Fabricación de soportes anódicos metálicos para SOFC por vía pulvimetalúrgica^(*)

E. Arahuetes*, A. Bautista*, F. Velasco* y M.E. Sotomayor*

Resumen

La comercialización de tecnologías de producción de energía medioambientalmente respetuosas, como las pilas de óxido sólido (SOFC), implica el abaratamiento de los materiales con que han sido, inicialmente, diseñadas. El empleo de un soporte metálico poroso que reduzca significativamente la cantidad de material cerámico activo es una opción muy interesante. En este trabajo se estudia el procesado de 4 aleaciones diferentes (dos base Fe y dos base Ni) para su posible utilización como soportes metálicos porosos en SOFC. Se propone un sistema ligante que, mezclado con polvos metálicos de gran tamaño, permita obtener materiales con el nivel de porosidad requerida ($\geq 30\%$). Además, la realización de una etapa de granulado previa a la compactación de las mezclas de polvo metálico permite fabricar piezas que mantienen, pese a su elevada porosidad, la estabilidad dimensional durante el proceso de eliminación del ligante.

Palabras clave

Pilas de combustible; Soporte metálico; Pulvimetalurgia; Porosidad; Oxidación.

Manufacturing of metallic anodic supports for SOFC by powder metallurgy

Abstract

The commercialization of environmentally-friendly power production technologies as solid oxide fuel cells (SOFC) implies the cost reduction of the materials initially used in their design. The employment of a porous metallic support that significantly reduces the amount of active ceramic material is an interesting option. In this work, the processing of four different alloys (two Fe-based and two Ni-based) is evaluated for their possible use as porous metallic supports in SOFC. A binder system is proposed that, mixed with big-sized metallic powders, allows to obtain materials with the required porosity level ($\geq 30\%$). Moreover, a stage of grinding prior to compaction of mixes binder-metallic powder allows the manufacturing of dimensionally stable components during binder removal, even although their high porosity.

Keywords

Fuel cell; Metallic support; Powder metallurgy; Porosity; Oxidation.

1. INTRODUCCIÓN

Las pilas de combustible (FC) son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química de reacción de los gases H_2 y O_2 en energía eléctrica y calor. Esta es una reacción limpia, en la que el único producto es el vapor de agua que puede ser liberado a la atmósfera sin ningún peligro para el medioambiente. Son sistemas de bajo impacto ambiental, debido a que la emisión de contaminantes, como el CO_2 , SO_x , NO_x , hidrocarburos y otras partículas (que pueden aparecer cuando el combustible utilizado es un hidrocarburo) es mucho menor que cuando se genera energía a partir de la combustión tradicional de

hidrocarburos. Además, la emisión de contaminantes es nula cuando se utiliza H_2 como combustible. Por ello, existe un acuerdo a nivel mundial en que el desarrollo de una economía sostenible se apoya, entre otras cosas, en el desarrollo y la implementación de las FC.

Existen diferentes tipos de FC, siendo lo más habitual clasificarlas en función de la naturaleza del electrolito que actúa como conductor iónico entre el ánodo y el cátodo. Uno de los tipos de FC, en los cuales la investigación es más activa actualmente, lo constituyen las pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs). Su electrolito suele ser zircona estabilizada con itria (YSZ) y trabajan a alta temperatura,

(*) Trabajo recibido el día 17 de julio de 2007 y aceptado en su forma final el día 30 de enero de 2008.

* Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, Escuela Politécnica Superior, Universidad Carlos III de Madrid, Avda. Universidad 30. 28911- Leganés (Madrid).

normalmente, alrededor de 800 °C. Las dos principales configuraciones que se han desarrollado para las SOFCs son el diseño planar y el tubular. En el diseño planar, los componentes se ensamblan en pilas planas, donde el aire y el combustible circulan a través de conductos en el interior del cátodo y del ánodo, respectivamente. Por otra parte, en el diseño tubular, los componentes se montan como un tubo hueco, construyendo la celda en capas alrededor de un soporte estructural cilíndrico, donde el aire circula a través del interior del tubo y el combustible circula por el exterior.

Las SOFCs se prevén como una importante alternativa a los métodos actuales de generación de energía para aplicaciones estacionarias, aunque para lograrlo es necesario resolver problemas como la pérdida de estabilidad redox debido a las transformaciones de los materiales a alta temperatura^[1 y 2], contaminación del cátodo debido a la migración de cromo de los interconectores^[3] y reducir sus costes de fabricación y operación. En concreto, para resolver los problemas que plantean desde el punto de vista económico, es necesario tratar de reducir la temperatura de operación de las SOFC y, de forma paralela, abaratar los materiales con que se fabrican. Para reducir la temperatura de operación, se están llevando a cabo investigaciones destinadas a modificar el electrolito, aumentando su conductividad^[4-6].

Una de las formas sugeridas para reducir el coste de los materiales consiste en reemplazar parcialmente alguno de los componentes cerámicos, electroquímicamente activos, de la FC por metales de menor precio. Por ejemplo, el ánodo donde tiene lugar la oxidación del H₂ es normalmente un cermet de YSZ en el cual se encuentran dispersas partículas de níquel^[7]. El níquel actúa como catalizador del proceso electroquímico^[8] y confiere al ánodo una conductividad predominantemente electrónica. Por otro lado, la YSZ disminuye el coeficiente de expansión térmica (CET) del níquel, haciéndolo compatible con el del electrolito^[9]. El diseño de muchas SOFC es de soporte anódico, es decir, que el ánodo ha de tener un volumen suficiente para dar soporte físico a la celda. Usar grandes cantidades de cermet Ni/YSZ encarece el producto final. Por eso, se han iniciado investigaciones que tratan de utilizar como soporte un componente metálico pasivo, sobre el cual se depositaría una delgada capa de Ni/YSZ suficiente para actuar como ánodo^[5, 6 y 10-12]. La sustitución parcial del cermet por un componente metálico tiene, además, otras ventajas adicionales además de la económica:

- El comportamiento frente al choque térmico del metal es mejor que el del cerámico.

