste con las medidas realizadas comúnmente en estos materiales, que se llevaron a cabo por impedancia AC y usando un bajo valor de voltaje.

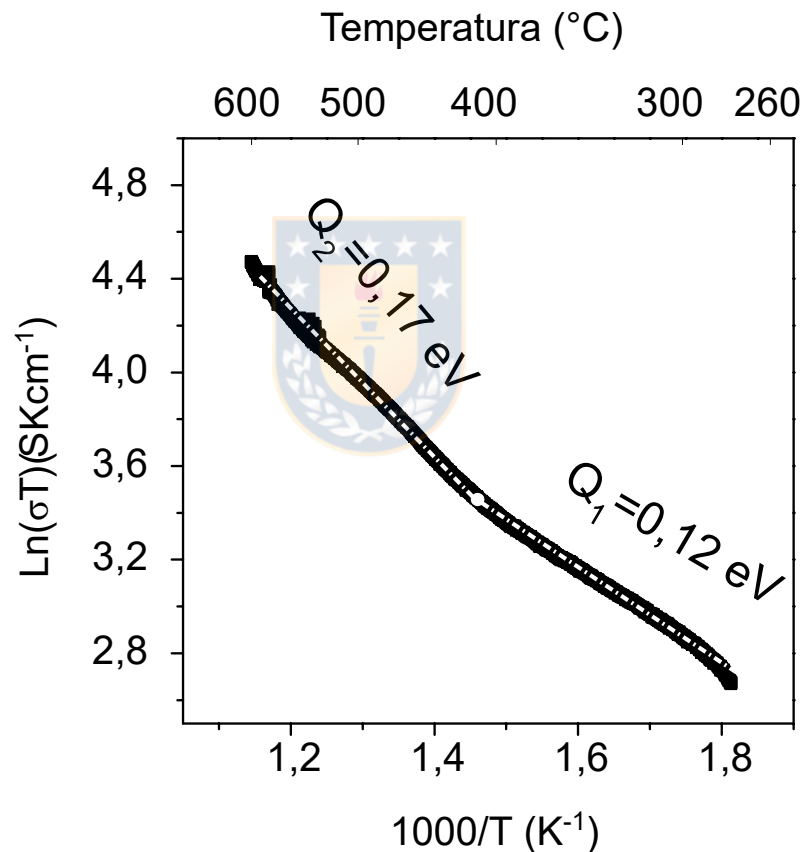


Figura 7.7: Comportamiento de la conductividad del compuesto 30:70 NiO-GDC en el rango entre 260 y 630 °C, bajo un campo eléctrico de 50 V/cm.

La diferencia en la microestructura resultante justo antes y después del segundo incremento de potencia se presentan en las Figura 7.8a y Figura 7.8b respectivamente. La Figura 7.8c indica la zona correspondiente en la curva de disipación de potencia. Antes del segundo evento flash, se puede apreciar un

proceso de densificación incipiente, con tamaño de grano reducido para las dos fases. Después del segundo evento, se observa un crecimiento de grano homogéneo para ambas fases, con reducción en la porosidad. La fase NiO crece significativamente, lo cual evidencia que los mecanismos de crecimiento para esta fase se ven enormemente favorecidos luego del segundo evento. La diferencia más significativa entre ambas situaciones (antes y después del segundo incremento) es el tamaño de grano de ambas fases. Al asociar el primer evento a mecanismos de conducción del NiO, se esperaría que esta fase haya experimentado un crecimiento mayor, sin embargo, esto no ocurre, lo que indicaría que los mecanismos de transporte de materia y conducción se dan a nivel de interfase y que en esta interfase, puede manifestarse de modo dominante la naturaleza conductora del NiO.

