



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA**



**DESARROLLO DE ÁNODO TUBULAR NiO-GDC PARA
SOPORTE DE CELDA DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO
SÓLIDO**

POR

Natalia Claudia Figueroa Uslar

Memoria de Título presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción para
optar al título profesional de Ingeniera Civil Química

Profesor Guía
Luis Felipe Montoya
Rendón

Profesores Co-Guía
Felipe Abner Sanhueza
Gómez
Gonzalo Andrés Abarzúa
Riquelme

Agosto 2025
Concepción (Chile)

© 2025 Natalia Claudia Figueroa Uslar

© 2025 Natalia Claudia Figueroa Uslar

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

Dedicado a:

A Dios, por ser mi guía y sustento, y por haber puesto en mi camino a las personas indicadas para ayudarme en este proceso.

A mi mamita, Natalia Uslar Agurto, por su infinito amor, por escucharme, entenderme, apoyarme, nunca dejarme sola y porque siempre me recuerda que nada es el fin del mundo y que ella siempre estará para mí.

A mi papi, Héctor Figueroa Aguilar, por su amor infinito, su preocupación y por decirme que está orgulloso de mí.

Y, por supuesto, a mi amorcito, Jorge Viedma Sanhueza, quien me ha contenido, escuchado y ha alentado en este lindo, pero arduo proceso.

Los amo.

Agradecimientos

Quisiera expresar mi sincero agradecimiento a todas las personas que hicieron posible la realización de este trabajo, que, de alguna manera, contribuyeron a mi desarrollo personal y académico.

A mi profesor guía, Luis Felipe Montoya Rendón, por su valiosa orientación, por los libros que me prestó, por el tiempo dedicado y apoyo durante todo el proceso.

Al profesor Felipe Abner Sanhueza Gómez, por permitirme trabajar en su laboratorio, por su tiempo, ayuda y por generar en mí el interés de seguir un doctorado. Gracias por creer en mí.

Al profesor Gonzalo Andrés Abarzúa Riquelme, por su cercanía, el tiempo, por acompañarme en el trabajo en el laboratorio, estar siempre presto a ayudarme, y, sobre todo, su generosidad al compartir su memoria doctoral y sus conocimientos.

No puedo dejar de agradecer a las encargadas de los laboratorios, Cata y Lore, porque su guía fue imprescindible. Siempre dispuestas a ayudar y enseñar, hicieron que el proceso fuera mucho más enriquecedor.

Por último, a mí, porque, aunque mil veces quise no me rendí.

Gracias.

Resumen

Esta tesis presenta el desarrollo y caracterización de un ánodo microtubular basado en óxido de níquel (NiO) y de cerio dopado con gadolinio (GDC), optimizado para su aplicación en celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs, por sus siglas en inglés). Se aborda todo el proceso, desde la formulación de la pasta cerámica hasta la sinterización final, con especial énfasis en el control reológico y microestructural.

Se demuestra que la extruibilidad está gobernada por el contenido de sólidos (NiO-GDC y α -celulosa), cuantificado mediante el parámetro *Pigment Volume Concentration* (PVC). Concepto propio de recubrimientos y pinturas, pero que se extrapola al contexto de pastas cerámicas, se define como la fracción volumétrica de fase sólida en la pasta seca, y se utiliza para correlacionar formulación, comportamiento reológico y desempeño en extrusión. Formulaciones con PVC entre 70 y 92 % muestran comportamiento pseudoplástico con esfuerzo de cedencia, adecuadamente modelado con Carreau–Yasuda y validado por ensayos oscilatorios. La pasta VI exhibe la red interna más resistente, mientras que la pasta VII, con PVC excesivo, resulta no extruible.

El secado en cámara de humedad controlada preserva la porosidad y, tras sinterización a 1200 °C, genera ánodos con mayor contenido de carbono residual, menor segregación superficial de Ni y mayor retención de óxidos de tierras raras. Esta temperatura se identifica como óptima para soportes porosos, ya que, a temperaturas superiores, estas diferencias se reducen o desaparecen.

Se concluye que la extrusión reproducible y de alto desempeño se alcanza manteniendo el PVC en el rango 70–92 %, utilizando rampas de sinterización $\leq 0,9$ °C/min para evitar defectos, y empleando reómetros adecuados como el *Discovery Hybrid Rheometer-3* (DHR-3). Además, se recomienda integrar ensayos tixotrópicos y barridos de frecuencia para ajustar parámetros de extrusión y mejorar la estabilidad mecánica del tubo verde.

Estos hallazgos contribuyen al diseño racional de ánodos microtubulares, clave en la fabricación de SOFCs más eficientes y compatibles con estrategias de transición energética como el hidrógeno verde.

Abstract

This thesis presents the development and characterization of a microtubular anode based on NiO-GDC, optimized for application in SOFCs. The entire process is addressed—from the formulation of the ceramic paste to final sintering—with particular emphasis on rheological and microstructural control.

It is demonstrated that extrudability is governed by the solid content (NiO-GDC and α -cellulose), quantified using the PVC, parameter. Originally a concept from the field of coatings and paints, PVC is extrapolated here to ceramic pastes, defined as the volume fraction of solid phase in the dried paste, and is used to correlate formulation, rheological behavior, and extrusion performance. Formulations with PVC values between 70 and 92% exhibit pseudoplastic behavior with yield stress, accurately modeled using the Carreau–Yasuda equation and validated through oscillatory rheological tests. Paste VI displays the strongest internal network, while paste VII, with an excessive PVC, is not extrudable.

Drying in a controlled-humidity chamber preserves porosity, and subsequent sintering at 1200 °C yields anodes with higher residual carbon content, reduced surface nickel segregation, and greater retention of rare earth oxides. This temperature is identified as optimal for porous supports, since at higher temperatures these benefits diminish or disappear.

It is concluded that reproducible and high-performance extrusion is achieved by maintaining PVC within the 70–92% range, applying sintering ramps of ≤ 0.9 °C/min to prevent defects, and using appropriate rheometers such as the DHR-3. In addition, it is recommended to incorporate thixotropy tests and frequency sweeps to fine-tune extrusion parameters and improve the mechanical stability of the green tube.

These findings contribute to the rational design of microtubular anodes, which are key to the fabrication of more efficient SOFCs compatible with energy transition strategies such as green hydrogen.

Índice

Índice de figuras.....	9
Índice de tablas	10
1. Introducción	11
2. Objetivos.....	15
2.1 Objetivo general.....	15
2.2 Objetivos específicos	15
3. Materiales y métodos	16
3.1 Estudios a pasta DAS y selección pasta de estudio.	17
3.2 Estudios a polvos cerámicos NiO-GDC	19
3.3 Preparación réplica pasta IV	19
3.3.1 Preparación fase líquida (binder)	19
3.3.2 Preparación fase sólida.....	20
3.3.3 Preparación <i>slurry</i>	20
3.4 Estudios reológicos réplica pasta IV	20
3.5 Análisis TGA	21
3.6 Estudios para obtener lambda	21
3.7 Estudios reológicos para pasta VI y VII.....	23
3.8 Estudios de procesos de secado y sinterización a través de análisis SEM y EDS.....	23
3.8.1 Proceso de secado a tubos verdes.....	23
3.8.2 Proceso de sinterización.....	24
3.8.3 Análisis SEM y EDS.....	24
4. Resultados y discusión	25
4.1 Resultados estudios a pasta DAS	25
4.1.1 Resultados de humedad pasta DAS.....	25
4.1.2 Resultados de reología pasta DAS	25
4.2 Resultados estudios a polvos cerámicos NiO-GDC	27
4.2.1 Resultados análisis DRX y EDS	27
4.3 Resultados formulación réplica pasta IV	29
4.4 Resultados estudios reológicos réplica pasta IV.....	29
4.5 Resultados análisis TGA	31
4.6 Resultados estudios para obtener lambda.....	32
4.7 Resultados estudios reológicos para pasta VI y VII	35
4.7.1 Ajuste de modelos reológicos.....	36
4.7.2 Ensayos oscilatorios.....	38
4.8 Resultados de procesos de secado y sinterización a través de análisis SEM y EDS	40

5. Conclusiones	45
6. Referencias	47
7. Anexos	50
7.1 Celdas de combustible	50
7.1.1 Clasificación celdas de combustible.....	50
7.1.2 Funcionamiento SOFCs	52
7.1.3 Diseño SOFCs.....	53
7.1.4 Características de materiales de SOFCs	55
7.1.5 Ventajas de las SOFCs	56
7.1.6 Desventajas de las SOFCs.....	57
7.1.7 Hidrogeno verde y SOFCs	57
7.1.8 Selección de NiO-GDC para desarrollar el ánodo.....	59
7.2 Proceso de sinterización.....	61
7.3 Variación en la cantidad de bolitas de circonio	62
7.4 Resultados DRX y EDS a polvos cerámicos	63
7.5 Reología.....	65
7.5.1 Definición	65
7.5.2 Fundamentos de cizallamiento	65
7.5.2.1 Tensión de cizalla o esfuerzo de corte (<i>shear stress</i>)	65
7.5.2.2 Tasa de cizalla (<i>shear rate</i>)	66
7.5.2.3 Viscosidad.....	66
7.5.3 Tipos de comportamientos reológicos.....	66
7.5.4 Tixotropía.....	67
7.5.5 Importancia en pastas cerámicas y aditivos.....	67
7.6 Técnicas de caracterización.....	67
7.6.1 Difracción de Rayos-X (DRX).....	67
7.6.2 Espectrometría por Dispersión de Energía (EDS)	68
7.6.3 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	68

Índice de figuras

Figura 1: Mix energético global por escenario proyectado a 2050. Fuente:[3].	12
Figura 2: "Levelized Cost of Energy Comparison—Historical LCOE Comparison.Fuente:[1]	12
Figura 3: Diagrama metodología en proceso de manufactura y caracterización. Fuente: Elaboración propia.	16
Figura 4: Reograma pasta DAS a 25°C. Elaboración propia.	25
Figura 5: Comportamientos reológicos típicos. Fuente: [11]	25
Figura 6: Resultados análisis DRX polvo NiO-GDC (65:35). Fuente: Elaboración propia.	28
Figura 7:Análisis de coincidencia (phase matching) utilizando el software X’Pert HighScore Plus y la base de datos Crystallography Open Database (COD). Fuente: Elaboración propia.	28
Figura 8: Resultados análisis EDS polvo NiO-GDC (65:35) a M2. Fuente: Elaboración propia.	28
Figura 9: Reograma réplica pasta IV a 25°C en CP-4000 Plus. Fuente: Elaboración propia.	30
Figura 10: Reograma réplica pasta IV a 25°C en DHR-3. Fuente: Elaboración propia.	30
Figura 11: Análisis TGA a NiO-GDC. Fuente: Elaboración propia.	31
Figura 12: Rampas de calentamiento. Fuente: Elaboración propia.	32
Figura 13: Binder para pastas lambda VII, réplica pasta IV y lambda VI de izquierda a derecha. Fuente: Elaboración propia	34
Figura 14: Pastas VI y VII de izquierda a derecha. Fuente: Elaboración propia	34
Figura 15:Relación PVC vs λ en pastas NiO-GDC. Fuente: Elaboración propia.	34
Figura 16: Reograma pasta VI a 25°C en CP-4000 Plus. Fuente: Elaboración propia.	35
Figura 17: Reograma pasta VI a 25°C en DHR-3. Fuente: Elaboración propia.	35
Figura 18:Barrido de amplitud a 10 Hz. Comparación de G' y G'' para pastas réplica IV, VI y VII. Fuente: Elaboración propia.	38
Figura 19: Tipos de celda de combustible: Fuente:[57]	52
Figura 20:Diagrama de una celda de combustible de óxido sólido. Fuente:[29].	53
Figura 21:Tipos de diseño de SOFCs: ASC: celda soportada por ánodo, ESC: celda soportada por electrolito, MSC: celda soportada por metal. Fuente: [30]	54
Figura 22:Frontera de Triple Fase en un electrodo. Fuente: [47].	60
Figura 23:Mecanismos de transporte de materia durante las etapas de sinterización. Fuente:[58].	62
Figura 24: Cantidad de bolitas de ZrO₂ de 5mm para pastas VI y VII de izquierda a derecha. Fuente: Elaboración propia.	63
Figura 25: Resultados análisis DRX polvo NiO-GDC (65:35). Fuente: Elaboración propia.	65

Índice de tablas

Tabla 1: Densidades materiales utilizados en el desarrollo de la investigación. Fuente: Elaboración propia.	17
Tabla 2: Formulación de pastas cerámicas. Fuente:[12].	18
Tabla 3: Composición fase líquida. Fuente:[13]	20
Tabla 4: Resultados de humedad pasta DAS. Fuente: Elaboración propia.	25
Tabla 5: Composición fase líquida réplica pasta IV. Fuente: Elaboración propia.	29
Tabla 6: Formulación de pasta réplica IV. Fuente: Elaboración propia.	29
Tabla 7: Resultados de análisis índice de absorción de aceite. Fuente: Elaboración propia.	32
Tabla 8: Resultados lambda para todas las pastas. Fuente: Elaboración propia.	33
Tabla 9: Reformulación para obtener pastas con diferentes lambdas. Fuente: Elaboración propia.	33
Tabla 10: Parámetros de modelo Carreau-Yasuda aplicado a las pastas. Fuente: Elaboración propia.	36
Tabla 11: Parámetros oscilatorios obtenidos a partir del barrido de amplitud. Fuente: Elaboración propia.	39
Tabla 12: Viscosidad estimada durante la extrusión según el modelo Carreau–Yasuda. Fuente: Elaboración propia.	40
Tabla 13: Comparación de tipos de secado a la réplica de la pasta IV y su efecto en la porosidad. Fuente: Elaboración propia.	40
Tabla 14: Comparación de temperaturas de sinterización a tubos secados en el horno convencional y su efecto en la porosidad. Fuente: Elaboración propia.	42
Tabla 15: Resultados de EDS. Fuente: Elaboración propia.	43
Tabla 16: Celdas de combustible según el tipo de electrolito y sus principales características. Fuente:[28].	50

1. Introducción

El contexto internacional energético de los últimos años se encuentra marcado por diferentes fenómenos. Se está transitando hacia una revolución de energías renovables, lo cual modifica la histórica composición de la matriz energética de los países, planteando nuevos desafíos relacionados con el incremento de la demanda eléctrica y el anhelo de descarbonizar la matriz energética mundial para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI).[1]. Según la Administración de Información Energética de los Estados Unidos (EIA), se prevé que el consumo mundial de energía crezca un 50% para 2050, con una gran parte de este incremento proveniente de países no pertenecientes a la OCDE, donde el crecimiento económico impulsa la demanda. El sector industrial, que abarca actividades como refinación, minería y manufactura, representa más de la mitad del consumo de energía final durante el período proyectado.

En países en desarrollo, como China e India, el carbón sigue siendo la principal fuente de energía, lo que provocará un aumento significativo en su consumo. Se estima que la producción mundial de carbón se mantenga estable en cerca de 8 mil millones de toneladas cortas por año hasta 2040, llevando el consumo a más de 9 mil millones de toneladas cortas para 2050 [2]. La matriz energética global está en transformación, enfrentando retos como el aumento de la demanda eléctrica y la descarbonización.

Actualmente, el 40% del crecimiento de la demanda se cubre con energía limpia, y se prevé que esta supere el uso de combustibles fósiles en la matriz energética mundial. En el Escenario de Políticas Declaradas (STEPS), se proyecta que la energía limpia crecerá más que la demanda total de energía entre 2023 y 2035, convirtiéndose en la mayor fuente de energía a mediados de la década de 2030, como se aprecia en la Figura 1.

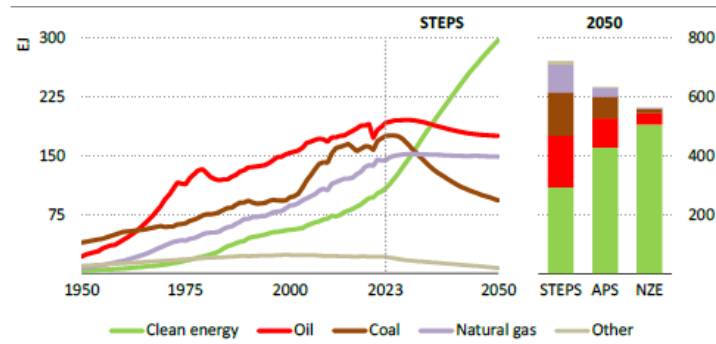


Figura 1: Mix energético global por escenario proyectado a 2050. Fuente:[3].

Otros escenarios energéticos indican que la energía limpia cubrirá el 40% de la demanda mundial en 2035, según el *Announced Pledges Scenario* (APS), mientras que el *Net Zero Emissions by 2050* (NZE) proyecta que alcanzará el 90% de la demanda en 2050.

El análisis de costo nivelado de energía (LCOE) destaca la competitividad de las energías renovables, a pesar de las presiones de costos ascendentes. En la Figura 2 se ilustra la tendencia de disminución histórica en los costos de las energías renovables, especialmente solar y eólica, ha comenzado a desacelerarse, y se prevé un ligero aumento en 2024 debido a las presiones en los costos de las tecnologías de generación de energía renovable a escala.[1]

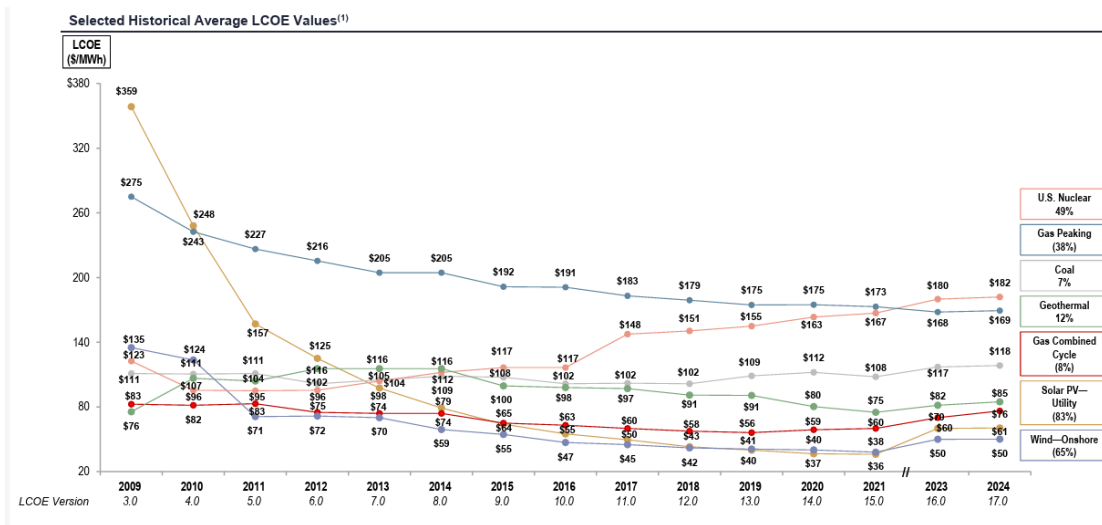


Figura 2: "Levelized Cost of Energy Comparison—Historical LCOE Comparison. Fuente:[1]

La gráfica muestra como estas energías renovables se han vuelto más competitivas en precio con las energías convencionales, pero también que la necesidad de una mezcla de generación diversificada continúa siendo una prioridad.[1]

Dada esta transformación, surge la necesidad de desarrollar alternativas para la generación de energía que busquen una mayor eficiencia y un menor impacto ambiental. Entre estas alternativas se encuentran SOFCs, dispositivos electroquímicos capaces de convertir directamente los combustibles en energía eléctrica sin necesidad de combustión, evitando las pérdidas asociadas a consideraciones termodinámicas. Estas celdas ofrecen eficiencias que oscilan entre el 60-85% y presentan emisiones muy bajas si utilizan hidrocarburos como combustibles, incluso nulas si se utiliza hidrógeno.[4]

Las SOFCs se componen de tres partes fundamentales: ánodo, electrolito y cátodo. Estas estructuras pueden adoptar configuraciones planares o tubulares, dependiendo de la estrategia de fabricación. Las celdas planas, fabricadas usualmente por técnicas como *tape casting*, prensado o serigrafía, permiten apilamiento compacto, pero requieren estricta compatibilidad térmica. En cambio, las celdas tubulares, comúnmente obtenidas por extrusión o moldeo por inyección, presentan mayor tolerancia a gradientes térmicos y mecánicos, además de simplificar el sellado [5], [6]. La calidad del desempeño electroquímico depende directamente de la microestructura final, que se define durante el conformado, secado y sinterización de los componentes.