- Su conductividad térmica es mejor, lo que favorece la homogeneidad de la temperatura en la pila y evita la aparición de puntos calientes.
- Permite el cierre mediante soldadura.

El material candidato a ser usado como soporte metálico en SOFCs debería cumplir las siguientes condiciones:

- CET compatible con los de los otros componentes de la celda (YSZ muestra un CET en torno a 10,5 (10⁻⁶ °C⁻¹ entre 20 y 1.000 °C) para poder garantizar su integridad durante los calentamientos y enfriamientos que supone su puesta en marcha y apagado.
- Porosidad suficiente para garantizar el transporte a su través del combustible hacia el ánodo. Estudios previos han demostrado que un 30 % en volumen de poros en el soporte metálico permite obtener velocidades de permeación de H₂ suficientes para el adecuado funcionamiento de las SOFC^[13].
- Alta conductividad eléctrica bajo las condiciones de operación de una SOFC. Un valor de 1 S cm⁻¹ es el valor mínimo aceptado^[14].
- Estabilidad química y microestructural en las condiciones de trabajo suficiente para garantizar un buen funcionamiento de la celda.

Tanto los aceros inoxidables ferríticos como algunas aleaciones Ni-Cr poseen conductividades aceptables y CET compatibles con la YSZ. Además, diferentes aleaciones Fe-Cr se han propuesto y estudiado para trabajar en las condiciones de operación de las SOFC, actuando como interconectores^[7 y 15-17]. Por otro lado, el contenido en cromo de muchas aleaciones base níquel permite que exista la posibilidad de que tengan un adecuado comportamiento a temperaturas en torno a 800 °C. No obstante, siempre hay que tener en cuenta que la porosidad puede modificar significativamente la resistencia a la oxidación a alta temperatura^[18 y 19] y a la corrosión acuosa^[20] de los metales.

Este trabajo forma parte de un proyecto más amplio cuyo objetivo es diseñar un proceso de fabricación de SOFC de geometría tubular, que pueda ser económicamente competitivo para implantarlo industrialmente. La necesidad de obtener componentes porosos para esta aplicación ha hecho recurrir a la pulvimetalurgia (PM) como método de conformado más adecuado, y se están tratando de formular ligantes adecuados para SOFC de geometría planar^[21].

La experiencia de este equipo de trabajo es que el mezclado de polvos, mediante agitación y a temperatura ambiente, con un elevado porcentaje de ligante, seguido de un prensado, ya sea uniaxial o isostático, da lugar a muestras de muy limitada precisión dimensional, no adecuadas para la fabricación de

SOFC de geometría tubular. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos tras la optimización del procesado de dos aleaciones base hierro y dos base níquel, recurriendo a técnicas típicas de la PM más tradicional y mezclándolas con otras derivadas del Moldeo por Inyección de Metales (MIM).

2. EXPERIMENTAL

Se eligieron para el estudio 4 polvos de diferente morfología y composición, con el objetivo de cubrir un variado espectro de materiales susceptibles de ser utilizados para la fabricación de soportes anódicos en SOFC. Los materiales seleccionados en esta investigación fueron dos aleaciones base níquel (tipo Ni625, suministrado por Osprey Metals Ltd. y tipo Ni20Cr suministrada por Sulzer Metco) y dos aceros inoxidables ferríticos

(tipo 430L, suministrado por Höganäs, y tipo Fe22Cr, suministrado por H.C. Starck). Las composiciones químicas de la aleaciones base hierro pueden verse en la tabla I y las de las aleaciones base níquel, en la tabla II. En la tabla III se detallan otras características significativas de los polvos empleados en el estudio, como son su densidad, su tamaño de partícula, su CET desde temperatura ambiente hasta 800 °C y su método de fabricación.

Como gigantes, se utilizaron polietileno de alta densidad (HDPE) de Dow Plastics, cuya densidad es 0,95 g/cm³ y parafina (PW) de Panreac, con una densidad de 0,91 g/cm³, según las especificaciones del fabricante.

Las mezclas de los polvos metálicos con el ligante se realizaron en una mezcladora de rotores Haake Rheocord 252p de la marca ThermoHaake a 40 rpm y 140 °C. Antes de su prensado, el material obtenido

Tabla I. Composición de los polvos de aleaciones base hierro

Table I. Composition of iron based alloy powders

Aleación	Composición (% en peso)										
	Fe	Cr	C	S	P	Mn	Si	O	N	La	Ti
430L	Bal.	16,45	0,02	0,01	0,01	0,06	0,94	0,22	0,05	—	—
Fe22Cr	Bal.	22,3	—	—	—	0,48	0,16	—	—	0,34	0,31

Tabla II. Composición de los polvos de aleaciones base níquel

Table II. Composition of nickel based alloy powders

Aleación	Composición (% en peso)								
	Ni	Cr	Mo	Nb	Fe	Mn	Si	O	N
Ni625	Bal.	19,4	11,2	2,1	1,9	0,16	0,37	—	—
Ni20Cr	Bal.	19,05	—	—	0,1	0,21	0,72	0,04	0,04

Tabla III. Características de los polvos de las aleaciones utilizadas en el estudio

Table III. Characteristics of the powders of alloys used in this study

Aleación	430L	Fe22Cr	Ni625	Ni20Cr
Densidad (g/cm ³)	7,80	7,24	8,29	8,34
Medio de atomización	agua	gas	gas	gas
Tamaño de partícula (µm)	< 150	75 - 150	45 - 150	140 - 325
CET (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	12 - 13	11,9	14,9	15,3

se granuló mediante dos pasadas en un molino marca Retsch y, a continuación, otras dos pasadas en un molino marca IKA Werke, alcanzando un tamaño máximo de granza de 3 mm.