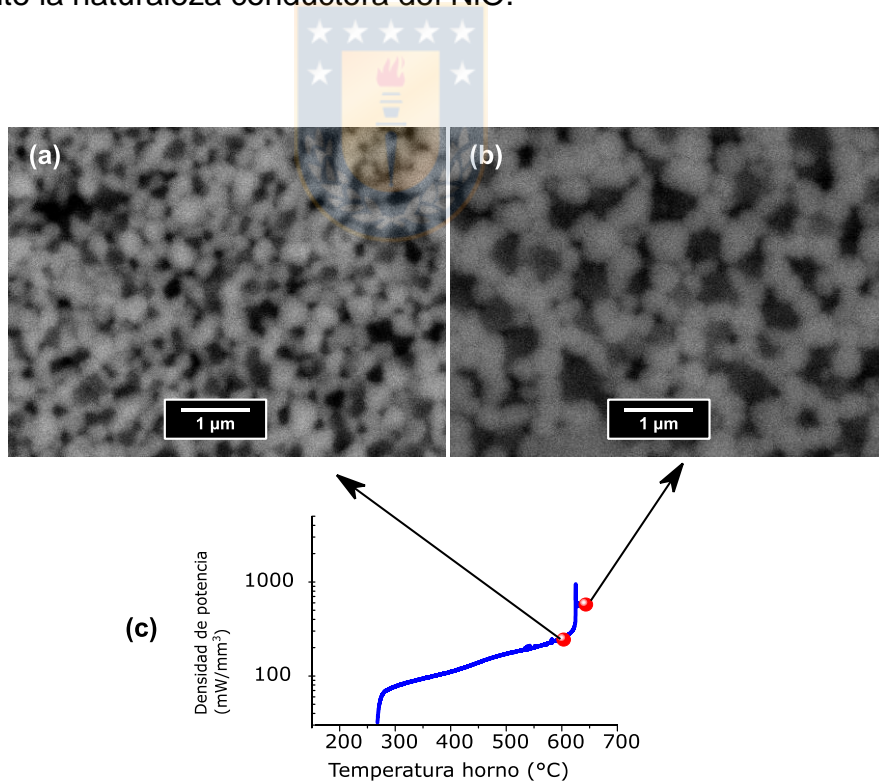


Figura 7.8: Comparación microestructuras del compuesto 30 NiO (a) antes del segundo incremento, (b) después del segundo incremento, (c) se muestra las zonas de la curva de potencia asociada a cada microestructura, bajo un campo de 50 V/cm.



Estos resultados sugieren un mecanismo bastante razonable del paso de corriente cuando ocurre el evento flash. La corriente pasaría por la interfase NiO-GDC, activando los mecanismos de conducción preferentemente del NiO en esta zona. Sin embargo, a 260°C, cuando ocurre el primer incremento, un campo de 50V/cm sería suficiente para activar los mecanismos del NiO en la interfase con el GDC, pero no sería capaz de activar los mecanismos del GDC, por lo cual, el incremento repentino de la corriente se produce solo parcialmente, alcanzando una fracción de la corriente máxima preestablecida. Llegados a este primer límite, la conductividad del material continúa aumentando exponencialmente. Ocurre una transición que define mecanismos dominantes de conducción a temperaturas mayores, que sugiere una preponderancia del GDC a  $T > 400^\circ\text{C}$  (ver Figura 7.7). Al seguir aumentando la temperatura, se alcanzan las condiciones que permiten que el evento flash ocurra de modo íntegro en torno a 630°C, que es una temperatura menor a la requerida por el GDC puro bajo este mismo campo, de lo cual se deduce el efecto mejora de la fase de NiO.

Este comportamiento podría dar pista sobre lo que ocurre en el compuesto para campos eléctricos mayores. Bajo un campo mayor, de 70 o 100 V/cm, se verifica que el evento flash ocurre en la muestra de 30NiO (ver Figura 7.6a). Estos valores de campo permitirían no solo el incremento sustancial de la conductividad en la fase de NiO, sino que al mismo tiempo, generarían las condiciones para el incremento no lineal de la conductividad de la fase GDC, teniendo como efecto neto que el compuesto experimente el fenómeno flash en una sola temperatura. A partir de aquí cabe preguntarse: ¿Por qué la fase GDC no experimenta *flash sintering*, al mismo tiempo que la fase NiO a 50V/cm?. ¿Por qué se necesita una temperatura mayor para que esto ocurra?. Se puede dar una explicación a estas interrogantes, acudiendo a los mecanismos de Narayan [79] que propone un efecto de avalancha de defectos por la acción de



un campo eléctrico, que producirían fusión localizada en los límites de grano, y que sería responsable de la ocurrencia del evento *flash sintering*. Tomando esto como base, se debe considerar el efecto sobre la generación y movilidad de defectos (vacancias y huecos) que tiene tanto el campo eléctrico como la temperatura. A partir de los resultados y para el compuesto 30 NiO, un campo de 50V/cm y una temperatura de 260°C es suficiente para que se produzca el aumento sustancial de la conductividad en la fase NiO, sin embargo, para el GDC hay que esperar hasta alcanzar los 630°C. Entonces, existe un efecto térmico, que debe permitir a la fase de GDC alcanzar las condiciones mínimas para que el efecto avalancha ocurra. La temperatura tiene un efecto directo en la generación y movilidad de defectos, por tanto, se podría concluir en primera instancia que, a nivel de interfase, tanto la movilidad como el número de defectos (vacancias iónicas del GDC y huecos en el NiO) alcanzan valores críticos recién a 630°C que permiten que el efecto avalancha se produzca. Se hace hincapié en que esto se produce en la interfase NiO-GDC, ya que bajo el mismo campo de 50V/cm, la fase pura de GDC experimenta *flash sintering* a ~732°C. Se podría ir aún más lejos, y considerar que los defectos cuya generación y movilidad requieren ser aumentados, están asociados preferentemente a la fase GDC. Esto se justifica en primer lugar, por el cambio en la pendiente en la curva de Arrhenius observada para la conductividad en la Figura 7.7 y el rango de temperaturas a la cual ocurre el segundo incremento (630°C). Sin embargo, no hay que dejar de lado el efecto de la fase NiO, cuyo efecto de mejora permite reducir la temperatura de inicio del segundo incremento, en cerca de ~100°C.

