

**REAL ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS,
QUÍMICAS Y NATURALES DE ZARAGOZA**

LOS MATERIALES CERÁMICOS Y EL RETO ENERGÉTICO

DISCURSO DE INGRESO LEÍDO POR EL ACADÉMICO ELECTO

Ilmo. Sr. D. VÍCTOR MANUEL ORERA CLEMENTE

*EN EL ACTO DE SU RECEPCIÓN SOLEMNE
CELEBRADO EL DÍA 14 DE JUNIO DEL AÑO 2007*

Y

DISCURSO DE CONTESTACIÓN POR EL

Ilmo. Sr. D. PABLO JAVIER ALONSO GASCÓN

ACADÉMICO NUMERARIO



ZARAGOZA

2007

**REAL ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS,
QUÍMICAS Y NATURALES DE ZARAGOZA**

LOS MATERIALES CERÁMICOS Y EL RETO ENERGÉTICO

DISCURSO DE INGRESO LEÍDO POR EL ACADÉMICO ELECTO

Ilmo. Sr. D. VÍCTOR MANUEL ORERA CLEMENTE

*EN EL ACTO DE SU RECEPCIÓN SOLEMNE
CELEBRADO EL DÍA 14 DE JUNIO DEL AÑO 2007*

Y

DISCURSO DE CONTESTACIÓN POR EL

Ilmo. Sr. D. PABLO JAVIER ALONSO GASCÓN

ACADÉMICO NUMERARIO



ZARAGOZA

2007

Depósito legal: Z-¿¿¿¿??????

Imprime:

Sdad. Coop. De Artes Gráficas
Librería General
Pedro Cerbuna, 23
50009 Zaragoza
imprentalg@efor.es

LOS MATERIALES CERÁMICOS Y EL RETO ENERGÉTICO

POR EL

Ilmo. Sr. D. VÍCTOR MANUEL ORERA CLEMENTE

Excmo. Sr. Presidente
Ilmos. Sres. Académicos
Señoras y Señores

Sean mis primeras palabras testimonio de agradecimiento al claustro de la Real Academia de Ciencias, y en particular a su sección de Físicas, por haber aceptado la solicitud que me elige como candidato a miembro de tan distinguida institución. Quiero dejar de manifiesto que la pertenencia a esta más que nonagenaria Academia será para mí un inmerecido honor a la vez que un privilegio de los que espero hacerme acreedor con mi dedicación en la que no ahorraré ni esfuerzo ni entusiasmo.

Por otro lado, quiero entender mi nombramiento más como un reconocimiento al destacado papel que la Ciencia y Tecnología de los Materiales tienen en el actual desarrollo del conocimiento humano, que a mis modestas contribuciones. Creo también que con esta incorporación, la Academia quiere apoyar la intensa y fructífera labor de un ya relativamente numeroso grupo de científicos que desde la Universidad e Institutos de Investigación aragoneses, vienen cultivando con gran dedicación y esfuerzo y notable éxito este apasionante campo desde hace casi treinta años.

El tema del discurso que he elegido, tiene relación con lo que en mi modesta opinión sería actualmente el mayor y más difícil reto de la humanidad, el de la energía. Describiré algunos de los problemas asociados al uso masivo de energía de origen fósil y plantearé posibles soluciones a este problema, siempre desde la perspectiva de la Ciencia y Tecnología de Materiales. Para ello utilizaré como ejemplo algunos de los nuevos materiales cerámicos descubiertos recientemente en nuestro laboratorio que me servirán además para ilustrar la metodología propia de esta rama del conocimiento.

Antes de iniciar la disertación quiero manifestar que la Ciencia y Tecnología de Materiales poseen un marcado carácter interdisciplinar, y por ello necesitan de la conjunción de esfuerzos desde diversos campos del saber hacia un objetivo común. Si bien utiliza con profusión conocimientos básicos propios de otras ramas, como la Química y la Física, y tecnologías desarrolladas por la Ingeniería, la Ciencia y Tecnología de Materiales desarrolla una metodología propia que comprende el descubrimiento, síntesis y procesado de los nuevos

materiales, su caracterización estructural y microestructural y la medida de sus propiedades. Para realizar esta formidable tarea, el investigador en Materiales necesitará de la ayuda de otros especialistas que puedan cubrir con sus conocimientos y de forma coordinada, la variada problemática que aparece durante el proceso de incorporación de un material avanzado a nuestra vida. Debido a esta interdisciplinariedad, el trabajo que presento se sustenta en la colaboración entre diferentes grupos de científicos y tecnólogos españoles y extranjeros que espero aparezcan debidamente citados a lo largo de la exposición y a los que quiero formalmente mostrar mi agradecimiento. Agradecimiento que quiero singularizar de forma especial en los miembros de mi grupo de investigación sin cuya colaboración estos resultados no habrían visto la luz.

Finalmente, quiero puntualizar que en el discurso he sacrificado la profundidad y el rigor de los planteamientos en aras de la amena divulgación de conceptos y datos. Con la extensa bibliografía citada he intentado cubrir los huecos que la obligada brevedad me ha creado. Espero haber logrado, al menos en parte, éste objetivo.

1. La situación energética actual

De todas las invenciones humanas el dominio del fuego ha sido sin lugar a dudas el más fructífero y duradero. La mitología, que no es más que un compendio de la ciencia y filosofía del hombre primitivo, y en particular la mitología griega nos habla de un héroe que roba el fuego sagrado a los dioses para dárselo a los hombres. Zeus castiga su osadía enviándole un regalo trampa en forma de mujer bellísima, Pandora, con una vasija de cerámica que al ser destapada libera muchos de los males que afectan a la humanidad. Historias similares aparecen en todas culturas del globo lo que nos hace pensar que ya desde los albores de la civilización el hombre ha sido consciente primero de la importancia de disponer de una fuente de energía domesticada, y segundo de que hay que pagar un precio por ello [1].

La población mundial actual es alrededor de 6.500 millones y se incrementa con una cadencia de unos 350 millones/año. En el mundo desarrollado una persona consume en promedio 100 kWh de energía cada día. Por otro lado existe una correlación casi lineal entre el Producto Interior Bruto (PIB) por habitante y el consumo de energía (figura 1) [2].

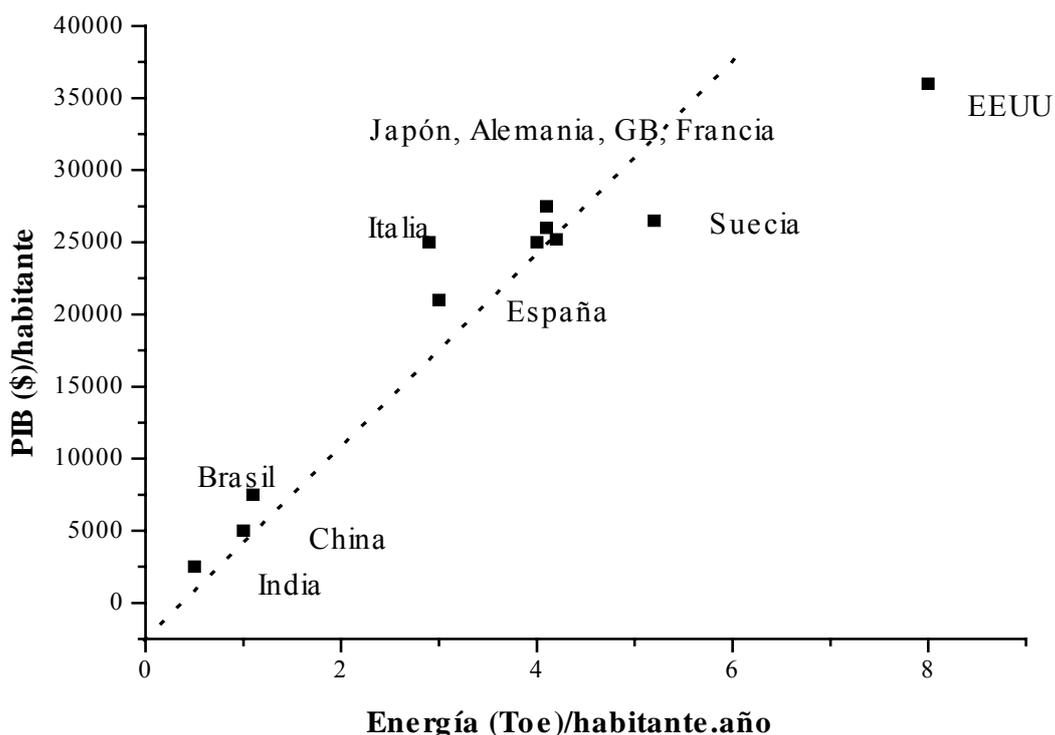


Fig. 1. PIB frente a consumo de energía primaria por habitante en varios países ¹.

¹ Una Tonelada equivalente de petróleo, Toe o Tep = 11.63 MWh = 7.57 barriles de petróleo = 41.88 GJ.

Ello se traduce en un incremento proporcional del bienestar (figura 2), si bien los países más desarrollados parecen haber alcanzado un óptimo a partir del cual un incremento en consumo energético no se traduce en una mejora del índice de desarrollo. Si aspiramos a que cada ser humano alcance un grado de bienestar razonable con las tecnologías actuales, hemos de incrementar el consumo global de energía primaria, desde los 10.300 MTep/año actuales a los 26.000 MTep/año y prever un incremento anual de 1.400 MTep en los próximos años.

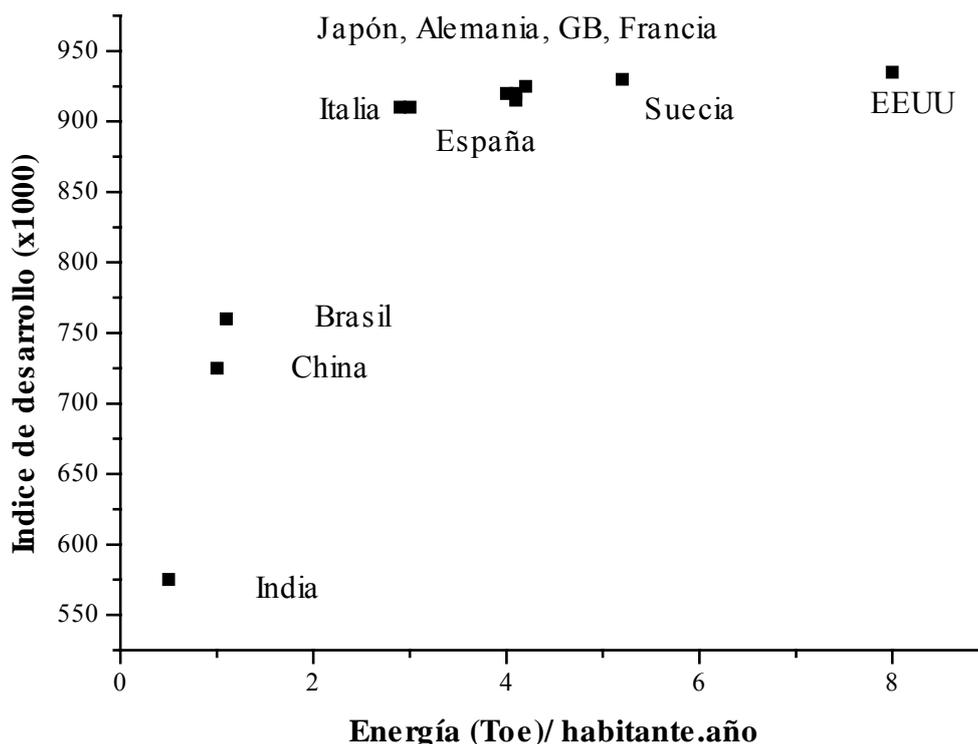


Fig. 2. Índice de desarrollo de varios países en comparación con el consumo de energía primaria por habitante [2].

La utilización de la energía afecta a todos los sectores de la economía global distribuyéndose en proporciones bastante similares entre las necesidades del transporte, las industriales y las domésticas. Es ilustrativo ver como se suplen estas necesidades a partir de las diversas fuentes de energía primaria en EEUU, China e India comparados con nuestro país. Como se indica en la tabla 1 la energía utilizada por la humanidad procede mayoritariamente de los combustibles fósiles lo que nos plantea dos tipos de problemas. Por un lado el carácter finito de estos recursos y su distribución geográfica conduce inevitablemente a periodos primero de escasez y más tarde de agotamiento con todo el problema geopolítico que esto conlleva. Por otro lado, los procesos energéticos actuales producen la liberación descontrolada de enormes cantidades

de gases contaminantes, no solo CO₂² y otros gases de efecto invernadero tales como CO, CH₄ y VOC's (volatile organic compounds) sino también los óxidos sulfurosos y nitrosos, SO₂ y NO_x responsables de la lluvia ácida y de otros graves efectos sobre el medio ambiente.

Tabla 1. Consumo de energía primaria en algunos países en millones de Tep en el año 2005 [3], así como estimación de reservas calculadas a partir de yacimientos probados. También se ha calculado el incremento de consumo anual sobre la base de los datos del año 2004.

	Petróleo Consumo (Reservas)	Gas** Consumo (Reservas)	Carbón Consumo (Reservas*)	Nuclear	Hidro	Total (Incremento)
EEUU	937.6 (3,600)	582.0 (1,440)	564.3 (245 años)	187.9	59.8	2,331.6 (1.5 % anual)
China	308.6 (2,300)	35.1 (2000)	956.9 (60 años)	11.3	74.2	1,386.2 (17.6 % anual)
India	119.3 (700)	28.9 (830)	204.8 (230 años)	3.8	19.0	375.8 (8.1 % anual)
España	77.6 (0)	24.6 (0)	21.1 (26)	14.3	7.9	145.5 (7.7 % anual)

* Reservas en años calculados como producción anual/ reservas. ** 10³m³ gas = 0.9 Tep

Tabla 2. Reservas probadas de recursos energéticos minerales con su contenido energético aproximado en millones de Tep* en el 2004 calculado a partir de los datos de la referencia [4]. Estimación en años de la duración de estos recursos.

Año 2004	Petróleo	Gas	Carbón
Producción	3.868	2.422	2.732
Reservas	161.900	179.530	910.000
Años**	40.5	67	165

* La Agencia Internacional de la Energía calcula el contenido energético de los combustibles sobre la base del contenido calorífico inferior de cada uno de ellos.

** Esta magnitud se calcula como el cociente entre reservas probadas/ Producción anual.

² 25.000 Millones de toneladas de CO₂ en el año 2003.

En la tabla 2 se recogen datos sobre el consumo anual de petróleo, gas y carbón comparándolos con las reservas probadas de estos recursos. Podemos observar que las necesidades energéticas se cubren fundamentalmente mediante el consumo de combustibles fósiles los cuales nos suministran aproximadamente el 87.5% de la energía primaria. El 12.5 % restante lo suplimos con energía nuclear e hidroeléctrica a partes iguales. También se pone de manifiesto que al ritmo actual de consumo, nos quedan petróleo y gas para unas pocas décadas [5]. Las reservas de carbón son mayores pero su utilización implica serios problemas de contaminación atmosférica [6]. De hecho los grandes productores y consumidores de carbón son los países más reacios a firmar el protocolo de Kyoto.

Para tratar de comprender los efectos de este consumo masivo de combustibles fósiles se están realizando grandes esfuerzos en la investigación del cambio climático de origen antropogénico y en la predicción de sus consecuencias a medio-largo plazo. Gracias a la mayor exactitud de los datos emanados de los estudios del paleoclima y con unos cada vez más precisos modelos climáticos se pueden reproducir con notable exactitud los cambios climáticos producidos en la tierra en los últimos 400.000 años causados mayoritariamente por variaciones naturales en el contenido de CO₂ y polvo atmosférico (figura 3).

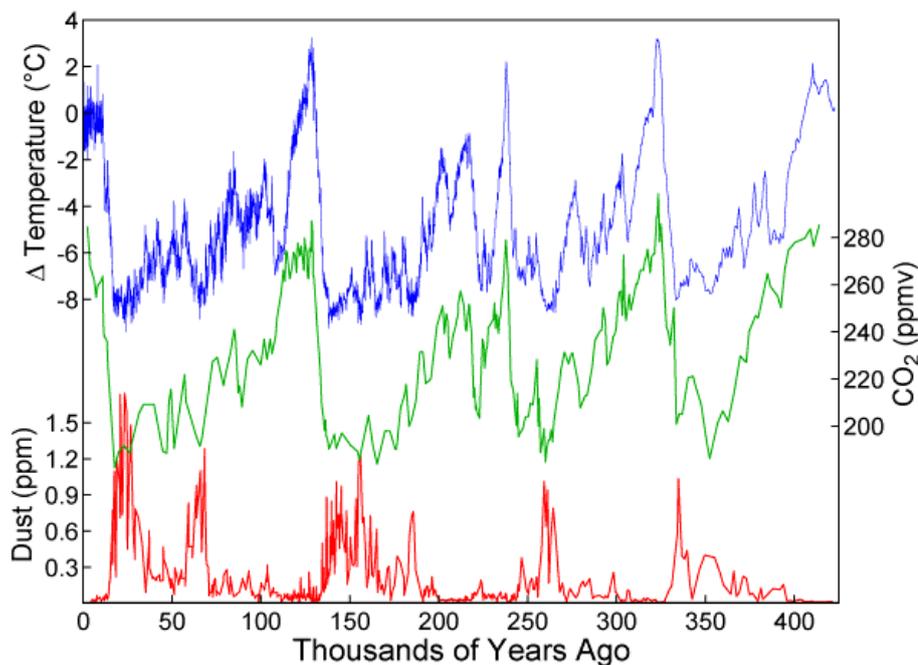


Fig. 3 Resultados de los estudios paleoclimáticos en los que se observa el efecto del polvo y CO₂ atmosférico en la temperatura de la tierra desde hace 400.000 años [7].

En la figura 4 se representa la fluctuación histórica en la concentración de CO₂ y el incremento producido en los últimos años de revolución industrial. Extrapolando con los modelos teóricos las medidas del contenido atmosférico de gas invernadero y con las

previsiones de incremento en las concentraciones de estos gases, se prevé un alza en la temperatura de la superficie de la tierra de entre 2 y 4.5°C desde 1990 hasta finales de siglo [8].

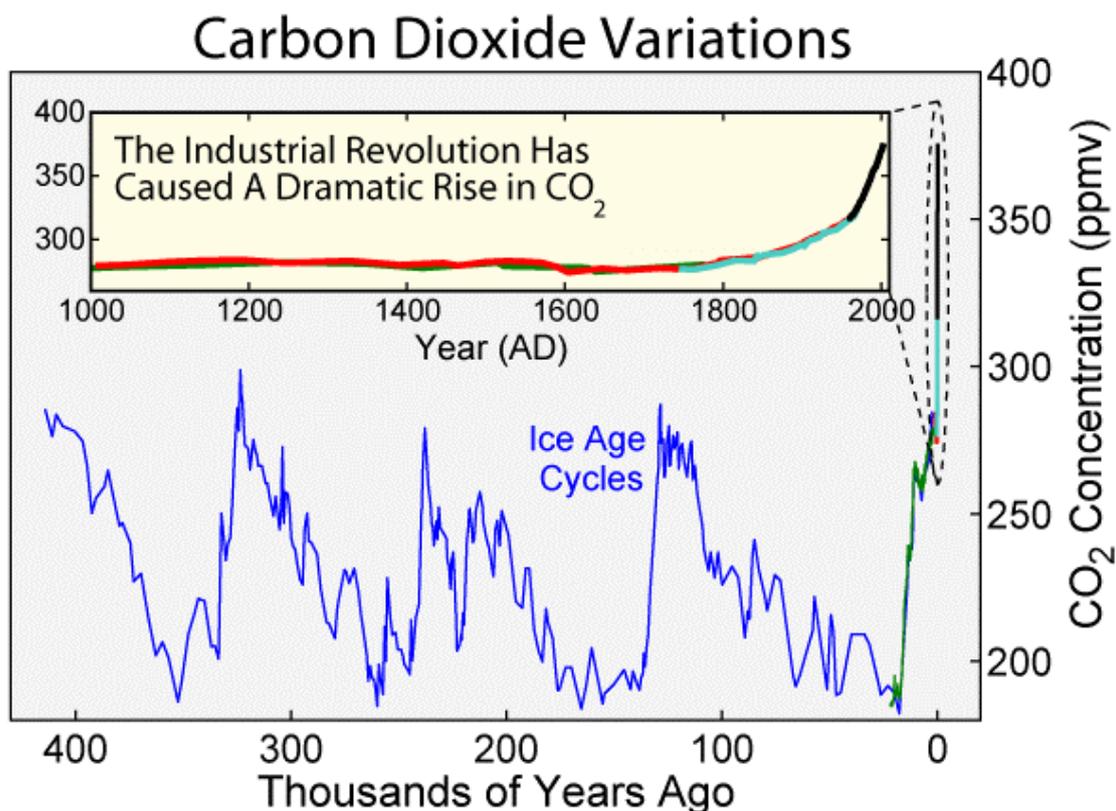


Fig. 4. Incremento de la concentración de gases invernadero a partir de la revolución industrial en comparación con las variaciones históricas incluidos los periodos de las glaciaciones [9].

A pesar del error en las predicciones, debido más a las incertidumbres en las predicciones en el consumo que en los modelos, ya se empieza a saber con certeza que éste incremento será más notable en invierno que en verano y mayor en el norte del hemisferio norte que en las latitudes medias y en el hemisferio sur [10]. Este incremento y sus consecuencias medioambientales crean un problema de tal magnitud que los poderes económicos y políticos urgen a la comunidad científica la búsqueda de alternativas energéticas menos contaminantes. La fisión nuclear pudiera ser una solución a corto-medio plazo para el problema de la energía ya que es una tecnología que no produce gases con efecto invernadero y los isótopos radiactivos son la única fuente de energía almacenada que seguirá estando disponible durante un largo periodo de tiempo. De hecho, se calcula que las reservas de Uranio alcanzan los 3.3 millones de toneladas métricas, que con la tecnología actual equivaldrían a unas 6×10^{12} Tep y podrían cubrir nuestras necesidades energéticas por unos 300 años. La reutilización de

residuos ampliaría este margen en un factor casi diez lo que permitiría un desarrollo prolongado de la humanidad [11]. Sin embargo, en muchos países existe un rechazo social y una limitación legal que, utilizando como argumento los posibles escapes radiactivos y la dificultad para la estabilización y almacenamiento de los residuos, han conseguido frenar la utilización de ésta energía. Pudiera parecer que hasta que no nos quedemos sin electricidad no se reconsiderará esta postura aunque los cambios pueden ser muy rápidos dada la gravedad del problema. Por otro lado, la energía nuclear se utiliza mayoritariamente en la producción de electricidad lo que nos dejaría sin resolver gran parte del problema asociado al transporte que seguiría necesitando un combustible limpio y seguro.

La fusión termonuclear realizaría el gran sueño de la humanidad, disponer de una energía en principio “inagotable”, pero a pesar de los enormes esfuerzos en medios humanos y financieros dedicados, se resiste a ser controlada. La reacción nuclear elegida es la fusión entre un átomo de deuterio y uno de tritio ambos isótopos del hidrógeno, dando una partícula alfa, un neutrón y energía: $D + T \rightarrow \alpha + n + 17.6 \text{ MeV}$. De entre todas las posibles reacciones nucleares de fusión ésta es la reacción nuclear que requiere menor temperatura para ser iniciada y la energía producida es unas tres veces mayor que la obtenida de la fisión del ^{235}U y millones de veces mayor que la resultante de la combustión de un átomo de carbón. La reacción se desencadena en un plasma caliente formado por iones y electrones, contenido por campos magnéticos en condiciones de vacío dentro de una vasija toroidal llamada Tokamak. La mayor dificultad consiste en minimizar el daño en las paredes del contenedor causado por el constante bombardeo de un alto flujo de partículas altamente energéticas (electrones, iones, fotones, partículas alfa y neutrones) y evitar así la contaminación del plasma con impurezas. Recientemente se ha abordado la construcción de un gran reactor, el ITER, en el que participan todos los países desarrollados, pero las previsiones más optimistas retrasan el inicio de la explotación comercial de la fusión nuclear hasta al menos el año 2050 [12].

Las energías que tienen al sol como fuente primaria se denominan renovables. En efecto a la superficie de la tierra llegan unos 0.4 kW/m^2 es decir 150.000 terawatios (tW), de los que la fotosíntesis aprovecha unos 100 y nuestras necesidades de potencia son de 10 tW con lo que si fuéramos capaces de utilizar la energía solar podríamos resolver el problema. La energía renovable por excelencia, la hidroeléctrica, tiene el inconveniente de estar prácticamente explotada al máximo en los países desarrollados mientras que su implementación en los países en fase de desarrollo exigiría el movimiento de grandes masas de población y la ocupación de las mejores zonas agrícolas. Otras energías renovables como la eólica, solar fotovoltaica o térmica, biomasa, etc., contribuyen de forma cada vez más importante a la producción de energía en los países desarrollados, pero también tienen sus limitaciones. Por

ejemplo, en España consumimos cada año unos 260×10^6 MWh de energía eléctrica con lo que con una producción fotovoltaica media de unos 50 kWh/m^2 año (contando instalaciones auxiliares, etc.), necesitaríamos unos 6.000 km^2 de superficie instalada para cubrir la demanda, cuando en la actualidad disponemos de menos de 1 km^2 .

En resumen, la sociedad debiera prepararse para un cambio radical de mentalidad, en la idea de que los recursos energéticos actuales no son inagotables como se pensaba hasta ahora y que además su utilización masiva produce efectos nocivos que pueden limitar nuestro desarrollo e incluso poner en peligro nuestra propia existencia. Además de este cambio de mentalidad, también se necesita una respuesta científica y tecnológica al problema de la energía. De momento una respuesta adecuada parece estar en la combinación de energías renovables y energía nuclear, sin olvidar que mientras existan reservas de combustibles fósiles su utilización es inevitable debido a su bajísimo coste. Por ello, urge tanto desarrollar nuevos procesos energéticos como incrementar el rendimiento de los actuales, desarrollo que como veremos a continuación necesita del descubrimiento de nuevos materiales que sean más resistentes a la temperatura y a la corrosión o con mejores funcionalidades que los actuales.

Resistencia a la temperatura y al ataque químico son características propias de las cerámicas por lo que podemos aventurar sin riesgo a equivocarnos, que una gran parte de estos nuevos materiales para la energía van a ser materiales cerámicos.

2. Los materiales cerámicos y la energía

Los ciclos energéticos más usuales consisten en la conversión de la energía térmica obtenida a partir de la combustión de un combustible en energía mecánica o en su caso en eléctrica. La figura 5 representa los procesos involucrados y las eficiencias energéticas asociadas.

En un sistema convencional, las eficiencias de los procesos de transformación de energía química en térmica y de la mecánica en eléctrica son altas, mientras que la del ciclo térmico de Carnot viene limitada por la temperatura de trabajo T_c de forma que a mayor T_c mayor es la eficiencia del proceso, con la consiguiente reducción en la emisión de gases contaminantes. Sin embargo los materiales metálicos convencionales no resisten temperaturas superiores a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ imponiendo un límite a esta eficiencia, deficiencia que se intenta superar mediante el descubrimiento de nuevos materiales estructurales que puedan trabajar a temperaturas más elevadas.

Veamos cuales son las exigencias que debemos imponer a estos materiales.