En este escenario, el ánodo cumple un rol crucial: debe ofrecer buena conductividad eléctrica, ser poroso para permitir el paso del gas combustible, y mantenerse estable bajo atmósferas reductoras. Una formulación ampliamente investigada es la compuesta por óxido de níquel y ceria dopada con gadolinio. El NiO aporta conductividad electrónica tras su reducción a Ni metálico, mientras que el GDC contribuye con conductividad iónica, compatibilidad química y estabilidad térmica a temperaturas intermedias.[7] Esta combinación es especialmente atractiva en arquitecturas tubulares, donde se requiere una cerámica que sea extruible, sin perder sus propiedades funcionales tras la sinterización.

El proceso de extrusión implica forzar una pasta cerámica a través de una boquilla para formar tubos verdes autosoportados, los cuales son posteriormente secados y sinterizados. El éxito de este proceso depende de la formulación de pastas cerámicas, que son suspensiones concentradas de polvos, aglutinantes y aditivos. Estas pastas deben presentar un comportamiento pseudoplástico con esfuerzo de cedencia, lo cual permite que fluyan bajo presión y recuperen su rigidez al salir de la boquilla, evitando el colapso estructural del tubo. [8]

Para predecir y ajustar el comportamiento reológico de las pastas se recurre al parámetro PVC, definido como la fracción volumétrica de fase sólida en la pasta seca. Adaptado desde la industria de recubrimientos, el PVC se utiliza aquí como una medida crítica que relaciona la formulación con la reología. Al acercarse al PVC crítico (CPVC), el ligante deja de cubrir adecuadamente las partículas, se generan más contactos sólido-sólido, y aumenta bruscamente la viscosidad.[9] Controlar este valor permite predecir el flujo, la presión de extrusión y la estabilidad del tubo.

Además, el tipo de pasta utilizada depende de la técnica de conformado. Las pastas para *tape casting* suelen ser más fluidas y homogéneas, mientras que las de extrusión requieren alta viscosidad y control tixotrópico. Se pueden clasificar según su contenido de sólidos como pastas de baja, media o alta carga, lo cual impacta directamente en la densidad, la porosidad sinterizada y el tiempo de secado. Comprender estas relaciones permite desarrollar un proceso de fabricación cerámico robusto y reproducible, adaptado a los requerimientos de SOFCs.[10] [11]

Con base en lo anterior, este trabajo de tesis se propone desarrollar y caracterizar un ánodo tubular basado en NiO-GDC, orientado a su aplicación en SOFCs. Se abordan tres líneas fundamentales, el estudio de las propiedades fisicoquímicas de los componentes de la pasta cerámica, el análisis del parámetro PVC y su impacto en el comportamiento reológico, y la correlación entre las condiciones de sinterización, la microestructura resultante y las propiedades funcionales del ánodo. Esta investigación busca contribuir a la fabricación optimizada de componentes cerámicos avanzados, en concordancia con la estrategia de hidrógeno verde de Chile y los desafíos globales de transición energética sostenible.

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

Desarrollar y caracterizar un ánodo tubular basado en NiO-GDC, con aplicación en SOFCs.

2.2 Objetivos específicos

1. Analizar las propiedades fisicoquímicas de los componentes utilizados en la formulación de pastas para la extrusión de estructuras tubulares.
2. Establecer la relación entre el parámetro PVC y comportamiento reológico de las pastas, para determinar las condiciones óptimas de extrusión.
3. Estudiar la relación entre la microestructura, la porosidad y las propiedades fisicoquímicas de los electrodos, y evaluar cómo los parámetros de sinterización afectan estas características.

3. Materiales y métodos

A continuación, se presenta, mediante un diagrama de flujo, la metodología general desarrollada en este estudio, que abarca desde la preparación y caracterización inicial de los polvos cerámicos, pasando por el proceso de manufactura del ánodo, hasta su posterior caracterización microestructural y reológica.

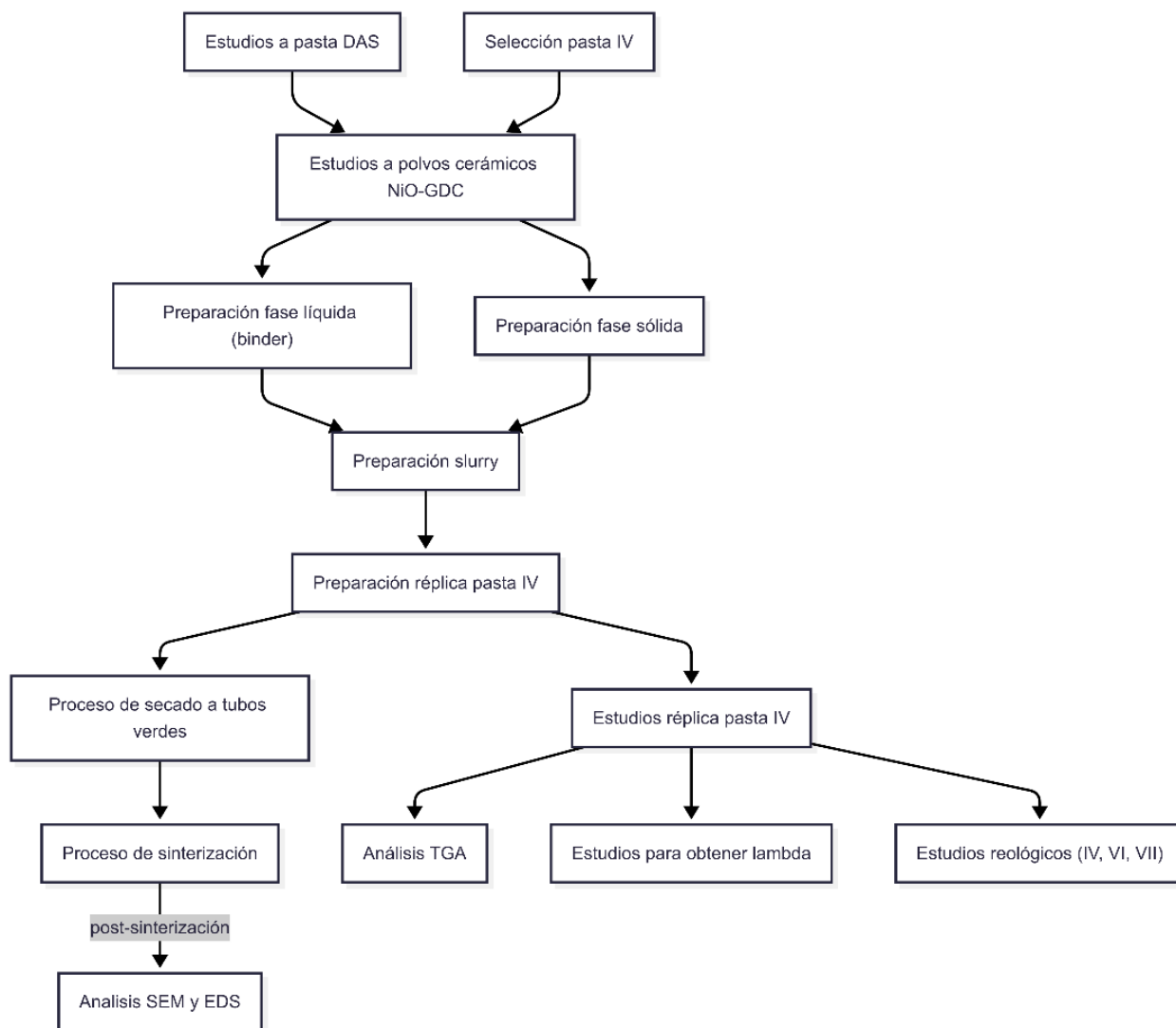


Figura 3: Diagrama metodológica en proceso de manufactura y caracterización. Fuente: Elaboración propia.

El proceso comienza con el análisis de la pasta comercial DAS, utilizada como referencia, y la selección de la pasta IV como formulación base. Posteriormente, se caracterizan los polvos cerámicos NiO-GDC y se preparan, por separado, la fase líquida (*binder*) y la fase sólida, que luego se combinan para formar el *slurry* y obtener la réplica de la pasta IV.

A partir de esta pasta se desarrollan, en paralelo, tres líneas de trabajo: (i) secado de los tubos verdes y posterior sinterización, seguida de análisis microestructural por SEM y EDS; (ii) TGA previo a la

sinterización, con el fin de definir la rampa de calentamiento óptima; y (iii) estudios para determinar el parámetro λ y ensayos reológicos incluyendo pastas IV, VI y VII para correlacionar formulación, comportamiento de flujo y extruibilidad. Este flujo metodológico permite integrar resultados fisicoquímicos, térmicos, reológicos y microestructurales en la optimización de la formulación del ánodo.

A continuación, se presentan las densidades de todos los componentes utilizados en la formulación de la pasta cerámica, así como de las sustancias de referencia empleadas en la determinación del índice de absorción de aceite. Estos valores son necesarios para el cálculo del parámetro λ (PVC/CPVC).

Tabla 1: Densidades materiales utilizados en el desarrollo de la investigación. Fuente: Elaboración propia.

Componente	Función / Uso	Densidad (g·mL ⁻¹)
Polvo NiO-GDC	Fase sólida – polvo cerámico	6,73
Alfa celulosa	Agente porógeno	1,60
1-Octanol	Disolvente	0,827
N,N-dimetilformamida	Disolvente	0,940
Dioctilftalato	Plastificante	0,980
Ácido esteárico	Dispersante	0,840
Etilcelulosa	Aglutinante	1,14
Aceite de linaza	Determinación absorción de aceite (método espátula)	0,930
Caolín calcinado	Material de referencia en absorción de aceite	2,60
Carbonato de calcio	Material de referencia en absorción de aceite	2,71

Todos los aditivos que conforman la fase líquida fueron suministrados por Sigma-Aldrich, con una pureza mayor al 99 % [12].

3.1 Estudios a pasta DAS y selección pasta de estudio.

Los análisis detallados a continuación a la pasta DAS, pasta comercial similar a una arcilla, sirven como punto de partida ya que se conoce que es extruible, y luego para comparar con la pasta objetivo que es de NiO-GDC. Para tener una primera aproximación al porcentaje de sólidos que debe tener una pasta para que se pueda extruir, se realiza la medición de humedad de la pasta DAS en su estado natural y tras remojarla durante 15 minutos, utilizando una balanza que calcula el porcentaje de humedad mediante la diferencia de peso. El procedimiento consiste en pesar una muestra de la pasta y dejarla secar en el equipo hasta alcanzar un peso constante (aproximadamente 20 minutos), registrando el peso inicial y final. Este experimento se repite tres veces para asegurar la validez y confiabilidad de los

resultados, confirmando la consistencia de las mediciones y reduciendo el error experimental.

Se mide el perfil reológico de la pasta DAS para entender el comportamiento del material durante el proceso de extrusión y replicarlo con la pasta compuesta por NiO-GDC. El análisis reológico de la pasta DAS se lleva a cabo con el reómetro CP-4000 Plus utilizando un sistema de cono y plato, ajustado a 25°C (temperatura ambiente de operación de la extrusora) y con un GAP de 0,05 mm. El procedimiento incluye dejar reposar la muestra de pasta 15 minutos en agua a temperatura ambiente antes de cargarla en el reómetro. Se realiza un barrido completo entre 2 y 1000 s⁻¹, de ida y vuelta, comenzando a 0,17 rpm.

En el trabajo desarrollado por Mangalaraja y col., se reporta la elaboración de cinco pastas, variando el porcentaje de agente porógeno, como se muestra en la tabla 2.

Tabla 2: Formulación de pastas cerámicas. Fuente:[12].

Muestras	Binder (%)	Polvo precursor	
		Polvo NiO-GDC (%)	α-celulosa (%) [%AP]*
Pasta I	22,3	69,9	7,80 [10]
Pasta II	23,2	65,2	11,5 [15]
Pasta III	23,2	61,9	14,9 [20]
Pasta IV	27,7	54,3	18,0 [25]
Pasta V	34,8	45,6	19,6 [30]

*%AP: porcentaje en peso de alfa-celulosa en la fase sólida de la pasta, es decir, considerando solo ambos componentes del polvo precursor, sin el *binder*. Donde el *binder* es la fase líquida de la pasta.

Los mejores resultados se obtienen con la cuarta pasta (25% agente porógeno), seleccionada en este estudio con el objetivo de entender por qué se puede extruir y por qué el tubo se mantiene estable, explicándolo a partir de su comportamiento reológico. Para explicar por qué funcionó mejor la pasta IV, primero se replica la metodología. Se comprueba con la pasta DAS disponible que se necesitan aproximadamente 21 gramos para llenar la extrusora y se pueda obtener un tubo de aproximadamente 10 cm de largo.

3.2 Estudios a polvos cerámicos NiO-GDC

La primera etapa es la síntesis de compuestos de NiO-GDC. Pero, dado que, en el Laboratorio de Tecnologías Electroquímicas y Energías verdes, del Departamento de Ingeniería de Materiales están disponibles los polvos cerámicos NiO-CGO 65/35, sintetizados a partir de nitratos metálicos de alta pureza ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$) y ácido cítrico como combustible, solo se requiere saber si están en una condición cristalina para poder ser utilizados en la pasta cerámica, por lo que se envían 4 muestras de distintos polvos de la misma composición al laboratorio de análisis de difracción de rayos X (DRX) para confirmar la formación de la fase deseada.

El DRX se utiliza para caracterizar la naturaleza cristalina y la pureza de las fases presentes en cada uno de los polvos cerámicos encontrados. Estas medidas se llevaron a cabo un difractor BRUKER, D4 ENDEAVOR *model*, 40kV, 20mA y 0,1542 nm Cu-K α como fuente de rayos X. Los datos DRX se recogen en el rango de 20° hasta 80°, con pasos de 0,02° con un tiempo de conteo de 1 segundo por paso.

Para el análisis de laboratorio mediante Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) de los polvos calcinados, se emplean las mismas fracciones de material utilizadas en DRX. En este procedimiento, las muestras identificadas como 2 y 4 en el DRX se mezclan y se renombra como muestra 2 para el EDS. Esta muestra corresponde a una composición conocida de 65:35 NiO-GDC, utilizada como referencia para verificar la proporción de fases en el resto de las muestras. Por su parte, las muestras 1 y 3 mantienen su identidad original en ambos análisis.

3.3 Preparación réplica pasta IV

3.3.1 Preparación fase líquida (binder)

Paralelamente, se prepara la fase líquida de la pasta, de ahora en adelante, “*binder*”. Se utilizan jeringas para depositar los reactivos, cuidando no mezclarlas, ni sumergirlas demasiado, mezclando 45mL de 1-octanol (solvente), 9 mL de N, N-dimetilformamida (DMF, solvente), 0,9 mL de dioctil phtalato (DOP, plastificante), 0,9 g de ácido esteárico (dispersante) y 3 g de etilcelulosa de 100 cP (aglutinante), mediante un agitador magnético con calentamiento a 70°C (solo al inicio) y a 1200 rpm. La adición de cada componente se realiza en el mismo orden indicado y garantizando la completa disolución de estos.

[12]

Tabla 3: Composición fase líquida. Fuente:[13]

Sustancia	Función	% masa
1-octanol	Disolvente	73,6
N,N-dimetilformamida (DMF)	Disolvente	16,9
Diocilphtalato (DOP)	Plastificante	1,76
Ácido esteárico	Surfactante	1,79
Etilcelulosa	Aglutinante	5,96

3.3.2 Preparación fase sólida

Para la fase sólida de la pasta, se mezclan el polvo NiO-GDC en forma cristalina (ver Figura 6 en resultados) con alfa celulosa y 51 mL de etanol en un molino de bolas (*WiseMix® Ball Mill*), utilizando un 50% en volumen del recipiente de bolas de ZrO₂ de 5 mm de diámetro a 200 rpm durante toda la noche. Luego, para eliminar el etanol, se utiliza un agitador magnético con calefacción a 150°C y 700 rpm. Se espera que, después del secado, se obtengan alrededor de 15 g de polvos, considerando las pérdidas.

3.3.3 Preparación *slurry*

Se procede a la segunda etapa, la preparación de la pasta (*slurry*). Se formula una pasta cerámica utilizando los polvos precursores, NiO-GDC + alfa-celulosa, (fase sólida), junto con el *binder* para mejorar la procesabilidad.

Dado que en el informe [12] se preparan 150 gramos de pasta y no 21, se estiman los gramajes en base a proporciones, lo que resulta en que los porcentajes en masa varían con respecto a los reportados para la pasta IV en la tabla 2, pero no de manera significativa.

3.4 Estudios reológicos réplica pasta IV

A la nueva pasta (réplica pasta IV) se les realiza dos estudios reológicos, en dos reómetros, primero el reómetro de Placa Cono RM 200 CP4000 *PLUS* (Marca: *LAMY RHEOLOGY INSTRUMENTS*), seteado en las mismas condiciones que para el análisis de la pasta DAS y el reómetro DHR-3 de la marca *TA Instruments*, se emplea con una geometría plato-plato lisa de 40 mm y un GAP de 200 µm. La temperatura se mantiene constante en 25 °C ± 0,1 °C. Con el objeto de verificar si la pasta presenta un comportamiento pseudoplástico, tal como se reporta en la literatura. [12]. Una vez cargada la muestra,

se recorta el excedente y se la deja reposar 60 s para que recupere parcialmente su microestructura antes de iniciar un barrido ascendente de velocidad de corte entre 1 y 2 000 s⁻¹, empleando 5 puntos por década y un tiempo total aproximado de 900 s para cubrir todo el rango. El transductor admite hasta 200 mN · m de torque, más que suficiente para registrar la transición completa desde el régimen de plato newtoniano de baja tasa de corte hasta el comportamiento pseudoplástico a altas tasas.

Adicionalmente en el reómetro DHR-3 a la misma temperatura, se realiza un ensayo de barrido de amplitud (*strain-sweep*) a una frecuencia angular fija de 10 Hz, la deformación oscilatoria (% *strain*) se incrementa logarítmicamente desde 1,0 % hasta $9,0 \times 10^4$ %, con 10–20 puntos por década. Este ensayo permite identificar el límite viscoelástico lineal y el punto de ruptura de la red interna de la pasta.

3.5 Análisis TGA

Paralelamente, se realiza un Análisis Termogravimétrico (TGA) a la pasta de la réplica IV de NiO-GDC para determinar la rampa de calentamiento necesaria para someter luego los tubos a sinterización.

En el caso de la rampa de calentamiento hasta 1200°C se eleva la temperatura de 0 a 600°C, en los casos restantes para sinterizar los tubos de NiO-GDC, se eleva la temperatura de 0 a 600 °C a una velocidad de calentamiento de 0.4 °C/min, manteniéndose a esta temperatura durante 2 horas.

Posteriormente, se incrementa a 1200, 1300 y 1400 °C, respectivamente, a una tasa de 1.8 °C/min, manteniendo cada temperatura durante 3 horas. Finalmente, se permite el enfriamiento natural a una tasa aproximada de 2 °C/min.

3.6 Estudios para obtener lambda

A las cinco pastas reportadas en literatura [12], adicional a la réplica de la pasta IV, se les determina lambda, un parámetro que indica la relación entre PVC y la Concentración Crítica de Pigmento en Volumen (CPVC) se llama así al PVC por encima del cual se produce un aumento de la porosidad y aumento de la absorción de agua. [9]

El PVC se define como la concentración de pigmento expresada en volumen sobre el total del *film* seco y puede establecerse en porcentaje mediante la formula:

$$PVC = \frac{\text{volumen de pigmento} + \text{volumen de cargas}}{\text{volumen de } film} \times 100 \quad \text{Ec. 1}$$

Donde

volumen de *film* = volumen de ligante + volumen de pigmentos + volumen de cargas. [14]

La determinación del CPVC puede efectuarse matemáticamente a partir del conocimiento del índice de absorción de aceite y la densidad de cada pigmento o carga que interviene en la formula. [15]

$$CPVC = \frac{\text{volumen de pigmento} + \text{volumen de cargas}}{\text{volumen crítico del } film} \times 100 \quad \text{Ec.2}$$

Donde:

Volumen crítico del *film* = volumen crítico de aceite + volumen de pigmentos + volumen de cargas

Volumen crítico de aceite = volumen de aceite absorbido por los pigmentos y cargas que se puede medir por el método de absorción de aceite. [14]

Luego, el cociente entre PVC y CPVC se denomina lambda.

$$\lambda = \frac{PVC}{CPVC} \quad \text{Ec. 3}$$

El cálculo de este parámetro se realiza utilizando una hoja de cálculo en Excel, en la que se necesitan datos como densidad, % de sólidos, volumen, masa de sólidos, volumen de sólidos, masa de volátiles, volumen de volátiles y % de absorción de aceite. Uno de los datos más relevantes, el % de absorción de aceite, no está reportado en la literatura; por lo tanto, se sigue la metodología del Método de la Espátula para determinar el índice de absorción de aceite del agente porógeno (alfa celulosa) y del polvo NiO-GDC, que son las cargas. Este método consiste en medir aproximadamente 1 gramo de polvo y añadir lentamente aceite de linaza hasta alcanzar una mezcla homogénea que se despegue del recipiente, registrando el volumen de aceite utilizado.[16]. Para validar el método experimental, se calculan los índices de absorción de aceite de caolín calcinado y del carbonato de calcio, comparando estos resultados con los valores reportados en la literatura.