La caracterización de los ligantes y de las mezclas se llevó a cabo mediante el estudio de los intervalos de descomposición de los mismos en una Termobalanza Perkin Elmer (TGA7), mediante ciclos dinámicos en atmósfera de N_2 . Además, se determinaron los puntos de fusión de cada componente de los ligantes mediante un Calorímetro Diferencial de Barrido Perkin Elmer (DSC7). Los barridos se llevaron a cabo también en atmósfera de N_2 .

Las probetas se compactaron uniaxialmente en una prensa de simple efecto. Las presiones oscilaron entre 100 bar y 7.000 bar, y se mantuvieron siempre durante 30 s. Las probetas compactadas son cilíndricas, con una geometría aproximada de 12,90 mm de diámetro y 7 mm de espesor.

Se eliminaron los componentes orgánicos en un horno Nautilus de Termolab Fornos Eléctricos, utilizando dos medios diferentes (aire y combinación de una atmósfera 95 % N_2 + 5 % H_2 y aire en diferentes etapas del ciclo) y aplicando los ciclos diseñados con los resultados obtenidos en la etapa del estudio térmico de los ligantes. Los efectos del proceso de eliminación térmica de los ligantes se evaluaron analizando el contenido en C y O de las muestras en LECO CS-200 y LECO TC-500, respectivamente.

Las piezas en marrón se sinterizaron en un horno tubular de vacío Carbolite, con un nivel de vacío de 4×10^{-2} mbar durante 30 min a 3 temperaturas diferentes. La temperatura de sinterización óptima de los aceros inoxidables pulvimetalúrgicos, según la literatura, se encuentra entre 1.225 y 1.275 °C [22]. Y, por último, los datos recogidos en la literatura indican que la temperatura de sinterización óptima de las aleaciones de níquel está en torno a 1.100 °C [23]. Por tanto, abarcando todo el intervalo de temperaturas de sinterización, para cada uno de los materiales, las piezas compactadas en la prensa uniaxial se sinterizaron en vacío a 1.100, 1.200 y 1.300 °C.

Para la determinación de la variación dimensional, según la norma MPIF 44:1991, se midió la altura de las muestras, antes y después de sinterizar.

La densidad de sinterizado se determinó mediante dos métodos: geoméricamente y realizando estudios de análisis de imagen de micrografías ópticas de secciones transversales pulidas de los materiales. Este último método se utilizó, también para contar el número de poros por unidad de superficie y evaluar su distribución de diámetro medio en los diferentes materiales diseñados. La resistencia a la oxidación se evaluó, gravimétricamente, tras ensayos isotérmicos a 800 °C, de 72 h de duración.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Diseño del sistema de un sistema de procesado para soportes porosos

El HDPE es un componente muy común y, habitualmente, empleado en la tecnología de MIM; sin embargo, mezclado con los polvos seleccionados para el estudio mostró un comportamiento excesivamente viscoso para que el proceso de mezclado se pudiera llevar a cabo de forma adecuada. Por eso, se decidió mezclarlo con PW, componente capaz de disminuir de manera efectiva la viscosidad y que se elimina a bajas temperaturas. El proceso seguido para diseñar un sistema ligante, adecuado, consistió en preparar mezclas con diferentes proporciones de HDPE y PW, obteniéndose resultados óptimos para la mezcla de 50 % HDPE y 50 % PW (en vol.). Estos resultados coinciden con los de otros investigadores, que también encontraron este sistema ligante como el más adecuado para preparar, por MIM, piezas de aceros rápidos con densidades finales, prácticamente, iguales a la densidad teórica del material [24 y 25].

En la figura 1 se observa la calorimetría diferencial de barrido del sistema ligante 50 % HDPE – 50 % PW, en comparación con las del HDPE puro y la PW pura. En la curva correspondiente al sistema 50 % HDPE – 50 % PW se pueden distinguir dos picos, que corresponden a los puntos de fusión de cada componente. Además, se observa un ligero desplazamiento del pico correspondiente al HDPE, que cuando

Figura 1. Calorimetrías diferenciales de barrido correspondiente al sistema ligante 50% HDPE- 50%PW y de los componentes que lo forman puros.

Figure 1. Differential scanning calorimetry corresponding to 50 % HDPE- 50 % PW binder and of the pure components.

está puro funde a 132,7 °C, hacia menores temperaturas de fusión (125,5 °C). Este fenómeno ha sido descrito por otros investigadores, en sistemas parecidos, como las mezclas de polipropileno o polietileno de baja densidad con PW [26].

En la figura 2 se muestra la curva termogravimétrica, obtenida para el sistema ligante compuesto de 50 % HDPE – 50 % PW, en comparación con las que presentan el HDPE y la PW puros. En la degradación térmica del sistema ligante 50 % HDPE – 50 % PW se observan dos caídas pronunciadas de peso, a 250 y a 450 °C, aproximadamente. La primera caída, que empieza a partir de 190 °C, puede atribuirse a la degradación de la PW, y a partir de aproximadamente 450 °C comienza a eliminarse el HDPE. La presencia de HDPE hace que el proceso de degradación de la PW en la mezcla sea más lento, ya que reduce la superficie activa expuesta de este componente, y hay que aplicar temperaturas más altas que en el caso de la PW pura para que sea completa la eliminación. Una vez eliminada de la mezcla, la PW crea poros en los restos de ligante, aumentando mucho la superficie activa de HDPE. Por eso, la degradación de este polímero en la mezcla tiene lugar a temperaturas inferiores a las del caso del componente puro. En general, la mezcla tiende a hacer que el ligante se elimine de manera más progresiva que en el caso de sistemas con un único componente, lo que contribuye, en el caso de muestras de elevada porosidad como las preparadas en este estudio, a la estabilidad de las piezas durante el proceso de eliminación.