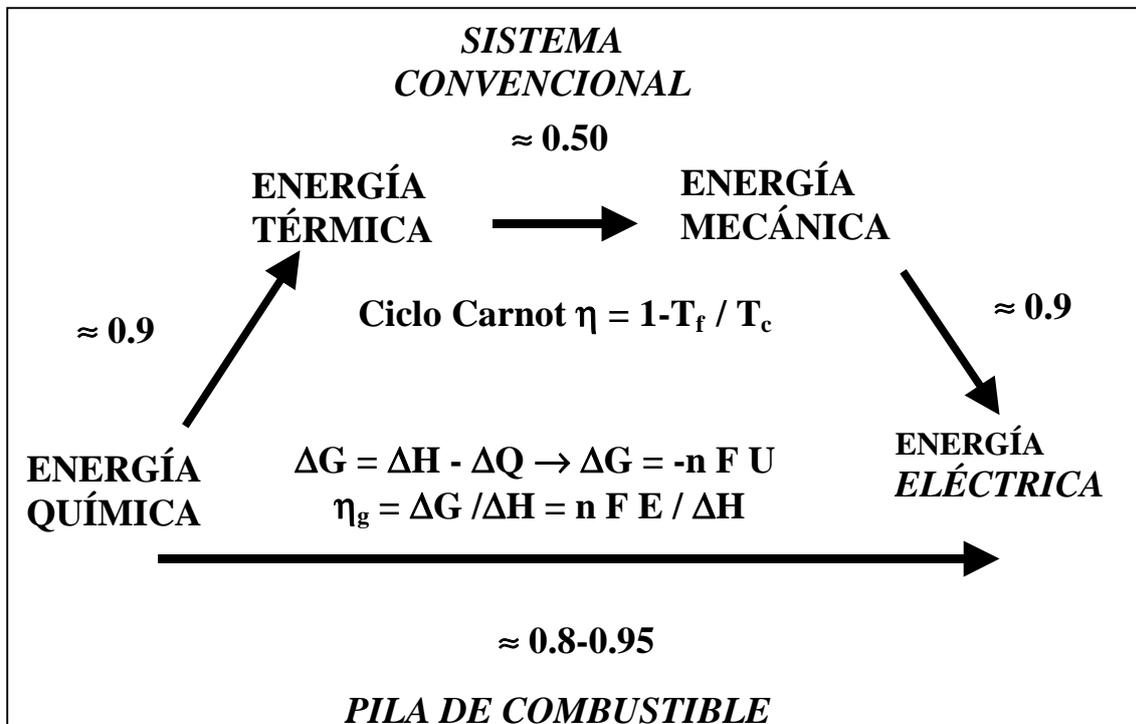


Fig. 5 Esquema de los ciclos para la obtención de energía a partir de un combustible.

Para mejorar la eficiencia del sistema convencional necesitamos materiales con elevadas estabildades química y mecánica, es decir con elevadas resistencia mecánica “ σ_u ”, dureza, tenacidad a fractura “ K_C ” y al choque térmico, sin olvidar otras propiedades como las tribológicas (resistencia al rozamiento), facilidad de mecanización, peso y coste. Estas propiedades están relacionadas entre sí a través de las magnitudes características del material, tales como los módulos elásticos “E y ν ”, los coeficientes de dilatación “ α ” y la conductividad térmica “k”. En los policristales cerámicos el movimiento de las dislocaciones queda limitado por las fronteras de grano y la resistencia mecánica del material depende del tamaño del defecto crítico “d” (tamaño del grano, defecto o cavidad) según la expresión

$$\sigma_u = K_C \sqrt{\frac{\pi}{2d}} \quad (2.1)$$

La resistencia al choque térmico medida como la diferencia de temperatura admitida en un enfriamiento brusco por una lámina de espesor 2H es:

$$\Delta T = A_2 \frac{k \sigma_u}{E \alpha h H} \quad (2.2)$$

Con A_2 y h constantes. Por lo tanto mejorar la resistencia mecánica requiere o bien un incremento de la tenacidad (propiedad generalmente ligada al tipo de enlaces atómicos) o una reducción del tamaño de los defectos lo que habitualmente está relacionado con la mejora mejor microestructura del material. Incrementar la resistencia al choque térmico supone o

mejorar la resistencia mecánica o menor coeficiente de dilatación o mayor conductividad térmica.

Resumiendo, el aumento de la eficiencia de las máquinas térmicas necesita de nuevos materiales que soporten las altas temperaturas de las turbinas, cámaras de combustión, intercambiadores, etc. bien sean estos como piezas masivas o en forma de capas y recubrimientos que protejan otras piezas menos resistentes. El factor determinante para su utilización no sería tanto su precio como sus prestaciones, ya que han de ser resistentes bajo condiciones severas de abrasión, erosión, cargas elevadas a altas temperaturas, choques térmicos, elevados gradientes térmicos y fuerte corrosión química y termoquímica.

Se ha conseguido un notable avance con las nuevas aleaciones metálicas como las llamadas superaleaciones de base níquel que resisten bajo operación hasta unos 700 °C. Mejoradas con la adición de Rutenio (superaleaciones de cuarta generación) presentan excelentes propiedades mecánicas hasta unos 1000°C. Las superaleaciones de base Co pueden usarse hasta unos 1100 °C pero tienen menor resistencia mecánica [13] siendo éstas el límite superior actual de las aleaciones metálicas. Como observamos en la figura 6, ello nos llevaría a eficiencias reales que no superarían el 30% en el caso de las turbinas.

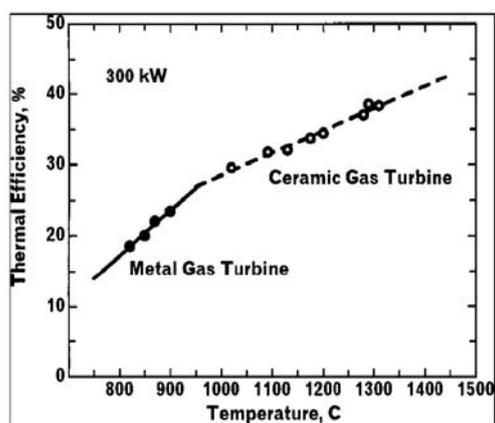


Fig. 6. Eficiencia térmica de una turbina de gas en función de su temperatura de trabajo. Límite para turbinas metálicas y predicciones para futuras turbinas cerámicas [14].

2.1. Cerámicas avanzadas para aplicaciones estructurales a alta temperatura.

En principio, las cerámicas serían los candidatos ideales para sustituir a las superaleaciones metálicas en dispositivos que trabajaran a temperaturas superiores a los 1100 °C ya que las cerámicas son materiales ligeros con un elevado punto de fusión, excelente estabilidad química y resistencia a la fluencia que permiten trabajar en condiciones extremas de

temperaturas y oxidación. El recubrimiento de las superaleaciones metálicas con cerámicas también permitiría elevar la temperatura de trabajo de las máquinas con el consiguiente ahorro energético³.

Las propiedades de las cerámicas están íntimamente ligadas a su estructura atómica. En particular el fuerte enlace iónico o covalente de los compuestos cerámicos es la causa de su alto punto de fusión y su elevada resistencia térmica. Los carburos y nitruros presentan un fuerte enlace covalente que favorece una elevada conductividad térmica, baja dilatación térmica, elevada dureza, baja densidad y alto punto de fusión lo que les hace idóneos para soportar elevados choques térmicos y altos gradientes de temperatura. Sin embargo, su resistencia a la oxidación a altas temperaturas es mala (figura 7).

Por lo tanto, para los futuros sistemas de combustión a alta temperatura habría que recurrir a los óxidos simples o a compuestos de óxidos puesto que aunque son más frágiles que los carburos y nitruros, son mucho más resistentes a la corrosión por oxígeno y tienen un elevado punto de fusión, manteniendo suficiente dureza y resistencia mecánica como para poder ser utilizados como materiales estructurales a elevadas temperaturas (tabla 3). Como veremos en la última parte de la disertación, un caso particular de estos compuestos de óxidos, los óxidos eutécticos recientemente desarrollados, presentan unas propiedades termomecánicas excepcionales hasta temperaturas muy elevadas.

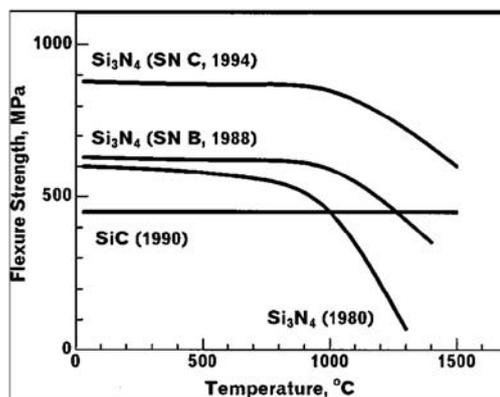


Fig. 7. Resistencia mecánica en aire de algunos nitruros y carburos y año de su descubrimiento [14].

³ Por ejemplo, un recubrimiento de 250 micras de espesor de YSZ sobre los alabes de una turbina permitiría aumentar la temperatura de operación en 170° con un ahorro anual de unos 80 millones de litros de combustible para una flota de 250 aviones.

Tabla 3. Comparativa de propiedades entre cerámicas y superaleaciones metálicas a temperatura ambiente [15].

Material	Densidad (g.cm ⁻³)	Dureza (GPa)	Tenacidad (MPa.m ^{1/2})	Resist. flexión (MPa)	Cond. Térmica (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
Al ₂ O ₃	3.97	18-23	2.7-4.2	330	27.2 ^a
YSZ	5.9	10-15	2.8	300-600	1.7 ^a
SiC	3.21	20-30	4.8	400	90-160 ^a
Si ₃ N ₄	3.18	8-19	5.3	450-1000	9-30 ^a
Hastelloy C	8.94	1.4-1.8	50	650	10-12.5

^a A 400 K

Sin embargo, la resistencia a fractura de las cerámicas se puede mejorar mediante un cuidadoso control de su microestructura para formar interfases blandas o campos de tensiones residuales que provoquen la deflexión, multiplicación o división de las grietas mejorando así su tenacidad. Por ejemplo, los materiales cerámicos compuestos reforzados con fibras cerámicas (CMCs), combinan las excelentes propiedades de las matrices cerámicas a alta temperatura con una fractura dúctil asociada a unas uniones débiles entre fibras y matriz. Los compuestos basados en Al₂O₃ reforzada con fibras de SiC se utilizan en ingeniería espacial y en herramientas de corte aunque sus propiedades no se mantienen por encima de unos 1200°C. Actualmente se está investigando muy activamente la posibilidad de crear CMCs con fibras de materiales oxídricos que tengan un comportamiento plástico y permitan así mejorar la tenacidad. Además de su utilización como materiales estructurales o en barreras térmicas existen materiales electrónicos basados en óxidos cerámicos con funciones muy interesantes en el campo de la energía como por ejemplo los muy recientemente descubiertos compuestos TiO₂/SrTiO₃ que con un coeficiente Seebeck gigante pueden transformar el calor sobrante de la irreversibilidad de los procesos térmicos en electricidad mediante el efecto termoeléctrico [16]. Pero en donde los óxidos cerámicos encuentran su mayor protagonismo actualmente es en algunos sistemas electroquímicos y en particular en los relacionados con la tecnología del hidrógeno y en las Pilas de Combustible.

2.2. Cerámicas avanzadas para los sistemas electroquímicos.

Los sistemas electroquímicos son dispositivos que convierten la energía de una reacción química directamente en energía eléctrica, presentando por lo tanto, a baja temperatura mayor eficiencia que los motores térmicos (figura 5). En particular una celda de combustible típica consiste en un electrolito denso en contacto con un cátodo y un ánodo porosos. Usualmente, los combustibles se alimentan en el ánodo mientras que el oxidante, normalmente oxígeno o aire, se alimenta por el cátodo. La reacción electroquímica tiene lugar en los electrodos para producir la corriente eléctrica. Aunque, básicamente, una pila de combustible opera como una batería, a diferencia de ésta ni se agota ni requiere recarga, es decir producirá energía en forma de electricidad y calor mientras se la provea de combustible (figura 8). Un sistema de generación de electricidad que se basara en una Pila de Combustible alimentada con hidrógeno permitiría solucionar parte de los problemas energéticos (figura 9). En efecto, el hidrógeno es abundantísimo en la naturaleza si bien en forma de agua, y su oxidación (ec. 2.3) es mucho más energética que la de los otros combustibles, dando como producto resultante vapor de agua que se considera no dañino para el medio ambiente.

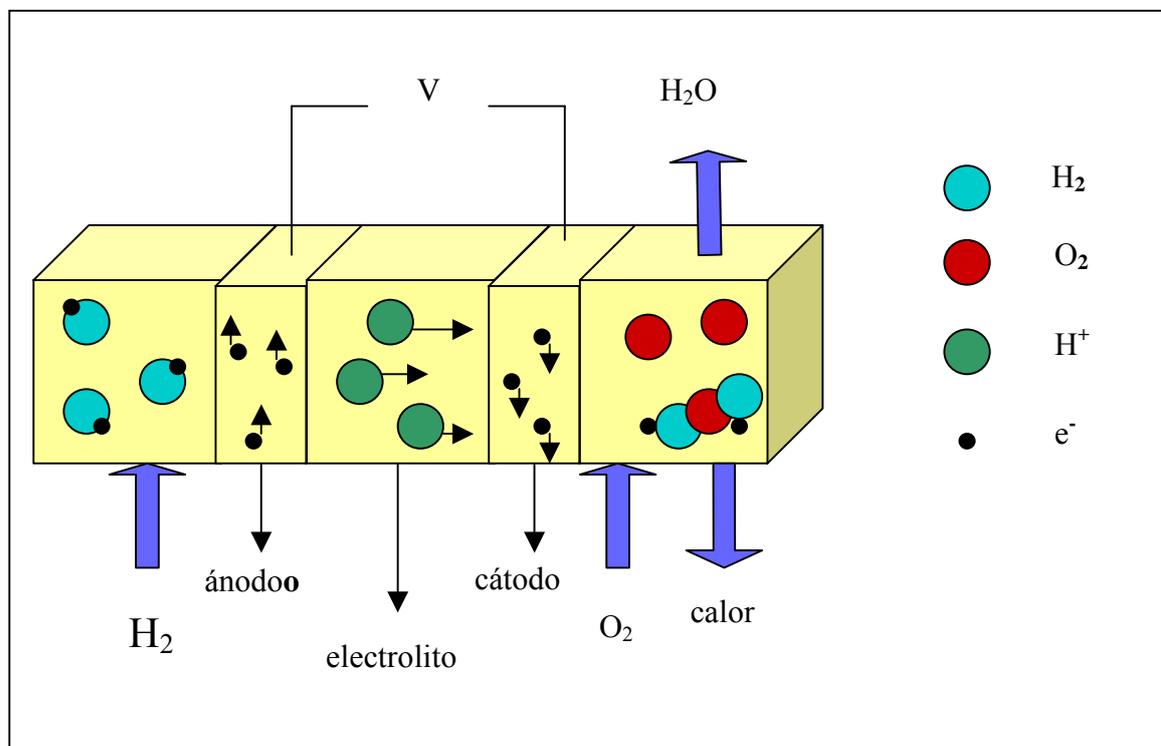


Fig. 8. Esquema de funcionamiento de una celda de combustible alimentada con H_2 .

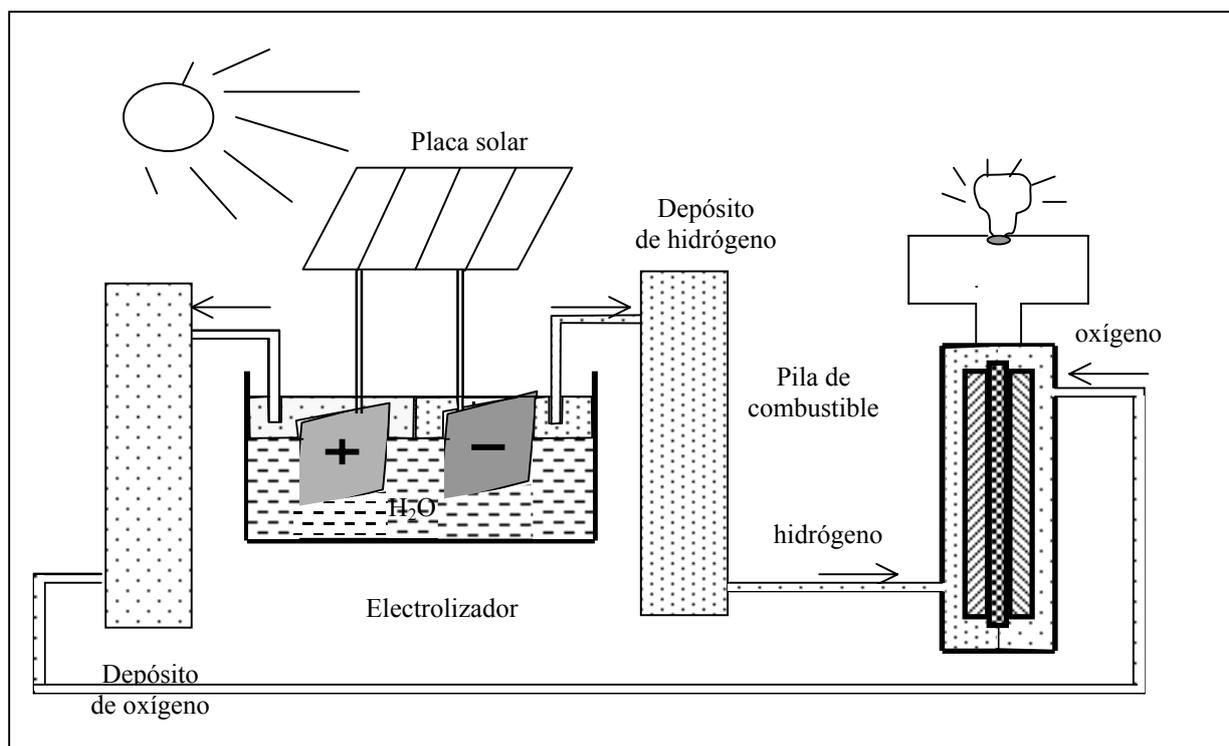


Fig. 9. Sistema ideal no contaminante y totalmente renovable que produce hidrógeno a partir de la energía solar y electricidad con una pila de combustible alimentada por hidrógeno.

El hidrógeno no es tóxico ni contaminante, y puede producirse mediante electricidad que procedente de renovables tales como la eólica, solar fotovoltaica, o nuclear nos permitiría evitar los aspectos más nocivos del uso de combustibles fósiles. Su uso masivo actual en la industria permite decir que su tecnología es bien conocida. La Tabla 4 muestra algunas de las propiedades del hidrógeno relevantes para su aplicación en el campo de la energía.

Tabla 4. Propiedades del hidrógeno comparadas con las de otros combustibles usuales.

	Hidrógeno	Gasolina	Metano
Poder calorífico (kJ/g)	120	43	50
Densidad (gas) kg/Nm ³	0.090		0.72
Densidad (líquido) kg/l	0.071	0.73	
Dens. energética (MJ/m ³)	10.8	31.5 (l)	35.8
Límites inflamabilidad (%)	4 - 75	1 - 8	5 - 15
Límites detonación (%)	18 - 59	1 - 3	6 - 14
Emisiones (mg CO ₂ /kJ)	0	80	55

A partir de los datos de esta tabla se pueden deducir relaciones interesantes tales como que 1 kg (H₂) equivale a 11.12 m³(H₂ gas) o a 14.12 litros de hidrógeno líquido que pueden producir 120 MJ o lo que es lo mismo 33.33 kWh. La tabla 4 también nos muestra su mayor inconveniente, que es la baja densidad específica que se traduce en una baja densidad energética a pesar de su alto poder calorífico. Uno de los mayores retos para poder utilizar el hidrógeno en sustitución de las gasolinas en transporte, es justamente encontrar un sistema eficiente de almacenamiento. Actualmente se contemplan tres formas de almacenamiento del hidrógeno: en forma de gas a alta presión (del orden de 700 bar), como líquido criogénico o formando hidruros metálicos (tales como el Al₄H₆ [17]). No obstante las ventajas medioambientales y de eficiencia energética del hidrógeno son de tal calibre que esta tecnología se ha convertido en uno de los hitos más importantes de la investigación actual. La tabla 5 nos ilustra cómo la utilización del hidrógeno en el transporte permitiría reducir la mayor parte de la contaminación atmosférica del sector, ya que reduciría la emisión de CO₂ de los 12.8 Kg cada 100 Km recorridos de los automóviles actuales a 8.3 g.

Tabla 5. Consumo energético total PAC (pozo a coche) y emisiones de CO₂ por 100km en tres supuestos: con motor de gasoil o gasolina, con motor de Pila de Combustible Polimérica (PEM) alimentado con metanol obtenido de gas natural o alimentado con hidrógeno obtenido de gas natural con secuestro de CO₂ en el proceso de reformado [18].

Sistema	PEC (MJ/100Km)	CO ₂ (g/100Km)
<u>Oil-gasolina-ICE</u>		
Gasolina en estación	29	1,700
1064kg EURO4	153(22% rend.)	11,100
Total	182	12,800
<u>Gas natural-metanol-PEM</u>		
MeOH en estación	69	3,000
1257kg EURO4	125 (30% rend.)	8,800
Total	194	11,800
<u>Gas natural-H₂comp-PEM</u>		
H ₂ comp en estación	50	8.3
1164 kg ZEV	91 (39% rend)	0
Total	141	8.3

Una vez demostradas las bondades del hidrógeno como combustible, el siguiente problema es cómo producirlo. La electrolisis, utiliza electricidad para descomponer el agua

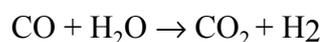


Es un procedimiento bien conocido que permite producir H₂ de gran pureza pero es caro. Existe una variante de la electrolisis convencional que utilizaría la energía de un fotón para la descomposición de la molécula de agua adsorbida en la superficie de un semiconductor tipo TiO₂ o similar. El atractivo de este procedimiento es enorme, pues podría utilizar la luz del sol para descomponer la molécula de agua si bien aún se encuentra en un estadio de desarrollo preindustrial



Otra alternativa sería romper la molécula de agua a alta temperatura, termólisis, que si se utilizara energía solar o nuclear permitiría obtener H₂ de forma muy conveniente y ecológica. El principal problema radica en la falta de materiales que permitan separar el H₂ del O₂ a altas temperaturas. De momento el procedimiento más barato de producir el hidrógeno es a partir del reformado de hidrocarburos, técnica muy bien conocida que presenta la desventaja de que no evita el consumo de combustibles fósiles y además requiere del secuestro del CO₂ producido. Obedece a las siguientes reacciones químicas:

- Producción por reformado de metano con vapor de agua (SMR) a 1200K



Requiere el aporte de calor y usa como catalizador espuma de Ni.

Tabla 6. *Ventajas e inconvenientes de las distintas tecnologías de producción de H₂.*

TECNOLOGÍA	VENTAJAS	INCONVENIENTES
Electrolisis	Tecnología conocida, H ₂ de alta pureza, renovables	Caro a RT, a desarrollar para alta T
Reformado	Bien conocida, bajo coste con gas natural	Secuestro CO ₂ caro
Gasificación de carbón o biomasa	Usa biomasa, hidrocarburos pesados, carbón, etc.	H ₂ muy impuro y necesidad de secuestrar el CO ₂
Termólisis usando energía solar o nuclear	Potencial producción a gran escala, tecnología limpia	Tecnología compleja y no disponible actualmente
Biología: algas y bacterias	Potencial uso masivo pero en fase incipiente de estudio	Poca eficiencia,

Se puede producir hidrógeno es a partir del craqueo del metanol procedimiento al que se le está dando mucha importancia ya que posee la ventaja de utilizar un combustible líquido y por lo tanto con una alta densidad energética. Ocorre a 550K mediante la siguiente reacción



Otras alternativas incluyen la gasificación del carbón, biomasa o aceites pesados e incluso la generación biológica a partir de bacterias. En la tabla 6 se describen de forma comparativa estas tecnologías. Mientras que en la tabla 7 se comparan las distintas formas de que disponemos en la actualidad para almacenar hidrógeno.

Tabla 7. Comparativa entre las diferentes formas de almacenamiento del H₂ utilizables en transporte.

TECNOLOGÍA	VENTAJAS	INCONVENIENTES
Almacenamiento a alta presión > 250 bares	Tecnología bien conocida	Baja densidad energética Seguridad
Hidrógeno líquido	Aceptable autonomía y tiempo de operación	El licuado consume el 30-40 % de la energía
Hidrocarburos + reformado	Peso comparable al de la gasolina	Volumen y peso del reformador
Hidruros metálicos	-LaNi ₅ : excelente a temperatura ambiente- Mg ₂ Ni: buena capacidad de almacenamiento	-Bajo almacenamiento, sufre desproporción- Cinética lenta, incluso con activación a 400 °C
Materiales carbonosos, C activo, fulerenos	Ligeros, huecos, porosos	Bajísimos rendimientos Difícil escalado

Además de los problemas asociados a la producción y almacenamiento del hidrógeno, tenemos el de su coste de producción, que aún es superior al de los otros combustibles tradicionales. En la tabla 8 recogemos una comparativa en el coste actual de los distintos combustibles en Estados Unidos y su proyección futura para la que se han tenido en cuenta los incrementos previstos en los precios de los combustibles en los próximos años partiendo de 40\$/GJ para la gasolina. Se observa que hacia el año 2020 los costes en la producción de H₂ a partir de la energía nuclear o del reformado de gas natural con secuestro de CO₂ podrían igualar al de las gasolinas.

Tabla 8. Coste estimado de producción de H₂ en \$/GJ a partir del reformado o de la electrolisis, en el año 2003, y extrapolación al año 2020 [19].

Combustible	2003	2020
Gasolina/Gasóleo	6-8	10-15
Gas Natural	3-5	5-7
H ₂ de GN con secuestro CO ₂	8-10	7-11
H ₂ de carbón con secuestro CO ₂	10-13	8-11
H ₂ de biomasa	12-18	10-18
H ₂ de electricidad aerogenerador	15-25	17-23
H ₂ de electricidad fotovoltaica	25-30	47-75
H ₂ de electricidad cogeneración	10-25	10-25
H ₂ de electricidad nuclear	15-20	15-20

No obstante, gran parte del coste de los hidrocarburos se debe a los impuestos, de forma que si estos impuestos se escalaran con la contaminación producida, impuesto verde, incluso con la tecnología y los precios actuales el hidrógeno empezaría a poder considerarse competitivo con la gasolina en el sector del transporte. Este concepto queda perfectamente explicado en un estudio recientemente publicado sobre la comparación del coste actual de la gasolina con el del hidrógeno producido por electrolisis, en tres ciudades del mundo: Vancouver, Los Angeles y París [20]. Los resultados de este estudio se reproducen en la figura 10 observándose notables diferencias en el coste de fabricación del hidrógeno debidas a la diferencia en el precio de la electricidad, que por ejemplo en Vancouver procede mayoritariamente de la hidroeléctrica con un precio muy bajo de 0.032\$/kWh. En París el origen de la electricidad es mayoritariamente nuclear con un precio de 0.050\$/kWh mientras que en Los Angeles la electricidad procede de centrales térmicas de gasoil y gas natural y el precio es muy elevado, hasta 0.128 \$/kWh. La carga impositiva sobre el producto final refleja también las diferentes políticas de cada región. Si estos impuestos se repercutieran sobre el poder calorífico de cada producto, es decir en \$ por J/kg, el hidrógeno que tiene mayor poder calorífico que la gasolina saldría muy favorecido y su coste competiría con el de los combustibles tradicionales en aquellas regiones con electricidad barata (Tabla 4).