#### **7.4 Conclusiones**

La composición de NiO:GDC incide directamente sobre la temperatura de inicio de flash sintering. Las temperaturas de inicio menores se alcanzan en un rango de composición entre 50 NiO y 80 NiO, lo que indicaría un efecto sinérgico que se establece en estas composiciones, bajo la acción de distintos campos. Bajo

condiciones equivalentes de campo y densidad de corriente, se obtienen muestras altamente densificadas en muestras con alto contenido de GDC, mientras que las muestras con mayor contenidos de NiO experimentan un mayor crecimiento de grano, lo que indica que los mecanismos de sinterización que se ven favorecidos (densificación y/o coalescencia) dependen fuertemente de la composición relativa del compuesto. Los mecanismos de transporte de carga que se producen en el compuesto NiO-GDC en el evento flash parecen indicar que la corriente pasa en primer lugar por la fase de mayor conductividad, a partir de lo cual, y dependiendo si se alcanzan ciertas condiciones mínimas, puede expandirse o no a la fase GDC, y así el compuesto experimentar íntegramente el fenómeno flash.



## 8 CONCLUSIONES GENERALES

La aplicación de la técnica *flash sintering* sobre los cerámicos GDC y NiO-GDC muestra aceptables resultados en cuanto a densificación. Se observan diferencias sustantivas en las temperaturas de inicio del evento flash con la adición de NiO sobre el cerámico GDC. Se observa la existencia de un límite inferior y superior de parámetros eléctricos (campo eléctrico y densidad de corriente), cuyo valor depende del sistema particular de estudio. En la parte inferior, una densidad de corriente muy baja no permite alcanzar un alto grado de densificación, observándose un alto grado de porosidad.

Por otro lado, una combinación de altos campos y corrientes producen una excesiva acumulación de energía, que hace el proceso inestable, originando una serie de defectos localizados, tales como densificación parcializada y fusión selectiva. Las zonas de fusión selectiva en el caso del NiO-GDC produce una estructura de solidificación tipo eutéctica que revela un proceso de solidificación. Campos moderados y en condiciones isotérmicas permiten obtener materiales de alta densificación, aunque aún insuficiente (en torno al 90 % de la densidad teórica para el caso del NiO-GDC). La presencia de la fase de NiO permite la densificación a temperaturas muy bajas, logrando resultados aceptables, a una temperatura considerablemente baja, de 200°C.

Finalmente, la composición relativa de NiO-GDC afecta considerablemente la temperatura de inicio del evento flash. Aparentemente la corriente pasa por en primer lugar por la fase NiO (conductora) y luego por la fase GDC (de naturaleza aislante a bajas temperaturas), describiendo una secuencia razonable de eventos en el momento en que ocurre el fenómeno.

## 9 REFERENCIAS

- [1] W. D. Kingery, «Sintering from prehistoric times to the present», presentado en *Solid State Phenomena*, 1992, vol. 25, pp. 1-10.
- [2] J. Burke, «A History of the Development of a Science of Sintering», *Anc. Technol. Mod. Sci.*, vol. 315, 1984.
- [3] H. E. White y R. M. Shremp, «Beryllium Oxide: I\*», *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 22, n.º 1-12, pp. 185-189, 1939.
- [4] «Materials Processing: A Unified Approach to Processing of Metals, Ceramics and Polymers Lorraine F. Francis: Academic Press, 2016 614 pages, ISBN 9780123851321», *MRS Bull.*, vol. 42, n.º 5, may 2017.
- [5] R. Wäsche, «Ceramic processing and sintering. Von M. N. Rahaman, 770 Seiten, zahlreiche Tabellen und Abbildungen, Materials Engineering Series, Band 10, Verlag Marcel Dekker, New York, 1995, \$ 195.00, ISBN 0-8247-9573-3», *Mater. Corros.*, vol. 47, n.º 5, pp. 284-284, 1996.
- [6] R. German, *Sintering: from empirical observations to scientific principles*. Butterworth-Heinemann, 2014.
- [7] M. Cologna, B. Rashkova, y R. Raj, «Flash Sintering of Nanograin Zirconia in <5 s at 850°C», *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, n.º 11, pp. 3556-3559.
- [8] M. Cologna, A. L. G. Prette, y R. Raj, «Flash-Sintering of Cubic Ytria-Stabilized Zirconia at 750°C for Possible Use in SOFC Manufacturing», *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, n.º 2, pp. 316-319.
- [9] «Particle size effects in flash sintering», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, n.º 12, pp. 3129-3136, sep. 2012.
- [10] M. C. Steil, D. Marinha, Y. Aman, J. R. Gomes, y M. Kleitz, «From conventional ac flash-sintering of YSZ to hyper-flash and double flash», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, n.º 11, pp. 2093-2101, 2013.
- [11] J. A. Downs y V. M. Sglavo, «Electric Field Assisted Sintering of Cubic Zirconia at 390°C», *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, n.º 5, pp. 1342-1344, 2013.
- [12] J. S. C. Francis y R. Raj, «Flash-Sinterforging of Nanograin Zirconia: Field Assisted Sintering and Superplasticity», *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, n.º 1, pp. 138-146.
- [13] X. Hao, Y. Liu, Z. Wang, J. Qiao, y K. Sun, «A novel sintering method to obtain fully dense gadolinia doped ceria by applying a direct current», *J. Power Sources*, vol. 210, pp. 86-91, jul. 2012.
- [14] J. U. Valdebenito, A. Akbari-Fakhrabadi, y M. R. Viswanathan, «Effect of flash sintering on microstructure of Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> electrolyte fabricated by tape-casting», *Mater. Lett.*, vol. 209, pp. 291-294, dic. 2017.
- [15] M. Biesuz, G. Dell'Agli, L. Spiridigliozzi, C. Ferone, y V. M. Sglavo, «Conventional and field-assisted sintering of nanosized Gd-doped ceria synthesized by co-precipitation», *Ceram. Int.*, vol. 42, n.º 10, pp. 11766-11771, ago. 2016.