La figura 3 muestra un ejemplo de la evolución del par de torsión con el tiempo durante el proceso de mezclado para cuatro mezclas con diferente porcen-

Figura 2. Termogravimetrías del sistema ligante 50 % HDPE- 50 % PW y de los componentes que lo forman puros.

Figure 2. Thermogravimetries of 50% HDPE-50%PW binder and of the pure components.

Figura 3. Par de torsión medido durante el mezclado de diversas proporciones de Ni625 con el ligante compuesto por 50 % HDPE-50 % PW

Figure 3. Torque measured during the mixing of different amounts of Ni625 with 50 % HDPE-50 % PW binder.

taje de carga metálica. El ejemplo corresponde a la mezcla fabricada con polvos metálicos Ni625 y el ligante 50 % HDPE – 50 % PW, pero el comportamiento es muy similar para los cuatro tipo de polvos estudiados. La medida del par de torsión durante el proceso de mezclado puede considerarse como un criterio de homogeneidad de la mezcla [27]. Las mezclas con mayor contenido de polvo metálico tienden a requerir un mayor tiempo de mezclado para ser homogéneas y les cuesta más alcanzar el equilibrio. El valor final del par de torsión también es un valor indicativo de la viscosidad de la mezcla, aunque no existe una relación directa entre ambos. Este valor de equilibrio aumenta con el porcentaje de polvo metálico, indicando una mayor viscosidad en las mezclas con más alto contenido metálico.

La carga metálica crítica puede evaluarse, de manera aproximada, a partir de estas medidas del par de torsión. Se considera que se ha alcanzado cuando la curva no consigue un estado de equilibrio claro, y se observa una curva más irregular y ruidosa [27]. Para las mezclas de polvo metálico y sistema ligante estudiadas se puede considerar que la carga metálica crítica es, aproximadamente, un 80 % vol. de polvo, ya que se aprecia como, para esta cantidad de polvo, la curva correspondiente al par de torsión es más irregular y necesita más tiempo para alcanzar el estado de equilibrio. Además, en este caso, las adiciones de polvo metálico se tuvieron que realizar de forma más lenta que para mezclas con menores porcentajes de polvo metálico, ya que el par de torsión alcanzaba fácilmente valores muy elevados. Basándose en

estos resultados, se consideró que un 70 % vol. de metal podía ser la carga óptima de las mezclas. Aún así, como se buscaba un material con alta porosidad y susceptible a experimentar altas contracciones durante la sinterización, se mantuvieron, también provisionalmente, en el estudio las mezclas con menor porcentaje de carga metálica.

Las termogravimetrías de las mezclas de polvo metálico con sistema ligante demostraron que la presencia de polvo metálico no afecta de forma significativa a la eliminación térmica del ligante (Fig. 4).

Se realizaron medidas de la densidad en verde de probetas compactadas a distintas presiones para determinar la compresibilidad de las mezclas de polvo metálico con sistema ligante y, en función de los datos obtenidos, optimizar la presión de compactación. En la figura 5 se muestran las curvas de compresibilidad de las mezclas con un 70 y un 65 % de polvo metálico. En ellas, se observa que, para los materiales estudiados, la densidad en verde apenas varía con la presión de compactación debido a la morfología del polvo, siendo el incremento algo más sensible cuando el contenido en polvo metálico de la mezcla aumenta. Esto es así porque al emplear elevadas cantidades de sistema ligante (muy plástico) las mezclas compactan muy bien sin necesidad de recurrir a grandes presiones de compactación. Obsérvese que las probetas en verde fabricadas con polvos de acero 430L (atomizados en agua) tienen densidades similares a

Figura 4. Termogravimetría de la mezcla de un 70 % de Ni625 y un 30 % de sistema ligante 50 % HDPE-50 % PW. En la gráfica también se incluye la termogravimetría del sistema ligante 50 % HDPE-50 % PW con fines comparativos.

Figure 4. Thermogravimetry of a mix with 70 % Ni625 and 30 % 50 % HDPE-50 % PW binder. It is also included the thermogravimetry of plain 50 % HDPE-50 % PW binder for comparison.

Figura 5. Curva de compresibilidad de las mezclas de polvos metálicos y sistema ligante 50 % HDPE -50 % PW: (a) 65 % metal y 35 % ligante; (b) 70 % metal y 30 % ligante.

Figure 5. Compressibility curves of mixes metallic powder and 50% HDPE -50% PW binder: (a) 65% metal and 35% binder; (b) 70% metal and 30% binder.

las de aquellas fabricadas con polvos de acero Fe22Cr (atomizado en gas). Las aleaciones base níquel alcanzan valores de densidades en verde mayores que las aleaciones base hierro debido, obviamente, a la mayor densidad de los polvos base níquel (Tabla III). También se aprecia que, al aumentar la presión de compactación, la densidad en verde apenas varía, siendo el incremento algo más sensible cuando el contenido en polvo metálico de la mezcla aumenta. Tras estos resultados, se optó por compactar a bajas presiones (100 bar) ya que el aumento de dicha presión, sólo influiría negativamente en el coste de producción del material.