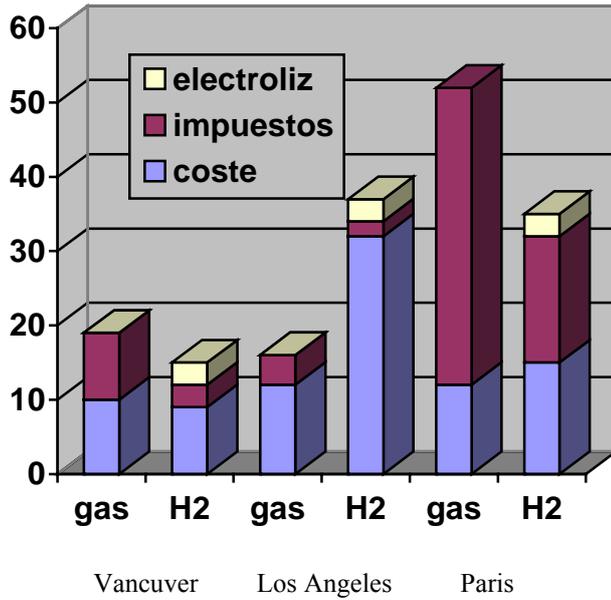


Fig. 10. Coste en \$ del carburante necesario para recorrer 600 Km en dos vehículos, el ICE (motor de combustión interna) de gasolina y el FCV (motor de pila de combustible) con hidrógeno. Consumo: Gasolina ICE: 7.3l/100 km. FCV: 3.02l / 100 km.

2.2.2. Funcionamiento de una Pila de Combustible [21]

El hidrógeno puede ser utilizado directamente en un motor de combustión o en una caldera pero encuentra su óptimo en términos de rendimientos y ausencia de ruido y otros contaminantes en las Celdas de Combustible. En la figura 11 damos un esquema de una celda con el electrolito y electrodos que constituyen el MEA (Membrane Exchange Assembly) y de los interconectores, cuya misión es distribuir los gases y coleccionar la corriente eléctrica.

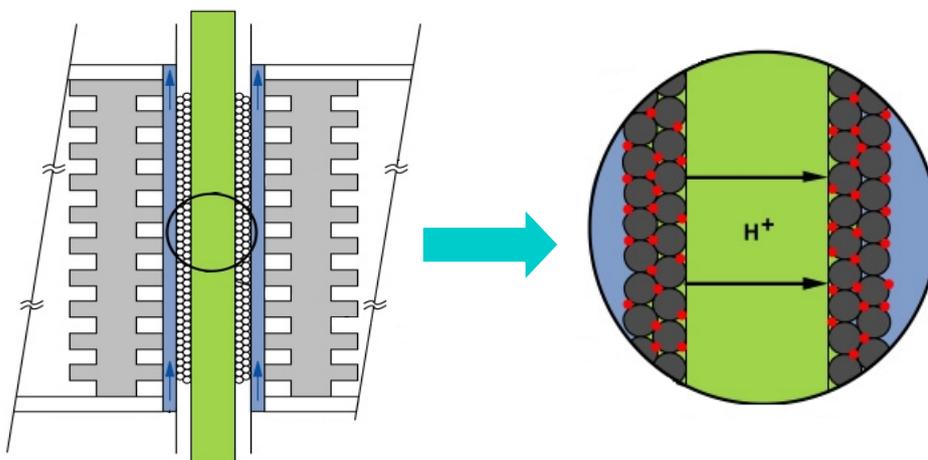
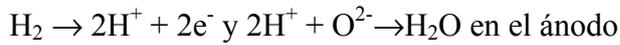
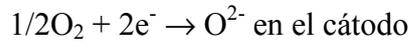


Fig. 11. Esquema de una Celda de Combustible Polimérica con el detalle del MEA en la derecha y los interconectores entre celdas.

El funcionamiento de una Celda de Combustible se basa en la reacción electroquímica que transforma la energía libre del sistema de reactantes en energía eléctrica. Tomemos como ejemplo la reacción de oxidación del hidrógeno de la ecuación 2.3 y una celda de combustible de óxido sólido SOFC. Las reacciones que se establecen en este tipo de celda son:



Si cerramos eléctricamente el circuito entre ánodo y cátodo se establecerá una corriente

$$I = -n_e F = -2 n_H F \quad (2.8)$$

donde $F = 96485.309 \pm 0.029$ C/mol, es el número de Faraday y n_e y n_H el número de electrones y de moléculas de hidrógeno involucrados en la reacción. En el ánodo se mezclan el combustible y el producto de la reacción lo que da lugar a un incremento de entropía y por lo tanto a una componente irreversible que se incrementa con la utilización del combustible [22]. En el caso ideal de que $2n_H = n_e = n$ tenemos un voltaje (situación reversible y voltaje definido negativo):

$$E^0 = \frac{-\Delta G}{nF} \quad (2.9)$$

Este voltaje depende de la temperatura T a través de la dependencia de $\Delta G(T)$. La irreversibilidad asociada a la mezcla de gases en el ánodo produce una variación del voltaje de la pila que puede asociarse con las presiones parciales de los mismos. En la aproximación de gas ideal, la variación en energía libre de Gibbs en función de la temperatura y la presión P es:

$$\Delta G(T, P) = \Delta G(T) - RT \ln(k) \quad (2.10)$$

que sustituida en la ecuación 2.3 para la reacción de oxidación del H_2 da el potencial de Nerst

$$V_N = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right) \quad (2.11)$$

El potencial de la reacción es el voltaje reversible menos un término que depende de la temperatura y la presiones parciales de los gases de forma que para esta reacción el valor absoluto del voltaje decrece al aumentar la temperatura de trabajo y aumenta con las presiones parciales de los gases. En las reacciones en las que no hay variación de volumen, como en el caso de la oxidación del metano, $k = 0$ y la dependencia del voltaje con T y P es muy pequeña. La eficiencia termodinámica de la reacción electroquímica se define como:

$$\varepsilon = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (2.12)$$

En la tabla 9 damos algunas reacciones electroquímicas que pueden utilizarse en la generación de energía eléctrica con las magnitudes termodinámicas asociadas a las mismas, y el potencial eléctrico estándar que producen.

Tabla 9 Reacciones utilizables en Pilas de Combustible y magnitudes termodinámicas asociadas a las mismas en condiciones normales [23].

Reacción	ΔG^0 (kcal/mol)	ΔH^0 (kcal/mol)	E^0 (V)	ϵ_{\max} (%)
$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$	-56.69	-68.32	1.229	83
$C_3H_8 + 5 O_2 \rightarrow 3 CO_2 + 4 H_2O$	-503.90	-530.61	1.093	95
$CH_4 + 2 O_2 \rightarrow 1 CO_2 + 2 H_2O$	-195.50	-212.80	1.060	92
$CH_3OH + 3/2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$	-168.95	-182.61	1.222	93
$CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$	-61.45	-67.63	1.333	91

Debido a que el potencial eléctrico producido en una reacción electroquímica es pequeño, ligeramente superior a 1 V (Tabla 9) hay que apilar en serie varias celdas dando lugar a una Pila de Combustible de forma que las celdas estén unidas por materiales que deben ser buenos conductores eléctricos, densos a los gases ya que han de separar la parte del combustible de la del oxidante, y permitir una buena unión entre el ánodo de una pila y el cátodo de la siguiente. En la Figura 12 damos una fotografía de una Pila de Combustible construida a partir de 25 celdas con electrolito polimérico y con un voltaje de unos 25 V.



Fig. 12. Pila de combustible PEMFC (Proton exchange membrane) de 1kW de potencia

Como ΔG decrece al aumentar T (ec. 2.10) es ilustrativo ver como se comparan las eficiencias termodinámicas de un proceso electroquímico y uno de Carnot. Ello se hace en la Figura 13 donde se puede observar que la eficiencia termodinámica de una Pila de Combustible (FC) es muy superior a la de una máquina térmica perfecta a temperatura ambiente pero no lo es a altas temperaturas. Sin embargo la FC es desde el punto de vista de rendimientos mejor que la máquina térmica ya que el calor desprendido (fundamentalmente en forma de agua caliente) puede fácilmente ser reutilizado en producción de más electricidad (cogeneración) o directamente en los edificios (agua sanitaria, calefacción). El sistema FC + HE (Máquina Térmica) produce el sistema más eficiente desde el punto energético, que existe [24].

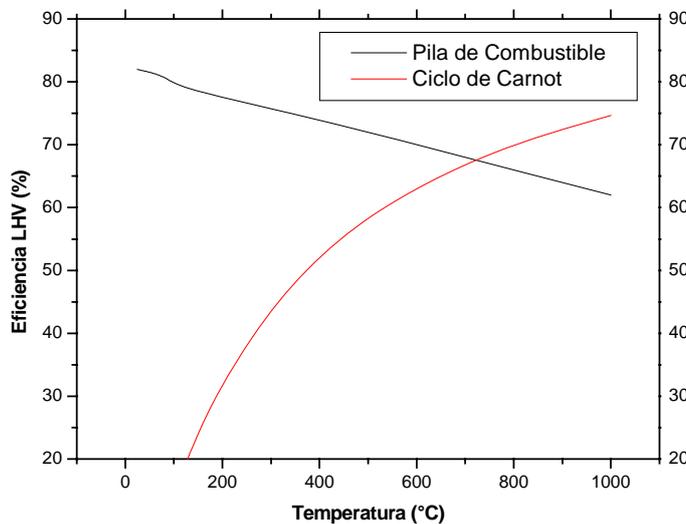


Fig. 13 Comparación entre las eficiencias termodinámicas de una máquina térmica perfecta (Ciclo de Carnot) con sumidero a temperatura ambiente y una celda de combustible alimentada con hidrógeno y trabajando a presión atmosférica.

Además del decrecimiento de la eficiencia termodinámica con la temperatura otro problema de las FC está asociado a las pérdidas que aparecen cuando se solicita corriente. En el esquema de la Figura 14 mostramos una típica curva I-V de una FC tipo [25]. Éstas pérdidas se denominan polarizaciones ya que disminuyen el voltaje de la celda y tienen gran importancia a la hora de establecer el rendimiento de la pila. En concreto, el potencial de una celda viene dado por la expresión:

$$V = V_n - \eta^A - \eta^C - I R_c \quad (2.13)$$

donde η^A es la pérdida por activación, η^C la polarización por concentración e $I R_c$ es la caída óhmica del potencial asociado a la resistencia interna de las componentes de la pila.

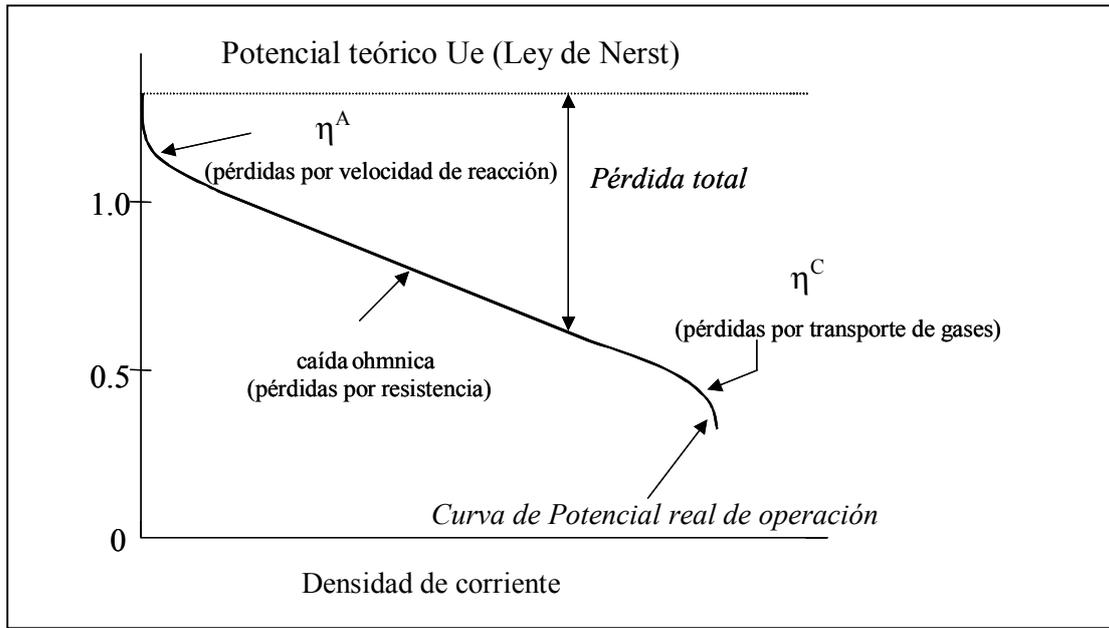


Fig. 14. Curva I-V tipo en la que se representan los diferentes mecanismos de pérdidas asociados al funcionamiento de una Celda de Combustible.

En una FC tenemos pérdidas óhmicas asociadas a la conductividad finita de los ánodos, cátodos, electrolitos, interconectores y contactos. Estas pérdidas dependen de los factores geométricos de la pila tales como espesores de los componentes y de los contactos entre electrolito y electrodos y entre estos y los colectores de la corriente [26].

Las pérdidas por concentración η^C proceden de la resistencia al transporte de los gases que deben ser transportados a través de los electrodos porosos hasta los puntos de reacción o TPB's (Triple Phase Boundaries) que es donde los gases y los electrones que intervienen en las reacciones se juntan. Por ejemplo en el ánodo de una SOFC el H_2 reacciona con los iones oxígeno transportados a través del electrolito hasta la interfase ánodo / electrolito para formar H_2O y liberar electrones para su transporte al cátodo por el circuito externo. El H_2O formado debe ser evacuado fuera de la interfase ánodo/electrolito a través del ánodo poroso, hasta la corriente del combustible. Estas pérdidas crecen con la corriente pero no de forma lineal y los flujos de H_2 y H_2O deben adecuarse a la corriente eléctrica neta que atraviesa la celda. El transporte de especies gaseosas, normalmente ocurre por difusión binaria del H_2 - H_2O , y depende del tamaño de poro, tortuosidad, etc. Como norma, cuanto menor es la fracción volúmica de poro, mayor la tortuosidad y mayor el espesor del electrodo, mayor es η^C . Desde el punto de vista de la composición del gas cuanto menor es la presión del gas mayor es η^C .

En el cátodo, las pérdidas por transporte de gases siguen los mismos patrones salvo que la difusividad del O_2 es bastante menor que la del hidrógeno debido a su mayor masa y por lo tanto la limitación en el espesor del cátodo es más restrictiva que para el ánodo.

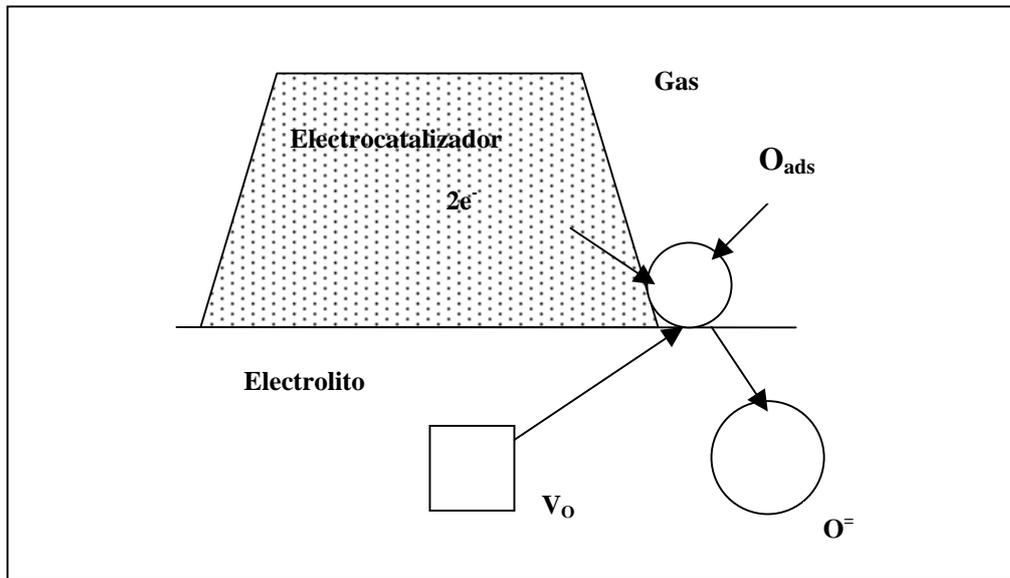


Figura 15. Esquema de la reacción de transferencia de carga en un cátodo de SOFC constituido por un electro-catalizador conductor electrónico puro.

Pérdidas por activación η^A : Las reacciones en los electrodos tienen como mecanismo fundamental las transferencias de carga entre los átomos de los gases reactantes y el electrodo que tienen lugar en la interfase electrodo-electrolito.

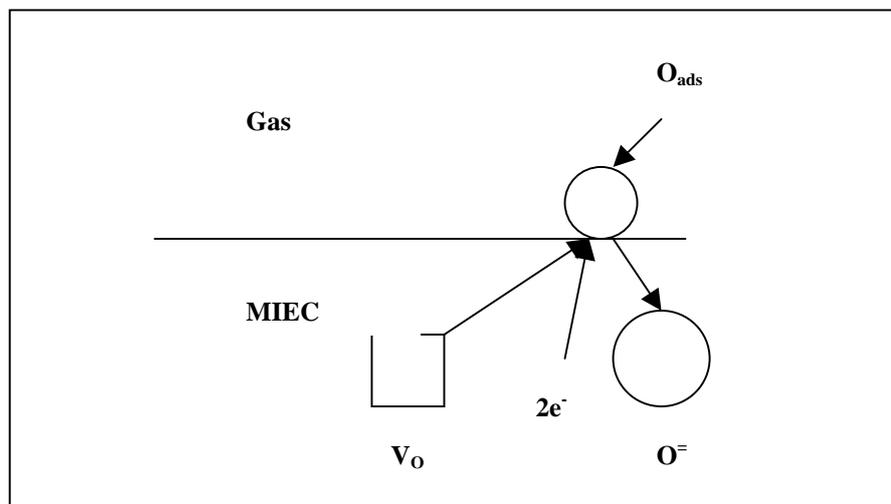


Fig. 16. Esquema de las reacciones de transferencia de carga en un cátodo de SOFC formado por un MIEC monofásico.

En el caso de electrodos que sean conductores puramente electrónicos o conductores mixtos (MIEC) con dos fases el proceso, tal como se muestra en la figura 15, involucra a las tres fases; electrolito, electrodo (electro-catalizador) y gas. En este caso la reacción se restringe a una línea de contacto entre el electrodo y el electrolito, frontera de tres fases o TPB. La cinética de la reacción depende además de la actividad del electro-catalizador y de la presión parcial del gas reactante, de la densidad de TPBs que se mide en $\text{cm}/\text{cm}^2 = \text{cm}^{-1}$. Si el electrodo lo forma un MIEC de una sola fase la reacción tiene lugar en toda la superficie de contacto entre el MIEC y el gas tal como se muestra en la figura 16.

Con objeto de incrementar la actividad de los electrodos y por lo tanto eliminar las pérdidas por polarización se producen ánodos y cátodos de MIEC porosos y con una fina microestructura que permita a la vez fluir a las especies gaseosas, O_2 y N_2 en el cátodo y H_2 y H_2O en el ánodo, por los poros (conectados) hacia o desde los centros de reacción y conducir electrones o huecos por la fase conductora electrónica (conectada) y a los iones por la fase conductora iónica (conectada). De esta forma las reacciones tienen lugar en una región cercana a la interfase electrolito-electrodo que se extiende unas 10 o 20 micras. Hay que tener presente que la zona de reacción debería ser de microestructura lo más fina posible para favorecer la actividad y disminuir las pérdidas de activación pero como el tamaño pequeño de los poros inhibe el transporte de los gases e incrementa las pérdidas por concentración, η^c se debe llegar a un compromiso entre los dos efectos competitivos. La mejor solución es emplear electrodos con función gradiente formados por una capa delgada de microestructura muy fina (zona funcional) y una zona que actúa como colector de corriente y transporte de gases con microestructura más gruesa [27].

2.2.3 Tipos de Pilas de Combustible

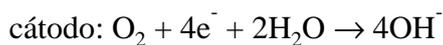
Hay una gran variedad de pilas de combustible que se clasifican de acuerdo a los electrolitos que las componen y que operan a diferentes temperaturas, y por lo tanto utilizan distintos catalizadores y permiten la utilización de diferentes combustibles. Se dividen en pilas de baja temperatura y pilas de media o alta temperatura de trabajo [28]. Las Pilas de baja temperatura presentan la ventaja de su rápida puesta en funcionamiento, permiten trabajar con materiales orgánicos y son ligeras, ello a costa de necesitar unos muy buenos catalizadores y un elevado grado de pureza en el combustible. A continuación resumiremos las características de algunas de las pilas de combustible más comunes.

- Pilas poliméricas: *PEMFC* (Proton Exchange Membrane Fuel Cell).

Fueron desarrolladas por General Electric en 1960 para el programa espacial Gémini. El electrolito es un polímero conductor iónico unido a dos electrodos porosos con Pt como catalizador y el ión móvil es el H^+ . Funcionan a baja temperatura, entre 50 - 100 °C por lo que tienen un arranque rápido y desarrollan densidades de corriente de hasta $1 A cm^{-2}$ con cargas de $0.2 mg cm^{-2}$ de catalizador alcanzando potencias de hasta 500 kW. Su principal desventaja es la complicada gestión del agua ya que hay que mantener la membrana con la humedad suficiente para que opere correctamente y la exigencia de un H_2 puro con total ausencia de CO que actúa como veneno para el catalizador. Sus aplicaciones se encuentran en transporte, baterías recargables, electrolizadores, etc. Tienen rendimientos reales de entre el 35 y 45 %.

- Pilas Alcalinas: *AFC*, (Alkaline Electrolyte Fuel Cells)

Fueron descubiertas en 1902 y el ión móvil es el OH^- que se genera de acuerdo a las siguientes reacciones electródicas:



Operan a baja temperatura entre 60 y 220°C y el electrolito es una disolución de KOH. El electrolito es muy barato y además pueden usar catalizadores que no sean metales preciosos. También presentan pérdidas por polarización muy pequeñas, sin embargo su mayor inconveniente es que el combustible es H_2 purísimo ya que no admiten ni la mínima traza de CO_2 pues reacciona con el electrolito y disminuye rápidamente la eficiencia. Tienen alta eficiencia 55% pero desarrollan una potencia relativamente baja $< 5 kW$. Sus principales aplicaciones se encuentran en la tecnología espacial (Apollo, Shuttle) y militar.

- Pilas de Metanol: *DMFC* (Direct Methanol Fuel Cells)

Descubiertas muy recientemente, utilizan metanol como combustible que al ser un líquido posee mayor densidad energética que los combustibles gaseosos. ($0.20 kWh kg^{-1}$ el H_2 a 300 bares y $5.26 kWh kg^{-1}$ el metanol). La membrana transporta protones y funcionan de acuerdo a la siguiente reacción anódica:

$CH_3OH + H_2O \rightarrow 6H^+ + 6e^- + CO_2$ En realidad son *PEMFC* que trabajan con una mezcla de metanol y agua pero con una eficiencia mucho menor que con el H_2 debido a que las reacciones anódicas son en el caso del metanol mucho más lentas y a que este líquido tiende a permear a través de las membranas.

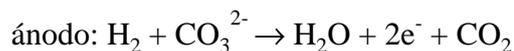
A pesar de ello y de que el metanol es venenoso, se consideran la solución ideal para el sector del transporte y para sistemas electrónicos portátiles.

- Pilas de ácido fosfórico: *PAFC* (Phosphoric Acid Fuel Cell).

Trabajan a baja temperatura, entorno a 220 °C y el electrolito es el H_3PO_4 impregnando una membrana de PTFE (politetrafluoroetileno). El ión móvil vuelve a ser el H^+ y utilizan Pt como catalizador. Generan electricidad con un 40% de eficiencia que se eleva a un 85% si el vapor resultante se emplea en cogeneración. Utilizan como combustible hidrógeno puro y toleran el CO_2 y hasta un 1% de CO. Encuentran su aplicación en sistemas estacionarios de cogeneración en edificios. Una pila de este tipo de la Tokyo Electric Power tiene el record de la mayor potencia instalada, 11 MW. También tienen la ventaja de que las reacciones electroquímicas son más rápidas, las pérdidas por polarización más bajas y no requieren metales preciosos como catalizadores. Además, el calor de los gases se puede reutilizar para el reformado de los hidrocarburos para obtener hidrógeno o para calentar edificios o para cogeneración. Su principal problema está en la duración de los materiales que han de resistir el ataque químico a alta temperatura, y también en su elevada inercia térmica. Describiremos dos tipos de Pilas de alta temperatura:- Pilas De carbonatos fundidos: *MCFC* (Molten Carbonates Fuel Cell).

Que operan a unos 650°C y utilizan como electrolito una mezcla de carbonatos de alcalinos fundidos tales como el Li_2CO_3 y el K_2CO_3 soportados en polvo cerámico.

El ión móvil es el CO_3^{2-} con las siguientes reacciones electródicas:

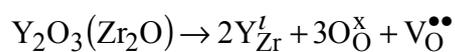


Tienen una eficiencia de hasta el 60% y pueden utilizar combustibles basados en carbón tales como la mezcla $\text{H}_2 + \text{CO}$, o hidrocarburos como el metano ya que toleran el CO aunque no los sulfuros. Su principal aplicación es en sistemas estacionarios de alta potencia en centrales eléctricas obteniendo potencias de hasta 1 MW.- Pilas cerámicas de óxidos sólidos: *SOFc* (Solid Oxides Fuel Cells) [29]

Funcionan a alta temperatura entre 500 y 1000 °C y su electrolito es un material cerámico conductor iónico, generalmente YSZ (ZrO_2 estabilizada con Y_2O_3). El catalizador es Ni, Co o incluso Cu y admiten una amplia panoplia de combustibles tales como el H_2 , CO, CH_4 propano u otros hidrocarburos. Son los sistemas de producción de energía más eficientes que se conocen superando el 55 % en generación de electricidad y más del 75% con cogeneración.

Estas pilas se utilizan en sistemas estacionarios de producción de electricidad, energía para edificios, electrolizadores, etc. En las SOFC las mayores pérdidas se asocian a la resistencia óhmica del electrolito que es un óxido conductor iónico de oxígeno.

Los mejores materiales conductores de oxígeno pertenecen a óxidos que cristalizan en los sistemas fluorita o perovskita puesto que estas estructuras contienen filas de iones oxígeno en las que la conducción de oxígeno se efectúa mediante el intercambio de un ión y una vacante. Las vacantes son generalmente de origen extrínseco, producidas por el dopaje con impurezas aliovalentes, así por ejemplo, en el caso de la circonia, al sustituir el ión circonio tetravalente por un ión trivalente se producen vacantes de oxígeno que transforman el material de un aislante a un conductor iónico



En la figura 17 se representan estas estructuras en las que se pueden observar las alineaciones de los aniones.

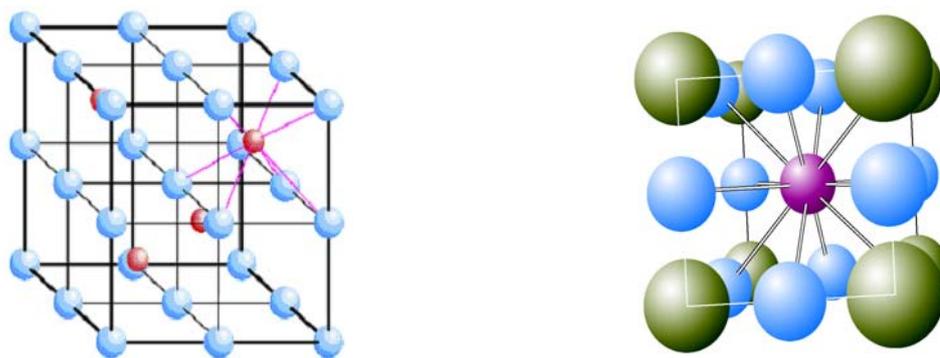


Fig. 17. Estructuras fluorita y perovskitas típicas de los buenos conductores aniónicos.