Estos conceptos que son propios de recubrimientos y pinturas pueden extrapolarse a pastas, porque la única diferencia es que en las pastas no hay pigmentos, en este caso el *film* es la suma de volumen de ligante y cargas.

Se calcula el valor de λ para las cinco pastas iniciales y para la réplica IV. Con el fin de definir y acotar el rango de λ dentro del cual las pastas resultan extruibles, independientemente de su reología, se preparan dos formulaciones adicionales: una con $\lambda = 7,51$ (denominada pasta VI), y otra con $\lambda = 10,7$ (pasta VII). Fijando el contenido de sólidos, las proporciones en porcentaje de masa se determinan mediante la herramienta *Solver*.

Es necesario recalcular las proporciones, así para la fase sólida de la pasta, se mezclan el polvo NiO-GDC con alfa celulosa y 92 mL de etanol en un molino de bolas (*WiseMix® Ball Mill*). Luego, para eliminar el etanol, se utiliza un agitador magnético con calefacción a 150°C y 700 rpm.

3.7 Estudios reológicos para pasta VI y VII

Además de calcular el lambda para las tres pastas (la réplica de la pasta IV, pasta VI y VII), se mide la reología en ambos reómetros y se someten a ensayos oscilatorios de barrido de amplitud para evaluar el comportamiento viscoelástico de las pastas.

3.8 Estudios de procesos de secado y sinterización a través de análisis SEM y EDS

3.8.1 Proceso de secado a tubos verdes

Los tubos obtenidos de la extrusora, de fabricación propia de Laboratorio de Tecnologías Electroquímicas y Energías verdes, del Departamento de Ingeniería de Materiales, se someten a un proceso de secado antes de la sinterización, para los primeros tubos, es decir, de la réplica de la pasta IV, se dejan secar de 3 maneras por 5 días en diferentes condiciones: algunos a temperatura ambiente, otros en un horno universal UN *Memmert*, a 50°C, y otros en una cámara de condiciones controladas de la marca *Carbolite*, modelo HTMA 6/28 a 50°C con un 50% de humedad, durante cinco días. A diferencia de los tubos de la pasta VI que se secan por 24 horas en el horno, porque ya no se dispondría de la cámara y también porque con el análisis TGA se determina que a 50°C se evaporan los componentes más volátiles, entonces 5 días es un exceso. Finalmente, para que el corte de los tubos sea prolijo, se llevan a una cortadora laser Falcon2 Pro de *Creality* con un cabezal láser de 40W.

3.8.2 Proceso de sinterización

Posteriormente, se sinterizan a 1200, 1300 y 1400 °C en Horno de mufla MTI, de alta temperatura modelo- KSL-1700X-A3.

3.8.3 Análisis SEM y EDS

Se realizan análisis SEM (*Scanning Electron Microscopy*) en un Microscopio Electrónico de Barrido con detector EDS marca Jeol, modelo JSM-6010 PLUS/LA, antes de la sinterización y después de sinterizar a las 3 temperaturas.

4. Resultados y discusión

4.1 Resultados estudios a pasta DAS

4.1.1 Resultados de humedad pasta DAS

En la tabla 4, se muestra el porcentaje de sólidos que permite que la pasta se pueda extruir.

Tabla 4: Resultados de humedad pasta DAS. Fuente: Elaboración propia.

Antes de humedecer por 15 minutos				Después de humedecer por 15 minutos			
Masa inicial (g)	Masa final (g)	Humedad (%)	Sólidos (%)	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Humedad (%)	Sólidos (%)
5,15	3,56	31,6	68,4	1,03	0,676	34,2	65,8
1,21	0,832	31,5	68,5	1,81	1,13	37,2	62,8
				1,31	0,790	39,7	60,3

Así, para la pasta marca “DAS”, después de humedecerla, el porcentaje de sólidos es en promedio 63% aproximadamente, con el cual la pasta ya es extruible.

4.1.2 Resultados de reología pasta DAS

La caracterización reológica de las pastas se realizó mediante reogramas que muestran la variación de la viscosidad a temperatura constante bajo diferentes tasas de cizalla ($\tau-\dot{\gamma}$). [17]

A continuación, se presenta el reograma de la pasta en la Figura 4, en el que se evidencia su comportamiento.

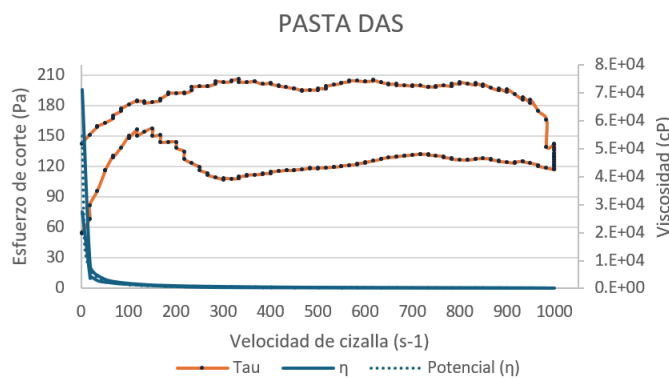


Figura 4: Reograma pasta DAS a 25°C. Elaboración propia.

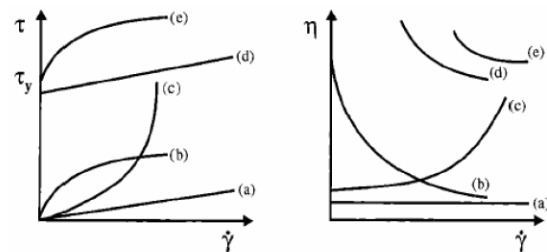


Figura 5: Comportamientos reológicos típicos. Fuente: [11]

En la Figura 5 se ilustran cinco perfiles reológicos característicos:

a) fluido newtoniano, b) pseudoplástico (*shear-thinning*), c) dilatante (*shear-thickening*), d) plástico de Bingham, y e) pseudoplástico con esfuerzo de cedencia.

La definición de reología, la descripción detallada de cada tipo de fluido, así como las ecuaciones 9 a 11 y parámetros asociados, se incluyen en el Anexo 7.5.

Al contrastar estos perfiles con el reograma de la Figura 4, se observa que la pasta DAS no fluye hasta $\tau \approx 54$ Pa, valor identificado como su esfuerzo de cedencia estático; por debajo de él actúa como un sólido elástico. Por tanto, se puede seleccionar el modelo de Herschel-Bulkley (HB) para ajustar los datos reológicos de la pasta DAS porque es el que mejor representa su comportamiento observado. Este modelo considera la existencia de un esfuerzo de cedencia (τ_0), lo cual es coherente con el hecho de que la pasta no fluye hasta alcanzar aproximadamente 54 Pa. Además, a partir de ese umbral, la viscosidad disminuye con el aumento de la tasa de corte, lo que indica un comportamiento claramente pseudoplástico ($n < 1$). Otros modelos, como el de Bingham, si bien también contemplan un esfuerzo de cedencia, suponen una viscosidad constante una vez superado este, lo que no se ajusta a la respuesta de la pasta DAS, donde la viscosidad continúa disminuyendo. Por tanto, se descartan modelos newtonianos, Ostwald-Waele o Bingham, y se opta por HB por su capacidad de describir tanto la presencia de un umbral de fluencia como la no linealidad del flujo posterior. Una vez superado este umbral, la caída de viscosidad se ajusta al modelo de HB ($n < 1$), confirmando su naturaleza pseudoplástica con esfuerzo de cedencia y descartando el comportamiento de Bingham, en el que la viscosidad post- τ_0 se mantiene constante. [11].

Se ajusta el modelo de HB al tramo 2–200 s^{-1} .

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n \quad \text{Ec. 4}$$

Donde

- K: es el índice de consistencia, mide la viscosidad de referencia del material a una velocidad de corte unitaria. Cuanto más grande es K, es mayor la resistencia al flujo.
- n: índice de flujo, describe cómo varía la tensión con la velocidad de corte.

Se obtiene: $\tau_0 = 40,7 \text{ Pa}$, $K = 10,1 \text{ Pa} \cdot \text{s}^n$ y $n = 0,481$ ($R^2 = 0,949$), lo que confirma el comportamiento pseudoplástico con esfuerzo de cedencia. Este modelo describe bien la zona pseudoplástica intermedia, ya que sobre $\sim 300\text{--}400 \text{ s}^{-1}$ muchas suspensiones pasan a un segundo régimen casi newtoniano (la viscosidad se hace casi constante otra vez). Por tanto, es adecuado limitar el rango $2 - 200 \text{ s}^{-1}$. [17]

La diferencia entre $\tau_{0,\text{est}}$ (54,0 Pa) y el esfuerzo de cedencia dinámico $\tau_{0,\text{din}}$ (40,7 Pa) se atribuye a la tixotropía, definida en anexo 7.5. En el caso de la pasta DAS, el mayor esfuerzo registrado durante el barrido descendente sugiere que, tras el reposo, la red interna comienza a reconstruirse, aumentando momentáneamente la resistencia al flujo, lo cual es característico de un sistema tixotrópico. [18]

En suma, la pasta DAS combina un comportamiento pseudoplástico con esfuerzo de cedencia y tixotropía, lo que favorece la conservación de la forma de los tubos y reduce la fuerza requerida en el proceso, facilitando el flujo durante la operación, y este es el perfil que se desea emular con la réplica de la pasta IV.

4.2 Resultados estudios a polvos cerámicos NiO-GDC

4.2.1 Resultados análisis DRX y EDS

El difractograma del polvo NiO–GDC (65:35) de la muestra 2, calcinado a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 6) muestra picos característicos de las fases NiO y GDC, ambas con estructura cúbica centrada en las caras (Fm-3m).[19]. Los máximos de difracción ubicados en $2\theta \approx 37,2^\circ$, $43,3^\circ$ y $62,9^\circ$ corresponden a los planos (111), (200) y (220) del NiO, en concordancia con los datos de la tarjeta *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) #47-1049. Asimismo, se identifican señales de menor intensidad asociadas a la fase tipo fluorita del GDC, con índices (111), (200) y (220) de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$, según la tarjeta JCPDS #43-1002. Estas tarjetas son parte de la base de datos *Powder Diffraction File®* (PDF) gestionada por el *International Centre for Diffraction Data* (ICDD). [20]

Adicionalmente, se realiza un análisis de coincidencia (*phase matching*) utilizando el *software X'Pert HighScore Plus* y la base de datos *Crystallography Open Database* (COD), obteniéndose una concordancia total con las fichas COD 96-432-0509 para el GDC (*peaks* azules) y COD 96-156-2994 para el NiO (*peaks* verdes) (ver Figura 7). Este resultado confirma la identificación previa y respalda la coexistencia de ambas fases cristalinas, con predominio de la fase NiO, consistente con su mayor cristalinidad y lo reportado en la literatura. [13]

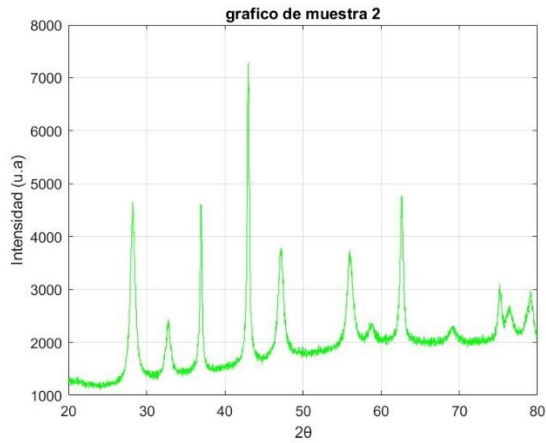


Figura 6: Resultados análisis DRX polvo NiO-GDC (65:35). Fuente: Elaboración propia.

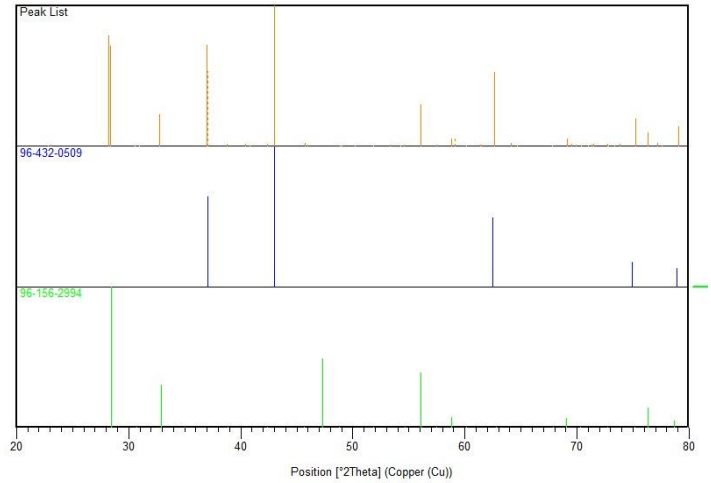


Figura 7: Análisis de coincidencia (phase matching) utilizando el software X'Pert HighScore Plus y la base de datos Crystallography Open Database (COD). Fuente: Elaboración propia.

El mapeo elemental por EDS en las muestras M1, M2 y M3 corresponde a análisis de tipo área, promediando la composición sobre toda la superficie seleccionada. En las tres muestras se obtiene una relación NiO-GDC próxima a la nominal (65:35 % en masa), con ligeras variaciones en el contenido de Ni. Esto sugiere que el método de preparación empleado asegura una distribución relativamente homogénea de los elementos Ni, Ce y Gd, consistente con las fases identificadas en DRX. En la figura 8 se presentan los resultados de la muestra 2 y en el anexo 7.4 los de las 3 muestras.

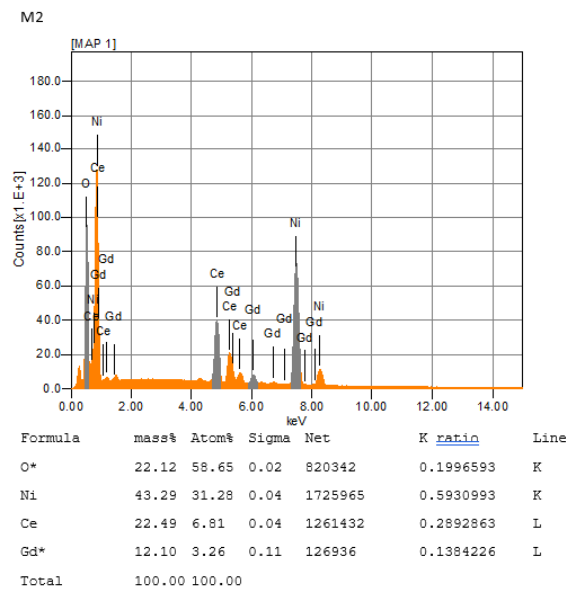


Figura 8: Resultados análisis EDS polvo NiO-GDC (65:35) a M2. Fuente: Elaboración propia.

4.3 Resultados formulación réplica pasta IV

De lo extraído del trabajo desarrollado por Mangalaraja y col. [12] y su posterior reproducibilidad en el Laboratorio de Tecnologías Electroquímicas y Energías verdes, del Departamento de Ingeniería de Materiales, se tiene que los porcentajes en masa de la fase líquida no son idénticos a los reportados en la Tabla 3, debido a errores intrínsecos asociados al trabajo experimental y del usuario, sin embargo, son variaciones poco significativas. A esta nueva pasta se le llama réplica pasta IV de ahora en adelante.

Tabla 5: Composición fase líquida réplica pasta IV. Fuente: Elaboración propia.

Sustancia	Función	% masa
1-octanol	Disolvente	79,1
N,N-dimetilformamida	Disolvente	13,9
Dioctil phtalato	Plastificante	1,32
Ácido esteárico	Surfactante	1,32
Etilcelulosa	Aglutinante	4,40

A partir de esta fase líquida se formula la pasta cerámica, cuya composición total se presenta en la Tabla 6.

Tabla 6: Formulación de pasta réplica IV. Fuente: Elaboración propia.

Muestra	Binder (%)	Polvo precursor	
		Polvo NiO-GDC (%)	α -celulosa (%) [%AP]*
Réplica Pasta IV	38,2	47,3	14,5 [23,5]

Así, para preparar 21,0 g de pasta, se necesitan 5,82 g de binder, 11,4 g de polvo y 3,78 g de agente formador de poros (alfa celulosa).

4.4 Resultados estudios reológicos réplica pasta IV

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al caracterizar reológicamente la réplica de la pasta IV, destacando las diferencias observadas entre ambos equipos de medición y su impacto en la interpretación del comportamiento de flujo. Las curvas esfuerzo cortante vs. tasa de corte permiten identificar los regímenes de respuesta del material y establecer parámetros clave para su análisis comparativo.

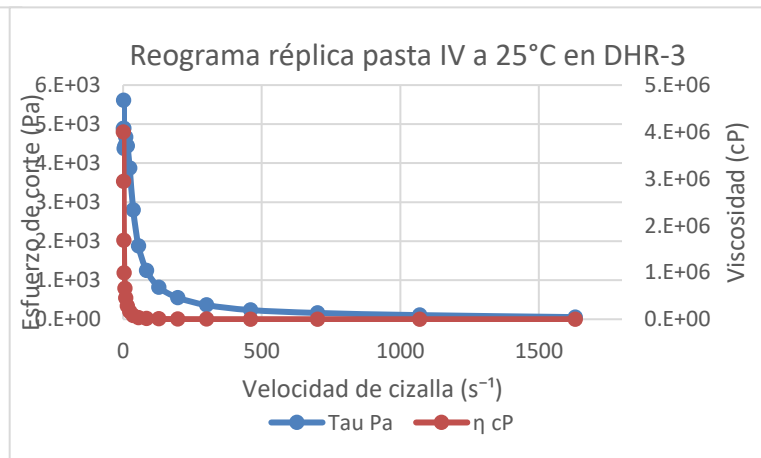
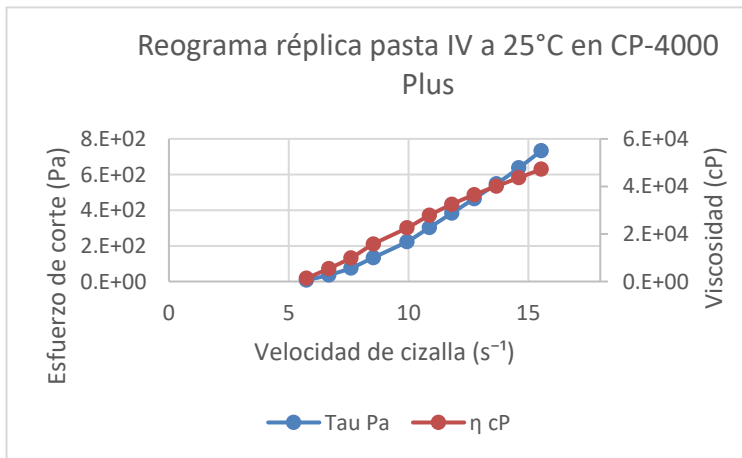


Figura 9: Reograma réplica pasta IV a 25°C en CP-4000 Plus. Fuente: Elaboración propia.

Figura 10: Reograma réplica pasta IV a 25°C en DHR-3. Fuente: Elaboración propia.

Al ensayar la réplica IV en ambos equipos, las curvas τ - $\dot{\gamma}$ difieren de forma notoria porque cada reómetro opera con límites de torque y geometría distintos. El CP-4000 Plus aporta como máximo 30 mN·m; [21]. y su geometría refuerza la diferencia, emplea un cono-plato liso que favorece el *wall slip* (deslizamiento de pared), la capa de pasta adosada al metal resbala y la mayor parte del torque se pierde, por lo que el transductor apenas detecta esfuerzo. El esfuerzo máximo que puede imponer se estima mediante la ecuación 5. [22]

$$\tau_{m\acute{a}x} = \frac{(3T)}{2\pi R^3} \quad \text{Ec. 5}$$

Reemplazando, en la ecuación 5, torque de 0,03 N·m y un R=0,02 m se obtiene $\tau_{m\acute{a}x} = 1,8 \text{ kPa}$. Como la pasta requiere 6,07 kPa para romper su red interna, hasta $\approx 6 \text{ s}^{-1}$ el esfuerzo registrado en la Figura 9 es mínimo, incluso a veces negativo, (valores como 36 Pa a $6,66 \text{ s}^{-1}$; y 75 Pa a $7,6 \text{ s}^{-1}$ siguen estando cientos de veces por debajo del τ_0 real, pero ya supera el ruido de fondo y el *software* lo reporta), entonces, aunque la viscosidad parece aumentar, es una falsa impresión de dilatancia.