Comparando la figura 5 a) con la Fig. 5 b) se observa que al aumentar el contenido en ligante en todas las mezclas, disminuye la densidad en verde, según predice la regla de las mezclas. Es más, los valores de densidad en verde experimentales son algo superiores al los predichos por la regla de las mezclas. Esto, puede deberse a una degradación parcial del sistema ligante, esencialmente de la PW, que tiene lugar inevitablemente durante el calentamiento en el proceso de mezclado. Hay que tener en cuenta que el

calentamiento transcurre a 140 °C y la temperatura de descomposición de la parafina es aproximadamente 190 °C (Fig. 2).

Tras evaluar la etapa de compactación, se decidió eliminar del estudio los materiales fabricados con un 40 % de sistema ligante, pues presentaban problemas de estabilidad geométrica. Utilizando los resultados obtenidos en los estudios termogravimétricos del sistema ligante y de las mezclas de sistema ligante y polvo metálico (Figs. 2 y 4) se consideró que el siguiente ciclo de eliminación del sistema ligante era el más adecuado para los materiales estudiados:

- 1ª etapa: Rampa de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 190 °C a 2 °C/min.
- 2ª etapa: Meseta de 30 min a 190 °C para eliminar la PW.
- 3ª etapa: Rampa de calentamiento desde 190 °C a 450 °C a 2 °C/min.
- 4ª etapa: Meseta de 60 min a 450 °C para eliminar el HDPE.
- 5ª etapa: Rampa de enfriamiento desde 450 °C a 190 °C a 5 °C/min.

El ciclo de eliminación del ligante se ha llevado a cabo en dos atmósferas diferentes. Por un lado, se ha realizado totalmente en aire y, alternativamente, también se ha llevado a cabo realizando las etapas de calentamiento y enfriamiento en N_2/H_2 y la meseta a 450 °C en aire. Se utilizaron los resultados de los análisis elementales de C y O de las piezas en marrón (Fig. 6) para evaluar la efectividad de la eliminación y cual era la atmósfera más adecuada.

En la figura 6 a) se muestran los contenidos en carbono de las probetas en marrón fabricadas a partir de 65 % vol. de polvos metálicos y 35 % sistema ligante 50 % HDPE + 50 % PW, junto al contenido inicial de carbono del polvo. Como se observa en la figura, la eliminación del ligante en aire tras el ciclo térmico no ha sido completa, ya que queda carbono residual. Sin embargo, el contenido en carbono remanente es bajo, siendo como máximo de 0,02 %. Estos contenidos de carbono permiten obtener muestras manipulables pero que no contaminan los sistemas de vacío del horno de sinterización. Y, especialmente, son contenidos en carbono que no dan lugar a la precipitación de carburos de cromo en bordes de grano durante la sinterización de los aceros inoxidables, lo que favorecería la aparición de corrosión intergranular^[28]. El empleo de atmósferas de N_2/H_2 en determinadas etapas del ciclo de eliminación hace que el contenido de carbono del 430L sea más próximo al inicial y provoca pequeñas pérdidas en los otros materiales debido al efecto reductor del H_2 . En cualquier caso, las variaciones no parecen lo suficientemente significativas para afectar el comportamiento en servicio de los materiales.

Figura 6. Composición del polvo original y de las piezas en marrón tras la eliminación del ligante en diferentes atmósferas para piezas fabricadas a partir de las mezclas de 65 % de polvo metálico y 35 % sistema ligante: (a) porcentaje de carbono; (b) porcentaje de oxígeno.

Figure 6. Composition of original powders and brown components after binder removal in different atmospheres, for components manufactured from mixes with 65 % metallic powder and 35 % binder: (a) carbon amount; (b) oxygen amount.

En la Fig. 6 b), se observa como la eliminación térmica del ligante en aire provoca un ligero aumento del grado de oxidación de los polvos, que parece pequeño para afectar al proceso de sinterización. Las piezas de 430L en marrón son las que muestran el grado de oxidación más significativo. Esto, es debido a que están fabricadas con polvos que (por su composición y/o forma de atomización) están, inicialmente, ya más oxidados. Para todos los materiales, la realización de determinadas etapas del proceso en N_2/H_2 (no en todas, pues la presencia de O_2 a alta temperatura ayuda a la completa eliminación del ligante), disminuye ligeramente el grado de oxidación de las piezas en marrón, pero la diferencia es demasiado pequeña para que compense llevar a cabo este proceso en N_2/H_2 en vez de en aire, así que se selecciona este último como atmósfera para eliminación del ligante.

En la figura 7 se representan las contracciones lineales que experimentan los diferentes materiales

Figura 7. Contracción lineal relativa de los materiales estudiados durante su sinterización a 1.300 °C

Figure 7. Relative lineal shrinkage of studied materials during their sintering at 1,300 °C.

estudiados durante su sinterización a 1.300 °C. Se observa que, para los fabricados a partir de polvos atomizados en gas, al aumentar la carga metálica en la mezcla (desde 65 hasta 70 % vol.), se alcanzan, en la mayoría de los casos, menores valores de contracción lineal relativa. Esto, es lógico ya que, al partir de piezas en marrón menos densas, la tendencia a contraer de los materiales es mayor. Sin embargo, en las piezas preparadas a partir de polvos de acero 430L, atomizados en agua, la tendencia es la contraria: al aumentar el contenido en polvo metálico de 65 a 70 %, se favorece la contracción durante la sinterización. Este fenómeno puede explicarse teniendo en cuenta que se parte de materiales en marrón con una porosidad muy elevada y, en este caso, al ser partículas irregulares y no esféricas, como en los casos anteriores (Tabla III), el aumento del número de partículas debe suponer un incremento mucho más significativo de los puntos de contacto entre ellas. Un gran aumento de los puntos de interconexión entre las partículas favorece, significativamente, un aumento de los procesos de difusión, en los que se basa la sinterización.