El conductor de oxígeno más estudiado y utilizado en SOFC es la YSZ o circonia estabilizada con itria no solamente por su excelente conductividad [30] sino también por su excepcional estabilidad química y sus buenas propiedades mecánicas. Su mayor inconveniente es su baja conductividad que obliga a trabajar a altas temperaturas o con bajos espesores de electrolito. Recientemente, se trata de sustituir la YSZ por el CeO_2 dopado con Gd_2O_3 (GDC) o con Sm_2O_3 (SDC) que (figura 18) presentan mejor conductividad iónica que la YSZ [31, 32]. También se puede deducir de la figura cual sería el espesor equivalente de electrolito necesario para tener una resistencia de $0.15 \Omega cm^2$ que es la resistencia máxima para una pila sin que se deteriore su eficiencia.

Obsérvese que si quisiéramos trabajar con una pila soportada en el ánodo y con un electrolito de YSZ de 15 μm de espesor, deberíamos operar a unos 1000 $^{\circ}\text{C}$.

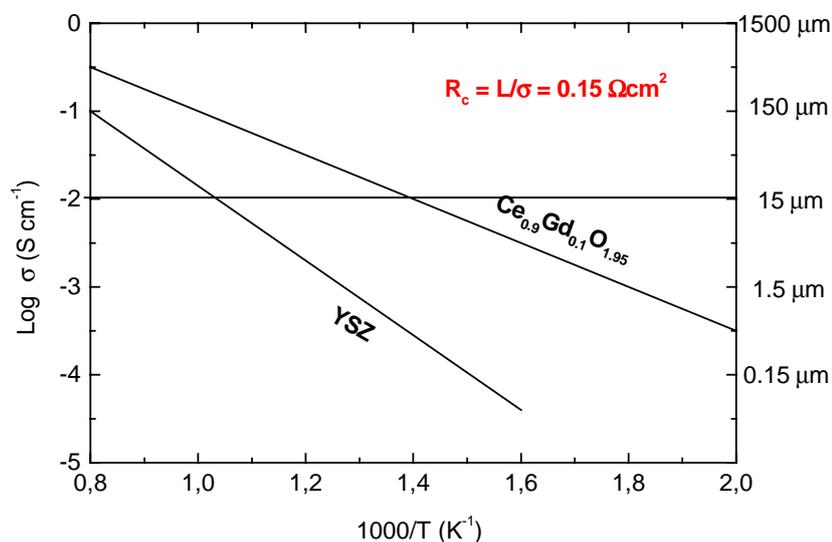


Fig. 18: Dependencia con la temperatura de la conductividad específica para los electrolitos de óxidos sólidos YSZ y GDC [33].

En cambio con un electrolito GDC se podría trabajar con ese mismo espesor de electrolito a unos 500 $^{\circ}\text{C}$. Aunque el GDC sea mejor conductor iónico que la YSZ, es propenso a sufrir fuertes variaciones de estequiometría en atmósfera reductora provocando conducción electrónica superpuesta a la iónica y variaciones en los coeficientes de dilatación térmica, lo que dificulta su utilización. Con respecto a las estructuras tipo perovskita tenemos los galatos de la familia del LaGaO_3 y los titanatos como el CaTiO_3 [34]. Estas perovskitas se dopan con cationes de menor valencia para aumentar la concentración de vacantes. Así por ejemplo, en el caso del galato de lantano la conductividad aumenta al sustituir el ión La por un ión divalente aumentando el efecto con el tamaño del ión según la serie: $\text{Sr} > \text{Ba} > \text{Ca}$ [35]. Uno de los problemas de estos compuestos es su estabilidad pues a bajas presiones parciales de oxígeno se vuelven conductores electrónicos e incluso el Pt puede reducir el Ga^{3+} a Ga^{2+} . También se están investigando otras familias de óxidos como la del $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ que es una brownmillerita muy interesante pues tiene una conductividad iónica mayor que la propia YSZ aunque adolecen de falta de estabilidad [36, 37]. Otros óxidos se comportan como conductores protónicos y ya que el protón es menor que el O^{2-} y por lo tanto tiene mayor movilidad, estos compuestos presentan también mayor conductividad iónica. A éste grupo de conductores protónicos pertenecen los siguientes ceratos y circonatos clasificados de mayor a

menor conductividad: $\text{BaCeO}_3 > \text{SrCeO}_3 > \text{SrZrO}_3 > \text{CaZrO}_3$ todos ellos dopados con Y o Yb para así producir las vacantes de oxígeno [38]. El problema en estos ceratos y circonatos es su baja estabilidad, particularmente en presencia de CO_2 y la dificultad de procesado respectivamente. En cuanto a los electrodos, tanto el ánodo como el cátodo deben tener coeficientes de dilatación térmica compatibles con el del electrolito, además de presentar conducción electrónica e iónica y una porosidad adecuada que permita el rápido transporte de gases producto y reactivos. Para el cátodo se utilizan perovskitas tipo cobaltitas o manganitas de lantano [39]. La cobaltita, LaCoO_3 reacciona con la YSZ y sólo es idónea para temperaturas inferiores a unos $900\text{ }^\circ\text{C}$. La manganita de lantano se dopa con Sr para producir vacantes y conductividad electrónica dando el compuesto $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ (LSM) que es estable a alta temperatura. Para celdas que usen GDC como electrolito y trabajen a temperaturas menores a $700\text{ }^\circ\text{C}$ se utilizan los sistemas $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_3$ [40] que tiene mejor actividad que la LSM. El ánodo de las SOFC es casi siempre un cermet poroso de níquel metálico en un esqueleto del mismo material que el electrolito, para así evitar la tendencia del metal a agregarse a la temperatura de trabajo de la pila. El cermet de níquel es relativamente barato y aunque la interacción fisicoquímica del Ni con la YSZ es baja, su eficiencia catalítica es notable. Su mayor problema es la producción de coque cuando la pila se alimenta con hidrocarburos. Además y como ya dijimos anteriormente, las prestaciones de los electrodos dependen fuertemente de su microestructura. Por ello se presta especial atención a la zona próxima al electrolito (unas $10\text{-}15\text{ }\mu\text{m}$) en donde se prefiere una microestructura fina que favorezca la electro-catálisis dejando en el resto del ánodo una microestructura mucho más gruesa que asegure el buen transporte de gases y de electricidad. Esta zona de grano grueso puede actuar a su vez como acondicionador-reformador de los hidrocarburos.

2.2.4. SOFC minitubulares fabricadas en el ICMA

Uno de los mayores problemas de las SOFC cuando se comparan con las PEMFC es su bajo cociente potencia/volumen ya que son dispositivos grandes y pesados unido a que la fragilidad de las componentes cerámicas que las forman impiden un arranque y parada brusca del dispositivo. Las MEAS de las SOFC consisten en cinco componentes que se depositan por técnicas cerámicas, tales como el slip casting, screen printing, etc., una sobre otra y se sinterizan conjuntamente. Se preparan en dos geometrías, la plana de la que se han conseguido tamaños de hasta 30 cm de diámetro [41], y la tubular con tubos de hasta $1\text{ o }2$ metros de largo (Siemens-Westinghouse [42]). Aunque a la geometría plana la favorece su alta densidad de potencia, $\kappa = p/g$, donde p es la potencia por unidad de superficie y g la

separación entre electrolitos⁴, presenta problemas con el sellado de las capas que ha de hacerse en caliente. En las tubulares $\kappa = \pi p D / (D+g)^2$ y para diámetros pequeños (1.5 mm) pueden llegar a densidades de 4 kW/litro. Las tubulares tienen además la ventaja de que los sellados pueden hacerse a baja temperatura aunque su desventaja es que si son de tubos grandes tienen mucha masa y por lo tanto mucha inercia y si son pequeñas es difícil montar todas las conexiones eléctricas y de gestión de gases.

Nosotros hemos desarrollado unas pilas tubulares de 3 mm de diámetro y hasta 15 cm de longitud, soportadas en el ánodo y con electrolito YSZ. Los soportes anódicos de cermet YSZ/Ni, se fabrican mediante prensado isostático de polvo, el electrolito (YSZ) por pintado mediante aerógrafo y el cátodo (LSM) por inmersión. En la figura 19 presentamos la sección de uno de estos tubos en los que se puede observar la dimensión de la pared del tubo.



Fig. 19. Sección del ánodo (Cermet de YSZ:Ni) de una SOFC tubular fabricada en el ICMA.

En la figura 20 damos el detalle de la microestructura de las tres componentes cerámicas de la celda mostrando el ánodo poroso, el electrolito denso y el cátodo poroso.

⁴ Para una pila comercial plana $\kappa = 1$ kW/litro con una densidad de potencia media de $p = 0.5$ W/cm²

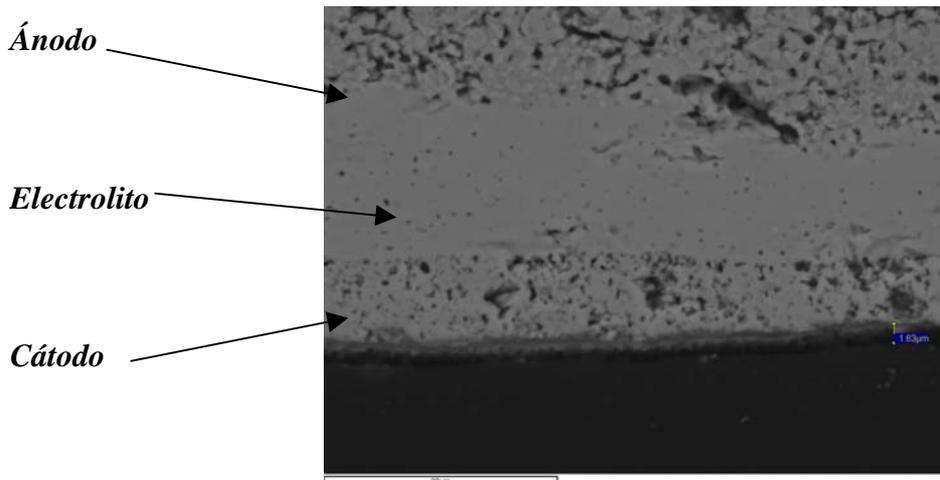


Fig. 20. Imagen de Microscopía Electrónica de Barrido de las capas de ánodo de YSZ/Ni, electrolito de YSZ y cátodo de LSM en una celda SOFC producida en el ICMA..

Estas celdas funcionan con un rendimiento razonablemente bueno dando, como se puede observar en la curva I-V de la figura 21, densidades de energía de 450 mW/cm^2 usando H_2 al 5% vol en Ar y a 850°C . De acuerdo con la teoría de las pilas de combustible, que explicamos anteriormente, la curva nos muestra las tres etapas de pérdidas previstas.

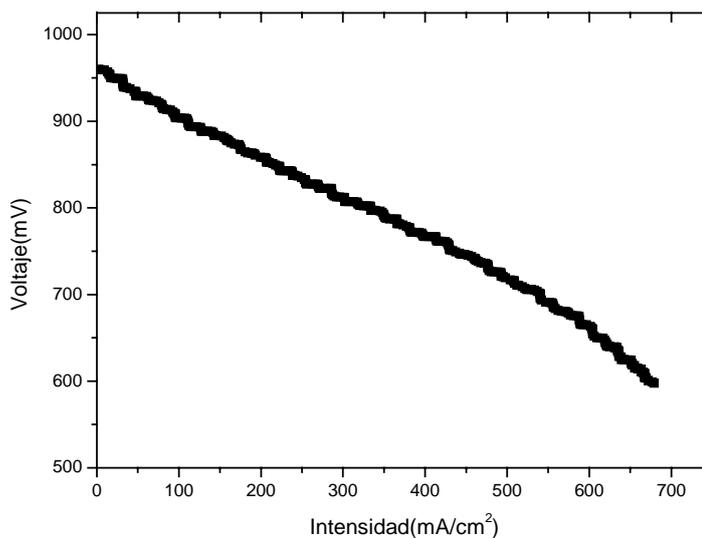


Fig. 21. Curva I-V medida en una celda minitubular producida en nuestro laboratorio, con un flujo de 2 ml/min de mezcla no explosiva de H_2/Ar (5%vol) a 850°C .

3. Cerámicas Eutécticas

Los materiales eutécticos son el paradigma de materiales compuestos con fases distribuidas de forma uniforme y a veces formando finas estructuras ordenadas de tamaño en una escala que va desde las decenas de nanómetros a la decena de micras. Los materiales eutécticos se preparan mediante solidificación direccional a partir del fundido y pueden definirse como sistemas multifásicos que se producen por auto-ensamblaje. Al producirse mediante solidificación son materiales compuestos de densidad máxima. Su estructura es consecuencia del equilibrio termodinámico que se establece entre la tendencia al orden que minimiza la energía interfacial por un lado y el incremento de entropía asociado a la segregación de las fases que componen el material por el otro. Como en tantos otros casos de la naturaleza, dichas estructuras son resultado de un sutil equilibrio entre la cooperación y la competencia que tienen lugar, en este caso a escala atómica, en la interfase fundido-sólido. La minimización de la energía interfacial se traduce en la presencia de un elevadísimo número de interfases limpias y libres de defectos que por otra parte se corresponden con las interfases de menor energía posible entre las fases componentes, es decir, los eutécticos presentan interfases muy estables desde el punto de vista energético y con unas relaciones cristalográficas bien determinadas. Tanto la morfología de la microestructura eutéctica como su tamaño pueden ser controlados mediante la modificación de los parámetros que intervienen en la solidificación. Como la mayor parte de las propiedades de un material compuesto dependen del tamaño y la morfología de la microestructura deducimos que actuando sobre las variables que controlan el crecimiento podemos, hasta cierto punto, controlar las propiedades del material [43].

La microestructura eutéctica es muy homogénea y de fino tamaño y se caracteriza por presentar una gran densidad de interfases. Como consecuencia de su especial microestructura y de la gran superficie interfacial ($\approx 10^4 \text{ cm}^2 \text{ por cm}^3$), los materiales eutécticos presentan una tenacidad, resistencia mecánica y resistencia a la fatiga, muy superiores a las del material compuesto convencional de similar composición. Por otro lado, la homogeneidad de la microestructura es una de las principales características de un material eutéctico ya que inhibe el proceso de engrosamiento homogéneo de grano mediante Ostwald ripening, dotando a los materiales eutécticos de una gran estabilidad microestructural [44]. Debido a sus mejores propiedades mecánicas, las aleaciones metálicas eutécticas han sido muy investigadas y profusamente fabricadas durante décadas, de tal forma que los eutécticos metálicos son hoy día materiales estructurales de uso frecuente en la industria del automóvil, aviación, herramientas, etc, [45].

Contrastando con el enorme esfuerzo invertido en el estudio de metales eutécticos las cerámicas eutécticas han sido mucho menos estudiadas, debido en parte a la hasta ahora menor importancia relativa de sus aplicaciones, pero también debido a la dificultad técnica que implica el fundir de forma controlada materiales de tan elevado punto de fusión. Los primeros trabajos en aleaciones cerámicas de composición eutéctica, como la $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ y la $\text{ZrO}_2\text{-CaZrO}_3$ comenzaron en los años 70 [46]. A partir de estos primeros estudios ya se puso de manifiesto la excepcional estabilidad térmica y estructural de las cerámicas eutécticas crecidas mediante solidificación unidireccional (ESD) y que sus excelentes propiedades mecánicas también mejoran notablemente las de las cerámicas monolíticas [47, 48].

El desarrollo en los últimos años, de nuevas técnicas de procesado y caracterización ha permitido un resurgimiento del interés en las cerámicas ESD. Desde el punto de vista de las técnicas de procesado, es importante hacer notar que la clave para obtener un eutéctico con la deseada microestructura homogénea es lograr mantener una interfase de solidificación sólido-líquido lo más plana posible, tanto a escala macroscópica como microscópica. Como veremos en el apartado siguiente, para lograrlo se necesitan o bien elevados gradientes térmicos en la dirección de crecimiento o bien bajas velocidades de solidificación, lo que implica a su vez una microestructura no deseada con tamaños de fase grandes. Precisamente la investigación de esta tríada; procesado-microestructura-propiedades en las cerámicas ESD, ha sido la piedra angular en la que se han basado nuestras investigaciones en estos últimos años.

Tradicionalmente los materiales eutécticos han sido crecidos mediante técnicas de solidificación idénticas a las empleadas en el crecimiento de cristales. Así por ejemplo, la técnica Bridgman que consiste en contener el sólido fundido en un crisol que se desplaza lentamente en un gradiente térmico lo que provoca la solidificación del fundido, ha sido muy utilizada hasta los 70. Mediante esta técnica se pueden producir grandes volúmenes de material pero con las limitaciones impuestas por la necesidad de utilizar un crisol. Por ejemplo, para producir óxidos cerámicos cuyo punto de fusión está generalmente por encima de 2100 K y que son extraordinariamente corrosivos en estado fundido, se requieren crisoles de Ir que son de muy alto coste. Otra desventaja del uso de crisoles es que los gradientes térmicos de solidificación son pequeños, del orden de 10^2 K/cm, por lo que el tamaño de las fases que se logran por estos métodos es inadecuadamente grande. Recientemente se han desarrollado nuevas técnicas de crecimiento basadas en el crecimiento a partir de fundidos soportados por la tensión superficial, llamados crecimiento a partir de meniscos, lo que ha permitido incrementar los grados de libertad sobre los que poder actuar durante el crecimiento y así poder establecer mejor cuales son los mecanismos físicos que controlan la formación de las diversas micro estructuras que aparecen en los materiales eutécticos.

El gran inconveniente de los métodos de crecimiento a partir de meniscos es la limitación en el tamaño del material a unos pocos milímetros de diámetro en el caso de barras o fibras. Existe un método mixto que utiliza el crecimiento a partir de un menisco pero soportado en una matriz metálica pero también en este caso solo se consiguen unos pocos milímetros de espesor.

Nosotros estamos desarrollando una modificación del crecimiento a partir de un menisco pero auto-soportado en la cerámica precursora y con un fundido en forma de gota alargada, casi una línea, que permite producir capas eutécticas de hasta 0.5 mm de espesor. Las posibilidades prácticas de este nuevo método son enormes sobre todo en la fabricación de recubrimientos, texturación de superficies cerámicas, etc [49].

Además de los avances en las técnicas de solidificación, la ciencia relacionada con el estudio de los materiales eutécticos se ha visto muy apoyada por el uso generalizado de las nuevas técnicas de caracterización microestructural mucho más precisas que las anteriores. Así por ejemplo se utiliza la microscopía electrónica de alta resolución para el estudio de las interfases con una precisión del tamaño atómico, los diagramas de polos mediante rayos X para la determinación de las relaciones de orientación entre las diferentes fases y las técnicas de rayos X de alta precisión o la piezo-espectroscopia para determinar las tensiones residuales del material [50, 51, 52].

Como hemos dicho, el interés por el estudio de los cerámicos eutécticos ha crecido notablemente en los últimos 15 años. Así por ejemplo, el control de los procesos de crecimiento ha permitido la obtención de materiales con nuevas micro estructuras de tipo interpenetrada en 3-dimensiones [53, 54] o de micro estructuras nanofibras [55] lo que ha permitido una espectacular mejora en las prestaciones de los materiales, en concreto una mayor resistencia mecánica y tenacidad tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura [56] llegando incluso hasta los 2000 K en aire [57].

Aunque han sido la excepcional respuesta mecánica y estabilidad química y térmica de los materiales cerámicos eutécticos los motivos que han impulsado su estudio y desarrollo, algunos de estos materiales poseen propiedades que permiten su utilización como materiales funcionales. El mero hecho de la mejora en las propiedades mecánicas y estabilidad de las cerámicas eutécticas favorecen su utilización en dispositivos, pero además, el carácter multifásico de los eutécticos, nos permite pensar en efectos sinérgicos resultantes de la combinación de diversas fases con funcionalidades diferentes dentro de un mismo material [58, 59]. Siguiendo este razonamiento se podrían fabricar materiales binarios con propiedades mixtas tales como ferromagnético y aislante, conductor y aislante, ferroeléctrico y piezoeléctrico, etc. Además, algunos eutécticos cerámicos, y en particular aquellos que

presentan un ordenamiento periódico de las fases, podrían aplicarse en dispositivos ópticos, electromagnéticos, electrónicos, etc. [60, 61].

Veamos algunos ejemplos. Un eutéctico con estructura fibrosa en el que la fibra tenga un índice de refracción mayor que la matriz, actúa como un mazo de guías de onda, análogamente la luz puede ser guiada por el componente con mayor índice de refracción en un eutéctico laminar. En nuestro grupo hemos descubierto un comportamiento de guía de ondas plana en el eutéctico laminar ZrO_2 -CaO [62] mientras que en el caso del eutéctico fibroso de CaF_2 -MgO las fibras monocristalinas de MgO actúan como fibras ópticas con una densidad de 40.000 fibras/mm² [63]. La perfecta regularidad de la microestructura de algunos eutécticos ha llevado a los investigadores a proponerlos como metamateriales o cristales fotónicos, caso por ejemplo del eutéctico fibroso de $Tb_3Sc_2Al_3O_{12}$ - $TbScO_3$:Pr [64] pudiendo pensarse que en un futuro inmediato estos eutécticos podrán generar sistemas con magnetismo artificial, índice de refracción negativo, metamateriales con constante dieléctrica cero, fibras monocristalinas monomodo [65], etc. También se ha descrito el efecto que ocurre al dopar estos materiales con iones 3d o 4f con lo que en un mismo material encontramos iones activos ópticamente pero con muy distintos entornos cristalinos y por lo tanto con propiedades ópticas muy diferentes [66]. Utilizando ésta idea se ha construido un emisor de luz blanca de alta potencia y muy luminoso en el que una de las fases actúa como guía de la luz y la otra como emisor [67].

Otra posible aplicación de estos materiales es como precursores para la fabricación de fibras monocristalinas o de cristales porosos. En efecto, si partimos de un eutéctico fibroso y quitamos la matriz nos quedan fibras monocristalinas de la fase minoritaria. Esto ha sido realizado con eutécticos basados en NaCl en los que al disolver la sal común quedaban fibras monocristalinas de LiF o de MgF_2 [68]. Estos experimentos han sido pioneros en producir fibras monocristalinas de diámetro del orden de la micra y longitudes de centímetros. Alternativamente, si extrayéramos la fase minoritaria en un eutéctico con microestructura laminar o interpenetrada, obtendríamos un cristal poroso. Así hemos producido cristales porosos de $NaMgF_3$, CaF_2 y BaF_2 (figura 22).

La estructura periódica y alineada de algunos eutécticos unida a su elevada cristalinidad ha permitido su utilización como sustratos sobre los que crecer capas delgadas texturadas de materiales con interés en electrónica.

En efecto, un eutéctico binario de microestructura laminar es realmente un bicristal pero con una densidad de miles de uniones por cm².

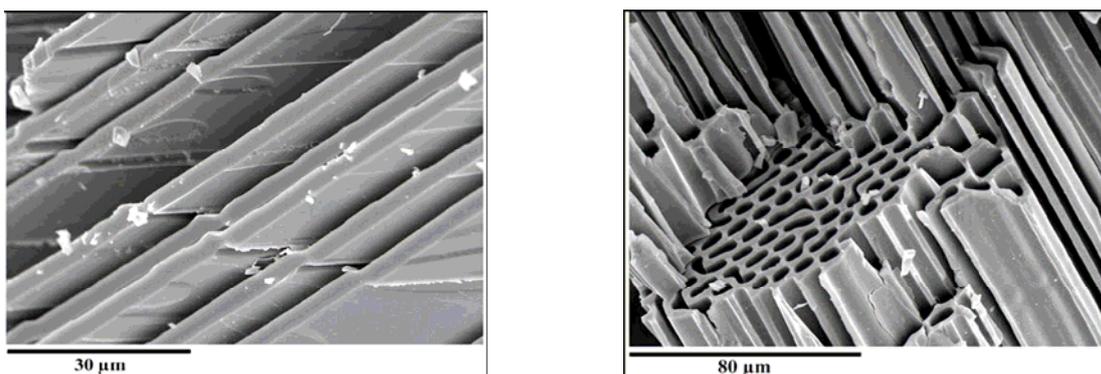


Fig. 22. Micrografías SEM obtenida en fractura de un cristal poroso de CaF_2 (izd.) y otro de NaMgF_3 (dcha.) obtenidas a partir de los eutécticos NaF/CaF_2 y NaF/MgF_2 respectivamente [69].

Hasta la fecha solamente se ha descrito la producción de capas con texturas alineadas de superconductores de alta T, caso de las capas de YBCO sobre sustratos del eutéctico laminar $\text{CSZ}/\text{CaZrO}_3$ [70] y de la manganita $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO) sobre $\text{CaSZ}/\text{CaZrO}_3$ (CZO). También se ha reportado el crecimiento de la manganita de lantano sobre el eutéctico fibroso de MgSZ/MgO [71, 72]. En todos los casos se ha conseguido un crecimiento epitaxial de la capa sobre al menos una de las fases del sustrato dando lugar a la texturación a escala micrométrica del mismo. En la figura 23 se observa la textura de una capa de unos 400 nm de espesor de YBCO crecida sobre un sustrato de CaSZ/CZO tallado a propósito para obtener las orientaciones correspondientes al esquema de la misma figura. Se observan las bandas alternas de YBCO crecidas c-orientadas u orientadas (103) alternativamente. Esta capa presenta una elevada anisotropía en las fases tanto normal como superconductoras [73].

También se ha investigado la posible utilización de las cerámicas eutécticas como materiales para dispositivos electrocerámicos y hasta la fecha la mayor parte de las investigaciones han sido realizadas en eutécticos con circonia estabilizada (SZ) [74]. En efecto la circonia cúbica es un excelente conductor de oxígeno a alta temperatura muy utilizado en dispositivos tales como sensores de oxígeno (λ -probe) [75] y hornos de alta temperatura [76]. La idea sería utilizar materiales eutécticos con SZ con objeto de mejorar no solo su resistencia mecánica y estabilidad térmica sino también un incremento en la conductividad asociada a la presencia masiva de interfases. Se han realizado experimentos con barras de $\text{CaZrO}_3/\text{CaSZ}$ y MgO/MgSZ [77] y en $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{ScSZ}$ o $\text{YSZ})$ [78, 74] no habiéndose encontrado hasta la fecha efectos del tamaño de la microestructura en estos sistemas mixtos, conductor-aislante, pero sí de la disposición geométrica de las diversas fases que le dotan de una fuerte anisotropía en los casos más favorables de una microestructura laminar [77].