- [16] Y. Zhang y J. Luo, «Promoting the flash sintering of ZnO in reduced atmospheres to achieve nearly full densities at furnace temperatures of <math><120^{\circ}\text{C}</math>», *Scr. Mater.*, vol. 106, pp. 26-29, sep. 2015.
- [17] Y. Zhang, J.-I. Jung, y J. Luo, «Thermal runaway, flash sintering and asymmetrical microstructural development of ZnO and ZnO–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under direct currents», *Acta Mater.*, vol. 94, pp. 87-100, ago. 2015.
- [18] J. Nie, Y. Zhang, J. M. Chan, R. Huang, y J. Luo, «Water-assisted flash sintering: Flashing ZnO at room temperature to achieve ~98% density in seconds», *Scr. Mater.*, vol. 142, pp. 79-82, ene. 2018.
- [19] Y. Zhang, J. Nie, y J. Luo, «Effects of phase and doping on flash sintering of TiO<sub>2</sub>», *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 124, n.º 4, pp. 296-300, 2016.
- [20] M. Cologna, J. S. C. Francis, y R. Raj, «Field assisted and flash sintering of alumina and its relationship to conductivity and MgO-doping», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, n.º 15, pp. 2827-2837, dic. 2011.
- [21] M. Biesuz y V. M. Sglavo, «Flash sintering of alumina: Effect of different operating conditions on densification», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, n.º 10, pp. 2535-2542, ago. 2016.
- [22] E. Zapata-Solvas, S. Bonilla, P. R. Wilshaw, y R. I. Todd, «Preliminary investigation of flash sintering of SiC», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, n.º 13, pp. 2811-2816, nov. 2013.
- [23] K. S. Naik, V. M. Sglavo, y R. Raj, «Field assisted sintering of ceramic constituted by alumina and yttria stabilized zirconia», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, n.º 10, pp. 2435-2442, 2014.
- [24] Y. Hong, S. Kim, W. Kim, y H. Yoon, «Fabrication and characterization GDC electrolyte thin films by e-beam technique for IT-SOFC», *Curr. Appl. Phys.*, vol. 11, n.º 5, pp. S163-S168, 2011.
- [25] C. Fu, Q. Liu, S. Chan, X. Ge, y G. Pasciak, «Effects of transition metal oxides on the densification of thin-film GDC electrolyte and on the performance of intermediate-temperature SOFC», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, n.º 20, pp. 11200-11207, 2010.
- [26] R. Payne, J. Love, y M. Kah, «Generating electricity at 60% electrical efficiency from 1-2 kWe SOFC products», *ECS Trans.*, vol. 25, n.º 2, pp. 231-239, 2009.
- [27] L. Mastropasqua, S. Campanari, P. Iora, y M. C. Romano, «Simulation of intermediate-temperature SOFC for 60%+ efficiency distributed generation», presentado en ASME 2015 13th International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology collocated with the ASME 2015 Power Conference, the ASME 2015 9th International Conference on Energy Sustainability, and the ASME 2015 Nuclear Forum, 2015, p. V001T05A003-V001T05A003.
- [28] A. Ideris, E. Croiset, M. Pritzker, y A. Amin, «Direct-methane solid oxide fuel cell (SOFC) with Ni-SDC anode-supported cell», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 42, n.º 36, pp. 23118-23129, 2017.