Una disminución de la temperatura de sinterización de 1.300 a 1.200 o a 1.100 °C no afecta significativamente a la variación dimensional de los materiales fabricados a partir de aleaciones base níquel, observándose resultados muy similares a los obtenidos sinterizando a 1.300 °C (Fig. 8). Sin embargo, el descenso de la temperatura de sinterización da lugar a un descenso de las variaciones dimensionales de los materiales fabricados con aleaciones base hierro (Fig. 8). Para los fabricados a partir de polvos de 430L, esta contracción es más acusada al incrementar la temperatura desde 1.200 hasta 1.300 °C, por lo que parece que las partículas de morfologías irregulares, cuando se parte de densidades bajas, necesitan más

Figura 8. Efecto de la temperatura de sinterización en la variación dimensional de los materiales fabricados a partir de polvos base hierro.

Figure 8. Effect of sintering temperature in dimensional change of Fe-based sintered materials.

temperatura para activar el proceso de difusión. En el caso de los materiales fabricados a partir de polvos de Fe22Cr, cuya morfología esférica favorece los procesos de difusión, el efecto de la temperatura es menos marcado y las contracciones obtenidas sinterizado a 1.200 y 1.300 °C son bastante similares.

Es importante destacar que los valores de contracción que sufren las aleaciones base níquel durante la sinterización son considerablemente inferiores a los obtenidos con las aleaciones base hierro (Fig. 7). Si la capa electroquímicamente activa de YSZ se piensa depositar sobre el soporte metálico mediante técnicas de rociado térmico^[29], los valores de contracción durante el sinterizado del metal no tienen porqué ser elevados. Sin embargo, si la fabricación de la SOFC pretende realizarse mediante la co-sinterización del soporte metálico con los componentes cerámicos activos que se han depositado encima, como se ha propuesto en otras investigaciones^[21], interesaría que los soportes metálicos experimentaran grandes variaciones dimensionales, compatibles con las que experimenta la YSZ. Desde ese punto de vista, el uso de aleaciones base níquel para la fabricación del soporte metálico poroso para SOFC parecería más desfavorable, en comparación con los base hierro, puesto que se obtienen valores de contracción lineal bajos y que, además, encarecerían el proceso de fabricación, puesto que su precio es, considerablemente, más elevado. Las mayores contracciones se experimentan a las temperaturas más altas dentro del intervalo estudiado y, estas, además, coinciden con el intervalo habitual de sinterización de la YSZ, por lo tanto se descartan para estudios posteriores los materiales sinterizados a 1.100 °C.

Además, las aleaciones base hierro poseen CET menores, más próximos a los del cermet, que las

aleaciones base níquel (Tabla III) lo que hace previsible un mejor comportamiento de las SOFC fabricadas con el primer tipo de materiales durante su vida en servicio, que supondrá calentamientos y enfriamientos durante su encendido y apagado.

3.2. Caracterización de los materiales obtenidos

Estudios preliminares de densidad de sinterizado llevados a cabo de forma geométrica (Fig. 9), revelan que, como era de esperar, las muestras con un 70 % de polvo metálico son más densas tras la sinterización en las mismas condiciones que las fabricadas a partir de un 65 % de polvo metálico, independientemente de que contraigan, linealmente, más o menos durante la sinterización (Fig. 7). Además, en la figura 9 puede observarse, también, que al aumentar la temperatura de sinterización, los valores de densidad determinados geoméricamente tienden a ser mayores, siendo esta tendencia más pronunciada en el material fabricado a partir de polvo atomizado en agua que en los fabricados a partir de polvo atomizado en gas (Tabla III). En cualquier caso, todos los materiales estudiados mantienen niveles de densidad bajos, que parecen adecuados para permitir la circulación de gases a su través^[13]. Este hecho, junto con la mayor estabilidad dimensional en marrón, ha llevado a que se seleccione las mezclas con un 70 % de polvo metálico para centrar, en ellas, estudios posteriores.

En la figura 10 se observan micrografías con los diferentes aspectos que muestran los materiales fabricados con los diferentes polvos metálicos tras ser mezclados en un 70 % con el sistema ligante, procesados según el esquema propuesto y sinterizados a 1.300 °C. Los estudios de análisis de imagen se han llevado a cabo sobre imágenes similares a las mostradas en la figura 10. Los resultados correspondientes al porcentaje de porosidad medido en las secciones transversales de los materiales se representan en la figura 11. Corroborando las tendencias sugeridas a partir de medidas geométricas de la densidad, los datos de análisis de imagen informan de que la porosidad aumenta al disminuir la temperatura de sinterización y el contenido en polvo metálico de la mezcla. Aunque las diferencias de densidad originadas por la variación de temperatura y la cantidad de polvo son pequeñas, se ha detectado la siguiente tendencia para las densidades de los materiales fabricados a partir de los cuatro polvos metálicos estudiados:

$$\begin{aligned} &65 \% \text{ PM} - 1.200^\circ\text{C} < 70 \% \\ &\text{PM} - 1.200 < 65 \% \text{ PM} - 1.300^\circ\text{C} \\ &< 70 \% \text{ PM} - 1.300^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Figura 9. Densidad relativa de los materiales estudiados calculada de forma geométrica.

Figure 9. Relative density, geometrically calculated, of studied materials.