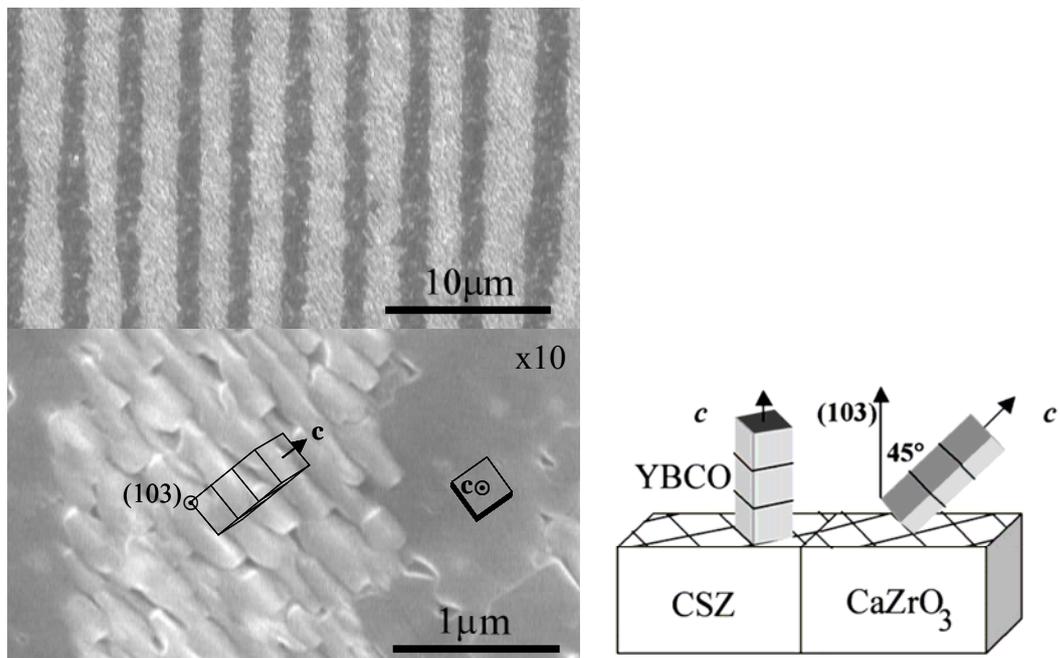


Fig. 24. Imagen SEM de una capa delgada de YBCO depositada sobre una superficie bien alineada del eutéctico CZO/CaSZ. A la derecha un esquema de las orientaciones de las fases [71].

3.1 Composición de las cerámicas eutécticas

Aunque los primeros trabajos en óxidos eutécticos fueron realizados hace más de 30 años como queda reflejado en las revisiones de Minford *et al.* [47], Ashbrook [79] y Revcolevschi *et al.* [50] su interés ha resurgido recientemente sobretodo hacia los eutécticos derivados de la alúmina debido a que sus excepcionales propiedades termomecánicas los hacen idóneos para su uso en el campo de la energía. La mayor parte de los diagramas de fase de los eutécticos de la familia del Al_2O_3 han sido estudiados por Lakiza [80, 81], entre ellos los del eutéctico $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), que presenta una excepcional resistencia mecánica hasta temperaturas superiores a 2000 K [82, 83, 84, 85], y del $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ que tiene mayor tenacidad que el anterior. Éste último sistema, permite, con la adición de Y_2O_3 producir el pseudo-binario $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, un eutéctico con los diferentes polimorfos de la circonia dando así lugar a una riquísima variedad de morfologías y comportamientos mecánicos y funcionales [86, 87]. En los últimos años hemos investigado el ternario de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{YSZ}$ buscando un refinamiento de la microestructura que mejorara las propiedades del sistema [88]. Recientemente hemos logrado la fabricación de un nano-eutéctico fibroso con fibras de sección menor que 100 nm y una excepcional resistencia mecánica [55]. Dentro de la familia de las cerámicas eutécticas derivadas del zafiro los compuestos de aluminatos de tierras raras-zafiro del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{RE})\text{AlO}_3$ (RE = Y, Sm-Lu) presentan la peculiaridad de ser eutécticos que contienen la fase α -alúmina con perovskitas de aluminio, en el caso de los

iones de tierra rara más grandes (Sm, Eu, Gd), o con aluminatos fase granate para los iones de tierras raras más pequeños (Dy-Lu, Y) [48, 89]. También se han estudiado eutécticos que contienen la espinela de magnesio ($MgAl_2O_4$) que es un óxido bien conocido por su excelente resistencia térmica y estabilidad química con dos sistemas, uno de Magnesita-espinela $MgO/MgAl_2O_4$ que consiste en fibras monocristalinas de MgO en una matriz de espinela [90] y el otro el de forsterita-espinela compuesto de fibras de espinela $MgAl_2O_4$ en la matriz de forsterita Mg_2SiO_4 [91].

Otra familia muy interesante de cerámicas eutécticas la constituye los eutécticos de ZrO_2 . Su interés radica en sus propiedades electroquímicas y en la baja conductividad térmica de la circonia. Así por ejemplo, el eutéctico espinela de níquel-circonia estabilizada con ytria $NiAl_2O_4/YSZ$ presenta colonias altamente ordenadas con fibras de circonia en disposición hexagonal dentro de la matriz de la espinela. Cuando este material se somete a reducción química las fibras de YSZ actúan como conductores de oxígeno provocando la reducción en volumen de la espinela y produciendo nanopartículas de Ni embebidas en el material [92]. Utilizando la misma táctica, de introducir un material conductor iónico que favorezca la conducción de oxígeno en el volumen, hemos producido diversos cermets porosos a partir de eutécticos laminares como Ni o Co en YSZ, que encuentran su aplicación en catalizadores o ánodos de Pilas de Combustible [93]. Estos cermets han sido producidos a partir de eutécticos que contienen los óxidos de iones 3d MO o de tierras raras RE_2O_3 .

Algunos otros ejemplos de esta interesantísima familia son el NiO/CaO [94], NiO/Y_2O_3 [95] y NiO/Gd_2O_3 [96] todos ellos con estructura laminar y el de fibras de NiO en $NiAl_2O_4$ (Ni-espinela) [97] que están recogidos en el resumen de Revcolevschi *et al.* [50].

Las posibilidades de encontrar otras posibles combinaciones son enormes y podemos decir que el campo de los materiales eutécticos cerámicos está en su infancia de forma que aún quedan otros muchos compuestos eutécticos basados en óxidos por estudiar e incluso muchas posibles nuevas composiciones por descubrir.

Como curiosidad cito el eutéctico de $CaSiO_3/Ca_3(PO_4)_2$ que con una estructura de láminas degeneradas favorece la transformación biológica del fosfato tricálcico en hidroxiapatito dando un material con una estructura similar a la del hueso humano [98]. Con este mismo material hemos comprobado la posibilidad de producir un excelente vidrio de composición eutéctica [99].

Termino citando los materiales cerámicos eutécticos producidos en nuestro grupo de investigación durante estos últimos años y que quedan reflejados en la tabla 10.

Tabla 10 Composición, componentes, punto de fusión y constante $v\lambda^2$ de algunos eutécticos crecidos en el ICMA *.

Componentes	T _E (K)	Composición (%wt)	% vol fase	$v\lambda^2$ ($\mu\text{m}^3/\text{s}$)
Al ₂ O ₃ /YSZ ^a	2135	42 YSZ + 58 Al ₂ O ₃	32.7 ZrO ₂	11
Al ₂ O ₃ /Y ₃ Al ₅ O ₁₂	2100	33.5 Y ₂ O ₃ + 66.5 Al ₂ O ₃	45 Al ₂ O ₃	100
Al ₂ O ₃ /Y ₃ Al ₅ O ₁₂ /YSZ	1990	54 Al ₂ O ₃ + 27 Y ₂ O ₃ + 19 ZrO ₂	18 YSZ	70
CaSZ/CaZrO ₃	2525	23.5 CaO + 76.5 ZrO ₂	41 Ca _{0.25} Zr _{0.75} O _{1.75}	400
MgSZ/MgO	2445	27 MgO + 73 ZrO ₂	72 Mg _{0.2} Zr _{0.8} O _{1.8}	50
YSZ/NiAl ₂ O ₄	2270	54 NiAl ₂ O ₄ + 46 Zr _{0.85} Y _{0.15} O _{1.92}	39 Zr _{0.85} Y _{0.15} O _{1.92}	8
CaSZ o YSZ/NiO	2115	61 NiO + 39 Zr _{0.85} Ca _{0.15} O _{1.85}	44 Zr _{0.85} Ca _{0.15} O _{1.85}	32.5
CaSZ o YSZ/CoO	2025	64 NiO + 36 Zr _{0.89} Ca _{0.11} O _{1.89}	38.5 Zr _{0.89} Ca _{0.11} O _{1.89}	25
CaF ₂ /MgO	1625	90 CaF ₂ + 10 MgO	9 MgO	68
Al ₂ O ₃ /SmAlO ₃ /SmSZ	1953	35.8 Al ₂ O ₃ + 44.5 Sm ₂ O ₃ + 19.7 ZrO ₂	27.6 Sm _{0.3} Zr _{0.7} O _{1.85}	-
Al ₂ O ₃ /GdAlO ₃ /GdSZ	1935	39.7 Al ₂ O ₃ + 43.7 Gd ₂ O ₃ + 16.6 ZrO ₂	25.4 Gd _{0.35} Zr _{0.65} O _{1.82}	-
NaF/NaMgF ₃	1095	70.7 NaF + 29.3 MgF ₂	60 NaMgF ₃	85
NaF/CaF ₂	1115	51.5 NaF + 49.5 CaF ₂	43.15 CaF ₂	37.5
NaF/BaF ₂	1090	71.85 NaF + 28.15 BaF ₂	57.1 BaF ₂	35.5
NaCl/LiF	955	29 LiF + 71 NaCl	25 LiF	21.3
NaCl/MgF ₂	1060	95 NaCl + 5 MgF ₂	4 MgF ₂	-

^a Circonia estabilizada cúbica o tetragonal dependiendo del contenido en ytria

* También se han producido otros materiales pero sus composiciones están sometidos a acuerdos de confidencialidad con empresas.

3.2 Fundamentos del crecimiento eutéctico

A continuación describiremos brevemente los fundamentos físicos que controlan el crecimiento eutéctico, un aspecto que es crucial para comprender los mecanismos del proceso de solidificación. A partir de las ideas plasmadas en los trabajos pioneros de Zener [100] y Tiller [101], se ha desarrollado una gran cantidad de trabajo en parte recopilado en la excelente revisión de Hecht et al. [102]. Asimismo, Kurz y Fisher [103] describen los fundamentos de la solidificación, desde un punto de vista muy pedagógico. Hunt y Lu [104] y Magnin y Trivedi [105] aplicaron las teorías de solidificación al caso particular del crecimiento eutéctico y finalmente Hogan et al. [106] explican la microestructura de los eutécticos.

Como decíamos, la característica esencial del crecimiento eutéctico es el crecimiento simultáneo de dos o más fases a partir de una fase fundida, estableciéndose una dinámica de competición-cooperación entre las distintas fases. Desarrollemos brevemente algunos de estos conceptos. Para simplificar, supondremos de partida que tenemos un material bifásico α/β con periodicidad o interespaciado λ y con estructura eutéctica regular y laminar y que puede ser descrito por un diagrama de fases como el de la figura 25. Las magnitudes relevantes en este diagrama son la temperatura eutéctica, T_E , la temperatura de crecimiento T_l , la composición eutéctica C_E (en % peso) y las pendientes m_α y m_β de las líneas del “liquidus” de las fases α y β . Cuando $T_l < T_E$ (existe subenfriamiento), la fuerza motora para el crecimiento de las fases α y β es la disminución en la energía del líquido de composición C_E y las composiciones C_α^s y C_β^s son las de equilibrio con el líquido. La segregación se describe mediante el coeficiente de partición $k_\alpha = C_\alpha^s/C_\alpha^l$ que se obtiene directamente del diagrama de fase.

Debido a que cada fase sólida repele al soluto de la otra fase se establece un perfil de concentración en el líquido frente a las láminas que ya no es un frente plano (ver figura 26). Debido a este gradiente de concentración se establece un flujo lateral paralelo a la intercara sólido-líquido que reduce las oscilaciones de la concentración a valores entre C_α^l y C_β^l , como se puede observar en la figura 26. Los gradientes de concentración creados definidos por $\Delta C_C = C(z) - C_E$ (para ambas fases α o β), decrecen exponencialmente con z , en la dirección de crecimiento y a lo largo de una capa de interfase caracterizada por un espesor dado por $\delta_c = 2D/v$, donde D es el coeficiente de difusión en el líquido y v la velocidad de crecimiento. El crecimiento eutéctico acoplado surge como resultado de la competencia entre la difusión lateral y la perpendicular al frente de solidificación definidas por las escalas de longitud λ el interespaciado, y δ_c .

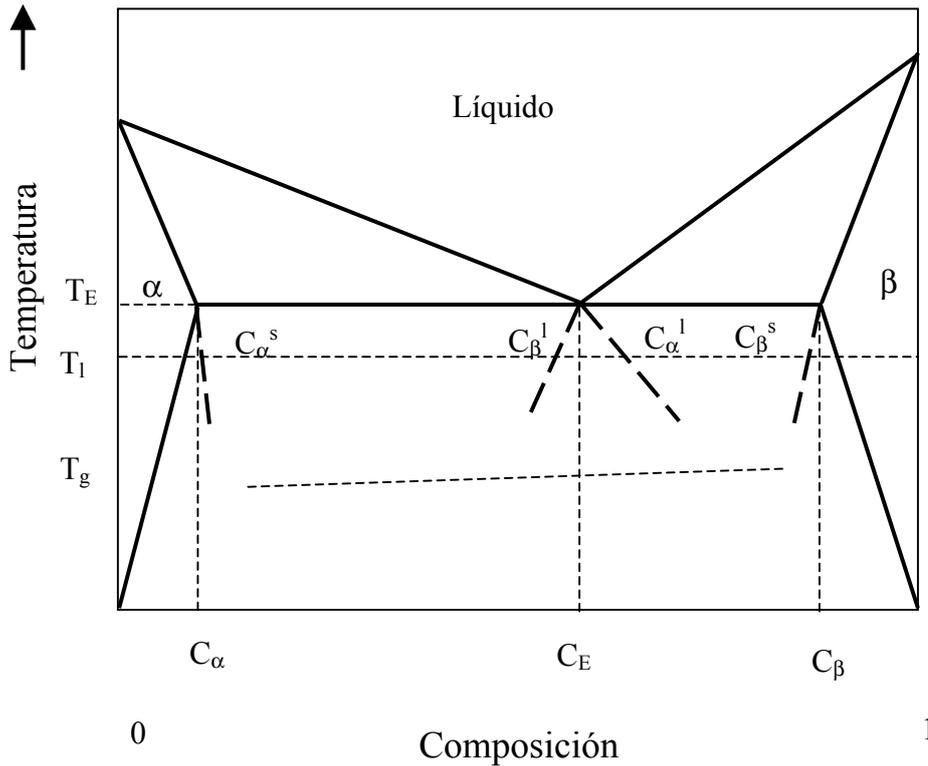


Fig. 25. Diagrama de fases de un eutéctico binario con microestructura laminar. La línea horizontal a la temperatura eutéctica nos da las concentraciones de equilibrio de las soluciones sólidas de las fases que componen el eutéctico.

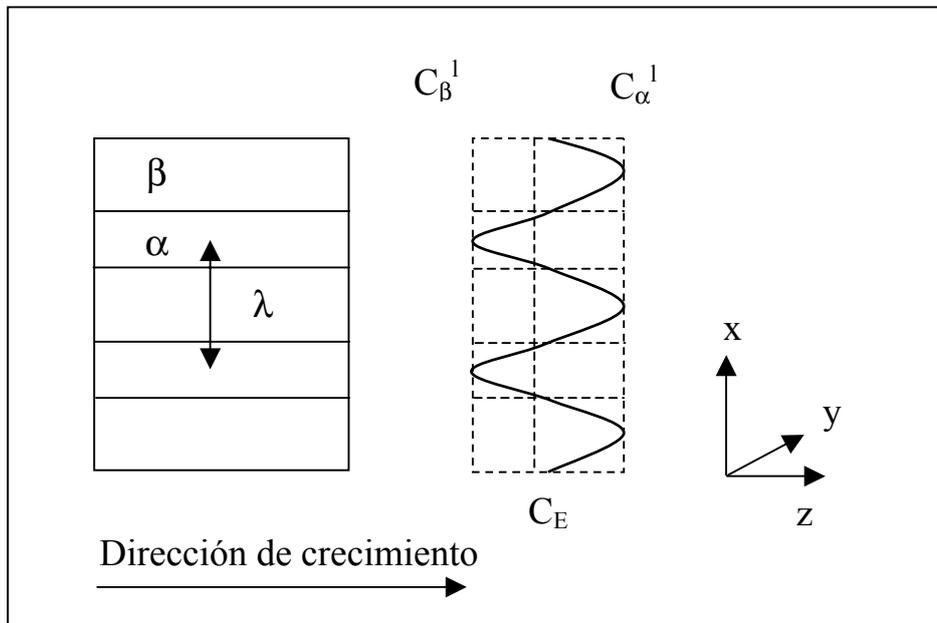


Fig. 26. Perfil de concentración que se establece enfrente de los extremos de las láminas dando lugar a la zona de interfase.

De acuerdo con el diagrama de fase, un gradiente en concentración equivale a un gradiente en temperatura definido para cada fase como (ver figura 27).

$$\Delta T_c = -m_i \Delta C_c \quad (3.1)$$

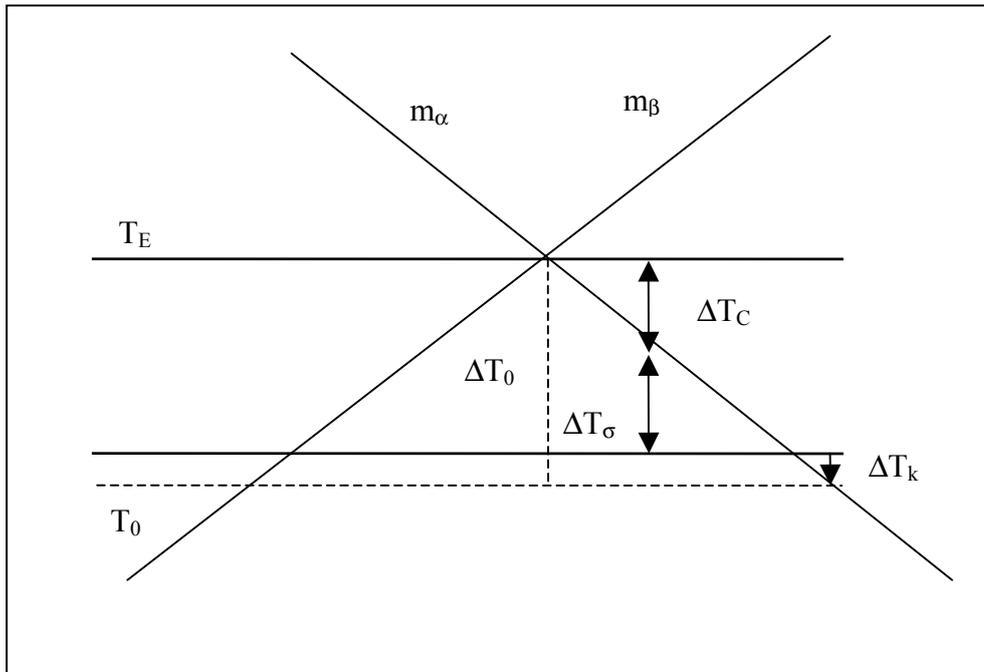


Fig. 27. Contribuciones al subenfriamiento total del soluto y de la curvatura

Además de la concentración de soluto, la temperatura en la interfase de solidificación depende de otros factores tales como la curvatura de la interfase (efecto de capilaridad), ΔT_σ , y el subenfriamiento cinético ΔT_K . El subenfriamiento debido a la curvatura de la superficie viene dado por la ecuación de Gibbs-Thompson que para una esfera de radio r es

$$\Delta T_\sigma = 2 \frac{\gamma}{r \Delta S_m} \quad (3.2)$$

donde γ es la energía superficial sólido-líquido y ΔS_m es la entropía de fusión por unidad de volumen. Un subenfriamiento positivo (decrecimiento en el punto de fusión) produce una superficie de solidificación convexa hacia la fase líquida. Entonces el principio de Gibbs-Thomson establece que cuanto mayor sea el radio de curvatura de la interfase menor será la concentración de soluto en equilibrio y viceversa. Esta contribución al subenfriamiento es importante para radios de curvatura menores que $10 \mu\text{m}$.

El subenfriamiento cinético se relaciona con el diferencial en el potencial químico causante de la solidificación. Se incrementa con la velocidad de solidificación siendo despreciable en comparación con las otras contribuciones en el caso de los metales pero que puede ser

notable, incluso a bajas velocidades de solidificación, en sistemas con una entropía de fusión elevada como es el caso de las cerámicas.

El subenfriamiento total se obtiene mediante la suma de las tres contribuciones

$$\Delta T_0 = T_E - T_0 = \Delta T_C + \Delta T_S + \Delta T_K \quad (3.3)$$

que puede ser prácticamente constante a lo largo de la interfase sólido-líquido si la curvatura de la interfase es variable de forma que compense por el subenfriamiento constitucional (ver figura 27).

El proceso de solidificación es una reacción superficial cuyo ritmo depende del grado de subenfriamiento alcanzado. En condiciones estacionarias, la solidificación produce estructuras regulares de laminas o fibras en las que la superficie de solidificación es plana, en términos macroscópicos, y se mueve a una velocidad constante v . En un sistema de referencia que se mueva con la interfase, $z \rightarrow z' - vt$, que es un sistema apropiado al crecimiento unidireccional, las ecuaciones de difusión son:

$$\nabla^2 T = -K \frac{\partial T}{\partial z} \quad (3.4)$$

$$\nabla^2 C = -\frac{v}{D} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (3.5)$$

donde K es la difusividad térmica y $C = C_i^l$ ($i = \alpha, \beta$). Suponiendo que se establece un gradiente térmico constante G_T ,

$$T = T_E + G_T z \quad (3.6)$$

y que las densidades de ambas fases son iguales y que el interespaciado viene definido como $\lambda = 2(S_\alpha + S_\beta)$. La solución a la ecuación (3.5) es [107, 108]

$$C = C_E + B_0 e^{-\left(\frac{v}{D}\right)z} + \sum_{n=1}^{\infty} B_n e^{-\omega_n z} \cos\left(\frac{2n\pi x}{\lambda}\right) \quad (3.7)$$

donde

$$\omega_n = \left(\frac{v}{2D}\right) + \left[\left(\frac{v}{2D}\right)^2 + (2n\pi/\lambda)^2\right]^{1/2} \quad (3.8)$$

Nótese el decrecimiento exponencial en z y la fluctuación periódica en x . Los coeficientes B_n se determinan imponiendo la ley de la conservación de la masa en (3.7). Asimismo observar que $v/2D$ es la inversa de δ_c . Para simplificar el problema supondremos una interfase plana y tomaremos valores promedio de la concentración en la dimensión lateral, \bar{C}_i con lo que el subenfriamiento constitucional queda $\Delta T_C \propto (C_E - \bar{C}_i)$ [108]. La segunda causa de subenfriamiento es la curvatura de las superficies α - l and β - l que modifica la temperatura de equilibrio. Podemos definir el cambio promedio en la temperatura del líquido como:

$$\Delta T_{\sigma,i} = a_i / S_i \quad \text{para } i = \alpha, \beta \quad (3.9)$$

en donde los coeficiente de Gibbs-Thomson se definen como $a_i = \Gamma_i \sin\theta_i$ y $\Gamma_i = (T_E/L_i)\gamma_i$ siendo L_i el calor latente de fusión por unidad de volumen. γ_i es la energía interfacial sólido-líquido de la fase i. El ángulo de contacto, θ_i , (figura 28), obedece las relaciones de equilibrio

$$\gamma_\alpha \sin\theta_\alpha = \gamma_\beta \sin\theta_\beta \text{ y } \gamma_\alpha \sin\theta_\alpha + \gamma_\beta \sin\theta_\beta = \gamma_{\alpha\beta} \quad (3.10)$$

$\gamma_{\alpha\beta}$ es la energía interfacial sólido-sólido.

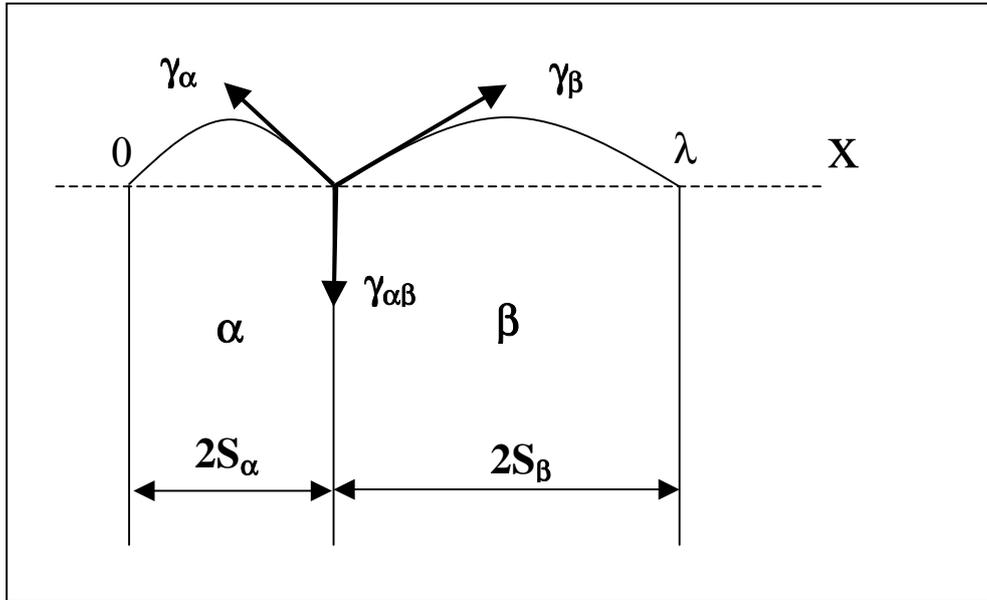


Fig. 28. Interfase sólido-líquido en un eutéctico laminar mostrando el equilibrio mecánico en el punto de unión de las tres fases.

A continuación daremos argumentos energéticos que ayuden a entender el significado físico de estos términos. En efecto si tenemos en cuenta que la energía necesaria para crear una interfase sólido-sólido en una microestructura eutéctica procede de la disminución de la energía libre de Gibbs el subenfriamiento debido a la curvatura está claramente causado por el incremento de energía en la creación de las interfases. En particular, si $S_\alpha = S_\beta$ (eutéctico laminar con fases de igual volumen) el área de la interfase α - β por unidad de volumen es $2/\lambda$ y el cambio en energía de Gibbs durante la solidificación, viene dado por:

$$-\Delta G = \frac{L \Delta T}{T_E} - \frac{2\gamma_{\alpha\beta}}{\lambda} \quad (3.11)$$

Claramente habrá un cero (para un espacio dado λ)

$$\Delta T_\sigma = \frac{2\gamma_{\alpha\beta} T_E}{L\lambda} \quad (3.12)$$

que es similar a la (3.9).

El subenfriamiento promedio se obtiene sumando las contribuciones constitucionales y capilar dando:

$$\Delta T_i = m_i(C_E - \bar{C}_i) + \frac{a_i}{S_i} \quad (3.13)$$

Para que haya crecimiento plano el subenfriamiento debe ser el mismo enfrente de cada fase.

Ya que $\Delta T_\alpha = \Delta T_\beta = \Delta T$, se obtiene una relación entre ΔT y el espaciado λ :

$$\frac{\Delta T}{\bar{m}} = \frac{\lambda V}{D} \frac{C_0 \Pi}{f(1-f)} + \frac{a}{\lambda} \quad (3.14)$$

C_0 es la diferencia de concentraciones entre las soluciones sólidas obtenible del diagrama de fases y $\Pi(\lambda, k_i)$ es una función definida en ref. [108] que depende del número de Peclet $Pe = \lambda/\delta_c = \lambda V/2D$, de la fracción volúmica, f , y de los coeficientes de segregación, k_i . \bar{m} y a se definen como:

$$\bar{m} = |m_\alpha| m_\beta / (m_\alpha + m_\beta) \text{ and } a = 2(a_\alpha / f_\alpha |m_\alpha| + a_\beta / f_\beta m_\beta) \quad (3.15)$$

En la figura 29 representamos la dependencia del subenfriamiento en función del interespaciado a partir de la eq. (3.14). Se puede observar que existe un mínimo para el subenfriamiento a un cierto espaciado de forma que a grandes valores del interespaciado el proceso es controlado por la difusión mientras que a bajos valores lo que controla es la capilaridad. Zener [100], Tiller [101] y Jackson and Hunt (JH) [45] propusieron que el crecimiento de un eutéctico se produce precisamente en este valor mínimo del subenfriamiento.