El DHR-3 entrega 200 mN·m y su geometría de platos estriados eliminan el deslizamiento, de modo que el esfuerzo transmitido se registra completo. Su esfuerzo máximo se calcula con la geometría disco-disco con la ecuación 6. [22]

$$\tau_{m\acute{a}x} = \frac{(2T)}{\pi R^3} \quad \text{Ec. 6}$$

Reemplazando en la ecuación 6, torque de 0,20 N·m y un R=0,02 m se obtiene $\tau_{m\acute{a}x} \approx 16\text{kPa}$ casi tres veces más del τ_0 de la pasta ($\sim 5,6\text{ kPa}$). Así, la Figura 10 muestra el peak real de τ_0 y la rápida caída de viscosidad típica de un fluido pseudoplástico con esfuerzo de cedencia. Ambos ensayos se programan en rampas ascendentes; aunque el DHR-3 no ejecuta un ciclo descendente, el barrido ascendente basta para evidenciar que, para pastas con $\tau_0 > 2\text{ kPa}$, se necesita un reómetro de mayor torque y superficies rugosas; de lo contrario, τ y η se subestiman o distorsionan.

4.5 Resultados análisis TGA

El perfil de TGA que se realiza a la réplica de la pasta IV, muestra que la mayor parte de la fase líquida, especialmente los disolventes (n-octanol y DMF) se han evaporado durante el proceso de secado a 50°C , la pérdida principal representada el *peak* antes de 200°C .

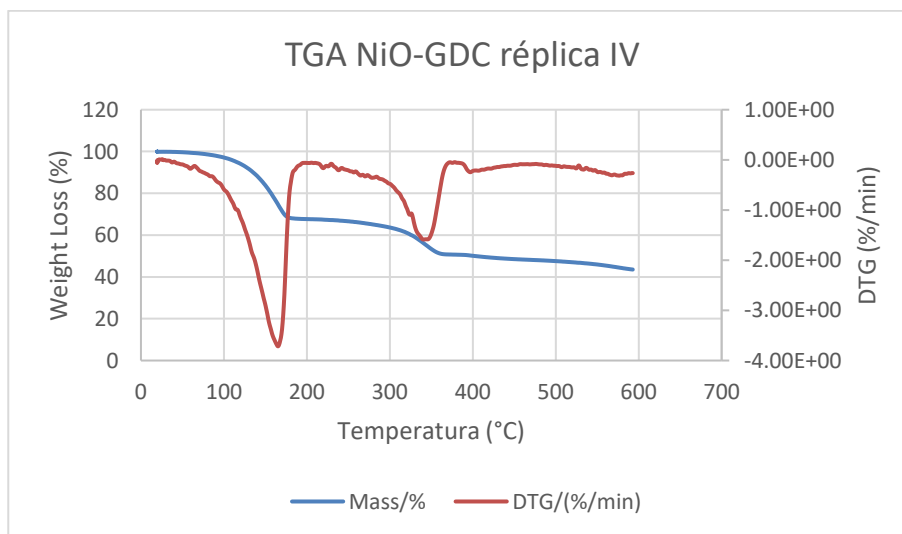


Figura 11: Análisis TGA a NiO-GDC. Fuente: Elaboración propia.

El *peak* observado, en la Figura 11, alrededor de 350°C se debe a la descomposición del agente formador de poros. Lo que da pie a las rampas de sinterización (Figura 12), para eliminar la fase líquida residual a una velocidad de calentamiento de alrededor de $0.4^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta los 600°C para garantizar la cinética de descomposición lenta con un mejor control sobre la evacuación de gases de combustión del alfa celulosa.

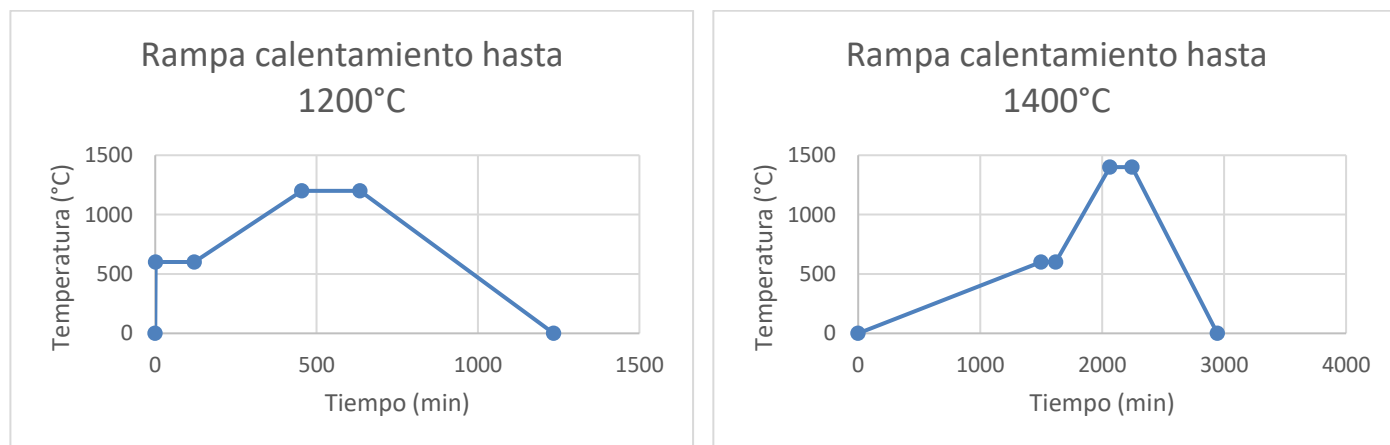


Figura 12: Rampas de calentamiento. Fuente: Elaboración propia.

4.6 Resultados estudios para obtener lambda

Los resultados expuestos en la tabla 7, coinciden con lo informado en literatura, donde se reporta que el rango de índice de absorción de aceite del carbonato cálcico es entre 12 y 18%, mientras que el del caolín es de 50-80%. [9]

Tabla 7: Resultados de análisis índice de absorción de aceite. Fuente: Elaboración propia.

Compuesto	Cantidad polvo (g)	Cantidad aceite (g)	Índice de absorción de aceite (%)
NiO-GDC	1,00	2,48	248
Alfa celulosa	1,02	2,24	222
Caolín	1,00	0,781	78,1
Carbonato de Calcio	1,00	0,154	15,3

Así se valida el método experimental y respalda la fiabilidad de los valores obtenidos para los polvos utilizados en este estudio. En materiales cerámicos, un índice alto de absorción implica una mayor demanda de fase líquida para recubrir completamente las partículas, lo que influye directamente CPVC y, por ende, en el valor de λ . Con estos datos se calcula PVC, CPVC y λ para cada formulación como se ve en la Tabla 8.

Tabla 8: Resultados lambda para todas las pastas. Fuente: Elaboración propia.

Pasta	*%AP	PVC (%)	CPVC (%)	Lambda
I	10,0	90,3	6,96	13,0
Replica I	10,0	90,0	7,01	12,8
II	15,0	90,8	7,77	11,7
III	20,0	91,6	8,48	10,8
IV	25,0	90,5	9,37	9,66
Réplica IV	23,5	88,6	9,14	9,69
V	30,0	88,1	10,2	8,65
VI	23,5	68,7	9,14	7,51
VII	23,5	97,8	9,14	10,7

Se presentan los valores de λ calculados para las pastas iniciales, identificándose un rango intermedio asociado a buena extruibilidad. Con el propósito de evaluar este efecto, se formulan dos pastas adicionales (VI y VII). Sus composiciones específicas se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9: Reformulación para obtener pastas con diferentes lambdas. Fuente: Elaboración propia.

Sustancia	Función	% masa réplica pasta IV	% masa pasta VI	% masa pasta VII
polvo NiO-GDC	Polvo precursor	47,3	47,3	47,3
alfa celulosa	Agente porógeno	14,5	14,5	14,5
1-octanol	Disolvente	30,2	24,3	32,1
N,N-dimetilformamida	Disolvente	5,31	5,31	5,31
Diocitphtalato	Plastificante	0,504	0,504	0,504
Ácido Esteárico	Surfactante	0,504	0,809	0,221
Etilcelulosa	Aglutinante	1,68	7,28	0,110



Figura 13: Binder para pastas lambda VII, réplica pasta IV y lambda VI de izquierda a derecha. Fuente: Elaboración propia



Figura 14: Pastas VI y VII de izquierda a derecha. Fuente: Elaboración propia

La Figura 13 muestra las diferencias visuales en los *binders* formulados, mientras que en la Figura 14 se presentan las pastas obtenidas. Se aprecia que la pasta VI, con menor λ , posee una textura más cerrada y compacta, atribuible a un mayor contenido de aglutinante; en cambio, la pasta VII, con λ elevado, muestra una consistencia más quebradiza y menor cohesión, lo que coincide con la tendencia esperada en sistemas con exceso de PVC. Sin embargo, los resultados muestran que λ no es un predictor absoluto; por ejemplo, la pasta III, con $\lambda = 10,8$, se extruye correctamente, a diferencia de la pasta VII con el mismo orden de magnitud, lo que evidencia que el PVC por sí mismo ejerce una influencia más determinante en la procesabilidad. En este sentido, el λ puede emplearse como indicador complementario, pero el control del PVC resulta clave para garantizar un flujo adecuado durante la extrusión.

En la figura 15 se evidencia que las pastas que logran extruirse exitosamente se agrupan dentro de un rango específico de PVC, pero no necesariamente de λ . Por ejemplo, la pasta con $\lambda = 7,51$, que corresponde a un PVC de solo 68,7 %, se extruye adecuadamente, mientras que la pasta con $\lambda = 10,7$, a pesar de estar dentro de un rango razonable de λ , presenta un valor anómalo de PVC (97,8 %) y no fue sometida a extrusión. Estos resultados sugieren que valores extremos de PVC, tanto bajos como altos, comprometen la extruibilidad, aunque λ se mantenga dentro de un intervalo aparentemente favorable.

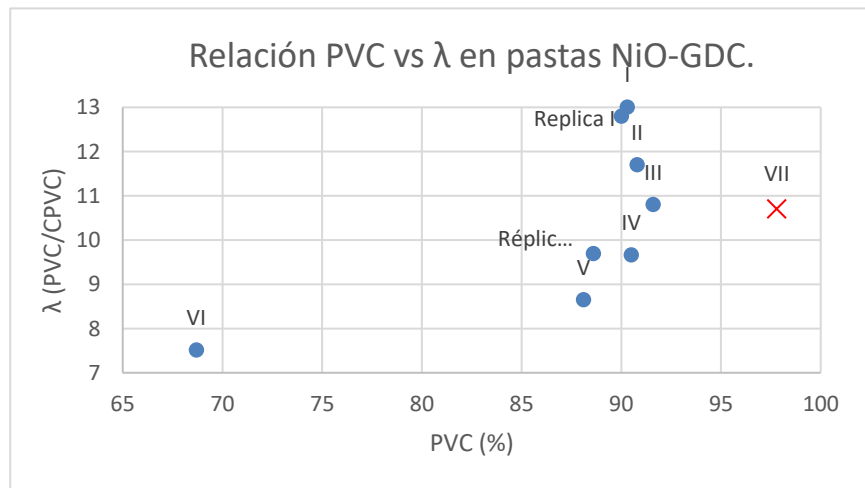


Figura 15: Relación PVC vs λ en pastas NiO-GDC. Fuente: Elaboración propia.

4.7 Resultados estudios reológicos para pasta VI y VII

Se llevan las muestras a ambos reómetros, sin embargo, la pasta VII, con $\lambda = 10,7$, superó con creces PVC provocando que el déficit de aglutinante genere una masa más parecida a un barro, como se ve en la Figura 14, que escurre y por tanto no se puede cargar a la extrusora. Por la ausencia de flujo controlado, no se obtuvo curva $\tau-\dot{\gamma}$.

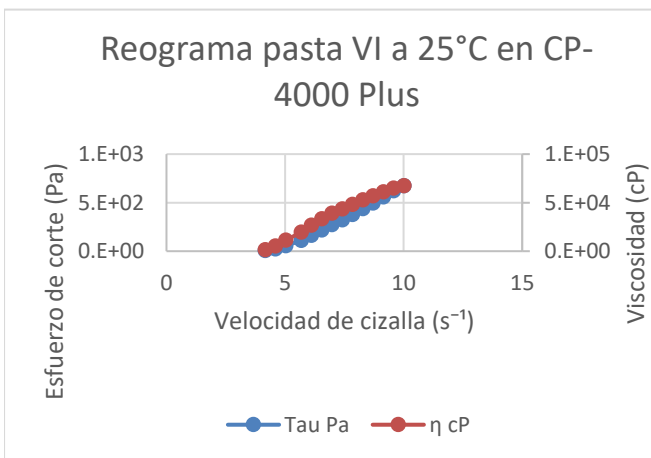


Figura 16: Reograma pasta VI a 25°C en CP-4000 Plus. Fuente: Elaboración propia.

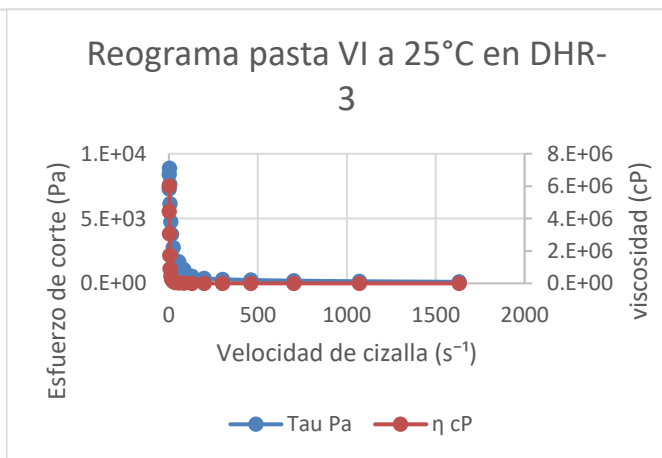


Figura 17: Reograma pasta VI a 25°C en DHR-3. Fuente: Elaboración propia.

Las Figuras 16 y 17 revelan diferencias similares a la de la réplica IV. La explicación vuelve a estar en los factores instrumentales y de ensayo, pero con números propios de esta formulación. La pasta VI necesita romper una estructura inicial de 6,74kPa; el motor del CP-4000 no puede superar ese esfuerzo dentro de su límite de 30 mN·m (1,8 kPa) por lo que registra un τ casi nulo hasta $\dot{\gamma} \approx 5 \text{ s}^{-1}$. El DHR-3, con 200 mN·m, (16 kPa) sí vence τ_0 y muestra el *peak* real.

4.7.1 Ajuste de modelos reológicos

En primer lugar, se aplica el modelo de Carreau-Yasuda (CY) (ec.7) a los reogramas estables obtenidos con el DHR-3 para la réplica de la pasta IV y la pasta VI, así como al reograma tomado con el CP-4000 Plus para la pasta DAS. Se elige el modelo de CY (Ec. 7) porque describe con precisión el comportamiento pseudoplástico observado en las pastas, caracterizado por una región de viscosidad constante (η_0) a bajas tasas de corte, una caída progresiva de la viscosidad controlada por un tiempo característico (λ^*) y una zona estable (η_∞) a altas tasas de corte. A diferencia de modelos como Bingham o HB, que suponen una relación lineal o de ley de potencia inmediatamente después del esfuerzo de cedencia, el modelo CY permite ajustar tanto estas regiones estables como la zona de transición mediante los parámetros n y p , capturando la forma curva real de los reogramas y ofreciendo un ajuste más representativo y con menor error (RMSE) para los datos obtenidos.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) [1 + (\lambda^* \dot{\gamma})^p]^{\frac{(n-1)}{p}} \quad \text{Ec. 7 [22]}$$

El ajuste se limitó a la región de flujo situada por encima de la tensión umbral, con el fin de evitar los artefactos de señal instrumentales (torque insuficiente y *wall slip*) observados a torques muy bajos. Los parámetros obtenidos se ven en la Tabla 10:

Tabla 10: Parámetros de modelo Carreau-Yasuda aplicado a las pastas. Fuente: Elaboración propia.

Pasta	η_0 (Pa s)	η_∞ (Pa s)	λ^* (s)	n	P	RMSE %
DAS (CP-4000)	4,02	0,129	0,0542	0,100	3	0,810
Réplica IV (DHR-3)	$3,99 \times 10^3$	0,330	1,48	0,100	5	0,721
VI (DHR-3)	$6,60 \times 10^3$	0,0500	2,31	0,100	3	0,767

Donde a partir de η_0 ; viscosidad en reposo y η_∞ : a altas velocidades de corte modela, mediante los parámetros λ^* (tiempo característico) [notar que es diferente al $\lambda = \text{PVC}/\text{CPVC}$], n (índice de adelgazamiento) y p (parámetro de ajuste de la transición). Como se ve, presentan errores de ajuste (RMSE $\approx 0.72\text{--}0.81\%$) por debajo del 1 %, lo que confirma la idoneidad del esquema CY para describir el adelgazamiento de la viscosidad en estas formulaciones. [23] [24]

La comparación directa es válida porque el modelo, al carecer de esfuerzo de cedencia explícito, se sustenta exclusivamente en la viscosidad aparente y la tasa de corte reales, previamente corregidas por geometría y torques máximo de cada equipo. En este sentido, η_0 refleja la viscosidad en reposo y, por correlación empírica, la densidad de la red sólido-líquido; el incremento DAS $\ll \text{IV} < \text{VI}$ concuerda con el aumento de % sólidos. Mientras que λ^* indica la rapidez con que se abandona el plato newtoniano, es decir, marca aproximadamente el instante en que la red interna del fluido ya no puede mantener la viscosidad de reposo (η_0) y comienza el adelgazamiento por corte; algo crucial para prever la presión y la estabilidad durante la extrusión. Para efectos prácticos se usa la relación empírica $\dot{\gamma}_c \sim \frac{1}{\lambda^*}$ la pasta VI, más concentrada, requiere un tiempo característico casi el doble que la IV y casi 40 veces superior al de la DAS. El índice n se fija en 0,100 para poder comparar y porque su variación no mejora sustancialmente la calidad del ajuste.

En contraste, la pasta VII no se modela. Durante el ensayo no logra extruirse y presenta datos dispersos con histéresis pronunciada. La ausencia de un plato newtoniano inferior y la falta de convergencia numérica invalidan tanto el modelo CY como cualquier otro esquema puramente viscoso; la caracterización de esta pasta requiere ensayos de pausa-recuperación enfocados en la reconstrucción estructural.

Finalmente, el intento de ajustar HB a las pastas con los datos brutos fracasa porque la primera pendiente $\tau\text{-}\dot{\gamma}$ resulta negativa, síntoma de limitaciones instrumentales (torque insuficiente y *wall slip*) en la zona de torques bajos. Sin embargo, ello no contradice la descripción global de las pastas como pseudoplásticas con esfuerzo de cedencia. HB sigue siendo apropiado para cuantificar τ_0 cuando los datos se filtran y la curva es creciente, mientras que CY complementa el análisis al ofrecer parámetros comparables en el régimen de flujo estable. Se recomienda, por tanto, conservar HB donde la calidad de señal lo permita para estimar la presión mínima de extrusión y emplear CY como base uniforme para contrastar η_0 , η_∞ y λ entre las formulaciones que fluyen sin inconvenientes.

4.7.2 Ensayos oscilatorios

Los ensayos oscilatorios de barrido de amplitud permiten caracterizar la resistencia estructural de las pastas en función de la deformación [25]. En este estudio, se evalúa el comportamiento viscoelástico de las pastas réplica IV, VI y VII mediante las curvas y frente al aumento progresivo de deformación a frecuencia constante (10 Hz). Las curvas resultantes se presentan en la Figura 18.