Según los datos de la figura 11, el material que presenta siempre menor porosidad (para idénticas condiciones de procesado) es el 430L. Este hecho está directamente relacionado con la morfología de las partículas de su polvo metálico, que son irregulares, a diferencia de las de los otros polvos estudiados que son esféricas. Comparando entre los materiales fabricados a partir de partículas esféricas, se observa que los base níquel sinterizan mejor y dan lugar a menores porosidades que los base hierro. El polvo de Ni625 es más fino que el de Ni20Cr (Tabla III), lo que debería favorecer que el primero fuera más denso, pero el Ni625 está más aleado que el Ni20Cr, lo que hace que los fenómenos de difusión en su estructura sean más difíciles y que, por tanto, su sinterización se encuentre algo más impedida. Los datos experimentales muestran que, para igual contenido en polvo metálico de las mezclas de partida e idéntica temperatura de sinterización, ambas aleaciones alcanzan densidades muy parecidas.

El recuento del número de poros por unidad de superficie (Fig. 12) informa que, para un tipo de polvo dado, no hay grandes variaciones de este parámetro con las condiciones de procesado. En general, se observa que el número de poros aumenta con la densidad de los materiales (es decir, con la temperatura de sinterización y con el porcentaje de polvo metálico de la mezcla). Las diferencias más llamativas en cuanto al número de poros pueden observarse entre los materiales fabricados a partir de diferentes tipos de polvos. Los fabricados a partir de polvos irregulares tienen un número de poros muchísimo mayor que los fabricados a partir de polvos esféricos. Es decir, que los fabricados con polvos de 430L, no sólo tienen una porosidad global menor que los otros materiales (Fig. 11), sino que ésta se encuentra distribuida en más poros, lo que permite suponer que estos serán de menor tamaño y con mayores dificultades previsibles

Figura 10. Micrografías ópticas de las secciones transversales de los materiales fabricados con un 70 % de polvo metálico y sinterizados a 1.300 °C: (a) 434L; (b) Fe22Cr; (c) Ni625; (d) Ni20Cr.

Figure 10. Optical micrographs of cross sections in materials manufactured from mixes with 70 % metallic powder, sintered at 1,300 °C: (a) 434L; (b) Fe22Cr; (c) Ni625; (d) Ni20Cr.

Figura 11. Valores de porosidad obtenidos a partir de estudios de análisis de imagen.

Figure 11. Porosity values obtained from image analysis studies.

Figura 12. Variación del número de poros por unidad de área detectados en los materiales fabricados a partir de los polvos metálicos estudiados en función de sus condiciones de procesado.

Figure 12. Number of pores per area unit detected in different sintered materials as a function of processing conditions.

para la intercomunicación. El Fe22Cr, que es el material menos denso, es, además, en él que se detectan menos poros, lo que en principio podría ser un punto favorable para la aplicación prevista para el material (los poros grandes son más difíciles de obstruir por los óxidos que los poros pequeños, para igual accesibilidad de oxígeno). Comparando entre sí los dos materiales fabricados a partir de aleaciones base níquel, los fabricados a partir de polvos de Ni625 tienden a tener menos poros que los fabricados a partir de Ni20Cr.

La figura 13 representa cómo varía el diámetro medio de poro de los materiales fabricados a partir de un 70 % de los diferentes polvos metálicos y sinterizados a 1.300 °C. Destaca el bajo porcentaje de poros de gran tamaño del 430L en comparación con el que tienen los otros materiales. Además, resulta llamativo que, en comparación con los otros dos materiales fabricados a partir de polvos esféricos, el Ni625, presente muchos más poros de tamaño intermedio y menos de pequeño tamaño. Las tendencias son similares para materiales sinterizados a 1.200 °C y/o fabricados a partir de una mezcla con un 65 % de polvo metálico en vez de con un 70 %. Los materiales con una porosidad distribuida en poros más grandes, parecen, en principio, más adecuados para esta aplicación, pues son más difíciles de obturar durante

Figura 13. Distribución del diámetro medio de poro medido por análisis de imagen en los materiales fabricados a partir de un 70 % de polvo metálico y sinterizados a 1.300 °C.

Figure 13. Distribution of average pore diameter, measured with image analysis, in materials manufactured from mixes with 70% metallic powder, sintered at 1,300 °C.

el comportamiento en servicio de la pila y ofrecen una mayor garantía a la hora de asegurar un caudal de flujo de H₂ a su través por encima de una velocidad mínima^[13]. De todas formas, es indispensable realizar estudios de permeación de H₂ en etapas posteriores, antes de proponer su comercialización.

Para obtener información preliminar sobre el comportamiento frente a la oxidación de estos materiales se han obtenido resultados como los representados en la figura 14. En ella, se aprecia que, para idénticas condiciones de procesado, los materiales fabricados a partir de polvo de Fe22Cr muestran mejor comportamiento frente a la oxidación a 800 °C. Eso, ocurre pese a que son los materiales más porosos (Fig. 11) y las ganancias de masa están expresadas, como es habitual, por unidad de superficie aparente.

4. CONCLUSIONES

- El sistema ligante 50 % HDPE + 50 % PW resulta adecuado para preparar mezclas con polvos metálicos de gran tamaño, tanto irregulares como esféricos, con objeto de obtener materiales de elevada porosidad.
- Un granulado llevado a cabo en varias etapas y previo a la compactación de las mezclas de polvo metálico y sistema ligante estudiadas contribuye a la estabilidad de las piezas durante el proceso de eliminación de ligante.
- Las piezas fabricadas a partir de mezclas de un 70 % de polvo metálico y sinterizadas a 1.300 °C

Figura 14. Ganancias de masa experimentadas por materiales fabricados a partir de un 70 % de polvo metálico y sinterizados a 1.300 °C tras 72 h de exposición a 800 °C.