Suponiendo que Π y C_0 no dependen de λ , se obtienen las siguientes leyes para el crecimiento eutéctico

$$v\lambda^2 = aDf(1-f)/\Pi C_0 = K_1 \quad (3.16a)$$

$$\lambda\Delta T = 2ma = K_2 \quad (3.16b)$$

los coeficientes y parámetros de las ecuaciones (3.16) se encuentran citados en la tabla 1 de la referencia [108] para los eutécticos laminares y fibrosos. La ecuación (3.16a) es la ley que relaciona el espaciado, o lo que es lo mismo el tamaño de la microestructura, con la velocidad de crecimiento, y es una relación muy importante a la hora de controlar algunas propiedades de los materiales eutécticos. Hay que hacer notar, sin embargo, que dicha ley solamente es estrictamente válida cuando $\delta_c > \lambda$ es decir cuando la escala de longitud asociada a la difusión es mayor que el interespaciado, y esto no se cumple a altas velocidades de crecimiento. A

altas velocidades de crecimiento el soluto no tiene tiempo de efectuar una difusión lateral antes de quedar atrapado en la superficie del sólido.

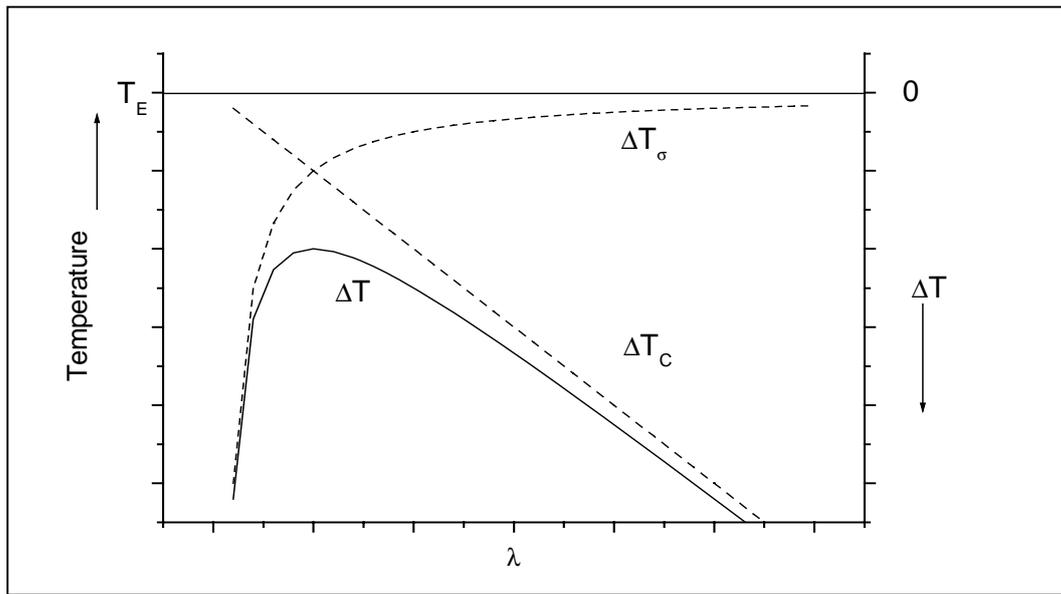


Fig. 29. Subenfriamientos debidos al soluto y a la curvatura en función del espaciado para una velocidad de solidificación constante.

La relación $\lambda^2 v = \text{Constante}$ se cumple en la mayoría de los eutécticos binarios y ternarios (figura 30 y tabla 10). Los espaciados van desde 30 nm hasta 10 μm [88]. En principio, creciendo eutécticos a muy alta velocidad se podría conseguir tamaños de fase muy pequeños pero existen limitaciones que dificultan este proceso.

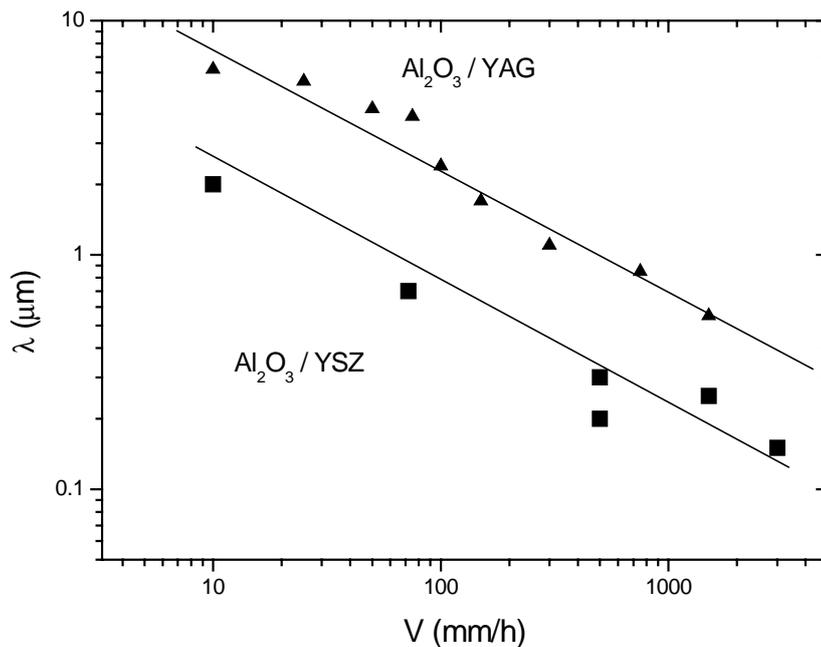


Fig. 30. Representación del espaciado frente a la velocidad de crecimiento de dos eutécticos irregulares. Las líneas muestran el ajuste a una dependencia tipo $v\lambda^2 = \text{Cte}$.

El crecimiento eutéctico acoplado da lugar a estructuras regulares ya que la estructura es capaz de acomodar las inestabilidades locales en temperatura o concentración, simplemente variando un poco el espaciado o la dirección de crecimiento. Sin embargo si una de las fases tiene una gran tendencia a crecer en una dirección determinada (elevada anisotropía de solidificación) como ocurre en la mayor parte de los óxidos, se dificulta esta adaptación y el eutéctico crece con microestructura irregular. También ocurre que pequeñas desviaciones de la composición eutéctica producen crecimiento de dendritas monofásicas o de células o colonias eutécticas limitadas por fases más gruesas. La presencia de dendritas y células depende fuertemente de la velocidad de solidificación, del gradiente térmico y del gradiente de concentración y como dijimos anteriormente, rompen la homogeneidad de la microestructura creando defectos que deterioran las propiedades del material por lo que son efectos a evitar. En efecto, v , G_T , y ΔC son los tres parámetros que controlan el crecimiento acoplado o plano. Se sabe que para un G_T y ΔC dado el crecimiento es estable hasta un cierto valor crítico de la velocidad de solidificación $v = v_C$, a partir de la cual se desarrollan células como una fase secundaria. Si se sigue aumentando la velocidad de solidificación se pasa a obtener dendritas monofásicas, las dendritas pueden transformarse en células más grandes que eventualmente pueden juntarse dando a muy altas velocidades de solidificación, una microestructura homogénea similar a la obtenida con un crecimiento plano. Este tipo de evolución se observa en las microfotografías SEM que corresponden a un eutéctico de Al_2O_3/YSZ crecido a varias velocidades de solidificación en la referencia [109]. Podemos explicar este efecto a partir de la teoría del “crecimiento competitivo” que nos dice que las dendritas crecen preferentemente cuando la temperatura en su vértice es más grande que la de solidificación del eutéctico acoplado [110]. Burden y Hunt [111] propusieron la siguiente ecuación fenomenológica para el subenfriamiento en la cúspide de una dendrita de material α

$$\Delta T_D = T_l - T_D = G_T D / v + K_3 v^{1/2} \quad (3.17)$$

donde T_l y T_D son las temperaturas del líquido y del vértice de la dendrita respectivamente y K_3 toma el valor

$$K_3 = 2^{2/3} (-m_\alpha C_l (1 - k_\alpha) \Gamma_\alpha / D)^{1/2}$$

mientras que el subenfriamiento para crecimiento acoplado toma la forma (eq. (3.16))

$$\Delta T_E = T_E - T_0 = (K_1 K_2) v^{1/2} \quad (3.18)$$

En la figura 31 representamos T_E y T_D en función de la velocidad de solidificación. Vemos que las dendritas crecen si $T_D > T_E$, lo que ocurre a valores intermedios de v . Los resultados se superponen en el diagrama de fases binario con objeto de representar la zona del diagrama que corresponde a crecimiento acoplado para velocidades de solidificación crecientes.

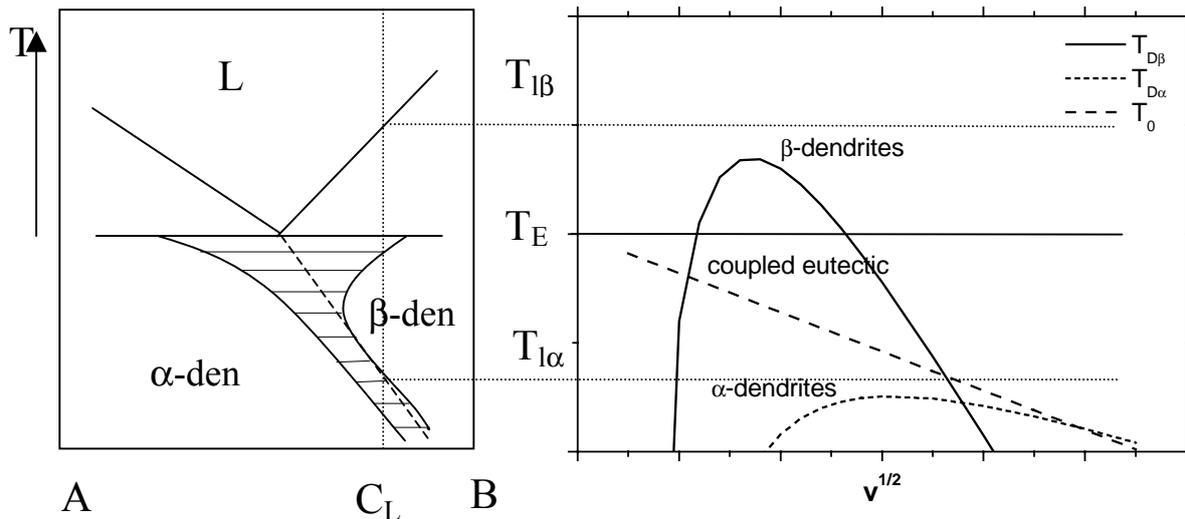


Fig. 31. A la izquierda representamos la zona de crecimiento acoplado asociado con eutécticos irregulares y a la derecha el subenfriamiento en función de la velocidad de crecimiento de acuerdo a la teoría desarrollada en el texto (ec. 3.17)

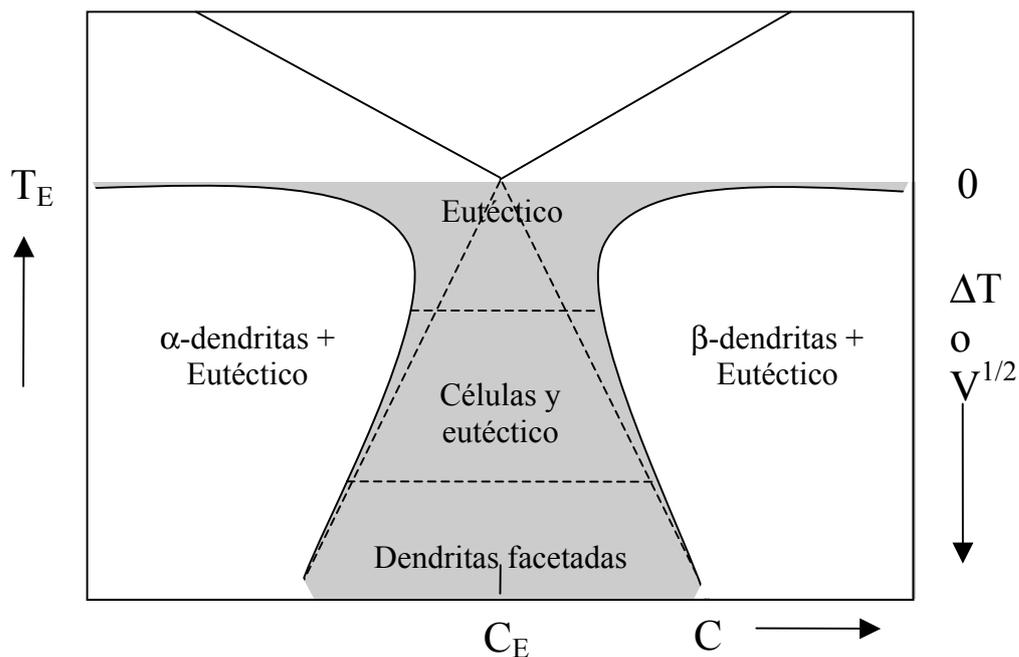


Fig. 32. Zona de crecimiento acoplado en un eutéctico regular.

En la figura 32 representamos la zona de crecimiento acoplado para un eutéctico regular y vemos que se extiende hacia valores de composición que se desvían del eutéctico para crecimientos lentos mientras que a velocidades rápidas las dendritas aparecen incluso a pequeñas desviaciones e la composición eutéctica.

El gradiente térmico de solidificación y la velocidad de crecimiento son magnitudes acopladas de forma que para evitar el crecimiento de dendritas se ha de cumplir la desigualdad

$$m_i \Delta C / D \ll G_T / v \quad (3.19)$$

siendo m_i la pendiente de la línea del “liquidus” en la fase en exceso.

Resumiendo, crecimiento acoplado implica o bien pequeñas velocidades de crecimiento o grandes gradientes de solidificación. Pongamos algunos números a esta afirmación, necesitaríamos gradientes térmicos $> 10^5$ K/m para obtener un frente de solidificación plano a velocidades de crecimiento $v > 20$ mm/h para eutécticos de óxidos con valores típicos de $m \approx 10$ K por %, $D \approx 10^{-10}$ m²/s y $\Delta C > 0.1\%$.

2.3 Técnicas de solidificación de eutécticos

Como hemos demostrado anteriormente la regla fundamental para obtener un crecimiento regular y homogéneo es mantener el frente de solidificación plano a nivel tanto macro como microscópico, para así evitar el subenfriamiento constitucional y por lo tanto el crecimiento celular. Ello requiere a su vez grandes gradientes térmicos de solidificación. Los métodos de crecimiento de eutécticos son esencialmente similares a los de los monocristales y se clasifican en dos grupos, i) solidificación unidireccional en un crisol, ii) extracción del sólido a partir de una gota fundida. El método de Bridgman-Stockbarger es adecuado para crecer grandes muestras cuyo volumen queda solo limitado por el tamaño del crisol. En el caso de los compuestos cerámicos el crisol tiene que ser de molibdeno, tungsteno o iridio y el fundido se calienta mediante radiofrecuencia a través de un inductor de grafito y se solidifica sacándolo lentamente de la parte caliente [90]. Schmid y Viechniki [112, 113] y Echigoya et al. [114] usaron este último método para obtener varios ESD. El mayor inconveniente del método de Bridgman es que los gradientes térmicos son pequeños, menores que 10^2 K/cm y por lo tanto las velocidades de crecimiento han de ser también pequeñas produciendo micro estructuras con fases de tamaño grande, $\lambda > 10$ μ m. El método de Czochralski mantiene la masa fundida y de ella se extrae un cristal que crece a partir de una semilla refrigerada. Aunque también necesita un crisol que contenga el fundido tiene la ventaja de que el sólido no está en contacto con ningún contenedor y se pueden crecer barras gruesas de hasta casi 10 cm de diámetro. Para crecer materiales cerámicos eutécticos de alto punto de fusión el fundido se mantiene en una “cuna” o “skull” de polvo del mismo material [115].

Pero para obtener grandes gradientes térmicos, y en consecuencia grandes velocidades de crecimiento y micro estructuras muy finas es necesario acudir a técnicas de zona fundida como las descritas en la revisión de Rudolph y Fukuda [116] destacando los métodos de crecimiento a partir de zona flotante producida por láser (LFZ) o el crecimiento pedestal (LHFZ) que son métodos sin crisol en los que se funde un pequeño volumen de material mediante la acción del láser, radiofrecuencia o concentradores de luz utilizando la geometría

cilíndrica que permite mediante rotación de la muestra, el precursor o ambos homogeneizar la temperatura y conseguir así un frente de solidificación plano. Los gradientes de solidificación son muy elevados, de hasta 10^4 K/cm, lo que ha permitido crecer algunos óxidos eutécticos con una microestructura muy fina, como los $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ [117, 118, 119, 120]. Otros métodos de crecimiento a partir de un menisco fundido consisten en extraer el sólido a partir de una abertura en una placa metálica que moja el fundido. En ello se basan los métodos del micro-pulling down (μ -PD) para producir fibrillas, el método de Stepanov y el edge-defined film-growth (EFG) que permite fabricar películas y capas. Los gradientes térmicos, aunque menores que en el caso del crecimiento a partir de zona flotante son bastante grandes, del orden de 10^3 K/cm. La estabilidad del menisco limita en todos estos casos el tamaño del sólido que puede variar desde algunos centenares de micras en diámetro hasta unos pocos centímetros.

Además de la limitación al tamaño de las muestras impuesta por la estabilidad del menisco, tenemos la debida a la limitada penetración del calor en la muestra. Por ejemplo, en el caso del LFZ, la radiación del láser de CO_2 es absorbida en la superficie del fundido que presenta un alto coeficiente de absorción [121], siendo el resto del material calentado fundamentalmente por conducción y difusión térmica que han de competir con las pérdidas asociadas al proceso de solidificación. En consecuencia, la zona fundida por un láser de unos 100 W se suele limitar a unos pocos milímetros cúbicos y las barras producidas a unos 2 mm de diámetro. En el caso de calentamiento por radiofrecuencia, una vez acoplada la radiación al material, la penetración no suele ser un problema pero entonces aparece un nuevo inconveniente del procedimiento que es debido a la aparición de grietas en el material causadas por las elevadas tensiones termoelásticas que aparecen en muestras de gran diámetro asociadas a los grandes gradientes térmicos axiales en la superficie de solidificación.

Los gradientes térmicos pueden medirse utilizando por ejemplo cámaras infrarrojas pero mediante estos sistemas ópticos solo accedemos a la superficie de la muestra que como hemos dicho suele ser opaca [122]. En consecuencia, los gradientes de solidificación han de calcularse a partir de estos datos de la superficie utilizando por ejemplo el modelo de Brice para el cálculo de la distribución de temperatura en una barra de radio R [123] que se crece por ejemplo por LFZ.

$$T(r, z) = T_{ext} + (T_E - T_{ext}) \frac{(1 - hr^2/2R)}{1 - hR/2} \exp\left[-(2h/R)^{1/2} z\right] \quad (3.20)$$

donde h es una constante dada por la relación entre las pérdidas térmicas por radiación hacia el exterior y la conducción térmica a lo largo de la barra y T_{ext} es la temperatura ambiente. El origen de coordenadas cilíndricas (z,r) se define en el eje de rotación a la altura de la superficie líquido-sólido. Se han medido valores de h para algunos óxidos, por ejemplo 1.1 cm^{-1} para YSZ y 0.65 cm^{-1} para zafiro [124]. Peña *et al.* [125] han medido el perfil de temperatura en la superficie de una barra de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ durante el crecimiento por LFZ obteniendo un valor de $h = 0.5 \text{ cm}^{-1}$ y un gradiente axial de $dT/dz = G_T = 6 \times 10^5 \text{ K m}^{-1}$ mediante ajuste de la ec. (3.20) a los datos experimentales.

Debido a la limitación en diámetro de la muestra impuesta por el calentamiento con láser de CO_2 a radios de 1 mm tenemos que $hR \ll 1$ y el gradiente axial puede aproximarse por

$$G_T(z=0) \approx (2h/R)^{1/2} (T_E - T_0) \quad (3.21)$$

que es esencialmente independiente de r y que decrece al aumentar el radio del cilindro. El gradiente térmico radial es linealmente dependiente de r y viene dado por

$$(dT/dr)_{z=0} \approx r(h/2R)^{1/2} G_T \quad (3.22)$$

Este gradiente trasversal produce tensiones térmicas que producen el fallo de la barra si superan su resistencia a fractura. Ello se recoge en la siguiente desigualdad [123]

$$G_T < 4\varepsilon / \alpha h^{1/2} R^{3/2} \quad (3.25)$$

donde α es el coeficiente de dilatación térmica y ε la deformación crítica. Se observa que los enormes gradientes térmicos de solidificación introducen una limitación al tamaño de los cristales crecidos por métodos de zona fundida. En el caso de los eutécticos la fina microestructura favorece la resistencia del material a fractura y permite crecer barras de material más gruesas que las de los monocristales que generalmente se restringen en estos métodos a diámetros menores que 1 mm. En el caso que hemos mencionado del eutéctico $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ la deformación crítica estimada de las medidas de propiedades mecánicas es de $\approx 10^{-3}$ lo que nos conduce a barras con radios menores que 2 mm lo que está de acuerdo con los experimentos de crecimiento realizados.

Algunas variaciones muy interesantes del método LFZ aplicado al crecimiento de los DSEO han surgido recientemente. Una es la solidificación rápida aplicada al sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{YSZ}$ fundido con un horno de imagen de arco. El solidificado rápido induce enormes tensiones termo-elásticas de forma que el material obtenido es polvo de tamaño de 1 mm^3 máximo pero con tamaños de fases de 50 nm, es decir obtenemos un nanoeutéctico [126]. Balasubramaniam *et al.* [127] también han logrado producir granos de tamaño de micras del eutéctico $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ con fases nanométricas congelando fundidos obtenidos por proyección de plasma por arco.

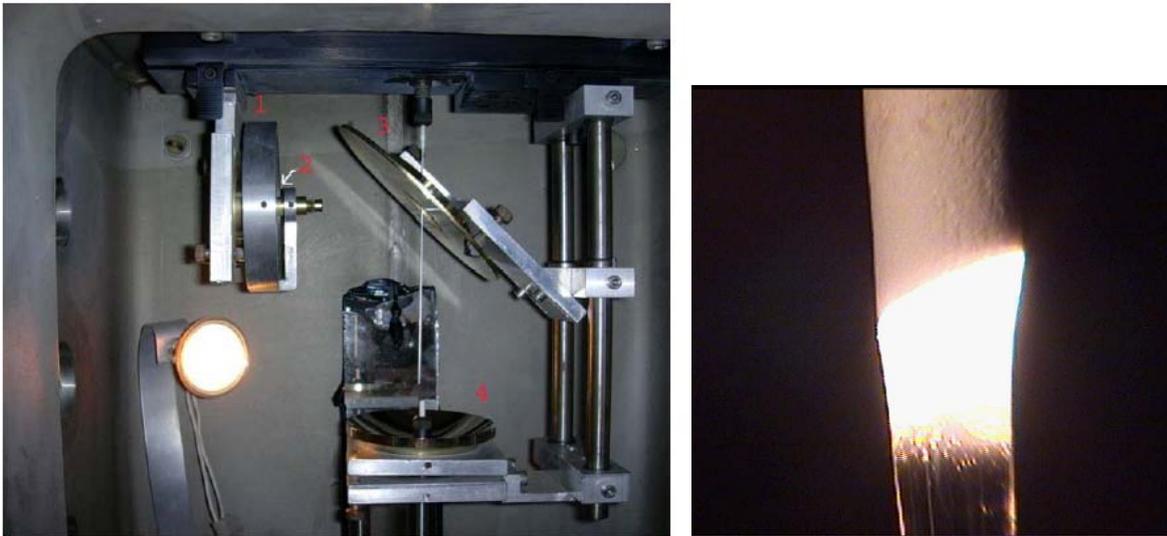


Fig. 33. Cámara de crecimiento por el método LFZ del ICMA en el que se indican los espejos que transforman el haz láser en un foco cilíndrico. A la derecha fotografía del precursor, zona fundida y sólido de un vidrio eutéctico $\text{CaSiO}_3/\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Mediante forjado en caliente de los polvos nanoeutécticos ha sido posible producir cerámicas densas y la densificación estaba controlada más bien por el tamaño de la microestructura que por el tamaño del grano. La solidificación rápida de algunos eutécticos también permite producir vidrios de pocas componentes con la ventaja adicional del ahorro energético que supone el empezar a temperaturas de fusión más bajas y que se disminuye la posible evaporación de las componentes más volátiles [128]. El eutéctico $\text{CaSiO}_3/\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ produce un vidrio binario con excelentes propiedades ópticas y resistencia a la corrosión [99] (ver figura 33).

Utilizando técnicas de solidificación direccional rápida, nuestro grupo ha sido capaz recientemente de fabricar eutécticos nano fibrosos que presentan excepcionales propiedades mecánicas como resistencias a la flexión de hasta 5 GPa [55]. La microestructura de los eutécticos nano fibrosos se representa en la figura 34 y consiste en fases alargadas, con longitud del orden del mm pero de sección menor que 200 nm. Este nano material se consigue mediante la solidificación a altas velocidades de crecimiento de eutécticos ternarios de la familia $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{YSZ}$, o similares, en los que se ha sustituido el Y_2O_3 por Gd_2O_3 o Sm_2O_3 y que contienen como fase a las perovskitas GdAlO_3 y SmAlO_3 respectivamente [129, 130]. Basándonos en el incremento en la viscosidad del líquido que se produce al incrementar el número de componentes, limitamos la difusión lateral y por lo tanto el tamaño transversal de las fases. La mayor viscosidad del líquido también favorece la oclusión de gas con la

consiguiente aparición de burbujas y cavidades. Esto último se evita con un control de la atmósfera y de las condiciones de crecimiento [54, 131].

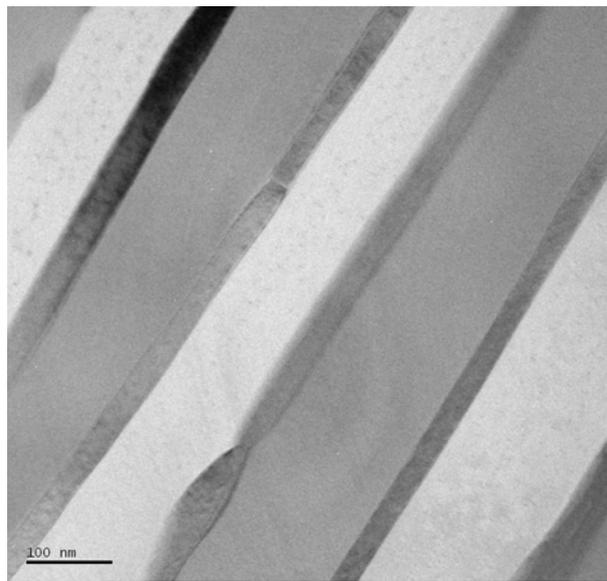


Fig. 34. Imagen SEM mostrando la microestructura en un corte transversal del ternario $Al_2O_3/YAG/YSZ$ crecido a 1200 mm/h. Fase clara zafiro, gris YAG y fase oscura YSZ.