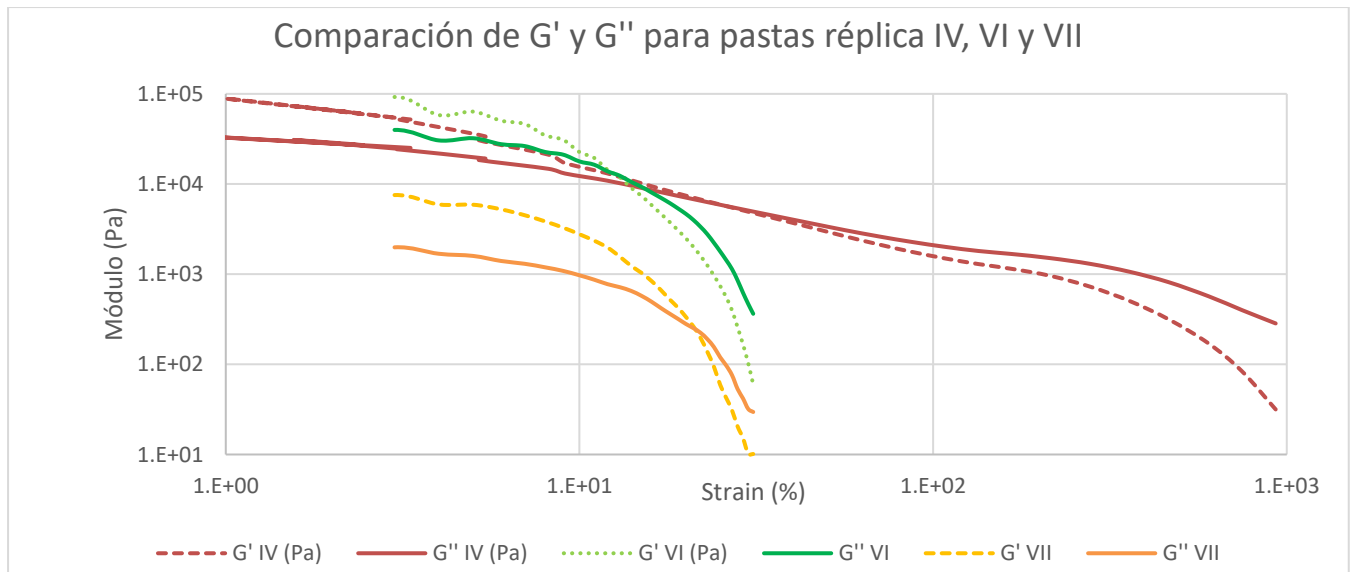


Figura 18: Barrido de amplitud a 10 Hz. Comparación de G' y G'' para pastas réplica IV, VI y VII. Fuente: Elaboración propia.

Se observa que la curva correspondiente a la réplica de la pasta IV se extiende hasta deformaciones considerablemente mayores que las registradas para las pastas VI y VII. Esto indica que su red sólido-líquido es capaz de soportar una mayor deformación antes de alcanzar la deformación de cedencia (γ_y) punto en el que el módulo elástico G' el módulo viscoso G'' se igualan y la estructura interna colapsa. La mayor longitud de la curva refleja, por tanto, una resistencia estructural superior y una mayor tolerancia a esfuerzos antes de fluir, lo que coincide con su buen desempeño durante la extrusión. En contraste, la pasta VI presenta un módulo inicial más alto, pero cede a deformaciones menores, mientras que la pasta VII muestra una respuesta viscoelástica limitada y una ruptura temprana, coherente con su baja cohesión y ausencia de extruibilidad.

Estos resultados se cuantifican en la Tabla 11, donde se observa que la pasta VI presenta el módulo elástico inicial más elevado ($8,42 \times 10^4$ Pa) y la mayor tensión de cedencia dinámica, mientras que la réplica IV combina un módulo intermedio ($5,20 \times 10^4$ Pa), con una deformación de cedencia

relativamente baja lo que le permite conservar su integridad estructural en un rango amplio de deformaciones. La pasta VII, por su parte, muestra valores significativamente inferiores de G' junto con una deformación de cedencia elevada (13,9 %), lo que indica una estructura débil y fácilmente deformable, coherente con su pobre respuesta durante el procesado.

La deformación de cedencia (γ_y) se determina a partir del cruce $G'=G''$, lo que permite estimar la tensión de cedencia dinámica como $\tau_{0,din} \approx G'_0 \gamma_y$. [26] Los valores se resumen en la Tabla 11.

Tabla 11: Parámetros oscilatorios obtenidos a partir del barrido de amplitud. Fuente: Elaboración propia.

Pasta	G'_0 (Pa)	γ_y (%)	$\tau_{0,din}$ (Pa)
Réplica IV	$5,20 \times 10^4$	2,89	$1,50 \times 10^3$
VI	$8,42 \times 10^4$	3,58	$3,01 \times 10^3$
VII	$5,33 \times 10^3$	13,9	$7,41 \times 10^2$

Estos resultados permiten correlacionar los parámetros estructurales con los obtenidos por el modelo CY, el cual describe la viscosidad en función de la tasa de corte. [22]

Los parámetros obtenidos previamente a partir de datos de flujo continuo muestran que la viscosidad en reposo es coherente con la rigidez inicial, la pasta VI con $\eta_0=6,60 \times 10^3$ (Pa s) presenta el máximo G'_0 , mientras que la réplica IV muestra valores intermedios, $\eta_0=3,99 \times 10^3$ (Pa s). Para la pasta VII no se logra un ajuste válido del modelo debido a la falta de consistencia en su reograma.

Además, se estima la tasa de corte promedio durante la extrusión, considerando un tubo de 10 cm de longitud, 4 mm de diámetro, y un tiempo de extrusión de 5 minutos. Bajo estas condiciones, el flujo volumétrico permite calcular una tasa de corte media [27]

$$\dot{\gamma}_{med} = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad \text{Ec. 8}$$

Reemplazando, se obtiene $\dot{\gamma}_{med} \approx 6,70 \times 10^{-1} s^{-1}$.

Esta tasa se utiliza para estimar la viscosidad efectiva de cada pasta bajo condiciones reales de extrusión. Los resultados se presentan en la Tabla 12.

Tabla 12: Viscosidad estimada durante la extrusión según el modelo Carreau–Yasuda. Fuente: Elaboración propia.

Pasta	$\eta_{extrusión} \text{ (Pa}\cdot\text{s)}$
Réplica IV	$3,54 \times 10^3$
VI	$4,15 \times 10^3$

En conjunto, los resultados de los ensayos oscilatorios y el ajuste del modelo CY entregan una descripción consistente y complementaria de la estructura interna y capacidad de extrusión de las formulaciones estudiadas.

4.8 Resultados de procesos de secado y sinterización a través de análisis SEM y EDS

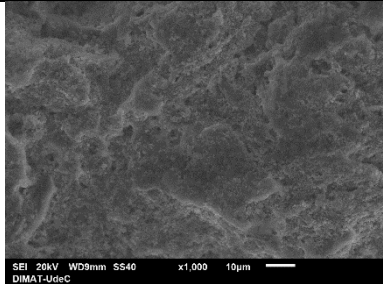
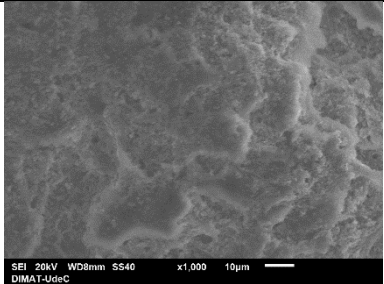
Finalmente, para contrastar, se efectúan SEM y EDS en los tubos después de la sinterización a 1200, 1300 y 1400 °C. En el caso de los tubos sinterizados a 1400 °C, se opta por hacer SEM en los polvos, ya que los tubos se quiebran al sacarlos de la mufla.

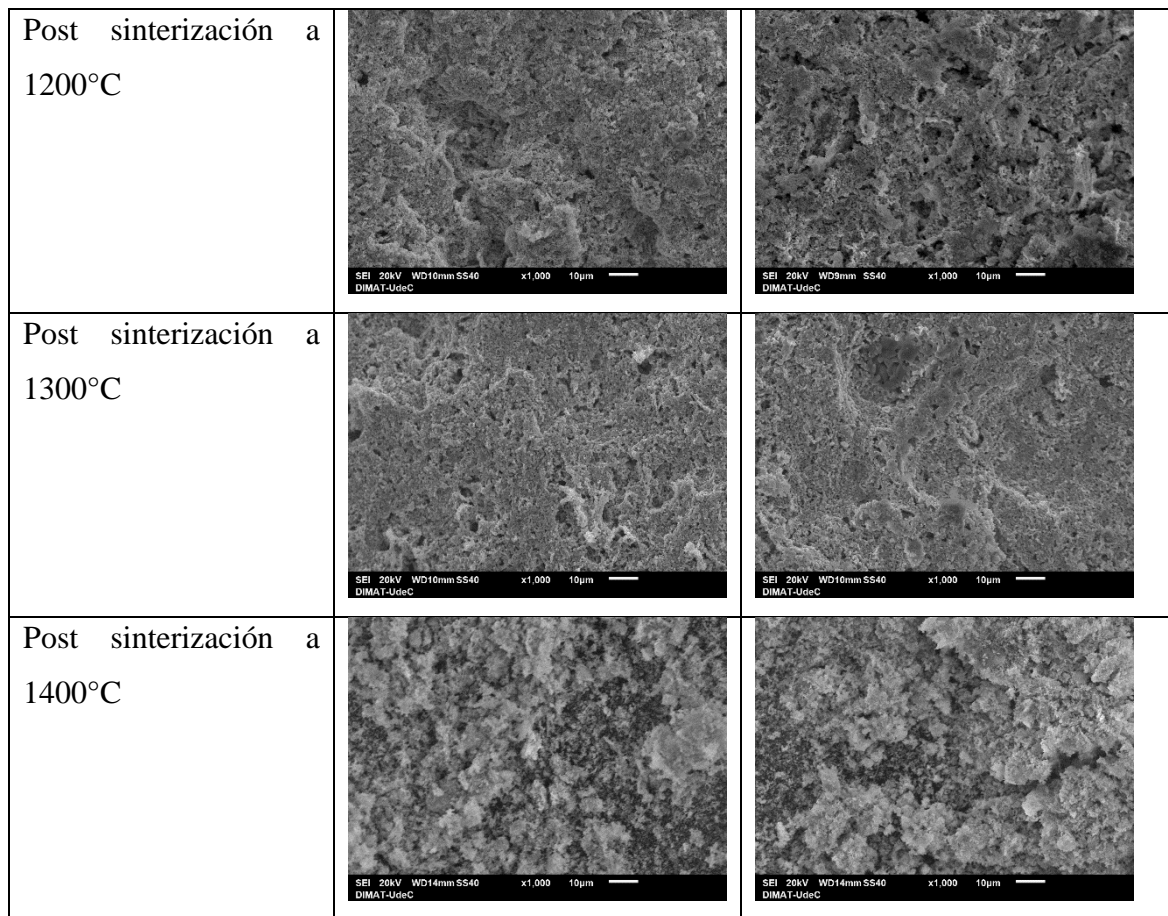
En cuanto a los tubos de la pasta VI, solo se secan en el horno y también se toman imágenes antes de la sinterización y después de la sinterización a 1200, 1300 y 1400 °C.

Así, se realizan dos comparaciones.

Se presentan dos muestras, tubos de la misma pasta secados a 50 °C: unos en cámara de condiciones controladas y otros en horno convencional. Se realizaron observaciones adicionales a aumentos de x100, x2000, x3700 y x5000, pero solo se muestran las de x1,000 por cuestiones de espacio y simplicidad.

Tabla 13: Comparación de tipos de secado a la réplica de la pasta IV y su efecto en la porosidad. Fuente: Elaboración propia.

	Estufa u horno	Cámara de condiciones controladas
Pre-sinterización		



Previo al proceso de sinterización, las micrografías SEM de los *green tubes* secados en horno convencional y en cámara de condiciones controladas exhiben superficies densas, lisas y con escasas cavidades; en esta etapa no se aprecian diferencias morfológicas significativas.

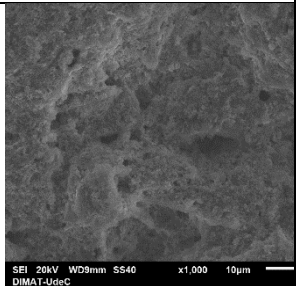
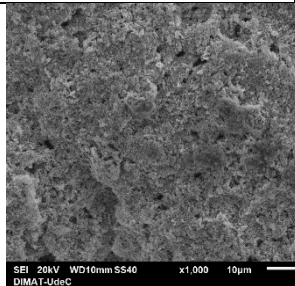
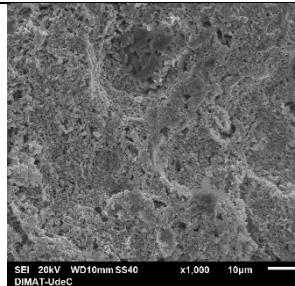
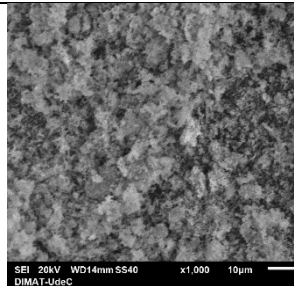
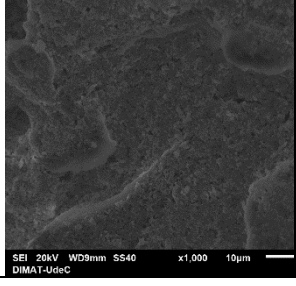
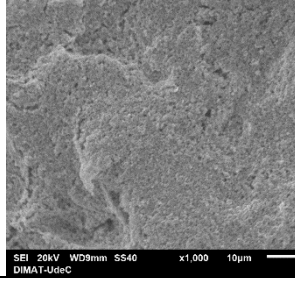
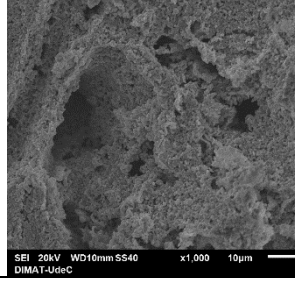
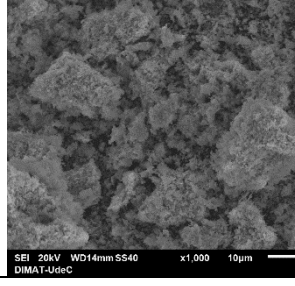
Tras la sinterización a 1200 °C, la muestra procedente de la cámara mantiene una textura homogénea y una distribución de poros más uniforme, sin evidencias de grietas. En contraste, la muestra secada en horno presenta una superficie más irregular y variabilidad porosa. Estos resultados indican que el secado en cámara retarda la contracción inicial, preserva poros abiertos y favorece una microestructura potencialmente más robusta para aplicaciones que requieran permeabilidad de gases.

A 1300 °C las diferencias se reducen a niveles mínimos, ambas superficies muestran granulometría homogénea, cuellos de sinterización avanzados y conectividad porosa comparable, señal de que la densificación ya domina el proceso independientemente del método de secado.

A 1400 °C los tubos se fragmentan (se pulverizan) durante la manipulación, luego, las imágenes SEM tomadas sobre los polvos resultantes revelan una elevada fracción de vacíos en ambos casos, sin contrastes cuantitativos claros entre métodos, lo que confirma la convergencia microestructural a temperaturas elevadas.

En síntesis, del análisis cualitativo se desprende que el secado en cámara aporta ventajas notables únicamente cuando la sinterización finaliza en torno a 1200 °C, donde se requiere conservar porosidad abierta y limitar la contracción prematura. Empero, para procesos que alcanzan temperaturas sobre 1300 °C y buscan densidad total, el horno convencional es suficiente, pues la microestructura resultante no difiere apreciablemente del método asistido por humedad controlada.

Tabla 14: Comparación de temperaturas de sinterización a tubos secados en el horno convencional y su efecto en la porosidad. Fuente: Elaboración propia.

Muestra	Antes de la sinterización	Sinterizada a 1200°C	Sinterizada a 1300°C	Sinterizada a 1400°C
Tubo réplica pasta IV				
Tubo pasta VI				

Antes de sinterizar, el tubo réplica de pasta IV muestra poros, que deja al secarse el agente porógeno, así la superficie se ve algo rugosa y con poros repartidos homogéneamente, lo que deja canales para que salgan los gases cuando se calienta. En cambio, el tubo formulado con $\lambda = 7,51$ (pasta VI) parte con una capa externa más compacta, porque con mayor % de ligante, el material tiende a “cerrarse”, así que los poros quedan menos visibles y el volumen libre es menor.

Al llegar a 1200 °C los dos tubos comienzan a densificar. Por un lado, la réplica de la pasta IV conserva parte de esos canales, estos poros conectados funcionan como pequeños espacios de alivio y la

deformación se distribuye de forma más uniforme por todo el tubo. Mientras que el tubo de la pasta VI cierra rápido los poros y aparecen microgrietas porque los gases atrapados buscan salir. A 1300 °C la diferencia se nota aún más, la microestructura de la réplica IV sigue mostrando continuidad porosa, pero la VI deja cavidades irregulares fruto de la contracción. Finalmente, a 1400 °C ambos tubos se deshacen al manipularlos debido a un exceso de densificación y pérdida de porosidad. En ese rango de temperatura, los cuellos de sinterización entre las partículas se forman de manera excesiva, lo que reduce la porosidad de los tubos y les da una estructura muy frágil. Además, a temperaturas tan altas, puede ocurrir una fusión parcial de las fases presentes, lo que afecta la integridad estructural.

En síntesis, la réplica IV, con menos etilcelulosa y, por tanto, un $\lambda \approx 9,7$, parte con más vacíos que actúan como “colchón” durante la contracción, permitiendo un sinterizado relativamente seguro hasta ~ 1300 °C antes de que la densificación genere tensiones críticas. En cambio, la pasta de $\lambda = 7,51$ (pasta VI) contiene más ligante, por tanto, los componentes orgánicos rellenan mejor los huecos, la superficie más compacta y los poros se cierran antes, de modo que necesita rampas más lentas para liberar gases y evitar la pulverización.

Tabla 15: Resultados de EDS. Fuente: Elaboración propia.

Muestra	Método de secado	T sinterización	C (% másico)	O (% másico)	Ni (% másico)	Ce (% másico)	Gd (% másico)
Tubos Pasta IV	Estufa	1200 °C	3,07	21,2	41,3	23,0	11,5
Tubos Pasta IV	Cámara	1200 °C	5,68	17,9	37,1	25,6	13,7
Tubos Pasta IV	Estufa	1300 °C	2,74	19,6	38,2	26,0	13,5
Tubos Pasta IV	Cámara	1300 °C	2,77	19,0	40,5	24,7	13,0
Polvo pasta IV	Estufa	1400 °C	3,69	21,3	39,6	23,1	12,3
Polvo pasta IV	Cámara	1400 °C	3,05	18,4	41,4	24,0	13,1
Tubos pasta VI	Estufa	1200 °C	3,73	15,7	41,0	26,4	13,2

Tubos pasta VI	Estufa	1300 °C	5,20	19,9	35,6	24,4	14,9
Polvo pasta VI	Estufa	1400 °C	3,53	19,5	40,3	24,1	12,7

En los tubos de pasta IV sinterizados a 1200 °C, se observa que el secado en cámara, manteniendo la humedad al 50 %, retiene casi el doble de C que la estufa, indicando que la etilcelulosa se quema más lento cuando la humedad está controlada y deja más residuos orgánicos en los poros. Al mismo tiempo, se detecta Ni más bajo y un ligero aumento de Ce y Gd en la superficie. Esto sugiere que la red de poros se mantiene más abierta, de modo que el Ni no migra tanto hacia fuera y la fase GDC queda relativamente enriquecida. En cambio, el tubo secado en estufa, con menos C, presenta más Ni expuesto, esto no significa que el cierre de la microestructura facilite la salida de gases, sino que los gases salen primero y luego la pieza se densifica.

Al subir a 1300 °C, el carbono residual prácticamente se iguala en ambos métodos de secado (~2,7 %), lo que confirma que el ligante termina de eliminarse. Aun así, la distribución de metales sigue distinta: el tubo de cámara recupera algo de Ni (40,5 %) mientras que el de estufa retiene mayor Ce (26 %). Esto indica que, al conservar poros conectados, la pieza de cámara permite que el Ni se redistribuya y forme cuellos de sinterización más homogéneos, mientras que la pieza más densa de estufa mantiene zonas con más GDC. El tubo de pasta VI sinterizado en estufa muestra el mayor C a 1300 °C (5,2 %) y la fracción de Ni más baja, coincide con el mayor contenido de etilcelulosa, lo que a su vez retrasa la combustión y altera la mezcla metálica-cerámica. Finalmente, a 1400 °C todos los tubos se pulverizan y los polvos resultantes muestran composiciones intermedias, la fractura expone granos internos y promedia la química superficial que dominaba antes de romperse.

5. Conclusiones

La investigación demuestra que el ánodo tubular de NiO-GDC puede desarrollarse y caracterizarse con éxito combinando ensayos reológicos, modelado y verificación microestructural; esta estrategia permite identificar formulaciones extruibles y delimitar rangos seguros de secado y sinterización. En este estudio, el contenido de sólidos totales se mantuvo constante, de modo que el parámetro crítico es la relación entre sólidos y fase líquida. El PVC se ve modificado por esta relación, mientras que el CPVC permanece prácticamente inalterado; en consecuencia, es el PVC, y no estrictamente el parámetro $\lambda = \text{PVC}/\text{CPVC}$, el que gobierna la extruibilidad. Se constata que la pasta VI, con $\text{PVC} = 68,7\%$ ($\lambda = 7,51$), atraviesa la extrusora y conserva la forma de un tubo en verde estable; en cambio, la pasta VII, con $\text{PVC} = 97,8\%$ ($\lambda = 10,7$), adopta la apariencia de un lodo que se deshace al mínimo contacto y nunca llega a cargarse en el equipo. Este contraste indica que, por encima de aproximadamente 93 % de PVC, la película líquida que debería lubricar las partículas resulta insuficiente; la mezcla pierde cohesión y el flujo continuo se hace imposible.