Figure 14. Weight gain of materials manufactured from mixes with 70% metallic powder, sintered at 1,300 °C, after 72 h exposure at 800 °C.

ofrecen una estabilidad dimensional adecuada durante su proceso de fabricación, unida a una porosidad final lo suficientemente elevada para permitir el flujo de gases a su través.

- Los resultados de variación dimensional durante la sinterización y los CET informan que las aleaciones base hierro ofrecen una mayor compatibilidad con las variaciones dimensionales que experimentaría la YSZ durante la fabricación del ánodo (si el proceso implica co-sinterización) y durante el funcionamiento de la pila.
- La distribución de la porosidad lograda en materiales fabricados a partir de polvos atomizados en gas es mucho más adecuada para permitir el transporte a su través que la que se obtiene cuando los materiales se fabrican a partir de polvos atomizados en agua.
- Los ensayos preliminares llevados a cabo sobre el comportamiento a alta temperatura de los materiales sugieren que el Fe₂₂Cr es, de todos los polvos metálicos procesados, el que permite fabricar piezas con una mayor resistencia a la oxidación.

REFERENCIAS

- [1] D. Waldbillig, A. Wood y D.G. Ivey, *J. Power Sources* 145 (2005) 206-215.
- [2] T. Klemenso, C. Chung, P.H. Larsen y M. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A2186-A2192.
- [3] Y.D. Zhen, A.I.Y. Tok, S.P. Jiang y Fy.C. Boey, *J. Power Sources* 170 (2007) 61-66.
- [4] B.C.H. Steele, *Solid State Ionics* 129 (2000) 95-110.
- [5] R.T. Leah, N.P. Brabdon y P. Aguiar, *J. Power Sources* 145 (2005) 336-352.
- [6] M. Tucker, G. Lau, C.P. Jacobson, L. C. Dejonghe y S.T. Visco, *ECS Transactions* 7 (2007) 435-442.
- [7] S. Ping Jiang y S. Hwa Chan, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 4.405-4.439.
- [8] T. Setoguchi, K. Okamoto, K. Eguchi y H. Arai, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2.875-2.880.
- [9] M. Mori, T. Yamamoto, H. Itoh, H. Inaba y H. Tagawa, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 1.374-1.381.
- [10] I. Antepara, I. Villarreal, L.M. Rodríguez-Martínez, N. Lecanda, U. Castro y A. Laresgoiti, *J. Power Sources* 151 (2005) 103-107.
- [11] Y.B. Matus, L.C. De Jonghe, C.P. Jacobson y S.J. Visco, *Solid State Ionics* 176 (2005) 443-449.
- [12] M. Tucker, G. Lau, C.P. Jacobson, L. C. Dejonghe y S.T. Visco, *J. Power Sources* 175 (2008) 447-451.
- [13] T. Ishihara, J. Yan y H. Matsumoto, *ECS Transactions* 7 (2007) 435-442.
- [14] N.Q. Minh, C.R. Horne, F.S. Liu, D.M. Moffat, P.R. Staszak, T.L. Stillwagon y J.J. Vanackerren, *Proc. Twenty Fifth Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, vol. 3, Reno (EEUU), 1990, P.A. Nelson, W.W. Schertz y R.H. Hill (Eds.), American Institute of Chemical Engineers, New York, EEUU, 1990, pp. 230-234.
- [15] K. Huang, P-Y. Hou y J.B. Goodenough, *Solid State Ionics* 129 (2000) 237-250.
- [16] P. Huczowski, N. Christiansen, V. Shemet, J. Piron-Abellan, L. Singheiser y W.J. Quadackers, *J. Fuel Cell Sci. Technol.* 1 (2004) 30-34.
- [17] D.M. Bastidas, *Rev. Metal. Madrid* 42 (2006) 425-443.
- [18] A. Bautista, C. Moral, G. Blanco y F. Velasco, *Powder Metall* 49 (2006) 265-263.
- [19] A. Bautista, C. Moral, F. Velasco, C. Simal y S. Guzmán, *J. Mater. Process. Techn.* 189 (2007) 344-351.
- [20] A. Bautista, F. Velasco, S. Guzmán, D. De La Fuente, F. Cayuela y M. Morcillo, *Rev. Metal. Madrid* 42 (2006) 175-184.
- [21] H. Kurokawa, G. Y. Lau, C. P. Jacobson, L. C. De Jonghe y S. J. Visco, *J. Mater. Process. Techn.* 182 (2007) 469-476.
- [22] A. González-Centeno, F. Velasco, A. Bautista y J.M. Torralba, *Mater. Sci. Forum* 426-432 (2003) 4.355-4.360.
- [23] M.J. Donachie, *Superalloys: a technical guide. American Society for Metals*, 2ª ed., Metals Park (EEUU), 2002.
- [24] G. Herranz, B. Levenfeld, A. Várez y J.M. Torralba, *Powder Metall.* 48 (2005) 134-138.
- [25] L.A. Dobranski, G. Matula, G. Herranz, A. Várez, B. Levenfeld y J.M. Torralba, *J. Mater. Process. Techn.* 175 (2006) 173-178.
- [26] I. Krupa y A.S. Luyt, *Thermochim. Acta* 372 (2001) 137-141.
- [27] R. German, *Powder Injection Molding, Metal Powder Industries Federation*, Princeton (EEUU), 1990.
- [28] L. Castro, S. Merino, B. Levenfeld, A. Várez y J.M. Torralba, *J. Mater. Process. Techn.* 143-144 (2003) 397-402.
- [29] D. Stöver, D. Hathiramani, R. Vassen, y R.J. Mani, *Surf. Coat. Tech.* 201 (2006) 2.002-2.005.