- [29] R. De la Torre García, «Production of micro-tubular solid oxide fuel cells», 2011.
- [30] P. Gansor, K. Sabolsky, J. W. Zondlo, y E. M. Sabolsky, «Sr<sub>2</sub>MgMoO<sub>6-δ</sub>/Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>1.95</sub> composite anode-supported solid oxide fuel cell (SOFC)», *Mater. Lett.*, vol. 105, pp. 80-83, 2013.
- [31] V. B. Vert Belenguer, «ELECTRODOS AVANZADOS PARA PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFCs)», 2012.
- [32] G. Montes-Hernandez, R. Chiriac, N. Findling, F. Toche, y F. Renard, «Synthesis of ceria (CeO<sub>2</sub> and CeO<sub>2-x</sub>) nanoparticles via decarbonation and Ce(III) oxydation of synthetic bastnäsita (CeCO<sub>3</sub>F)», *Mater. Chem. Phys.*, vol. 172, pp. 202-210, abr. 2016.
- [33] J. Kullgren, «Oxygen Vacancy Chemistry in Ceria», 2012.
- [34] L. Minervini, M. O. Zacate, y R. W. Grimes, «Defect cluster formation in M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped CeO<sub>2</sub>», *Solid State Ion.*, vol. 116, n.º 3, pp. 339-349, ene. 1999.
- [35] H. Inaba, R. Sagawa, H. Hayashi, y K. Kawamura, «Molecular dynamics simulation of gadolinia-doped ceria», *Solid State Ion.*, vol. 122, n.º 1, pp. 95-103, jul. 1999.
- [36] J. Fergus *et al.*, *Solid Oxide Fuel Cells: Materials Properties and Performance*. CRC Press, 2016.
- [37] M. Ni, M. K. H. Leung, y D. Y. C. Leung, «Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 33, n.º 9, pp. 2337-2354, may 2008.
- [38] H. Timmermann, D. Fouquet, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, U. Hennings, y R. Reimert, «Internal reforming of methane at Ni/YSZ and Ni/CGO SOFC cermet anodes», *Fuel Cells*, vol. 6, n.º 3-4, pp. 307-313, 2006.
- [39] L. Almar *et al.*, «High-temperature long-term stable ordered mesoporous Ni-CGO as an anode for solid oxide fuel cells», *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, n.º 14, pp. 4531-4538, 2013.
- [40] B. Iwanschitz, J. Sfeir, A. Mai, y M. Schütze, «Degradation of SOFC anodes upon redox cycling: a comparison between Ni/YSZ and Ni/CGO», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, n.º 2, pp. B269-B278, 2010.
- [41] V. Gil, C. Moure, y J. Tartaj, «Sinterability, microstructures and electrical properties of Ni/Gd-doped ceria cermets used as anode materials for SOFCs», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, n.º 13, pp. 4205-4209, ene. 2007.
- [42] Y. Okawa, T. Matsumoto, T. Doi, y Y. Hirata, «Thermal stability of nanometer-sized NiO and Sm-doped ceria powders», *J. Mater. Res.*, vol. 17, n.º 9, pp. 2266-2274, 2002.
- [43] U. Joshi, Y. Matsumoto, K. Itaka, M. Sumiya, y H. Koinuma, «Combinatorial synthesis of Li-doped NiO thin films and their transparent conducting properties», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, n.º 7, pp. 2524-2528, 2006.



- [44] M. Tadic, D. Nikolic, M. Panjan, y G. R. Blake, «Magnetic properties of NiO (nickel oxide) nanoparticles: blocking temperature and Neel temperature», *J. Alloys Compd.*, vol. 647, pp. 1061-1068, 2015.
- [45] A. Chavan, L. Jadhav, S. Varma, y S. Bharadwaj, «AC Impedance Study of NiOx-GDC (Nanocomposites)».
- [46] D. A. Macedo, F. M. Figueiredo, C. A. Paskocimas, A. E. Martinelli, R. M. Nascimento, y F. M. Marques, «Ni–CGO cermet anodes from nanocomposite powders: Microstructural and electrochemical assessment», *Ceram. Int.*, vol. 40, n.º 8, pp. 13105-13113, 2014.
- [47] R. Wandekar, M. Ali, B. Wani, y S. Bharadwaj, «Physicochemical studies of NiO–GDC composites», *Mater. Chem. Phys.*, vol. 99, n.º 2-3, pp. 289-294, 2006.
- [48] *Handbook of Advanced Ceramics*. Elsevier, 2003.
- [49] Randall M. German, «Sintering Theory and Practice». [En línea]. Disponible en: ISBN 978-0-471-05786-4.
- [50] R. Raj, «Morphology and Stability of the Glass Phase in Glass Ceramic Systems», *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 64, n.º 5, pp. 245-248, 1981.
- [51] F. F. Lange, «Sinterability of Agglomerated Powders», *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 67, n.º 2, pp. 83-89, feb. 1984.
- [52] R. L. Coble, «Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models», en *Sintering Key Papers*, S. Sōmiya y Y. Moriyoshi, Eds. Dordrecht: Springer Netherlands, 1990, pp. 55-67.
- [53] E. Ryzko, «Sintering Densification Grain Growth and Microstructure S Kang».
- [54] J. K. Sonber, T. S. R. C. Murthy, C. Subramanian, R. C. Hubli, y A. K. Suri, «Processing Methods for Ultra High Temperature Ceramics», *MAX Phases Ultra-High Temp. Ceram. Extreme Environ.*, pp. 180-202, ene. 2013.
- [55] V. G. Karayannis, «Microwave sintering of ceramic materials», *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 161, p. 012068, nov. 2016.
- [56] S. A. Nightingale, H. K. Worner, y D. P. Dunne, «Microstructural Development during the Microwave Sintering of Yttria—Zirconia Ceramics», *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, n.º 2, pp. 394-400, 1997.
- [57] M. Oghbaei y O. Mirzaee, «Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications», *J. Alloys Compd.*, vol. 494, n.º 1, pp. 175-189, abr. 2010.
- [58] «Modeling Process of Spark Plasma Sintering of Powder Materials by Finite Element Method». [En línea]. Disponible en: <https://www.scientific.net/MSF.834.41>. [Accedido: 09-abr-2019].
- [59] F. Maglia, I. G. Tredici, y U. Anselmi-Tamburini, «Densification and properties of bulk nanocrystalline functional ceramics with grain size below 50nm», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, n.º 6, pp. 1045-1066, jun. 2013.
- [60] I. G. Tredici, F. Maglia, M. Dapiaggi, G. Spinolo, y U. Anselmi-Tamburini, «Synthesis of bulk tetragonal zirconia without stabilizer: The role of