Los reogramas confirman que las pastas extruibles exhiben un comportamiento pseudoplástico con esfuerzo de cedencia, condición indispensable para mantener la forma del tubo en verde y reducir la presión de extrusión. El modelo de Carreau–Yasuda describe con precisión la caída de viscosidad con la tasa de corte en las pastas aptas (réplica IV y VI), cuantifica el tiempo característico λ^* y refleja la salida del plato newtoniano, mientras que su falta de ajuste en la pasta VII corrobora la inviabilidad de esta formulación. Los ensayos oscilatorios refuerzan estas conclusiones: el módulo elástico inicial alcanza $8,42 \times 10^4$ Pa en la pasta VI, $3,03 \times 10^4$ Pa en la réplica IV y apenas $5,33 \times 10^3$ Pa en la pasta VII; la tensión de cedencia dinámica muestra la misma jerarquía, lo que evidencia que la red interna de la pasta VI es la más resistente. Una red más resistente mantiene $G' \gg G''$ hasta deformaciones mayores; el punto donde G' cae indica la rotura de la red. La pasta VI conserva G' estable hasta $\gamma \approx 5\%$, mientras que IV cede cerca de 1 % y VII casi desde el inicio.

Al comparar los tubos de la pasta IV secados en estufa y en cámara y luego sinterizados a 1200 °C, se observa que el secado en cámara deja 5,68 % p/p de C residual frente a 3,07 % p/p en estufa, es decir +2,6 % p/p de C. En paralelo, el contenido superficial de Ni baja de 41,3 % p/p a 37,1 % p/p ($\approx -4\%$ p/p), mientras que la suma de Ce + Gd sube de 34,5 % p/p a 39,3 % p/p, un incremento cercano

al +5 % p/p. Estos cambios avalan la idea de que la cámara, al secar más lentamente y retener poros abiertos, conserva parte del aglutinante orgánico y reduce la migración de Ni hacia la superficie.

A 1300 °C las diferencias con el secado en horno se atenúan y a 1400 °C desaparecen o incluso se revierten, de modo que 1200 °C se perfila como la temperatura óptima para obtener un soporte poroso estable, mientras que valores más altos exigen rampas lentas ($\approx 0,9 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) para evitar la pulverización. La selección del reómetro influye de manera decisiva: el DHR-3, con 200 mN·m y geometría plato-plato, impone esfuerzos suficientes para caracterizar $\tau_{0,din}$, mientras que el CP-4000 Plus, limitado a 30 mN·m y cono-plato, subestima la curva $\tau-\dot{\gamma}$ cuando τ_0 supera 1 kPa debido al deslizamiento de pared.

A la luz de estos resultados se recomienda mantener la sinterización en 1200 °C para electrodos porosos o, si se requiere densificación parcial, elevarla a 1250–1300 °C con rampas no mayores de $0,9 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$; 1400 °C debería evitarse salvo que ensayos preliminares demuestren la integridad del tubo. En cuanto a la caracterización, conviene incorporar pruebas tixotrópicas de carga-descarga que reproduzcan las condiciones de reposo y bombeo de la pasta, y completar la matriz de ensayos con barridos de frecuencia de 0,1 a 100 rad s^{-1} . Este barrido indica la frecuencia a la que la red interna de la pasta pasa de comportarse como un sólido elástico a fluir como un líquido; conocer ese punto permite ajustar la velocidad de la extrusora para que no coincidan, evitando vibraciones y marcas en el tubo en verde. Por último, la formulación puede afinarse manteniendo el PVC entre 70 % y 92 % y añadiendo lubricantes o modificadores reológicos que reduzcan el esfuerzo de cedencia sin perder estabilidad en reposo, garantizando una extrusión uniforme y reproducible.

6. Referencias

- [1] Lazard. (2024). *Lazard LCOE+: Levelized cost of energy+*. Lazard. <https://www.lazard.com/research-insights/>
- [2] U.S. Energy Information Administration. (2019). *International energy outlook 2019*. U.S. Department of Energy. <https://www.eia.gov/ieo>
- [3] International Energy Agency. (2024). *World Energy Outlook 2024*. IEA. <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2024>
- [4] Ali, M. B., Nemah, A. K., Al Bahadli, Y. A., & Kianfar, E. (2024). Principles and performance and types, advantages and disadvantages of fuel cells: A review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 10, 100920. <https://doi.org/10.1016/j.csee.2024.100920>
- [5] McPhail, S. J., Kiviaho, J., & Conti, B. (2017). *The yellow pages of SOFC technology: International status of SOFC deployment*. IEA Implementing Agreement Advanced Fuel Cells. ISBN 978-951-38-8603-5.
- [6] Corigliano, O., Pagnotta, L., & Fragiaco, P. (2022). On the technology of solid oxide fuel cell (SOFC) energy systems for stationary power generation: A review. *Sustainability*, 14(22), 15276. <https://doi.org/10.3390/su142215276>
- [7] Brett, D. J. L., Atkinson, A., Brandon, N. P., & Skinner, S. J. (2008). Intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Chemical Society Reviews*, 37(8), 1568–1578. <https://doi.org/10.1039/b612060c>
- [8] Gleibe, W., Graczyk, J., & Buggisch, H. (1993). Rheological investigation of suspensions and ceramic pastes: Characterization of extrusion properties. *Rheologica Acta*, 32(4), 359–368.
- [9] Calvo Carbonell, J. (2009). *Pinturas y recubrimientos: Introducción a su tecnología*. Ediciones Díaz de Santos. ISBN 978-8499690285.
- [10] Ramler, D. J., Mücke, R., Lenser, C., Guillon, O., & Menzler, N. H. (2025). Influence of powder characteristics on the rheology of ceria-based screen-printing pastes for solid oxide cell applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 45(15), 117570. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2025.117570>
- [11] Yilmaz, K. (2016). *Rheological characterization and extrusion of alumina-based pastes for the preparation of tubular ceramic membrane supports* (Tesis de maestría, İzmir Institute of Technology). İzmir Institute of Technology.
- [12] Mangalaraja, R. (2015). *Proyecto FONDEF: Desarrollo de un prototipo de SOFC soportadas sobre ánodos mini-tubulares de Ni-GDC como fuente de energía industrialmente viable*. Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICYT).
- [13] Durango-Petro, J. (2019). *Desarrollo de un prototipo escalable de SOFC microtubular autosoportada sobre ánodos basados en NiO y CGO* (Tesis doctoral, Universidad de Concepción). Universidad de Concepción.
- [14] Buccini, A. (2013, febrero). *SATER: Escuela de formuladores de pinturas. Módulo 1: Solventes*. SATER.
- [15] Wang, J., Xu, H., Battocchi, D., & Bierwagen, G. (2014). The determination of critical pigment volume concentration (CPVC) in organic coatings with fluorescence microscopy. *Progress in Organic Coatings*, 77(12), 2147–2154. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.12.010>
- [16] ASTM International. (2021). *Standard test method for oil absorption of pigments by spatula rub-out (ASTM D281-12R21)*. ASTM International.
- [17] Rojas, O., Briceño, M. I., & Avendaño, J. (2012). *Fundamentos de reología* (Cuaderno FIRP S521C). Laboratorio FIRP, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de Los Andes.
- [18] Galindo-Rosales, F., Campo-Deaño, L., Afonso, A., Alves, M. A., & Pinho, F. T. (Eds.). (2019). *Proceedings of the Iberian Meeting on Rheology*. Springer. <http://www.springer.com/series/16157>
- [19] Abarzúa Riquelme, G. A. (2016). *Estudio de recubrimiento electrolítico GDC sobre ánodo en base a NiO-GDC para SOFC* (Tesis de pregrado, Universidad de Concepción). Universidad de Concepción.
- [20] Abarzúa, G., Roa, S., Julve-Pérez, N., & Mangalaraja, R. V. (2024). Solution combustion-based synthesis of NiO-GDC and NiO-SDC nanocomposites for low-temperature SOFC. *Ceramics International*, 50(9),

- 16689–16697. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.02.087>
- [21] Lamy Rheology Instruments. (s. f.). *Using manual RM 200 CP4000 Plus 2*. Lamy Rheology Instruments.
- [22] TA Instruments. (2016). *Discovery Hybrid Rheometer: Brochure*. TA Instruments.
- [23] Nojoomi, M., Faghihi-Sani, M. A., & Khoshkalam, M. (2014). Shear-rate dependence modeling of gelcast slurries: Effects of dispersant content and solid loading. *Ceramics International*, 40(1A), 123–128. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.05.112>
- [24] Bird, R. B., Armstrong, R. C., & Hassager, O. (1987). *Dynamics of polymer liquids* (Vol. 1, 2.^a ed.). Wiley-Interscience. ISBN 978-0-471-80245-4.
- [25] Mezger, T. G. (2006). *The rheology handbook: For users of rotational and oscillatory rheometers* (2.^a ed.). Vincentz Network. ISBN 978-3-87870-174-4.
- [26] Barnes, H. A., Hutton, J. F., & Walters, K. (1989). *An introduction to rheology* (1.^a ed.). Elsevier. ISBN 978-0-444-87469-6.
- [27] Powell, J., & Blackburn, S. (2010). Co-extrusion of multilayered ceramic micro-tubes for use as solid oxide fuel cells. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(14), 2859–2870. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.02.010>
- [28] O'Hayre, R. P., Cha, S.-W., Colella, W. G., & Prinz, F. B. (2016). *Fuel cell fundamentals* (3.^a ed.). John Wiley & Sons. ISBN 978-1-118-91106-8.
- [29] Kaur, G., Kaur, M., Kumar, V., Arya, S. K., & Pickrell, G. (2020). Intermediate temperature solid oxide fuel cells electrolytes, electrodes and interconnects. In G. Kaur (Ed.), *Intermediate temperature solid oxide fuel cells* (pp. 379–381, cap. 11). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817445-6.00014-4>
- [30] Mendonça, C., Ferreira, A., & Santos, D. M. F. (2021). Towards the commercialization of solid oxide fuel cells: Recent advances in materials and integration strategies. *Fuels*, 2(4), 393–419. <https://doi.org/10.3390/fuels2040023>
- [31] Wang, Z., Qian, J., Cao, J., Wang, S., & Wen, T. (2007). A study of multilayer tape casting method for anode-supported planar type solid oxide fuel cells (SOFCs). *Journal of Alloys and Compounds*, 437(1–2), 264–268. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.07.110>
- [32] Du, Y., Sammes, N. M., & Tompsett, G. A. (2000). Optimisation parameters for the extrusion of thin YSZ tubes for SOFC electrolytes. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(7), 959–965. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00220-4](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00220-4)
- [33] Mahato, N., Banerjee, A., Gupta, A., Omar, S., & Balani, K. (2015). Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. *Progress in Materials Science*, 72, 141–337. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.001>
- [34] Fergus, J. W., Li, X., Hui, R., Wilkinson, D. P., & Zhang, J. (2009). *Solid oxide fuel cells: Materials properties and performance*. CRC Press. ISBN 978-1-4200-6239-9.
- [35] Holzer, L., Münch, B., Iwanschitz, B., Cantoni, M., Hocker, T., & Graule, T. (2011). Quantitative relationships between composition, particle size, TPB length and surface area in Ni-cermet anodes for SOFC. *Journal of Power Sources*, 196(17), 7076–7089. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.08.006>
- [36] Kan, W. H., Samson, A. J., & Thangadurai, V. (2016). Trends in electrode development for next generation solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(46), 17913–17932. <https://doi.org/10.1039/c6ta06757c>
- [37] Stambouli, A. B., & Traversa, E. (2002). Solid oxide fuel cells: A review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6(5), 433–455. [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(02\)00014-X](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(02)00014-X)
- [38] Fergus, J. W. (2006). Electrolytes for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 162(1), 30–40. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.06.062>
- [39] Muñoz, F. F. (2014). *Correlación entre las propiedades morfológicas, estructurales y catalíticas de soluciones sólidas nanoestructuradas de $Gd_xCe_{1-x}O_{2-x/2}$* (Tesis doctoral, Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física). Universidad de Buenos Aires.
- [40] Araki, T., Taniuchi, T., Sunakawa, D., Nagahama, M., Onda, K., & Kato, T. (2007). Cycle analysis of low

- and high H₂ utilization SOFC/gas turbine combined cycle for CO₂ recovery. *Journal of Power Sources*, 171(2), 464–470. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.002>
- [41] Gómez, S. Y., & Hotza, D. (2016). Current developments in reversible solid oxide fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 61, 155–174. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.03.005>
- [42] Ministerio de Energía de Chile. (2020, noviembre). *Estrategia nacional de hidrógeno verde: Chile, fuente energética para un planeta cero emisiones*. Gobierno de Chile. <https://energia.gob.cl/h2v>
- [43] Steele, B. C. H. (1992). Oxygen ion conductors and their technological applications. *Materials Science and Engineering: B*, 3(1–2), 79–87.
- [44] Zhu, W. Z., & Deevi, S. C. (2003). A review on the status of anode materials SOFC. *Materials Science and Engineering: A*, 362(1–2), 228–239. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00620-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00620-8)
- [45] Mogensen, M., Sammes, N. M., & Tompsett, G. A. (2000). Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. *Solid State Ionics*, 129(1–4), 63–94. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00318-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00318-5)
- [46] Chourashiya, M. G., & Jadhav, L. D. (2011). Synthesis and characterization of 10% Gd doped ceria (GDC) deposited on NiO-GDC anode-grade-ceramic substrate as half cell for IT-SOFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(22), 14984–14995. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.12.083>
- [47] Zaccaria, V. (2017). *SOFC degradation model for cyber-physical simulation and control of fuel cell gas turbine hybrid systems* (Tesis doctoral, Università degli Studi di Genova). Università degli Studi di Genova.
- [48] Pihlatie, M., Ramos, T., & Kaiser, A. (2009). Testing and improving the redox stability of Ni-based solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 193(1), 322–330. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.140>
- [49] Timurkutluk, B., Timurkutluk, C., Mat, M. D., & Kaplan, Y. (2016). A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56, 1101–1121. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.034>
- [50] Jiang, S. P., & Badwal, S. P. S. (1997). Hydrogen oxidation at the nickel and platinum electrodes on yttria-tetragonal zirconia electrolyte. *Solid State Ionics*, 104(3–4), 193–207. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00343-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00343-5)
- [51] Karczewski, J., Bochentyn, B., Molin, S., Gazda, M., Jasinski, P., & Kusz, B. (2012). Solid oxide fuel cells with Ni-infiltrated perovskite anode. *Solid State Ionics*, 221, 11–14. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.06.002>
- [52] Prestat, M., Morandi, A., Heel, A., Holzer, L., Holtappels, P., & Graule, T. J. (2010). Effect of graphite pore former on oxygen electrodes prepared with La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ} nanoparticles. *Electrochemistry Communications*, 12(2), 292–295. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.12.018>
- [53] Rojas, O. (1999). *Introducción a la reología* (Cuaderno FIRP S520B, 2.^a ed.). Laboratorio FIRP, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de Los Andes.
- [54] Chhabra, R. P., & Richardson, J. F. (2008). *Non-Newtonian flow and applied rheology* (2.^a ed.). Butterworth-Heinemann. ISBN 978-0-7506-8533-7
- [55] Nie, J., Li, M., Liu, W., Li, W., & Xing, Z. (2021). The role of plasticizer in optimizing the rheological behavior of ceramic pastes intended for stereolithography-based additive manufacturing. *Journal of the European Ceramic Society*, 41(1), 646–654. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.08.013>
- [56] Pomeroy, M. (2021). *Encyclopedia of materials: Technical ceramics and glasses*. Elsevier. ISBN 978-0-12-803581-8.
- [57] San Martín, J. I., Zamora, I., San Martín, J. J., Aperribay, V., & Eguia, P. (2009). *Análisis del comportamiento de una pila de combustible*. Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea.
- [58] Zhang, T. S., Ma, J., Kong, L. B., Hing, P., & Kilner, J. A. (2004). Preparation and mechanical properties of dense Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ} ceramics. *Solid State Ionics*, 167(1–2), 191–196. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.11.025>

7. Anexos

7.1 Celdas de combustible

7.1.1 Clasificación celdas de combustible

Las celdas de combustible, FC, por sus siglas en inglés (*Fuell Cells*), respecto de los dispositivos convencionales, otorgan eficiencia entre 60-85%, con emisiones muy bajas si se usan hidrocarburos como combustibles, incluso nulas si se usa hidrógeno.

Se tienen diferentes criterios de clasificación de los distintos tipos de pilas (celdas) de combustible, según:

- el oxidante/combustible utilizado
- Pretratamiento del combustible: interno o reformado externo
- Tipo de electrolito: naturaleza, estado físico.
- Temperatura de operación: alta o baja
- Tipo de colectores utilizados para alimentar los reactivos
- Configuración: planar o cilíndrica

Pero el más utilizado es la clasificación según el electrolito

- Celdas de electrolito polimérico (*Proton Exchange Fuel Cell* PEFCs)
- Celdas alcalinas (*Alkaline Fuel Cell* AFCs)
- Celdas de ácido fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cell* PAFCs)
- Celdas de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell* SOFCs)
- Celdas de óxido sólido con temperatura intermedia (*Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel o Cell* ITSOFCs) [28]

En la tabla 16 se muestran los tipos de FCs, según el tipo de electrolito y sus características básicas

Tabla 16: Celdas de combustible según el tipo de electrolito y sus principales características. Fuente:[28].

Pila	Temperaturas bajas			Temperaturas altas		
	PEMFCs	AFCs	PAFCs	MCFCs	SOFCs	ITSOFCs
Electrolito	Membranas de	Hidróxido de potasio	Ácido fosfórico líquido	Carbonato fundido	Cerámico	Cerámico

	intercambio iónico		inmovilizado	inmovilizado		
Temperatura de operación	80°C	65°C-220°C	205°C	650°C	800°C-1000°C	600°C-800°C
Combustible	H ₂ , CO, metanol	H ₂	H ₂ , CO	H ₂ , CO	H ₂ , CO	H ₂ , CO
Transporte de carga	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ⁻	O ₂ ⁻	O ₂ ⁻
Reformado externo de CH ₄	Sí	Sí	Sí	No	No	No
Componentes básicos de celda	Carbón	Carbón	Grafito	Inoxidable	Cerámicos	Cerámicos
Gestión de agua	Evaporación	Evaporación	Evaporación	Productos gaseosos	Productos gaseosos	Productos gaseosos
Catalizador	Platino	Platino	Platino	Níquel	Perovskitas	Perovskitas
Gestión del calor generado	Procesado de gas + medio refrigerante	Procesado de gas + cálculo de electrolito	Procesado de gas + medio refrigerante	Reformado interno + Procesado de gas	Reformado interno + Procesado de gas	Reformado interno + Procesado de gas
Eficiencia	40-50%	50-55%	40-80%	60-80%	65-85%	

El electrolito no solo le confiere el nombre a la celda, sino que también establece el rango de temperaturas en el que operan. Las celdas de combustible de membrana de polímero, las celdas de combustible alcalinas y las celdas de combustible de ácido fosfórico se clasifican como de "baja temperatura" y requieren hidrógeno de alta pureza para un rendimiento óptimo. Esto se debe a que el electrodo de metal noble, como el platino, puede contaminarse con monóxido de carbono a temperaturas de funcionamiento relativamente bajas.

Si se utilizan hidrocarburos como combustibles en celdas de combustible de baja temperatura, es necesario implementar un procesador externo que incluya un reactor de reforma y un sistema de limpieza de gases. Este proceso convierte los hidrocarburos en hidrógeno de alta pureza, lo que añade complejidad y eleva los costos. [7]

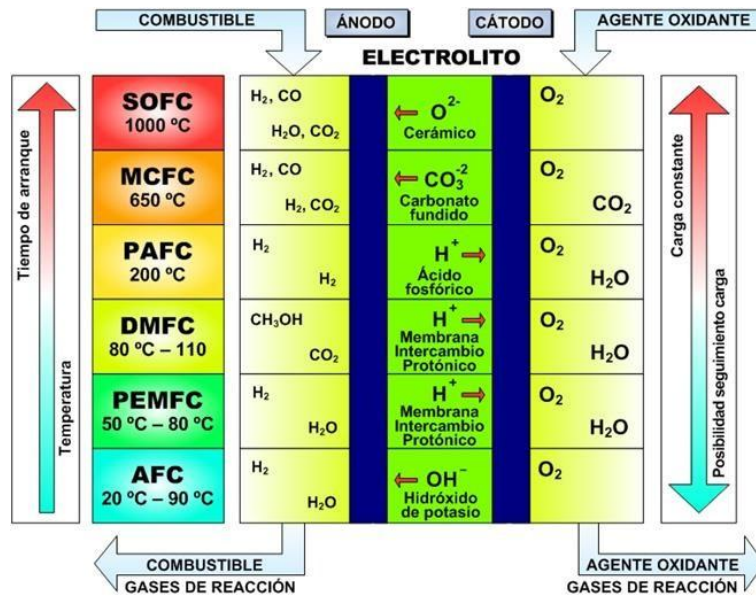


Figura 19: Tipos de celda de combustible: Fuente:[57]

En el caso de las celdas de baja temperatura, el transporte de carga en el electrolito se produce a través de protones (H⁺) o grupos hidroxilo (OH⁻), mientras que, en las celdas de alta temperatura, el transporte de carga lo realizan los iones carbonato (CO₃²⁻) y óxido (O²⁻) respectivamente.