Otro método, también desarrollado recientemente en nuestro grupo, explota la favorable geometría de los haces láser en forma de líneas para producir la solidificación unidireccional en la superficie de placas cerámicas y recubrimientos [132]. El fundido superficial ha sido también utilizado para el revestimiento de superficies metálicas con ESD [133]. En la figura 36 mostramos un esquema del proceso.

En esta técnica el haz de sección rectangular barre la superficie de la muestra y cuando la fluencia del láser supera un valor dado correspondiente a una potencia umbral P_m , que está determinada por el balance de las pérdidas por radiación, convección y difusión, el material funde. Hemos medido la potencia umbral, entendida como la densidad de potencia por unidad de superficie a la que se empieza a observar la fusión de una capa de circonita parcialmente estabilizada con itria (PSZ) depositada mediante proyección térmica de plasma en una placa de superaleación de níquel (Hastelloy X), en función de la velocidad de procesado “ v ” [134], observando una dependencia lineal entre la potencia umbral y la raíz cuadrada de la velocidad de procesado de la forma

$$P_m = P_0 + b v^{1/2} \quad (3.26)$$

que para el caso representado toma valores de $P_0 = 800 \text{ Wcm}^{-2}$ y $b = 3500 \text{ W s}^{1/2} \text{ cm}^{-5/2}$.

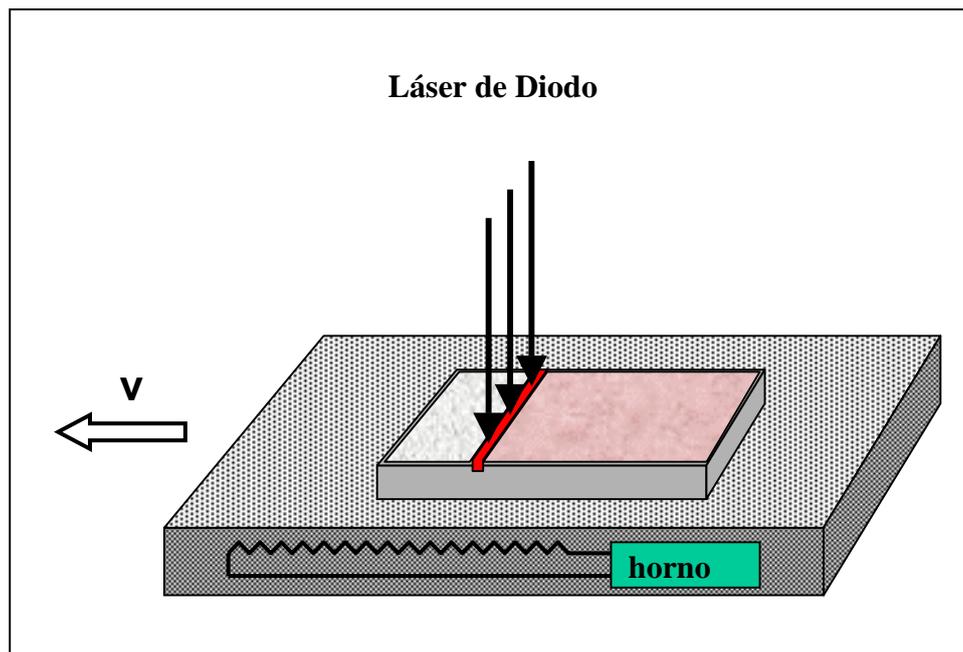


Fig. 35. Esquema del procedimiento seguido para la solidificación unidireccional en plano.

Para obtener información sobre el significado físico de esta ecuación describiremos un modelo simplificado que dé cuenta de las pérdidas por radiación, convección y difusión cuando la muestra alcanza su temperatura de fusión de 2973 K. Las pérdidas por radiación vienen dadas por la ley de Stefan-Boltzman σT^4 con $\sigma = 5.7 \times 10^{-12} \text{ WK}^{-4}\text{cm}^{-2}$ y pueden estimarse teniendo en cuenta la temperatura de fusión y la emisividad de la circona fundida ϵ que podemos tomar como 0.9 por comparación con la de otros óxidos fundidos [121] siendo $P_r = \epsilon\sigma T^4 \approx 400 \text{ Wcm}^{-2}$. Las pérdidas por conducción se pueden estimar utilizando una aproximación unidimensional al problema mediante la formula $P_d = \kappa (\delta T/\delta x)$. Utilizando un valor para la conductividad térmica de $\kappa = 0.02 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 1000 °C y considerando que el sustrato se calienta a unos 200 °C y que el espesor del recubrimiento es de unas 500 μm , resulta un valor de $P_d \approx 1000 \text{ Wcm}^{-2}$. La suma $P_r + P_d$ obtenida de los cálculos es del orden de la potencia umbral experimental pero un poco mayor. El error procede en su mayor parte de la sobre valoración de la conductividad térmica que para una capa porosa será algo menor que la del material masivo utilizada aquí. La contribución dinámica a la ecuación (3.26) descrita por el parámetro “b” y por la dependencia de la potencia umbral con $v^{1/2}$ puede deducirse de la solución de la ecuación que describe la difusión del calor cuando el láser incide sobre un sustrato semi infinito irradiado uniformemente por un pulso de láser de duración τ_1 dada en el libro de Bauerle [135]. Haciendo la analogía entre un barrido del láser y un pulso de duración $\tau_1 = \delta/v$ donde δ sería la anchura del haz rectangular podemos utilizar la solución de

la ecuación de calor en la que suponiendo una superficie de irradiación grande sobre la que incide una densidad de flujo radiativo $\phi = P\tau_1$ que se absorbe en la superficie debido al alto coeficiente de absorción, se llega a la siguiente expresión para el flujo necesario para fundir la superficie [134]

$$P_m = \sqrt{\pi} \kappa \theta (1 / 4\delta D)^{1/2} v^{1/2} = b v^{1/2} \quad (3.27)$$

donde θ es la diferencia de temperatura entre el punto fundido y un punto del sustrato muy alejado, κ es la conductividad térmica y D la difusividad térmica que para la 3Y-PSZ es $0.58 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, dando $b = 2000 \text{ W s}^{1/2} \text{ cm}^{-5/2}$ que es del orden del valor experimental pero menor. Habida cuenta de la simplicidad del modelo el resultado es bueno, y puede ser utilizado para predecir los parámetros de procesado a escala industrial.

Más difícil sin embargo es calcular la profundidad del fundido y la distribución de temperaturas durante el procesado, de la que dependen por ejemplo las tensiones termo elásticas. Una técnica muy útil en el diseño e investigación de los procesos de tratamiento por láser es la de la simulación del tratamiento térmico por el método de los elementos finitos que permite determinar la temperatura instantánea en cada punto de la pieza y que está empezando a ser desarrollada en nuestro grupo [136].

En conclusión podemos decir que disponemos de varios métodos útiles para la fabricación de ESD con microestructura fina y homogénea. No obstante, la interrelación entre los gradientes térmicos de solidificación y las tensiones mecánicas asociadas a ellos, junto con las velocidades de solidificación y la microestructura impone limitaciones que deben ser estudiadas antes de plantear la producción de un material. Consecuentemente, para cada aplicación concreta debemos escoger el método más idóneo no existiendo hasta el momento un procedimiento de solidificación que pueda considerarse óptimo con carácter general. Por ejemplo, aunque el método Bridgman permite crecer grandes volúmenes de material, solo admite gradientes térmicos moderados con lo que el tamaño de la microestructura obtenido es mayor que el óptimo para obtener buenas propiedades mecánicas. En contraposición, los métodos de crecimiento a partir de meniscos, desarrollan grandes gradientes térmicos y por lo tanto micro estructuras muy finas hasta alcanzar incluso el interesante rango nanométrico, pero entonces las dimensiones macroscópicas del material vienen limitadas por las elevadas tensiones termo elásticas que favorecen la aparición de grietas.

4. Cerámicas eutécticas para la energía

A continuación presentaremos dos ejemplos de como estos nuevos materiales cerámicos eutécticos pueden contribuir a paliar el problema de la energía.

4.1. Aplicaciones estructurales

Los óxidos cerámicos eutécticos solidificados direccionalmente (ESD) presentan unas propiedades mecánicas muy superiores a las de sus parientes cerámicos a la par que una excelente estabilidad microestructural y química hasta muy alta temperatura. Por ejemplo, los basados en Al_2O_3 se caracterizan por presentar excelentes propiedades de fluencia junto con una buena estabilidad térmica y resistencia a la degradación ambiental cuando están expuestos a elevadas temperaturas durante largos períodos de tiempo. La figura 36 muestra la dependencia con la temperatura de la resistencia a la flexión para fibras del eutéctico Al_2O_3 -YAG crecidas a 25, 300 y 750 mm/h [137]. Como vimos anteriormente, a medida que la velocidad de crecimiento se incrementa, la microestructura se afina y el comportamiento mecánico de la fibra mejora de acuerdo con la ecuación (2.1) Además, las propiedades mecánicas se mantienen hasta alta temperatura, obteniéndose una resistencia a la flexión de 1.50 GPa a 1900 K para las muestras con fases de menor tamaño.

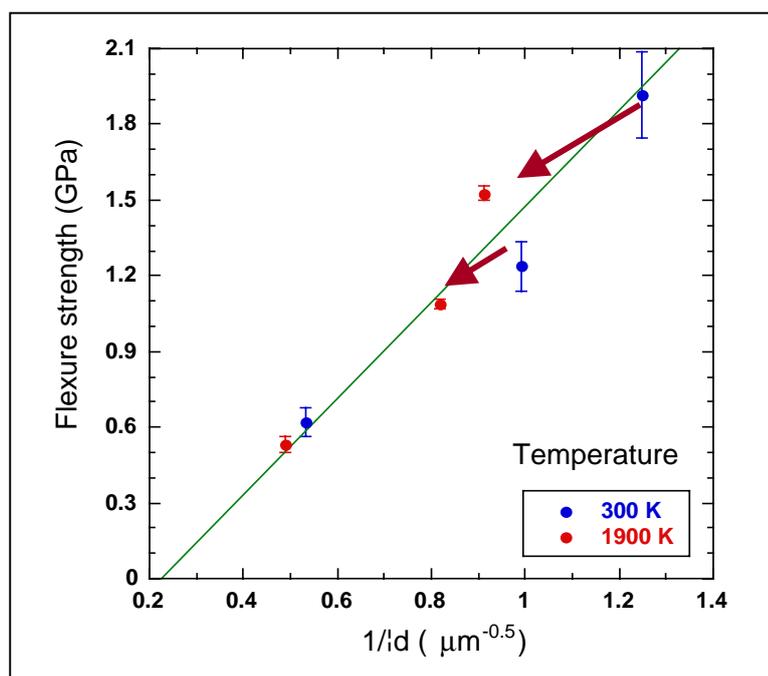


Fig. 36: Resistencia a la flexión en fibras de Al_2O_3 -YAG crecidas a 25 mm/h, 50 mm/h y 750 mm/h en función de la temperatura.

En la figura 37 representamos algunos ensayos de fluencia realizados en el eutéctico Al_2O_3 -YAG en función del tamaño de las fases [138].

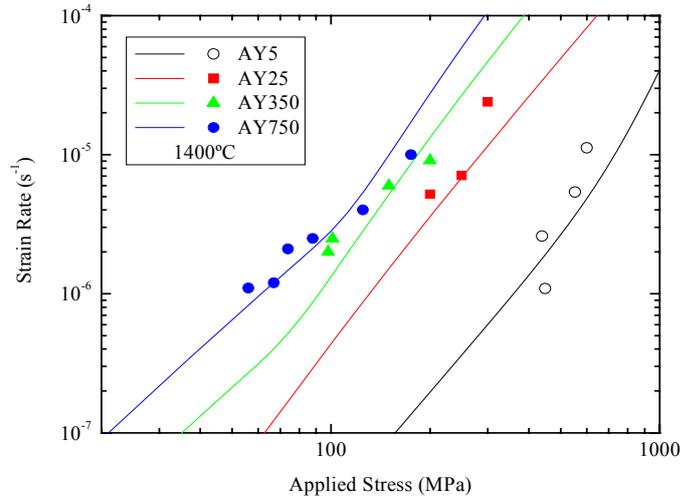


Fig. 37. Experimentos de fluencia llevados a cabo en el DSEO Al_2O_3/YAG en función del tamaño de las fases. Las líneas corresponden a la ecuación de estado de fluencia (4.1).

Este comportamiento viene descrito por la ecuación de estado de fluencia que para la fase i es

$$\frac{d\epsilon_i}{dt} = A_i \frac{\sigma_i^n}{\lambda^p} + B_i (\sigma_i - \sigma_i^0)^{n'} \quad (4.1)$$

en donde el primer sumando da cuenta de la fluencia por difusión que presenta activación térmica a través de la constante A_i y un exponente de tensión ajustable, el segundo sumando describe la dependencia exponencial de la fluencia por movimiento de dislocaciones que presenta una tensión umbral dependiente del material y de la microestructura. La observación de comportamiento plástico a altas T en algunos de estos eutécticos nos abre la interesante posibilidad de mecanizado de las cerámicas que además será más factible en sistemas con microestructura más fina. El afinamiento controlado de la microestructura nos podría llevar a cerámicas que se comportarían a alta T como un metal, es decir con una cierta ductibilidad que incrementaría su tenacidad pero manteniendo la alta resistencia mecánica y química de las cerámicas.

Mientras avanzamos en estos aspectos es muy importante desarrollar tecnologías que permitan producir estos materiales en forma de capas, recubrimientos, etc. El mayor problema es encontrar un procedimiento que permita la integración de un material denso, como es el caso de los eutécticos solidificados direccionalmente, en otra pieza terminada de metal o cerámica. Aunque la extraordinaria resistencia mecánica del eutéctico juega a nuestro favor

dificultando el desarrollo de grietas, la falta de ajuste entre los coeficientes de dilatación de los materiales puede hacer esta empresa muy difícil. Utilizando las técnicas de solidificación unidireccional en superficie y apoyados por los métodos de simulación que hemos descrito en el apartado anterior que nos permiten programar el procesamiento de forma adecuada, se han podido producir placas de DSEO con tamaño de unos 5 x 50 mm, sin grietas ni defectos que están dando muy buenos resultados bajo ensayos de erosión y desgaste. En la figura 38 mostramos unas fotografías de estas piezas. También se han ensayado con éxito procedimientos de fabricación de recubrimientos tanto en metales como en cerámicas lo que ilustramos en las figuras 39. Los recubrimientos con cerámicas eutécticas permiten incrementar la resistencia al desgaste, mejorar la tribología, dureza y tenacidad así como la resistencia térmica y a la corrosión de los materiales lo que permite su utilización a más alta temperatura en máquinas y sistemas de producción de energía.

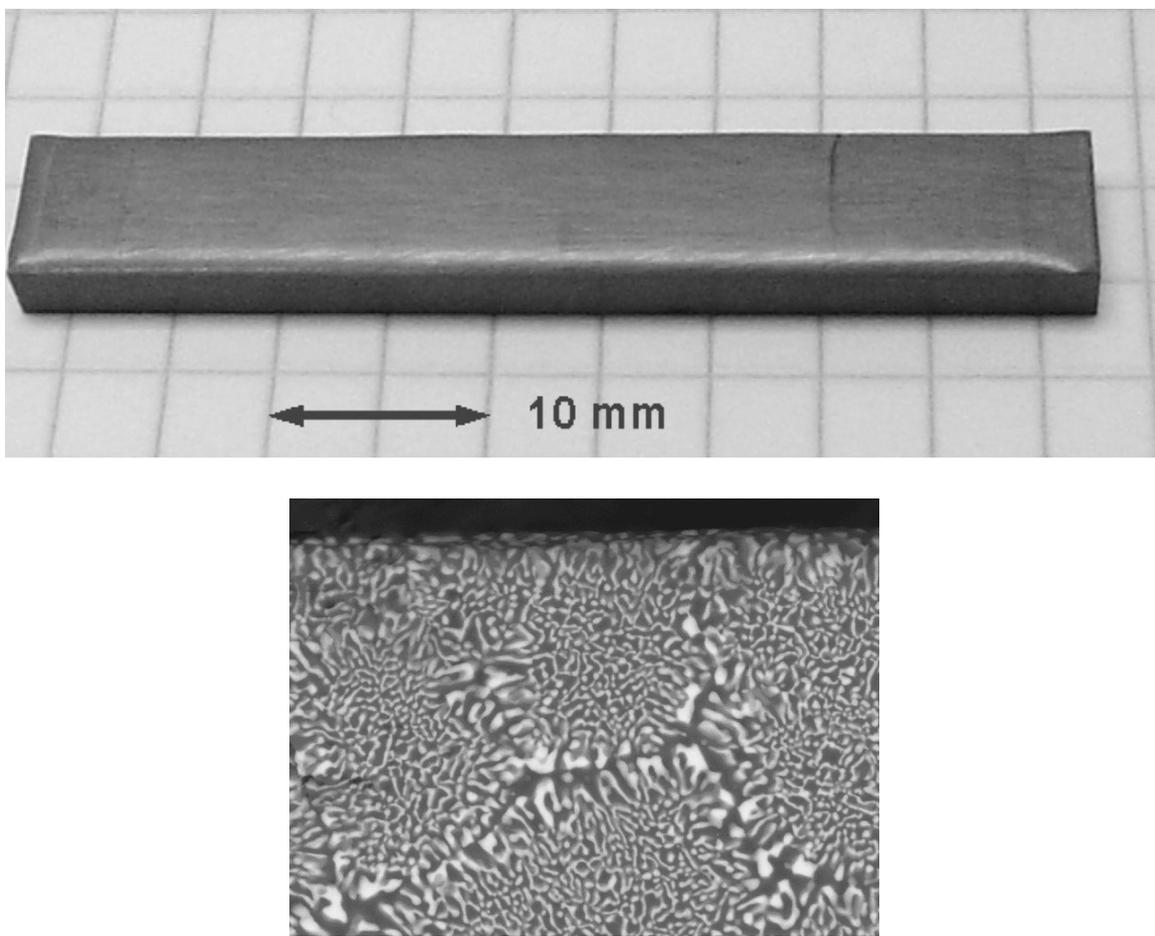


Fig. 38. Recubrimiento de Al_2O_3/ZrO_2 (3mol% Y_2O_3) solidificadas direccionalmente junto con una micrografía mostrando la sección procesada por el láser.

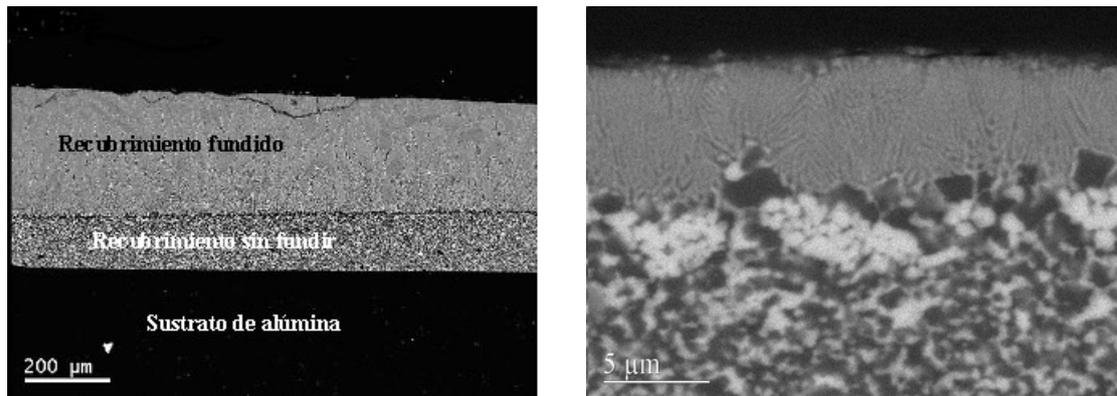


Fig. 39. *A la izda. corte transversal de un recubrimiento de Al_2O_3/YSZ sobre una cerámica de alúmina. A la dcha. recubrimiento sobre metal.*

4.2 Cerámicas eutécticas en ánodos SOFC

Los óxidos DSE pueden utilizarse como materiales precursores para obtener nuevos compuestos con aplicaciones en los campos de la catálisis heterogénea y en el de las pilas de combustible SOFC en las que los compuestos porosos Ni/YSZ se usan como ánodos [139, 140]. En estos campos la durabilidad y el precio del producto compiten con la funcionalidad para que sean utilizables [141]. Por ejemplo en las SOFC la durabilidad se alarga y el precio disminuye si la temperatura de trabajo decrece por debajo de 700°C. Sin embargo, la mala conductividad iónica de los electrolitos dificultan esta tarea. En efecto, para disminuir la resistencia óhmica del dispositivo los electrolitos han de ser muy finos pero manteniendo, por supuesto la estanqueidad a los gases. Además, la eficiencia de los ánodos depende muy fuertemente de su microestructura ya que deben proveer una buena conductividad electrónica e iónica junto con un buen transporte de los gases reactantes y producto y una alta capacidad catalítica. En particular es muy importante la longitud y el número de TPB's y las nuevas tecnologías persiguen justamente incrementar el número de poros y la densidad de partículas de Ni manteniendo la conectividad necesaria entre poros y partículas metálicas. Otro aspecto muy importante es el de la durabilidad de la pila bajo operación. En efecto, las partículas de Ni tienden a aglomerarse a la temperatura de operación lo que resulta en una disminución de la capacidad catalítica del ánodo [142].

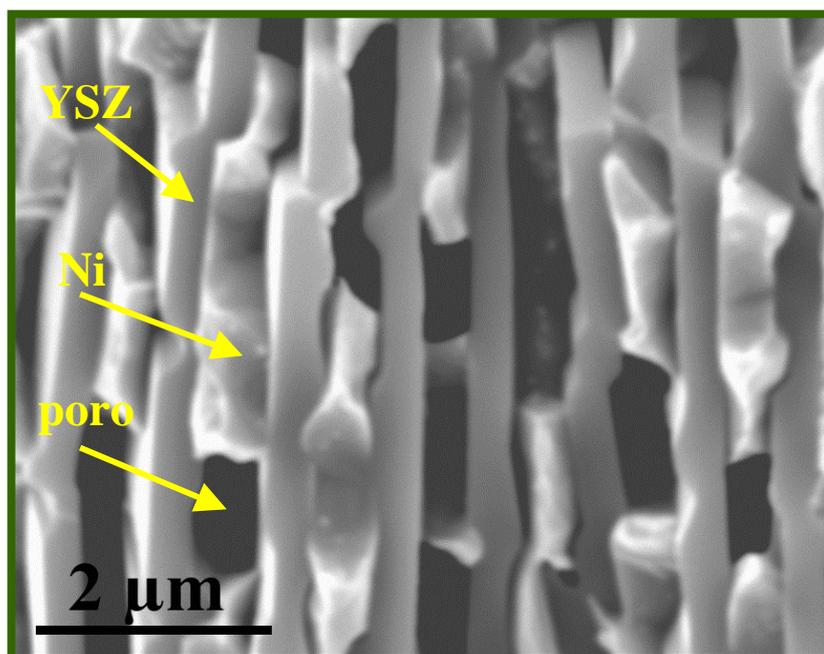


Fig. 40. *Micrografía SEM en fractura de un cermet texturado de Ni/YSZ obtenido a partir del eutéctico*

Recientemente, hemos hecho una propuesta alternativa a las cerámicas convencionales cuyo punto de partida es el crecimiento de DSEO laminares de NiO/YSZ [143, 144], que presentan una microestructura bien ordenada de láminas alternas de NiO e YSZ con interfase fuertes [145]. Mediante reducción se consigue un material poroso de Ni/YSZ con las partículas de Ni empaquetadas entre las láminas de YSZ que actúan como un andamiaje del material (figura 40). Las partículas son de tamaño pequeño y están cristalográficamente bien alineadas con el esqueleto de YSZ [146]. La formación de estas intercaras de baja energía dificulta el engrosamiento de las partículas de Ni durante la operación de la celda. Adicionalmente, la estructura laminar favorece los flujos de gases y el transporte electrónico e iónico. El cermet poroso presenta también un coeficiente de dilatación térmica muy similar al de la fase YSZ lo que favorece la integración termomecánica entre el ánodo y el electrolito.

La preparación de la semicelda parte de un precursor en forma de barra, cilindro o placa de NiO/YSZ con la composición eutéctica (70% mol NiO-30 mol% YSZ) que se procesa mediante solidificación unidireccional con láser. El espesor de la zona texturada puede ser de entre 20 a 500 μm dependiendo de la velocidad de solidificación y de la potencia láser. El material texturado en su superficie se somete a reducción de forma que se consigue un cermet de Ni/YSZ poroso y con la superficie texturada.

Las fracciones volúmicas que se obtienen son: 43 % vol YSZ, 33.5 % vol Ni y 23.5 % vol poro. La estructura laminar del cermet nos permite visualizarlo como formado por canales de Ni poroso con una concentración de poro del 40% vol. La anchura de los canales y por lo tanto el tamaño de las partículas y el número de TPB's puede modificarse mediante el procesamiento del precursor eutéctico. En la figura 41 damos una imagen de SEM mostrando la zona texturada de un tubo de cermet de Ni/YSZ con láminas de espesores del orden de los 100 nm.

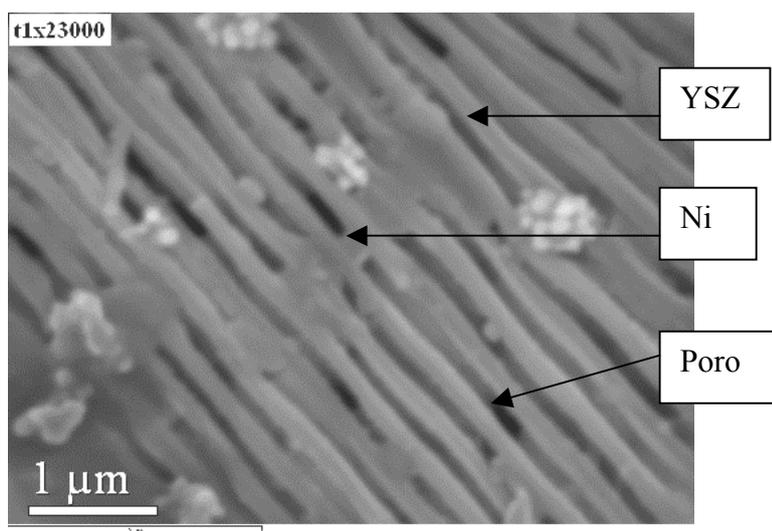


Fig. 41. SEM de la sección externa de un tubo de Ni/YSZ texturado mediante solidificación direccional con láser.

Las cinéticas de reducción en los eutécticos NiO/YSZ y CoO/YSZ fueron estudiadas utilizando el método gravimétrico, en barras crecidas por LFZ. La progresión del frente de reducción indicó que el proceso de reducción está limitado por la difusión del ión oxígeno [144, 93]. La conductividad eléctrica de estos cermets texturados era de unos 9000 S/cm, que es alrededor de un factor dos superior al medido en cermets procedentes de cerámicas convencionales [93, 147, 148].

El tipo y calidad de las interfases Ni/YSZ es muy relevante a la hora de predecir la estabilidad del compuesto. En el cermet Ni/YSZ producido a partir de la reducción del DSEO NiO/YSZ se han observado 4 tipos de interfases que han sido estudiadas por TEM (figura 42).