- precursor nanopowders», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, n.º 2, pp. 343-352, feb. 2012.
- [61] F. Maglia, M. Dapiaggi, I. G. Tredici, y U. Anselmi-Tamburini, «Synthesis of Fully Dense Anatase TiO<sub>2</sub> Through High Pressure Field Assisted Rapid Sintering», *Nanoscience and nanotechnology letters*, vol.4, n.º2, pp.205-208(4), 2012.
- [62] R. Valenzuela, Z. Beji, F. Herbst, y S. Ammar, «Ferromagnetic resonance behavior of spark plasma sintered Ni–Zn ferrite nanoparticles produced by a chemical route», *J. Appl. Phys.*, vol. 109, n.º 7, p. 07A329, abr. 2011.
- [63] J. Liu, Z. Shen, W. Yao, Y. Zhao, y A. K. Mukherjee, «Visible and infrared transparency in lead-free bulk BaTiO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub> nanoceramics», *Nanotechnology*, vol. 21, n.º 7, p. 075706, ene. 2010.
- [64] Z. Shen y M. Nygren, «Implications of kinetically promoted formation of metastable  $\alpha$ -sialon phases», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, n.º 5, pp. 611-615, may 2001.
- [65] Z. Shen y M. Nygren, «Kinetic aspects of superfast consolidation of silicon nitride based ceramics by spark plasma sintering», *J. Mater. Chem.*, vol. 11, n.º 1, pp. 204-207, ene. 2001.
- [66] A. Gaur y V. M. Sglavo, «Flash-sintering of MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and its relation to phase stability», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, n.º 10, pp. 2391-2400, sep. 2014.
- [67] A. M. Raftery *et al.*, «Onset conditions for flash sintering of UO<sub>2</sub>», *J. Nucl. Mater.*, vol. 493, pp. 264-270, sep. 2017.
- [68] K. S. Naik, V. M. Sglavo, y R. Raj, «Flash sintering as a nucleation phenomenon and a model thereof», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, n.º 15, pp. 4063-4067, dic. 2014.
- [69] T. Saunders, S. Grasso, y M. J. Reece, «Ultrafast-Contactless Flash Sintering using Plasma Electrodes», *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 27222, jun. 2016.
- [70] R. Raj, «Analysis of the Power Density at the Onset of Flash Sintering», *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 99, n.º 10, pp. 3226-3232, 2016.
- [71] R. I. Todd, E. Zapata-Solvas, R. S. Bonilla, T. Sneddon, y P. R. Wilshaw, «Electrical characteristics of flash sintering: thermal runaway of Joule heating», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, n.º 6, pp. 1865-1877, jun. 2015.
- [72] «Joule heating during flash-sintering», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, n.º 10, pp. 2293-2301, ago. 2012.
- [73] R. Raj, M. Cologna, y J. S. C. Francis, «Influence of Externally Imposed and Internally Generated Electrical Fields on Grain Growth, Diffusional Creep, Sintering and Related Phenomena in Ceramics», *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, n.º 7, pp. 1941-1965, 2011.
- [74] Y. Dong y I.-W. Chen, «Onset Criterion for Flash Sintering», *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, n.º 12, pp. 3624-3627, 2015.



- [75] R. Chaim, «Liquid Film Capillary Mechanism for Densification of Ceramic Powders during Flash Sintering», *Mater. Basel Switz.*, vol. 9, n.º 4, abr. 2016.
- [76] R. Chaim, «Particle surface softening as universal behaviour during flash sintering of oxide nano-powders», *Materials*, vol. 10, n.º 2, p. 179, 2017.
- [77] R. Chaim y C. Estournès, «On thermal runaway and local endothermic/exothermic reactions during flash sintering of ceramic nanoparticles», *J. Mater. Sci.*, vol. 53, n.º 9, pp. 6378-6389, 2018.
- [78] R. Chaim, «On the kinetics of liquid-assisted densification during flash sintering of ceramic nanoparticles», *Scr. Mater.*, vol. 158, pp. 88-90, 2019.
- [79] J. Narayan, «Grain growth model for electric field-assisted processing and flash sintering of materials», *Scr. Mater.*, vol. 68, n.º 10, pp. 785-788, 2013.
- [80] J. Narayan, «A new mechanism for field-assisted processing and flash sintering of materials», *Scr. Mater.*, vol. 69, n.º 2, pp. 107-111, jul. 2013.
- [81] E. D. Wachsman y K. T. Lee, «Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells», *Science*, vol. 334, n.º 6058, pp. 935-939, nov. 2011.
- [82] M. H. Huang *et al.*, «Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers», *Science*, vol. 292, n.º 5523, pp. 1897-1899, jun. 2001.
- [83] A. Tsukazaki *et al.*, «Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO», *Nat. Mater.*, vol. 4, n.º 1, p. 42, ene. 2005.
- [84] C. G. Van de Walle, «Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, n.º 5, p. 1012, 2000.
- [85] C. G. V. de Walle, «Hydrogen as a shallow center in semiconductors and oxides», *Phys. Status Solidi B*, vol. 235, n.º 1, pp. 89-95, 2003.
- [86] A. Janotti y C. G. Van de Walle, «Hydrogen multicentre bonds», *Nat. Mater.*, vol. 6, n.º 1, pp. 44-47, ene. 2007.
- [87] A. Petric y H. Ling, «Electrical Conductivity and Thermal Expansion of Spinels at Elevated Temperatures», *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, n.º 5, pp. 1515-1520, 2007.
- [88] J. W. Fergus, «Effect of cathode and electrolyte transport properties on chromium poisoning in solid oxide fuel cells», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 32, n.º 16, pp. 3664-3671, nov. 2007.
- [89] A. Akbari-Fakhrabadi, R. V. Mangalaraja, F. A. Sanhueza, R. E. Avila, S. Ananthakumar, y S. H. Chan, «Nanostructured Gd–CeO<sub>2</sub> electrolyte for solid oxide fuel cell by aqueous tape casting», *J. Power Sources*, vol. 218, pp. 307-312, nov. 2012.
- [90] D. J. Brett, A. Atkinson, N. P. Brandon, y S. J. Skinner, «Intermediate temperature solid oxide fuel cells», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, n.º 8, pp. 1568-1578, 2008.
- [91] N. P. Brandon, S. Skinner, y B. C. Steele, «Recent advances in materials for fuel cells», *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 33, n.º 1, pp. 183-213, 2003.