7.1.2 Funcionamiento SOFCs

El principio de funcionamiento básico de las SOFCs consiste en suministrar dióxigeno caliente al cátodo y combustible al ánodo como sigue:

- ✓ Cátodo: el dióxigeno (puro o proveniente del aire) caliente suministrado se disocia con el electrón transferido desde el ánodo a través de un circuito externo para generar iones de óxido (O₂⁻).
- ✓ Electrolito: el ion óxido (O₂⁻) que se genera en el cátodo, permea a través del electrolito de óxido sólido denso, como resultado de un gradiente en el potencial químico del dióxigeno.

- ✓ **Ánodo:** los iones óxido (O^{2-}) reaccionan con el dihidrógeno en el ánodo y forman vapor de agua ($H_2O(g)$) y electrones como producto, siendo estos último conducidos externamente hasta el cátodo a través de un conductor electrónico. De esta forma se cierra el circuito y genera un flujo de electrones y iones (corriente directa).

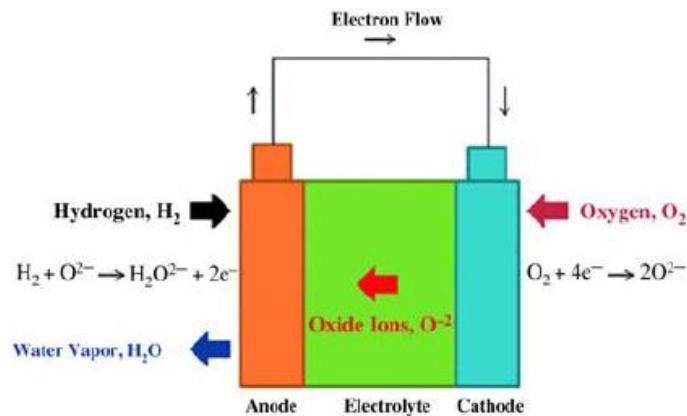


Figura 20: Diagrama de una celda de combustible de óxido sólido. Fuente: [29].

Como se ve en la Figura 20, las celdas tipo SOFCs están compuestas de tres partes principales: dos electrodos porosos (ánodo y cátodo) y un electrolito denso intercalado entre los electrodos.

7.1.3 Diseño SOFCs

En cuanto al diseño, existen dos tipos básicos de SOFCs: planas y tubulares. Las SOFCs planas se fabrican en forma de discos, cuadrados o rectángulos, dispuestos en un tipo de sándwich entre electrodos y electrolito. En este diseño, el aire y el combustible fluyen a través de canales interconectores en el cátodo y el ánodo, respectivamente. Por otro lado, los diseños tubulares se construyen como tubos huecos largos, en los que el aire y el combustible circulan por el exterior y el interior del tubo, respectivamente.

Las celdas planas ofrecen varias ventajas sobre las tubulares, como procesos de fabricación más sencillos y una trayectoria de corriente relativamente corta, lo que resulta en una mayor densidad de potencia y eficiencia. Sin embargo, presentan el desafío de sellar múltiples bordes a altas temperaturas. En contraste, la configuración tubular, al ser axialmente simétrica, es más resistente a los ciclos térmicos, lo que permite un arranque más rápido, ya que la temperatura puede aumentar más

rápidamente. Además, este diseño facilita el sellado, es más fácil de producir, tiene una alta resistencia mecánica y su densidad de potencia es inversamente proporcional al diámetro del tubo. [6]

Es decir, reducir el diámetro de las celdas tubulares a unos pocos milímetros o incluso submilímetros (conocidas como Mini o Micro Tubular MT-SOFCs) aumenta la relación superficie a volumen de la celda. Esto permite diseñar pilas (*stacks*) con una alta densidad de potencia volumétrica.

Las SOFCs presentan diferentes configuraciones que se pueden clasificar en dos categorías principales: las auto-soportadas y las soportadas por estructuras externas. En la primera categoría, uno de los componentes de la celda proporciona la mayor resistencia mecánica. En la segunda, los dos electrodos y el electrolito se fabrican en capas muy delgadas, que son sostenidas mecánicamente por componentes como interconectores o sustratos porosos.

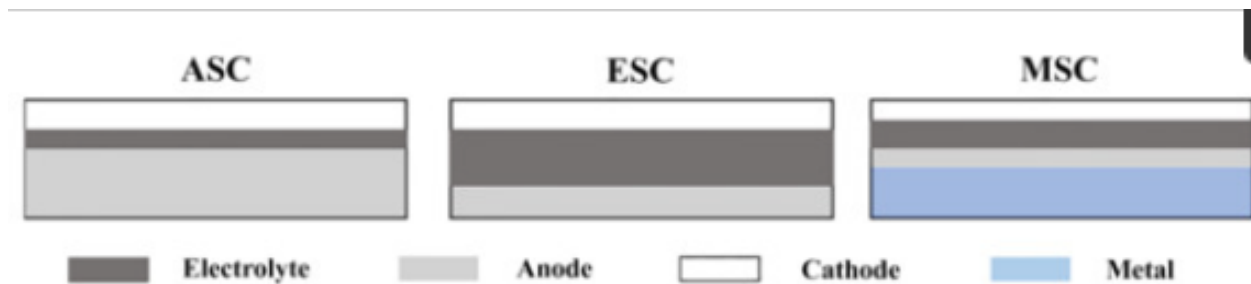


Figura 21:Tipos de diseño de SOFCs: ASC: celda soportada por ánodo, ESC: celda soportada por electrolito, MSC: celda soportada por metal. Fuente: [30] .

Las SOFCs con soporte de ánodo son una opción favorable para la generación de energía, ya que ofrecen varias ventajas en comparación con las que utilizan soporte de electrolito o cátodo. Estas ventajas incluyen un menor costo, mayor resistencia mecánica y mayor densidad de energía, especialmente a temperaturas intermedias. Un logro bien conocido en la literatura es la confirmación del diseño con ánodo soportado, que tiene menor pérdida óhmica y mejor interfaz (si es posible la co-sinterización) entre el ánodo y el electrolito. [31]. El ánodo debe ser poroso y permitir el paso de los gases reactivos y de los productos. Sin embargo, es fundamental no descuidar los requisitos mecánicos, que son tan importantes como los eléctricos, ya que un incumplimiento podría causar daños y deterioro en la celda. Por lo tanto, el proceso de fabricación es crucial para el desarrollo de MT-SOFCs, y los requisitos de porosidad del ánodo variarán en función del grosor de los ánodos sinterizados alrededor de 1400 °C. [32]

7.1.4 Características de materiales de SOFCs

Dado que las SOFCs operan a altas temperaturas, es esencial que todos los componentes de la celda cumplan con una serie de requisitos comunes. En primer lugar, los materiales no deben reaccionar entre sí, lo que abarca tanto las condiciones de fabricación como las de operación. Además, los materiales utilizados deben tener coeficientes de expansión térmica similares. La coincidencia del coeficiente de expansión térmica (TEC) con el electrolito adyacente se enumera como un requisito básico para los materiales del ánodo. La microestructura de la celda también debería ser estable a lo largo del tiempo. Idealmente, los componentes deberían ser de bajo costo y su procesamiento debería ser sencillo, con el objetivo de facilitar una producción a mayor escala. [5]

En el caso específico de los electrodos, deben cumplir con las siguientes funciones: permitir la fácil entrada y salida de gases, facilitar el transporte de electrones e iones óxido en cada caso, y proporcionar sitios activos para la catálisis. En cuanto al electrolito, sus requisitos son: permitir la transferencia de iones óxido (O^{2-}), impedir la transferencia de electrones para evitar cortocircuitos y pérdidas de voltaje, y no permitir el paso de combustible y oxidante, siendo inerte respecto a estos.

El electrolito, como componente principal de las SOFCs, actúa como un conductor de iones óxido (O^{2-}), permitiendo que la corriente fluya a través del movimiento de estos iones en la red cristalina. Este movimiento se produce por el salto térmicamente activado del ion óxido, que se desplaza de un sitio en la red a uno vecino. Para facilitar este movimiento, la estructura cristalina debe tener sitios desocupados equivalentes a los ocupados por los iones óxido. En algunas estructuras cristalinas, los defectos de oxígeno son predominantes, lo que permite que los iones óxido migren bajo la influencia de un campo eléctrico. Sin embargo, solo se han desarrollado unos pocos materiales para ser utilizados como electrolitos en SOFCs, debido a los numerosos requisitos que deben cumplir.

El rendimiento de una celda de combustible está influenciado por la resistencia interna de la celda durante su operación. Esta resistencia interna se determina principalmente por el material del electrolito y la polarización en la interfaz entre el electrodo y el electrolito. Por lo tanto, reducir el espesor del electrolito ayuda a disminuir la resistencia óhmica de la celda, mejorando así su rendimiento. Por otro lado, el rendimiento de los ánodos cermet compuestos (Ni/YSZ o Ni/CGO) está fuertemente influenciado por características microestructurales como la composición del electrodo, la distribución

del tamaño de partícula y la longitud del límite de triple fase [33][34] [35] [36]

7.1.5 Ventajas de las SOFCs

Las SOFCs son el tipo de celdas más estudiadas y desarrolladas en la actualidad ya que operan a mayores temperaturas que otro tipo de FCs y poseen eficiencias globales superiores puesto que pueden aprovechar el calor residual de alta calidad en turbinas o para calentar ambientes. Junto con esto, también se prefieren por su robustez y flexibilidad respecto del combustible utilizado.[37]. Una SOFC es muy flexible en cuanto al combustible de la alimentación, pudiendo usarse gas natural, cualquier hidrocarburo (HC) gaseoso, o un HC que esté en fase gaseosa a la temperatura de operación. La flexibilidad superior en la selección de combustibles se debe principalmente a la temperatura de funcionamiento más alta que no solo garantiza una velocidad de reacción rápida en ausencia de catalizadores, sino que también facilita la reforma interna durante la cual los hidrocarburos se transforman en hidrógeno y monóxido de carbono. Generan energía en forma de calor aprovechable, en contraste con el calor generado por motores convencionales, que sólo eleva la temperatura de estos en desmedro de su calidad operativa.

Las SOFCs utilizan un electrolito sólido que protege la celda de problemas como la corrosión y la humectación de los electrodos. Una de sus ventajas más destacadas, en comparación con otros tipos de celdas de combustible, es la capacidad de utilizar hidrocarburos directamente sin necesidad de un procesador adicional. Sin embargo, esta característica implica que las impurezas presentes en los hidrocarburos pueden envenenar los catalizadores, disminuyendo el número de sitios activos disponibles para la catálisis. [38]

En un caso ideal, estos dispositivos funcionan continuamente mientras su alimentación de reactivos no se interrumpa, sin embargo, todo aparato presenta una durabilidad finita; aun así, la vida útil de las celdas actuales en operación (entre 40000 y 80000 horas de acción continua) es más alta que la de cualquier dispositivo tradicional equivalente. [39]

Dado que todos sus componentes son sólidos sin partes móviles, es mucho más durable y manejable, además de ser fácil de emplazar y dejar en condiciones de operación. Por la misma razón, son aparatos silenciosos.

A mediano plazo, la capacidad de combustionar de manera eficiente combustibles como etanol, metanol, gas natural, hidrocarburos más pesados y biocombustibles contribuirá a reducir el consumo general de combustibles fósiles, y en consecuencia la reducción de la emisión de gases de efecto invernadero. [40]

7.1.6 Desventajas de las SOFCs

El contra de este tipo de celdas es la rápida degradación que sufren sus materiales debido a las altas temperaturas de operación, traduciéndose en la baja capacidad de reciclado de estos, lo que dio pie a la investigación de electrolitos basados en óxido de cerio dopado con gadolinio como alternativa a los tradicionales fabricados de circonia estabilizada con itrio (YSZ *Yttria-Stabilized Zirconia*) debido a que presentan conductividades iónicas superiores a temperaturas intermedias (400 a 600°C). Esta característica es la que permite trabajar con las SOFCs a temperaturas menores de 1000°C, dándoles el nombre de IT-SOFCs (IT, *intermediate temperature*, temperatura intermedia) [39]

La elevada temperatura de operación implica importantes lapsos de tiempo hasta que la celda entra en régimen de operación, además, las interconexiones deben ser fabricadas con materiales resistentes, cerámicos costosos.

Surge la necesidad crítica de una aislación térmica adecuada y confiable, ya que una pérdida de temperatura reduce drásticamente el rendimiento de la celda. [37]

Uno de los principales desafíos que enfrentan los dispositivos de generación eléctrica que utilizan fuentes renovables es la intermitencia. Además, la demanda de energía a menudo no coincide con los períodos en los que estas fuentes pueden generar la mayor cantidad de electricidad. Aunque estos son algunos de los problemas asociados con las energías renovables, pueden ser mitigados mediante la transformación de estas energías en vectores energéticos, o generando energía que pueda ser almacenada, convertida y suministrada cuando sea necesario. Creando con ello, la necesidad de almacenar el exceso de energía generado. [41]

7.1.7 Hidrogeno verde y SOFCs

El hidrógeno, en sí, es un vector energético limpio, eficiente y versátil que puede ser transportado y almacenado para su posterior utilización como fuente de energía en celdas de combustible. Existe una gran variedad de mecanismos potenciales para almacenar el hidrógeno en forma segura y eficiente. Entre ellos están, hidrógeno comprimido, hidrógeno enfriado criogénicamente, entre otros.

La Estrategia Nacional de Hidrógeno Verde posiciona a Chile como un potencial líder global en la producción de este combustible limpio, aprovechando su abundante energía renovable, especialmente solar y eólica. La estrategia se basa en varios pilares:

Acción Climática: Chile se ha comprometido a ser carbono-neutral para 2050, y el hidrógeno verde es clave para descarbonizar sectores difíciles de mitigar.

Oportunidades Económicas: El desarrollo de una industria de hidrógeno verde podría generar miles de empleos y diversificar la matriz energética del país.

Competitividad: Se busca que Chile se convierta en el productor más barato de hidrógeno verde, con costos competitivos a nivel internacional.

Desarrollo Sostenible: La estrategia incluye un enfoque en la sostenibilidad y el uso responsable de los recursos naturales.

El hidrógeno verde puede ser utilizado en diversas aplicaciones, incluyendo la producción de amoníaco, combustibles sintéticos y, especialmente, en celdas de combustible para generación de energía. [42]

Las SOFCs son una tecnología que convierte la energía química del hidrógeno en electricidad, con alta eficiencia y bajas emisiones. La relación entre la estrategia de hidrógeno verde de Chile y las SOFC se puede ver en varios aspectos:

Las SOFCs pueden utilizar hidrógeno verde como combustible, lo que las convierte en una opción ideal para aprovechar el hidrógeno producido en Chile. Esto apoyaría la descarbonización de sectores industriales y de transporte. Estos dispositivos son conocidos por su alta eficiencia en la conversión de energía, lo que complementa el objetivo de Chile de optimizar el uso de sus recursos renovables.

La implementación de SOFCs en Chile podría facilitar la integración de energías renovables en la red eléctrica, permitiendo un uso más flexible y eficiente del hidrógeno como almacenamiento de energía.

La estrategia de hidrógeno verde puede fomentar la investigación y el desarrollo de nuevas tecnologías

relacionadas, como las SOFCs, creando un ecosistema de innovación en el sector energético.

7.1.8 Selección de NiO-GDC para desarrollar el ánodo

La elección de NiO-GDC como material para SOFCs se debe a varias razones clave relacionadas con su rendimiento electroquímico y propiedades físicas.

Los electrolitos basados en CeO₂ (óxido de cerio) son preferidos para aplicaciones a baja temperatura (por debajo de 700 °C) debido a su capacidad de conducción electrónica en condiciones de baja presión de oxígeno. Sin embargo, a altas temperaturas, la conductividad electrónica puede verse significativamente suprimida. Para mejorar la conducción iónica, es esencial que los electrolitos contengan cationes de valencia variable, que pueden crear vacantes en la estructura cristalina, facilitando así el movimiento de iones óxido (O²⁻). [43] [44]

El dopaje de CeO₂ con elementos trivalentes como el gadolinio (Gd) o el samario (Sm) ha demostrado ser efectivo para mejorar la conductividad iónica. Los estudios indican que una concentración óptima de dopantes de tierras raras (8-12%) maximiza la creación de vacancias sin provocar trampas profundas que aumenten la energía de activación. El material Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} (CGO) es especialmente valorado por su alta estabilidad química y buena conductividad a temperaturas intermedias.[45] [46]

El rendimiento electroquímico de una celda se ve limitado por la polarización por activación, óhmica y por concentración durante su funcionamiento, lo que resulta en una disminución de su eficiencia. Una cinética de reacción lenta en el electrodo incrementa la polarización por activación, mientras que la resistencia eléctrica de los componentes genera polarización óhmica. Además, la polarización por concentración aumenta debido a la ineficiencia en el transporte de masa dentro de los electrodos. Por lo tanto, en una celda tipo SOFC, el electrodo no solo actúa como el sitio donde se lleva a cabo la oxidación/reducción electroquímica del combustible y el oxígeno, sino que también es crucial para la conducción de cargas iónicas hacia y desde el electrolito, así como para el transporte de electrones desde los sitios de generación hasta el circuito externo y las zonas de reacción. La reacción electroquímica tiene lugar en una área conocida como frontera de triple fase (TPB, por sus siglas en inglés), donde se encuentran el gas (combustible/oxígeno), el conductor iónico y el catalizador.

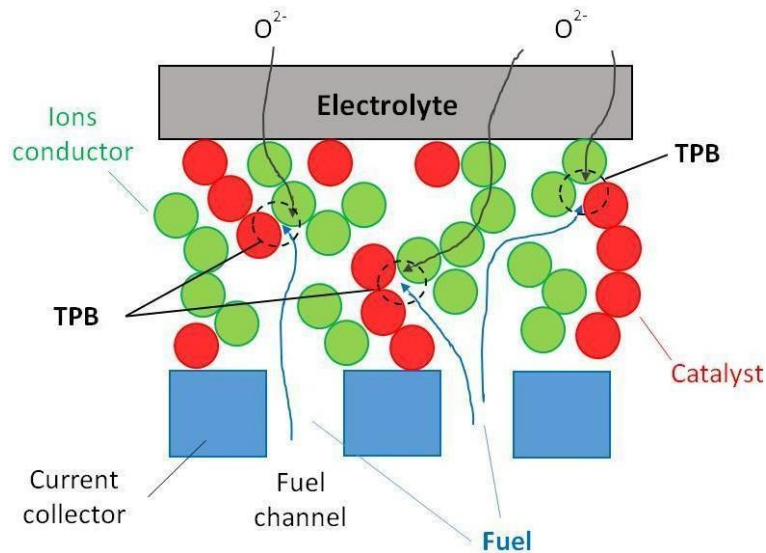


Figura 22: Frontera de Triple Fase en un electrodo. Fuente: [47].

Si no se cuenta con una microestructura adecuada, en el ánodo puede producirse una acumulación de gases de escape (productos) en la región electroquímicamente activa, lo que diluye la concentración de combustible y reduce su rendimiento eléctrico. Por otro lado, en el cátodo, se genera un déficit de gases (reactantes) en la misma región, lo que disminuye la concentración de oxígeno. Por lo tanto, el rendimiento óptimo se logra mediante un equilibrio entre la porosidad abierta para la difusión de gases, una buena percolación en la red que garantice la conductividad iónica y eléctrica, y las propiedades catalíticas. [48]

El níquel es ampliamente utilizado como material de ánodo debido a su bajo costo, buena estabilidad química y excelente actividad electrocatalítica. Sin embargo, su uso presenta desafíos debido a la disparidad en los coeficientes de expansión térmica entre el níquel y el electrolito cerámico, lo que puede causar problemas mecánicos. Además, la baja conductividad iónica del níquel puro genera polarización óhmica. Sumado a su relativo bajo punto de fusión, resulta en una baja temperatura de sinterización ($\sim 700-1000^{\circ}\text{C}$). [49] [50]

Para mitigar estos problemas, se ha optado por materiales tipo cermet, que combinan la fase metálica con el electrolito. Esta combinación no solo reduce la diferencia en la expansión térmica, sino que también mejora la conductividad iónica y la densidad de corriente. [50]

A pesar de las ventajas del cermet, el rendimiento del electrodo puede verse afectado por cambios en la

microestructura, como el tamaño de los poros y las partículas, así como la percolación de las fases. La acumulación de productos en el ánodo puede deteriorar el níquel, y los cambios en la morfología y el tamaño de partícula del catalizador pueden aumentar la polarización por activación y óhmica.[51] [52]

La elección de NiO-GDC y la implementación de materiales cermet representan un compromiso entre la conductividad, la estabilidad y la resistencia mecánica, lo que los convierte en una opción preferida para el desarrollo de ánodos en celdas de combustible de óxido sólido. La optimización de la microestructura y la composición del cermet es fundamental para mejorar el rendimiento y la durabilidad de estas celdas.