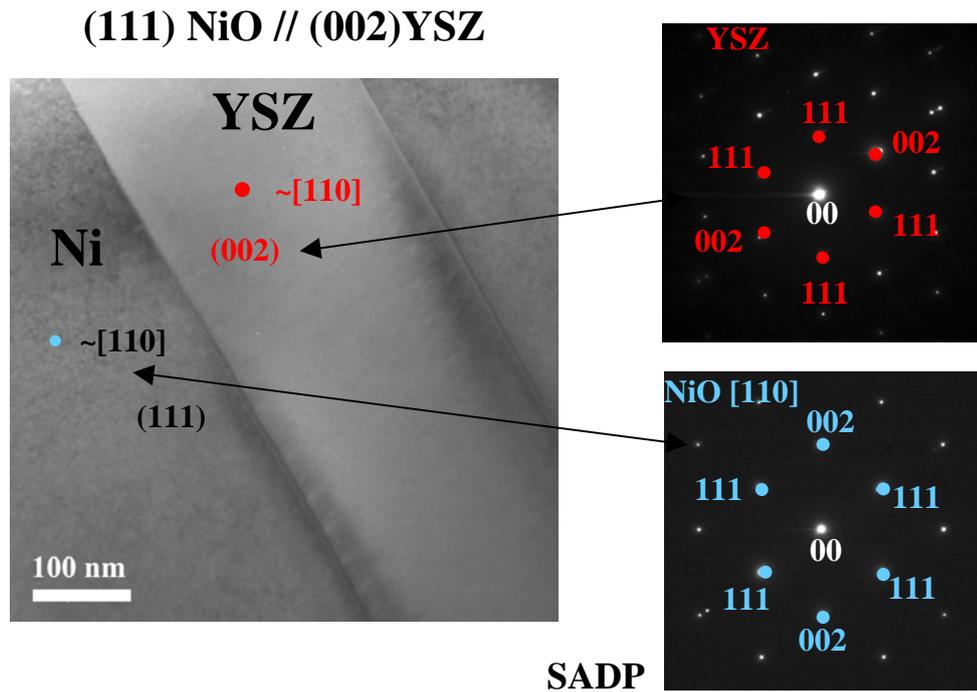


Fig. 42. Imagen obtenida por TEM junto con los correspondientes diagramas de difracción de las fases de un cermet Ni/YSZ[146].

Las fases del DSEO NiO/YSZ presentan unas relaciones de orientación bien definidas con dos direcciones de crecimiento GD1: $[100]_{\text{NiO}} // [100]_{\text{YSZ}}$ y GD2: $[110]_{\text{NiO}} // [110]_{\text{YSZ}}$ ambos con la misma intercara $(111)_{\text{NiO}} // (002)_{\text{YSZ}}$. En algunos casos la orientación cristalográfica del Ni se mantiene durante la reducción, $\{hkl\}_{\text{NiO}} // \{hkl\}_{\text{Ni}}$, y por lo tanto manteniendo las mismas direcciones de crecimiento se establecen intercaras tipo $(111)_{\text{Ni}} // (002)_{\text{YSZ}}$. Sin embargo en otros casos el Ni se reorienta durante la reducción dando las siguientes relaciones de orientación: OR3: $[100]_{\text{Ni}} // [110]_{\text{YSZ}}$ con la intercara $(002)_{\text{Ni}} // (002)_{\text{YSZ}}$ y OR4: $[110]_{\text{Ni}} // [110]_{\text{YSZ}}$ con la intercara $(002)_{\text{Ni}} // (002)_{\text{YSZ}}$. Estas interfases son de baja energía lo que determina su buena estabilidad. En efecto hemos demostrado que la microestructura, conductividad, y distribución de poro abierto permanecen constantes al menos hasta después de 300 horas a 900 °C en atmósferas reductoras [149]. Similares efectos se han encontrado en el sistema Co/YSZ. Los coeficientes de dilatación de los cermets de Ni/YSZ y Co/YSZ producidos a partir de un DSEO son $\alpha = 10.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ iguales a los de la YSZ [93]. Como consecuencia podemos depositar una capa fina de YSZ por ejemplo mediante Pulsed Injection Metal Organic Chemical Vapor Deposition a 800° C [150], o bien utilizar la misma técnica de capas delgadas a partir de disoluciones que empleamos en producir la celda SOFC que

describíamos al final del capítulo 2. Para esto último, es necesario prever una cierta contracción del ánodo que ayude a la sinterización sin grietas del electrolito.

Resumiendo, estos nuevos cermets porosos que hemos fabricado a partir de DSEO precursores permiten un control de la microestructura y por lo tanto del tamaño de partícula, poro y TPB's a la par que incrementan la estabilidad térmica y mecánica del sistema y consiguen un buen ajuste de coeficientes de expansión térmica. Son sistemas muy prometedores para ser utilizados en SOFC de temperaturas intermedias, línea de investigación que estamos desarrollando actualmente.

5. Conclusiones

Retomando el hilo conductor del discurso, creemos que la humanidad se enfrenta a un enorme reto en el campo de la energía, que debe resolver para no poner en peligro su desarrollo sostenible y su calidad de vida. La solución del problema pasa necesariamente por la utilización más eficiente de las tecnologías actuales, incrementando las temperaturas de trabajo de los motores, buscando nuevos combustibles menos dañinos para el ecosistema como los biocombustibles, el hidrógeno obtenido a partir de renovables, etc., o implementando nuevos sistemas de obtención de energía como sería la utilización masiva de los ciclos electroquímicos en vez de los térmicos.

El objetivo que buscaríamos sería, tal como se ilustra en la figura 43, tratar de cambiar nuestro panel energético actual de forma que dependiéramos cada vez menos de los combustibles fósiles. Pero para lograrlo es necesario que la sociedad, a través de sus organismos tanto públicos como privados, tome conciencia del problema y decida apoyar el enorme esfuerzo investigador científico-tecnológico que se debe llevar a cabo en el campo de la energía y campos afines en el futuro más inmediato.

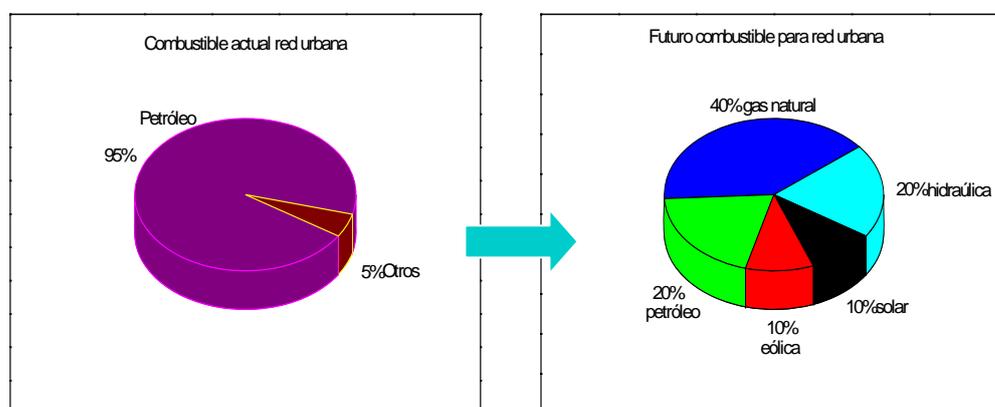


Fig. 43. *Objetivos del plan CUTE (Transporte urbano europeo limpio. Año 2020)*

Voy a finalizar con los agradecimientos, reiterándome en el dirigido a la Academia por la confianza que me otorga con este nombramiento. A los miembros de mi grupo de investigación entre ellos a los más veteranos, los doctores: Marisa Sanjuán, Rosabel Merino, Patricia Oliete, Jose I. Peña, Angel Larrea, y Germán de la Fuente así como a los más jóvenes. A todos ellos les agradezco su profesionalidad, esfuerzo y amistad. A mis dos maestros, mi director de tesis, el profesor Rafael Alcalá de esta Universidad y el Dr. Yok Chen con el que tuve el privilegio de trabajar en el Oak Ridge National Laboratory, Tennessee y mantener una colaboración de décadas. Al resto de compañeros del Departamento que fue de Óptica, luego de Física Aplicada y ahora de Física de la Materia Condensada con los que compartí momentos muy buenos y no tan buenos. Quiero mencionar especialmente a mis dos amigos, el académico Dr. Pablo Alonso al que agradezco que haya tomado la responsabilidad de elaborar la respuesta a éste discurso y al Dr. Rafa Cases, por tantos años de compañía y colaboración incluyendo los más de 10.000 cafés disfrutados en compañía. Tampoco quiero olvidar a mis muchos amigos con los que comparto mi obsesión por subir montañas.

A lo largo de mi vida profesional nunca me han faltado recursos económicos y por ello debo agradecer a todas aquellas instituciones públicas y empresas privadas que han confiado en mí, apoyándome financieramente a lo largo de estos 35 años. En especial quiero agradecer a la Universidad de Zaragoza y al Consejo Superior de Investigaciones Científicas que me permitieron pertenecer a sus plantillas de profesores e investigadores y usar sus laboratorios.

Desde un punto de vista más personal, mi agradecimiento más sentido a mi familia, especialmente a mis padres ejemplo de sacrificio y honestidad y a quienes dedico este trabajo. A Pilar Utrilla, alegre amiga y fiel compañera además de extraordinaria profesora e investigadora, que siempre ha estado a mi lado, dándolo todo y sin pedir nada a cambio. Por último querría también dedicar esta conferencia a mis dos hijas, Alodia e Irene, como estímulo y ejemplo para su recién iniciada carrera científica.

Quisiera terminar este discurso con el agradecimiento a todos los asistentes por su paciencia y con una frase que nos lleva a la reflexión:

"No heredamos la Tierra de nuestros padres sino que se la tomamos prestada a nuestros hijos."[Saint Exupery]

y también con otra frase de esperanza:

"La luz del sol que llega a la Tierra en 24 horas lleva más energía que la de todo el petróleo que hemos gastado hasta la fecha"

<http://www.oilcrisis.com/debate/oilcalcs.htm>

He dicho

Referencias:

- [1] Frazer JG, 1986, “Mitos sobre el origen del fuego”, Colección Altaïr, Ed. Alta Fulla, Barcelona
- [2] <http://www.nationmaster.com/>
- [3] Energía 2006, Foro Nuclear; www.foronuclear.org
- [4] Statistical Review of World Energy, 2005
- [5] Chow J, Kopp RJ, Portney PR, Science, 2003; 302:1528
- [6] Para una térmica de carbón con rendimiento 36.1% resulta una emisión de 961 toneladas CO₂/GWh. Para una central de ciclo combinado de Gas con rendimiento 54% son 372 toneladas CO₂/GWh. Tomado de la ref. [2]
- [7] <http://www.ngdc.noaa.gov/paleo/antarctica/vostok>
- [8] <http://www.ipcc.ch/> y también consultar la US Environmental Protection Agency; <http://www.epa.gov/>
- [9] Petit JR et al., Nature, 1999;399:429
- [10] Para más información sobre las estimaciones numéricas en relación al área geográfica y la estación climática ver la página “Patterns of Global Warming” del NOAA Geophysical Fluid Dynamics Laboratory (GFDL). <http://www.gfdl.noaa.gov/research/climate/>
- [11] Analysis of Uranium Supply to 2005 (International Atomic Energy Agency, Vienna, 2001)
- [12] <http://www.iter.org/>
- [13] Sims CT, Stollof NS, Hagel WC, 2006; “Superalloys: High Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power”. John Wiley & Sons
- [14] Ohji T, J Energy Resources Technology, 2001;123:64
- [15] Tressler RE, “Encyclopedia of Materials: Science and Technology”, 2001; ISBN: 0-08-0431526, pp. 8913
- [16] Ohta et al. Nat Mat, 2007;6:129
- [17] Li et al., Science, 2007;315:356
- [18] Hart GM, World Fuels Conference, Brussels, 21 May, 2002
- [19] International Energy Agency. Report 2003
- [20] Prince-Richard S, Whale M, Djilali N, Int J of Hydrogen Energy, 2005;30:1159
- [21] www.fuelcells.org, www.fuelcellonline.com
- [22] Winkler W, en “High Temperature Solid State Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications” 2003, ed. S. Singhal y K. Kendall, Elsevier, Capítulo 3

-
- [23] Larminie J “Fuel Cell Systems Explained” 2nd edition, John Wiley & Sons, 2003.
Capítulo 2. “
ibid. Hirschenhofer JH et al., “Fuel Cell Handbook”, 1998, DOE/FET-99/1076
ibid. Hoogers G, “Fuel Cell Technology Handbook”, 2003 CRC Press
- [24] Winkler W, en “High Temperature Solid State Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications” 2003, ed. S. Singhal y K. Kendall, Elsevier, Pg. 69.
- [25] Ivers-Tiffée E and Virkar AV, en “High Temperature Solid State Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications” 2003, ed. S. Singhal y K. Kendall, Elsevier, Capítulo 9.
- [26] Fleig J and Maier J, J Electrochem Soc, 1997;144:L302
- [27] Steele BCH and Heinzl A, Nature, 2001;414:345
- [28] National Fuel Cell Research Center, <http://www.nfrcr.uci.edu/>
- [29] Materials Today, 6 (March 2003) Special Issue “160 years of FC, Solid Future for Ionic Conductors”
- [30] Yamamoto O, Electrochimica Acta, 2000;45:2423
- [31] Steele BCH, Solid State Ionics, 2000;129:95
- [32] Mogensen M, Sammes NM, Tompsett GA, Solid State Ionics, 2000;129:63
- [33] Minh NQ and Takahashi T, in “Science and Technology of Ceramic Fuel Cells” 1995 Elsevier, Amsterdam
- [34] De Souza RA and Kilner JA, Solid State Ionics, 1998;106:175
- [35] Ishihara IT, Matsuda H and Takita Y, J Am Ceram Soc, 1994;116:3801
- [36] Goodenough JB, Ruiz-Diaz JE, and Zhen YS, Solid State Ionics, 1990;44:21
- [37] Kendall KR, Navas C, Thomas JK and zur Loye HC, Solid State Ionics, 1995;82:215
- [38] Iwahara H, Uchida H, Ono K and Ogaki K, J Electrochem Soc, 1988;135:529
- [39] Singhal SC in “Solid Oxide Fuel Cells VI”, 1999 ed. SC Singhal and M Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, NJ, pg.39-51
- [40] Steele BCH and Bae JM, Solid State Ionics, 1998;106:255
- [41] Glatz W, Janousek M, Batawi E and honegger K, Proceedings of the 4th European SOFC Forum, ed. AJ McEvoy, Switzerland, 2000:855
- [42] Bessette NF, “Siemens SOFC Technology on the way to economic competitiveness”, Power Journal, January 2001, <http://www.pg.siemens.de/>
- [43] Llorca J, Orera VM, Prog Mat Sci, 2006; 51: 711
- [44] Ref [43] Capítulo 4.
- [45] Hunt JD, Jackson KA, Trans Metal Soc AIME, 1966; 236: 843.

-
- [46] Hulse CO, Batt JA, Final Tech. Rept. UARL-N910803-10, NTIS AD-781995/6GA. 1974
- [47] Minford WJ, Bradt RC, Stubican VS, J Amer Ceram Soc, 1979; 62: 154
- [48] Waku Y, Nakagawa N, Wakamoto T, Ohtsubo H, Shimizu K, Kohtoku Y, Nature, 1997; 389: 49
- [49] Larrea A, Orera VM, Merino RI, Peña JI, J Eur Ceram Soc, 2005;25:1419
- [50] Revcolevschi A, Dhahenne G, Michel D. Mat Sci Forum, 1988; 29: 173
- [51] Dickey EC, Frazer CS, Watkins RR, Hubbard CR, J Eur Ceram Soc, 1999;19:2503
- [52] Mah T, Parthasarathy TA, Matson LE. Ceram Eng Sci Proc 1990; 11: 1617
- [53] Peña JI, Larsson M, Merino RI, de Francisco I, Orera VM, Llorca J, Pastor JY, Martín A, Segurado J, J Eur Ceram Soc, 2006;26:3113
- [54] de Francisco I, Merino RI, Orera VM, Larrea A, Peña JI, J Eur Ceram Soc, 2005; 25: 1341
- [55] Oliete PB, Peña JI, Larrea A, Orera VM, Llorca J, Pastor JY, Martín A, Segurado J, Adv. Mat. 2007;(in press)
- [56] Ramírez-Rico J, Pinto-Gómez AR, Martínez-Fernández, de Arellano-López AR, Oliete PB, Peña, Orera VM, Acta Mater, 2006;54:3107
- [57] Sayir A, Farmer SC, Dickerson PO, Yun AM, Mat Res Soc Symp Proc, 1993; 365:21
- [58] Merino RI, Peña JI, Larrea A, de la Fuente GF, Orera VM, Recent Res Devel Mat Sci, 2003;4:1
- [59] Orera VM, Merino RI, Pardo JA, Larrea A, Peña JI, González C, Poza P, Pastor JY, Llorca J Acta Mater 2000;48:4683
- [60] Galasso FS, Journal of Metals 1967; 17
- [61] Merino RI, Rev Real Academia de Ciencias, Zaragoza, 2006;61:47
- [62] Orera VM, Peña JI, Merino RI, Lázaro JA, Vallés JA and Rebolledo MA, Appl Phys Lett 1997; 71: 2746.
- [63] Larrea A, Contreras L, Merino RI, Llorca J and Orera VM, J Mater Res 2000; 15: 1314.
- [64] Pawlak DA, et al., Chem. Mater. 2006; 18: 2450
- [65] Orera VM, Larrea A, Merino RI, Rebolledo MA, Vallés JA, Gotor R, Peña JI, Acta Physica Slovaca, 2005;55:261
- [66] Merino RI, Pardo JA, Peña JI, de la Fuente GF, Larrea A and Orera VM, Phys Rev 1997; B56: 10907
- [67] Ishikawa T, Sakata S, Mitani A, Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2006; 3: 144
- [68] Orera VM, Larrea A, Opt Mater 2005;27:1726
- [69] Larrea A, Orera VM, J. Cryst. Growth 2007;300:387

-
- [70] Santiso J, Laukhin V, García G, Figueras A, Balcells LI, Fontcuberta J, Peña JI, Merino RI, Orera VM, *Thin Solid Films* 2002;405:87
- [71] Santiso J, Laukhin V, Doudkowsky M, Garcia G, Figueras A, Angurel LA, Merino RI, Peña JI, Sanjuán ML, Orera VM *Adv Mater* 2000;12: 116
- [72] Garcia G, Angurel LA, Laukhin V, Merino RI, et al., *J Phys IV (France)* 1999;9:PR8-307
- [73] Santiso J, Laukhin V, García G, Figueras A, Balcells LI, Fontcuberta J, Peña JI, Merino RI, Orera VM, *Thin Solid Films* 2002;405:87
- [74] Merino RI, de Francisco I, Peña JI, *Solid State Ionics*, 2007;198:239
- [75] Logothetis EM, *Science and Technology of Zirconia, Advances in Ceramics 3, The American Ceram Soc;Columbus:1981*
- [76] Anthony AM, *Science and Technology of Zirconia, Advances in Ceramics 3, The American Ceram Soc; Columbus:1981*
- [77] Merino RI, Peña JI, Orera VM, de la Fuente GF, *Solid State Ionics* 1997;100: 313
- [78] Cicka R, Trnovcová V, Starostin M Yu, *Solid State Ionics* 2002;148:425
- [79] Ashbrook RL, *J Am Ceram Soc* 1977; 60: 428
- [80] Lakiza SM, Lopato LM, *J Am Ceram Soc* 1997;80:893
- [81] Lakiza S, Fabrichnaya O, Zinkevich M, Aldinger F, *J Alloys Comp*, 2006;420:237
- [82] Epelbaum BM, Yoshikawa K, Shimamura K, Fukuda T, Suzuki K, Waku Y, *J Cryst Growth* 1999;198/199:471
- [83] Yoshikawa A, Epelbaum BM, Fukuda T, Suzuki K, Waku Y, *Jpn J Appl Phys* 1999;38:L55
- [84] Waku Y, Nakagawa N, Wakamoto T, Ohtsubo H, Shimizu K, Kohtoku Y, *J Mater Sci* 1998;33: 1217
- [85] Parthasarathy TA, Mah T, Matson LE, *J Ceram Process Res*, 2004;5:380
- [86] Pastor JY, Poza P, Llorca J, Peña JI, Merino RI, Orera VM, *Mat Sci Eng*, 2001;A308: 241
- [87] Harlan NR, Merino RI, Peña JI, Larrea A, Orera VM, González C, Poza P, Llorca J, *J Am Ceram Soc*, 2002;85:2025.
- [88] Lee JH, Yoshikawa A, Fukuda T, Waku Y, *J Cryst Growth* 2001;231:115
- [89] Yoshikawa A, Hasegawa K, Lee JH, Durbin SD, Epelbaum BM, Yoon DH, Fukuda T, Waku Y, *J Cryst Growth*, 2000;218:67
- [90] Kennard FL, Bradt RC, Stubican VS, *J Am Ceram Soc*, 1973;56:566
- [91] Kawakami S, Yamada T, Sakakibara S, Tabata H, *J Cryst Growth*, 1995;154:193
- [92] Laguna-Bercero MA, Sanjuán ML, Merino RI, *J Phys C: Cond. Mat.* 2007;19:186

-
- [93] Laguna-Bercero MA, Larrea A, Peña JI, Merino RI, Orera VM, *J Eur Ceram Soc* 2005; 25: 1455
- [94] Fragneau M, Revcolevschi A, *J Am Ceram Soc*, 1983;66:C-162
- [95] Fragneau M, Revcolevschi A, Michel D, *Advances in Ceramics Vol 6*, The American Ceramic Society:1983
- [96] Dubois B, Dhahenne G, D'Yvoire F, Revcolevschi A, *J Phys Colloq C4*, 1985;46:441
- [97] Revcolevschi A, Dhahenne G, D'Yvoire F, *J Am Ceram Soc*, 1986;69: 6
- [98] De Aza PN, Guitian F, De Aza S, *Biomaterials* 1997;18:1285
- [99] Pardo JA, Peña JI, Merino RI, Cases R, Larrea A, Orera VM, *J Non-Cryst Solids* 2002;298:23
- [100] Zener C, *AIME Trans* 1946;167: 550
- [101] Tiller WA "Liquid Metals and Solidification" ASM; Cleveland:1958
- [102] Hecht U et al. *Mat Sci & Eng* 2004;R46:1
- [103] Kurtz W, Fisher DJ, *Fundamentals of Solidification Fourth revised edition*, Trans. Tech. Publications:1998.
- [104] Hunt JD, Lu SZ *Handbook of Crystal Growth*, Elsevier Science:1994
- [105] Magnin P, Trivedi R *Acta Metall Mater* 1991;39:453
- [106] Hogan LM, Kraft RW and Lemkey FD, *Eutectic Grains*, in *Advances in Materials Research*, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons;New York:1971
- [107] Jackson KA and Hunt JD *Trans Metal. Soc. AIME* 1966; 236: 1129
- [108] Zheng LL, Larson Jr. DJ, Zhang H *J Cryst Growth* 2000;209: 110
- [109] Peña JI, Merino RI, Harlan NR, Larrea A, de la Fuente GF, Orera VM, *J Eur Ceram Soc* 2002; 22: 2595
- [110] Hunt JD, Jackson KA *Trans Metal Soc AIME*, 1967;239:864.
- [111] Burden MH, Hunt JD, *J Cryst Growth*, 1974;22:99
- [112] Viechnicki D, Schmid F, *J Mater Sci*, 1969;4:84
- [113] Schmid F, Viechnicki D, *J Mater Sci*, 1970;5:470
- [114] Echigoya J, Takebayashi Y, Suto H, Ishigame M *J Mater Sci Lett* 1986;5:150
- [115] Mazerolles L, Michel D, Portier R, *J Am Ceram Soc* 1986;69:252
- [116] Rudolph P, Fukuda T, *Cryst Res Technol*, 1999; 34, 3
- [117] Farmer SC, Sayir A, *Engng Fract Mech*, 2002;69:1015
- [118] Argon A, Yi J, Sayir A, *Mater Sci Engng* 2001; 838
- [119] Sayir A, Farmer SC, *Acta Mater* 2000;48:4691

-
- [120] De la Fuente GF, Díez JC, Angurel LA, Peña JI, Sotelo A, Navarro R, *Adv Mater* 1995; 7: 853
- [121] Nason DO, Yen CT, Tiller WA, *J Cryst Growth*, 1990; 106:221
- [122] Chen JC Hu J, *J Cryst Growth*, 1996; 158:289
- [123] Brice JC, *J Cryst Growth* 1977; 42:427
- [124] Tong L, *J Cryst Growth* 2000; 217:281
- [125] Peña JI, Merino RI, Harlan NR, Larrea A, de la Fuente GF, Orera VM, *J Eur Ceram Soc*, 2002;22:2595
- [126] Calderón-Moreno JM, Yoshimura M, *Scripta mater* 2001; 44:2153
- [127] Balasubramaniam S, Keshavan H, Cannon W R, *J Eur Ceram Soc* 2005;25:1355
- [128] Yong D, Zhonghong J, *J Am Ceram Soc* 1991;74:2295
- [129] Lakiza S, Lopato L, *J Am Ceram Soc*, 2006;89:3516
- [130] Lakiza S, Fabrichnaya O, Wang Ch, Zinkevich M, Aldinger F, *J Eur Ceram Soc*, 2006;26:233
- [131] Oliete PB, Peña JI. *J Cryst Growth* 2007 (in the press)
- [132] Larrea A, de la Fuente GF, Merino RI and Orera VM. *J Eur Ceram Soc* 2002;22:191
- [133] Bourban S, Cansen F, Hofmann H, Kurz W. *Z Metallkd* 1999;90:8
- [134] Díez JC, Peña JI, Orera VM, Sierra M, *Bol Soc Esp Ceram V*, 2004;43:925
- [135] Bauerle D, *Laser Processing and Chemistry*. 2002, Chp 6 y 7, 3ª Edición, Springer-Verlag
- [136] Ester FJ, Merino RI, Peña JI, Larrea A, Oliete PB, Orera VM, Pastor JY, Martín A Llorca J, “Surface Modification by laser remelting of eutectic ceramic oxides” 21st International Conference on Surface Modification Technologies, Paris, 2007
- [137] Pastor JY, Llorca J, Salazar A, Oliete PB, De Francisco I, Peña JI, *J Am Ceram Soc*, 2005;88:1488
- [138] Ramírez-Rico J, Pinto-Gómez AR, Martínez-Fernandez J, de Arellano-López AR, Oliete PB, Peña JI, Orera VM, *Acta Mater*, 2006;54:3107
- [139] Minh NQ *J Am Ceram Soc* 1993; 76: 563
- [140] Steel BCH, Heinzl A *Nature* 2001;414:345
- [141] Ivers-Tiffée E, Weber A, Herbrist D *J Eur Ceram Soc* 21 (2001) 1805-1811.
- [142] Jiang SP, Duan YY, Love JG *J Electrochem Soc* 2002;149:A1175
- [143] Merino RI, Peña JI, Laguna-Bercero MA, Larrea A, Orera VM *J Eur Ceram Soc* 2004;24:1349

-
- [144] Orera VM, Peña JI, Laguna-Bercero MA, Merino RI, Larrea A, García G, Figueras A, Ceramic Engineering and Science Proceedings, 2003;24:181
- [145] Dickey EC, Dravid VP, Hubbard SCR, J Am Ceram Soc, 1997;80:2773
- [146] Laguna-Bercero MA, Larrea A, J Am Ceram Soc, 2007 (in the press)
- [147] Simwonis D, Tietz F, Stöver D, Solid State Ionics 2000;132:241
- [148] Skartmouso D, Tsoga A, Noumidis A Nikolopoulos P, Solid State Ionics 2000; 135:439
- [149] Merino RI, Peña JI, Orera VM, J Am Ceram Soc 2005;88:3215
- [150] Garcia G, Merino RI, Orera VM, Laguna-Bercero MA, Santiso J, Pardo JA, Figueras A, Chem. Vap. Deposition 2004;10:249