- [92] J.-C. M'Peko, J. S. Francis, y R. Raj, «Field-assisted sintering of undoped BaTiO<sub>3</sub>: microstructure evolution and dielectric permittivity», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, n.º 15, pp. 3655-3660, 2014.
- [93] M. Biesuz y V. M. Sglavo, «Field Assisted Sintering of Silicate Glass-Containing Alumina», *Adv. Process. Manuf. Technol. Nanostructured Multifunct. Mater. II*, vol. 602, p. 75, 2015.
- [94] D. Demirskyi y O. Vasylykiv, «Hot-spots generation, exaggerated grain growth and mechanical performance of silicon carbide bulks consolidated by flash spark plasma sintering», *J. Alloys Compd.*, vol. 691, pp. 466-473, 2017.
- [95] S. Marlin, V. Orera Clemente, J. Pena Torre, y L. Ortega San Martin, «Molten Cermet Material», WO/2010/103498, 17-sep-2010.
- [96] S. Serrano-Zabaleta, A. Larrea, A. Larrañaga, y E. C. Dickey, «Microstructure, texture, and crystallography in Ni-GDC and Co-GDC porous cermets obtained from directionally solidified eutectic ceramics», *J. Mater. Sci.*, vol. 52, n.º 10, pp. 5477-5488, may 2017.
- [97] Y. Dong, «On the Hotspot Problem in Flash Sintering», *ArXiv170205565 Cond-Mat*, feb. 2017.
- [98] A. J. Rayner, R. M. Clemmer, y S. F. Corbin, «Determination of the activation energy and master sintering curve for NiO/YSZ composite solid oxide fuel cell anodes», *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, n.º 4, pp. 1060-1065, 2015.
- [99] S. Reis, E. Souza, y E. Muccillo, «Solid solution formation, densification and ionic conductivity of Gd-and Sm-doped ceria», *Solid State Ion.*, vol. 192, n.º 1, pp. 172-175, 2011.
- [100] A. Chavan *et al.*, «Effect of variation of NiO on properties of NiO/GDC (gadolinium doped ceria) nano-composites», *Ceram. Int.*, vol. 38, n.º 4, pp. 3191-3196, 2012.
- [101] A. K. Soman, P. Kuppusami, y A. M. Rabel, «Electrical Conductivity of NiO-Gadolinia Doped Ceria Anode Material for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells», presentado en Nano Hybrids and Composites, 2017, vol. 17, pp. 224-236.
- [102] J. P. Grilo *et al.*, «Effect of composition on the structural development and electrical conductivity of NiO-GDC composites obtained by one-step synthesis», *Ceram. Int.*, vol. 43, n.º 12, pp. 8905-8911, 2017.
- [103] A. J. Araújo *et al.*, «Designing experiments for the preparation of Ni-GDC cermets with controlled porosity as SOFC anode materials: effects on the electrical properties», *Ceram. Int.*, vol. 44, n.º 18, pp. 23088-23093, 2018.
- [104] A. Gaur y V. M. Sglavo, «Tuning the flash sintering characteristics of ceria with MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>», *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 228, pp. 160-166, 2018.
- [105] A. Gaur y V. M. Sglavo, «Flash Sintering of (La, Sr)(Co, Fe)O<sub>3</sub>-Gd-Doped CeO<sub>2</sub> Composite», *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, n.º 6, pp. 1747-1752, 2015.

- [106] F. Morin, «Electrical properties of NiO», *Phys. Rev.*, vol. 93, n.º 6, p. 1199, 1954.
- [107] J. P. Grilo, D. A. Macedo, R. M. Nascimento, y F. M. Marques, «Assessment of NiO-CGO composites as cermet precursors», *Solid State Ion.*, vol. 321, pp. 115-121, 2018.