7.2 Proceso de sinterización

Para consolidar las microestructuras, es necesario llevar a cabo procesos de sinterización. La naturaleza de los materiales determina sus propiedades intrínsecas, como el punto de fusión, el coeficiente de expansión térmica, y las propiedades magnéticas y eléctricas, las cuales están definidas por su estructura a nivel atómico y molecular. Estas propiedades son generalmente estables y no cambian significativamente con alteraciones en la microestructura. En contraste, la resistencia mecánica, conductividad eléctrica y porosidad están directamente relacionadas con la microestructura, lo que hace que el proceso de fabricación sea crucial para lograr las características deseadas.

La sinterización es un proceso comúnmente utilizado en la consolidación de polvos de materiales policristalinos en la industria cerámica. Este proceso se activa térmicamente y se lleva a cabo a temperaturas que oscilan entre el 50% y el 90% de la temperatura de fusión del material, impulsado por la reducción de la energía superficial. La sinterización implica dos mecanismos: densificación y coalescencia, ambos destinados a disminuir la energía superficial, aunque de formas distintas. La densificación se enfoca en eliminar la porosidad, reduciendo la energía asociada a la superficie de las partículas, mientras que la coalescencia se relaciona con el crecimiento de grano, lo que disminuye la energía superficial en los límites de grano.

Los mecanismos de transporte de materia en el proceso de sinterización se clasifican según su capacidad para producir densificación, como se muestra en la Figura 23. La difusión en los límites de grano y la difusión volumétrica desde los límites de grano hacia los poros son los mecanismos de densificación más relevantes en cerámicas policristalinas. Estos mecanismos no operan de manera independiente, ya

que existe una competencia entre los procesos de densificación y coalescencia a medida que progresa la sinterización.

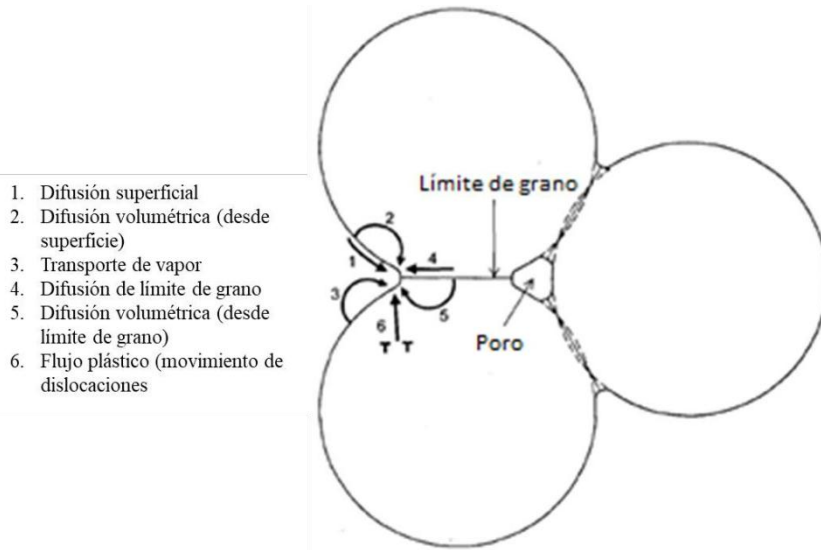


Figura 23: Mecanismos de transporte de materia durante las etapas de sinterización. Fuente:[58]

La composición química y la estructura interna de los materiales son factores que determinan su efectividad en aplicaciones como los electrodos. Un buen control de estos aspectos es fundamental para optimizar su rendimiento. Incrementar las zonas de triple fase, donde se encuentran los tres componentes esenciales (electrón, ion y gas), es vital para mejorar las reacciones electroquímicas. Lo cual se puede conseguir usando polvos con partículas más pequeñas y que estén mejor distribuidos para mejorar la interacción entre los componentes del material, lo que es crucial durante la sinterización y para evitar problemas de segregación.

7.3 Variación en la cantidad de bolitas de circonio

Aunque la cantidad de cargas queda fija, se varía la cantidad de bolitas de circonio para homogeneizar los polvos, para la pasta VI se usa un 30% del volumen del frasco que se montaba en el molino de bolas y para la pasta VII, aproximadamente un 50%, lo que repercute en el proceso de evaporación del etanol.

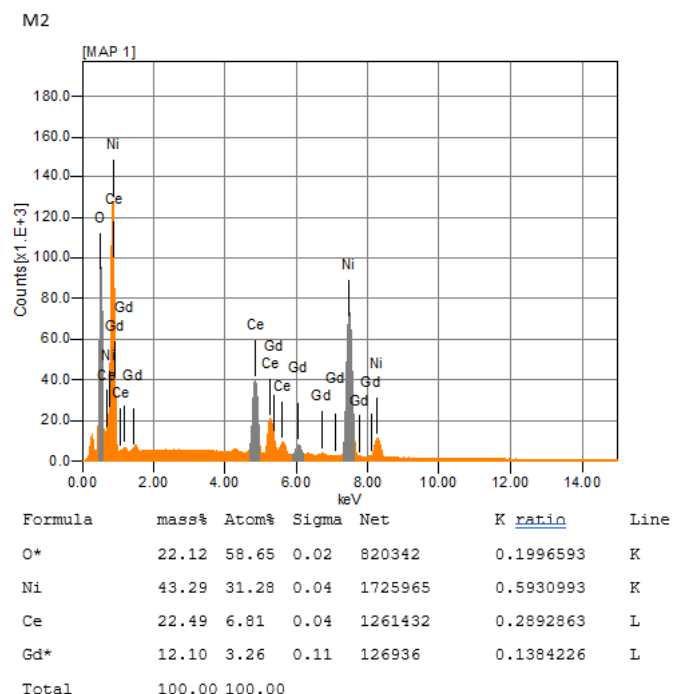
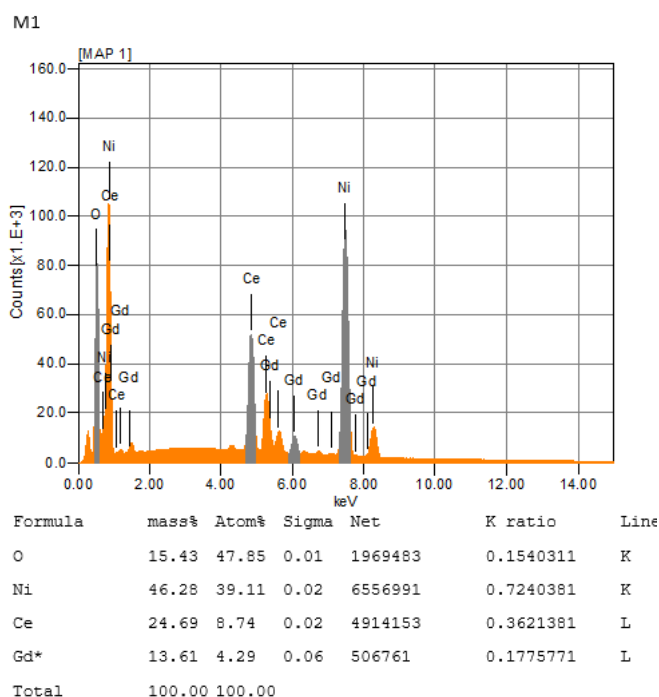


Figura 24: Cantidad de bolitas de ZrO₂ de 5mm para pastas VI y VII de izquierda a derecha. Fuente: Elaboración propia.

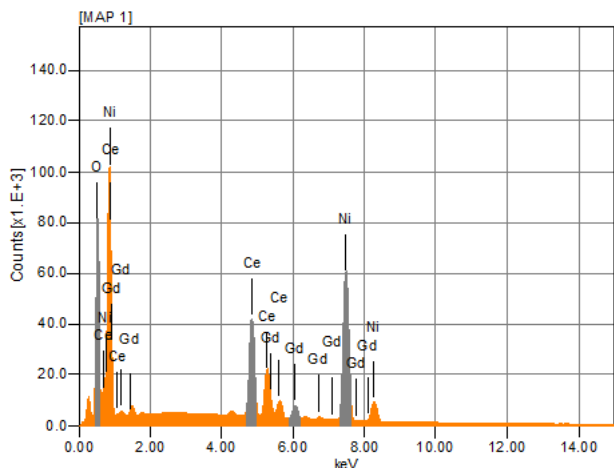
Los polvos de la pasta VII se secan en 1 hora vs el doble de tiempo para la pasta VI. Resaltando la importancia de la carga óptima, el molino cargado con la mitad de su volumen con bolas produce el óptimo de potencia absorbida por la molienda. A este nivel la cascada ocurre libremente a lo largo de su diámetro máximo.

Pese a que si la carga del molino la alejamos del 50% de su volumen perdemos productividad, en algunos casos se usan cargas menores de bolas, sin embargo, propician desgaste excesivo. [15]

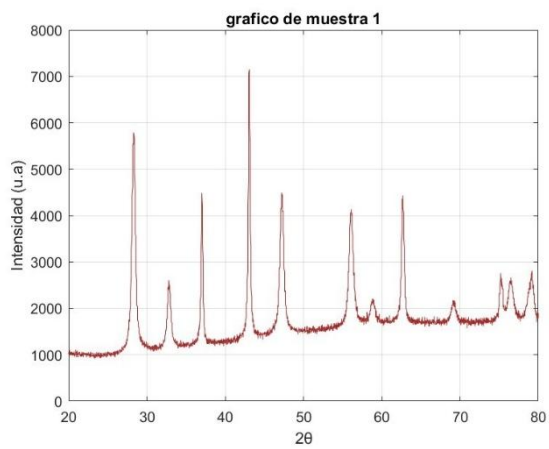
7.4 Resultados DRX y EDS a polvos cerámicos



M3



Formula	mass%	Atom%	Sigma	Net	K ratio	Line
O	20.38	57.10	0.01	1997523	0.1274256	K
Ni	40.26	30.75	0.03	4267492	0.3843599	K
Ce	26.61	8.51	0.02	3975159	0.2389398	L
Gd*	12.76	3.64	0.07	354512	0.1013265	L
Total	100.00	100.00				



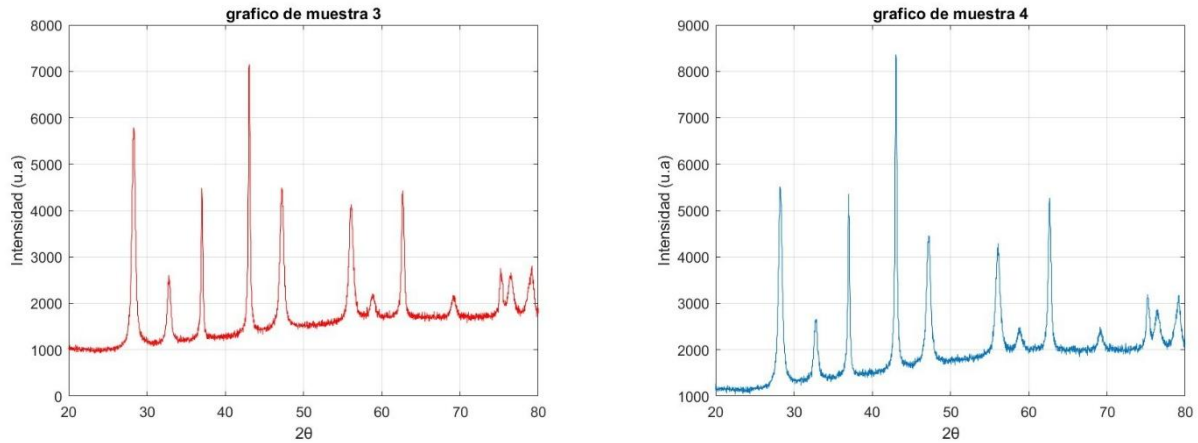


Figura 25: Resultados análisis DRX polvo NiO-GDC (65:35). Fuente: Elaboración propia.

7.5 Reología

7.5.1 Definición

La reología es la ciencia que estudia el flujo y la deformación de los materiales, es decir, el comportamiento de los fluidos y pastas sometidos a diferentes tipos de esfuerzos. Se analiza principalmente mediante reogramas, que muestran la variación de la viscosidad a temperatura constante bajo diferentes fuerzas de cizalla.[53][17]

En este contexto, se entiende por fluido toda sustancia que no puede soportar un esfuerzo sin ponerse en movimiento. [53]

7.5.2 Fundamentos de cizallamiento

Para comprender algunos conceptos básicos, se considera un fluido como una superposición de capas continuas, cuya capa superior presenta un área superficial A (m^2).

7.5.2.1 Tensión de cizalla o esfuerzo de corte (*shear stress*)

Es la fuerza externa F aplicada sobre esta superficie que tiende a hacer deslizar la primera capa respecto a la inferior. Se define como:

$$\tau = \frac{F \text{ (Newton)}}{A \text{ (} m^2 \text{)}} = Pa \quad \text{Ec. 9}$$

La primera capa se desliza, pero empuja a la segunda y ésta a la tercera y así sucesivamente, hasta que la última se mantiene en estado estacionario.

Valor de fluidez: el *yield value*, o valor de trabajo o más correctamente valor de fluidez, se define como la mínima tensión de cizalla que permite que el fluido, fluya.

7.5.2.2 Tasa de cizalla (*shear rate*)

El cizallamiento ejercido está relacionado con la velocidad relativa de movimiento V y la distancia entre capas X . Una velocidad mayor o capas más próximas requieren mayor esfuerzo. Se define como:

$$\gamma = \frac{V}{X} = \frac{\text{velocidad}}{\text{espesor}} = \frac{m}{s} \cdot \frac{1}{m} = s^{-1} \quad \text{Ec. 10}$$

Por lo que el *shear rate* o ratio de cizalla se mide en s^{-1} e indica la diferencia de velocidades entre la capa superior sometida a una fuerza determinada y la inferior en contacto con el soporte.

7.5.2.3. Viscosidad

Es el cociente entre la tensión y el ratio de cizalla:

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{\text{shear stress}}{\text{shear rate}} = \frac{\frac{F}{A}}{\frac{V}{X}} = \frac{\text{Newton}}{\frac{m^2}{s^{-1}}} = Pa \cdot s \quad \text{Ec. 11}$$

7.5.3 Tipos de comportamientos reológicos

- fluido newtoniano, cuya viscosidad permanece constante al aumentar la velocidad de corte;
- pseudoplástico (*shear-thinning*), que reduce su viscosidad con la cizalla;
- dilatante (*shear-thickening*), cuya viscosidad incrementa bajo cizalla;
- plástico de Bingham, que exige un esfuerzo de cedencia τ_0 y luego muestra una relación lineal $\tau-\dot{\gamma}$, con pendiente constante (≈ 1 en escala log-log); los parámetros τ y $\dot{\gamma}$ se definen en las ecuaciones 9 a 11.
- pseudoplástico con esfuerzo de cedencia, donde después de τ_0 la pendiente decrece

gradualmente ($n < 1$). [11]

7.5.4 Tixotropía

Propiedad reológica de ciertos materiales que consiste en la disminución de la viscosidad con el tiempo bajo esfuerzo cortante, seguida de una recuperación parcial o total de la estructura interna cuando cesa la deformación. En otras palabras, son fluidos cuyo comportamiento depende no solo de la magnitud del esfuerzo aplicado, sino también del tiempo de aplicación. [18]

7.5.5 Importancia en pastas cerámicas y aditivos

La reología es fundamental para entender y optimizar el comportamiento del flujo de las suspensiones y pastas cerámicas, especialmente en procesos de conformado como la extrusión. [8]

En materiales cerámicos que no poseen formabilidad natural (como los óxidos metálicos, a diferencia de las arcillas), se utilizan plastificantes para poder ser extruidos, porque una de las funciones clave de los plastificantes es reducir la viscosidad de la suspensión o pasta cerámica. Esto permite alcanzar una alta carga de sólidos con baja viscosidad, lo cual es esencial para obtener una mayor densidad en las piezas finales (*green tube*). Los plastificantes influyen en el comportamiento tixotrópico de las pastas cerámicas, así, una tixotropía adecuada permite que la pasta fluya fácilmente bajo cizalla, pero luego recupere su viscosidad rápidamente al detenerse, lo que ayuda a que la capa recién depositada mantenga su forma y dimensiones precisas, tributando a una mayor estabilidad. [55]

7.6 Técnicas de caracterización

7.6.1 Difracción de Rayos-X (DRX)

La difracción de rayos X es una de las técnicas fundamentales en el análisis estructural de sólidos cristalinos. La longitud de onda asociados a estos es del mismo orden que las distancias interatómicas en los cristales iónicos, los cuales actúan como redes de difracción. Se da la particularidad que las direcciones e intensidades de los rayos difractados son características para cada cristal. Así, se puede asignar unívocamente un espectro de difracción a una estructura y composición determinada.

Los rayos X se hacen incidir en la superficie de la muestra, variando el ángulo de incidencia,

permitiendo conocer las fases cristalinas del sólido. El ángulo de difracción y la intensidad de los picos son característicos de cada material, lo que permite identificar las fases presentes en la muestra. [56]

7.6.2 Espectrometría por Dispersión de Energía (EDS)

La interacción del haz de electrones con los átomos del material genera emisión de rayos X característicos. Estos últimos tienen energías características de los elementos presentes en la muestra, y se utilizan para identificar la composición y medir la abundancia de los elementos presentes en ella, por medio del EDS. [56]

7.6.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El TGA es una técnica en la cual el peso de una muestra se mide continuamente en función de la temperatura, mientras se somete la muestra a un programa controlado de calentamiento o enfriamiento. La curva TGA representa la variación del peso en función de la temperatura o del tiempo. Si se representa el porcentaje de variación de peso en función de la T° (se pueden relacionar las variaciones de peso con las estequiometrias de las reacciones, el cual conduce directamente al análisis cuantitativo de muestras cuya composición cualitativa se conoce.

La instrumentación utilizada en TGA es la termobalanza. Básicamente consiste en una balanza de precisión, un horno controlado por un programador de temperatura y un registro. [56]

Resumen FI

UNIVERSIDAD DE CONCEPCION – FACULTAD DE INGENIERIA RESUMEN DE MEMORIA DE TITULO

Departamento	: Departamento de Ingeniería
Carrera	: Ingeniería Civil Química
Nombre del memorista	: Natalia Claudia Figueroa Uslar
Título de la memoria	: Desarrollo de ánodo tubular NiO-GDC para soporte de celdas de combustible de óxido sólido
Fecha de la presentación oral	:
Profesor(es) Guía	: Luis Felipe Montoya Rendón, Felipe Abner Sanhueza Gómez, Gonzalo Andrés Abarzúa Riquelme
Profesor(es) Revisor(es)	: Sergio Andrés Mejía Matallana
Concepto	:
Calificación	:

Resumen

Este estudio optimiza la fabricación de ánodos microtubulares basados en NiO-GDC mediante ajuste de formulación, extrusión, secado y sinterización. Se demuestra que PVC gobierna la extruibilidad, por debajo del 93 % la pasta fluye y forma tubos en verde estables, mientras que por encima la película líquida resulta con consistencia barrosa, imposible de cargar a la extrusora. Las formulaciones aptas, con PVC de 70–92 %, exhiben reología pseudoplástica con esfuerzo de cedencia y se describen con el modelo Carreau–Yasuda. Ensayos oscilatorios confirman que la pasta VI posee la red interna más robusta, mientras que la pasta VII no es extruible. El secado en cámara mantiene poros abiertos y, tras sinterizar a 1200 °C, produce tubos con más carbono residual, menos níquel superficial y mayor fracción de Ce+Gd que el secado en estufa, señalando menor segregación metálica. Al aumentar a 1300 °C las diferencias se atenúan y a 1400 °C desaparecen, estableciendo 1200 °C como temperatura óptima. Se recomienda sinterizar a 1250 °C ± 50 °C con rampas $\leq 0,9$ °C min⁻¹, aplicar pruebas tixotrópicas y barridos de frecuencia, mantener el PVC en 70–92 % y usar un reómetro con torque suficiente para medir correctamente el esfuerzo de cedencia. Estos hallazgos orientan la optimización y facilitan su reproducibilidad.