## ANEXO 1

### Notación de Kröger Vink

La notación Kröger Vink es usada comúnmente para describir los defectos cristalinos con carga asociada. La forma general que adquiere es la siguiente:

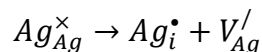


En donde:

- M denota el elemento atómico; V corresponde a Vacancia
- L es el sitio original en una red perfecta; “i” corresponde a sitios intersticiales
- C es la carga efectiva, que es la diferencia entre la valencia de la especie en el sitio L y el átomo que ocupa ese sitio en una red ideal.
  - Carga Positiva ●
  - Carga negativa ‘
  - Defecto neutral x
- Cuasielectrones libres  $e'$ ; huecos  $h^{\bullet}$

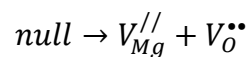
Para mayor explicación se presentan algunos ejemplos a continuación:

#### Defecto de Frenkel



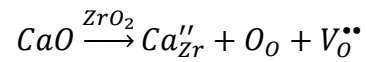
El átomo de Ag se ubica en una posición intersticial “i” y con una unidad de carga positiva, dejando una vacancia en la red ideal con carga relativa negativa.

#### Defecto de Schottky



Se produce una vacancia aniónica y catiónica en la red de MgO

**Dopaje de CaO en la red de ZrO<sub>2</sub>**



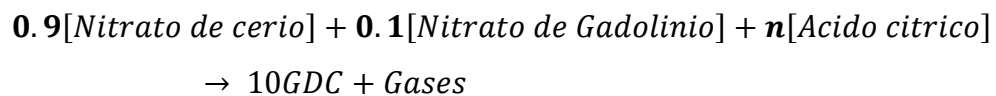
El catión Ca<sup>2+</sup> sustituye al catión Zr<sup>4+</sup>. Como se produce una diferencia de carga, se estabiliza mediante la formación de defectos, en este caso Vacancias de oxígeno.



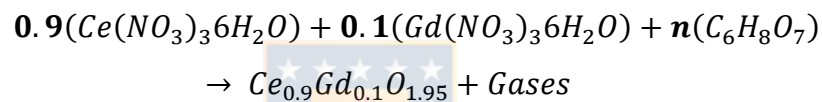
## ANEXO 2

### Cálculo preparación polvo de GDC

La síntesis de polvo de  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  (10GDC) requiere en primer lugar conocer la cantidad de combustible necesario para llevar a cabo la reacción. La reacción que se lleva a cabo en el proceso de auto-combustión, se ilustra genéricamente en la siguiente ecuación:



La ecuación real se escribe como:



Para el cálculo de los n moles de combustible (ácido cítrico) se sigue el siguiente procedimiento:

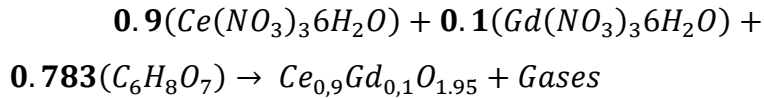
- i. Se calcula el número de valencia netos de cada nitrato y del combustible:

<b>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>				<b>Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>				<b>C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub></b>			
Elem.	N° oxid.	Cant.	Valencia	Elem.	N° oxid.	Cant.	Valencia	Elem.	N° oxid.	Cant.	Valencia
Ce	4	1	4	Gd	3	1	3	C	4	6	24
N	0	3	0	N	0	3	0	H	1	8	8
O	-2	15	-30	O	-2	15	-30	O	-2	7	-14
H	1	12	12	H	1	12	12	<b>18</b>			
<b>-14</b>				<b>-15</b>							

- ii. El equilibrio de cargas requiere que la sumatoria de carga resultante, ajustado al número de moles, sea nulo, de esta manera se obtiene n:

$$0.9 * (-14) + 0.1 * (-15) + n * (18) = 0 \rightarrow n = 0.783$$

- iii. Por tanto, la ecuación balanceada resulta:

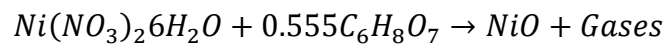
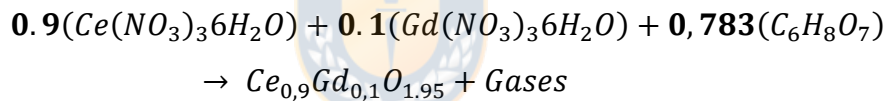


El % en peso de cada especie, se obtiene fácilmente conociendo el peso molar de los nitratos y combustible, y la cantidad de moles involucrados en la combustión:

Especie	PM (g/mol)	moles	masa (g)	% peso
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	434,23	0,9	391	<b>66,6</b>
Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	451,36	0,1	45	<b>7,7</b>
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	192,12	0,783	150	<b>25,7</b>

### Cálculos preparación compuesto NiO-GDC

Se sigue un procedimiento similar al anterior, solo que ahora se añade la formación de NiO a partir de su nitrato.



Para el cálculo del porcentaje en peso se sigue la siguiente ruta:

- Se establece la cantidad a fabricar, por ejemplo 10 gramos de compuesto NiO-GDC
- Luego se determina el porcentaje en peso requerido para cada fase, por ejemplo 50% peso NiO y 50 % peso GDC
- Con estos datos, se calculan los moles de cada óxido.
- Con los moles obtenidos, se utilizan las ecuaciones de formación de GDC y NiO para determinar los moles de nitratos y combustible necesario