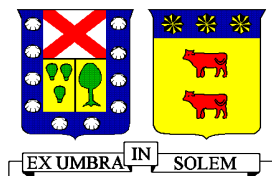


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y DE
MATERIALES
VALPARAÍSO – CHILE



**Modificación de propiedades mecánicas de ánodos de Cu-Ni-Al
con NPs-CeO₂ para celdas de combustible de carbonato
fundido.**

IVÁN PATRICIO GONZÁLEZ PEZOA

**Memoria de titulación presentada en conformidad a los requisitos
y reglamentos requeridos para obtener el título de Ingeniero Civil
Metalúrgico y Magíster en Ciencias de la Ingeniería Metalúrgica.**

Profesores Guía: Carola Martínez
Claudio Aguilar

Agosto, 2024.

MODIFICACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE ÁNODOS DE Cu-Ni-Al con NPs-CeO₂ PARA CELDAS DE CARBONATO FUNDIDO.

Dedicatorias

Quiero dar las gracias a todos/as los que me apoyaron en lo académico durante todo este tiempo. A mi grupo de trabajo que me apoyo y entendió pese a las dificultades, conformado por mi guía, Dra. Carola, mi co-guía, Dr. Claudio y mis dos compañeras. Al grupo RPM, por apoyarme en todas las cosas en que pedí ayuda, por ayudarme a aprender más rápido y por hacer más ameno todo el trabajo realizado durante este tiempo. A mis compañeros de pregrado y posgrado, por estar ahí ayudando y apoyando. A todos los apoyos académicos que se dieron el tiempo de apoyarme y ayudarme en todo lo que necesité. A los profesores del departamento, porque todos, de una u otra forma me ayudaron para llegar hasta aquí. Por último, al Dr. Héctor Henao (QEPD) porque me recomendó para seguir mis estudios de posgrado y creyó en mí diciéndome cosas como que era un “diamante en bruto”, cuando en verdad solo me sentía un bruto, pero finalmente me incitó a buscar la motivación en la investigación.

También dar las gracias a mi familia, que nunca dejaron de levantarme pese a las dificultades de salud presentadas por mi continuo desgaste. A mis amigos/as, a la gente que fuera de lo académico estuvo ahí para darme una mano, un consuelo o un simple apoyo que me ayudó a seguir. También a mi perro, que sin entender nada me acompañó todas las veces que me desvelé y se sentía como una estupenda compañía. Muchas gracias a todos.

Y, por último, quiero agradecerme por aguantarme y por seguir adelante pese a caer innumerables veces, desmotivarme y perder el sentido de todo. Dar cuenta de los errores y entender la causa de ello es parte de crecer, cosa que me di cuenta muy tarde a mi gusto. Pero ya está.

RESUMEN

Las celdas de combustible son una aplicación basada en el uso de hidrógeno gaseoso para la producción de energía eléctrica, las cuales poseen diferentes clasificaciones según el electrolito utilizado. En este sentido, existen las celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC por sus siglas en inglés), las cuales operan a temperaturas cercanas a 650 °C por largos tiempos (4 años o más). Entre sus componentes se encuentran los ánodos que están compuestos por aleaciones de níquel porosas. Estos ánodos se deterioran durante la operación de la celda producto de cargas generadas por la tensión superficial del gas transportado a través de los poros y del armado de los componentes, teniendo como consecuencia un escenario propicio para termofluencia lo que motiva la investigación de nuevos materiales con mejores propiedades para esta aplicación.

El presente trabajo de memoria tiene como objetivo estudiar una nueva aleación Cu-47.5Ni-5Al como ánodo para celdas de carbonato fundido con adición de nanopartículas de óxido de cerio (NPs-CeO₂) y obtener propiedades mejoradas en comparación a una aleación sin modificación. La aleación se fabrica a partir de aleado mecánico (AM) a partir de 2 rutas: una a partir de una solución sólida Cu-50Ni con posterior adición de aluminio y otra desde los polvos elementales de cobre, níquel y aluminio. El análisis de la microestructura resultante se realiza por medio del análisis de datos obtenidos desde difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido. Por otro lado, a partir de análisis termodinámico se obtiene la ruta de síntesis óptima para aleación Cu-47.5Ni-5Al, la cual posteriormente es mezclada con diferentes cantidades de NPs-CeO₂ (1%, 3% y 5% en peso) y consolidada, con el fin de estudiar el comportamiento mecánico de la aleación en función de la cantidad de NPs. Los materiales consolidados (Cu-47.5Ni-5Al +x% NPs-CeO₂) se caracterizan y analizan en función de su microestructura, tamaño y distribución de poros utilizando microscopía y análisis digital de imágenes. Las propiedades mecánicas se analizaron mediante ensayos de compresión a diferentes temperaturas (ambiente, 200 °C, 400 °C y 650 °C), mediciones de ultrasonido y microdureza.

A partir de los resultados obtenidos, se puede mencionar que la ruta de síntesis óptima es la que involucra los polvos elementales de Cu, Ni y Al como punto de partida. Esto debido a que, por medio de modelos matemáticos, se obtiene que la energía requerida para la formación de solución sólida Cu-Ni-Al es menor por medio de esta ruta en comparación con la ruta que utiliza una solución sólida Cu-50Ni como polvos de partida. Con respecto a las muestras consolidadas, se puede mencionar que la porosidad generada tiende a aumentar en tamaño a medida que se agregan mayor cantidad de NPs-CeO₂. Las muestras mantienen presencia de óxidos de los elementos cobre, níquel y aluminio además de la solución sólida buscada, así como presencia de cerio en las que poseen adición de NPs. Además, se presentaron dificultades en el proceso de sinterización de muestras con 5% de NPs-CeO₂ observables por medio de zonas no sinterizadas. Por otro lado, se aprecia un incremento en las propiedades mecánicas estudiadas en función de la cantidad NPs-CeO₂ agregadas, tanto en microdureza, como en resistencia mecánica en compresión. Además, al incrementar la temperatura la resistencia a la compresión disminuye. Por lo tanto, los resultados reflejan que el uso de NPs-CeO₂ como refuerzo para la aleación tienen un efecto positivo si existe una adecuada dispersión, debido a que actúan como barrera en el proceso de sinterización y mejoran las propiedades mecánicas.

ABSTRACT

Fuel cells are an application based on the use of gaseous hydrogen to produce electrical energy, which has different classifications depending on the electrolyte used. In this sense, there are molten carbonate fuel cells (MCFC), which operate at temperatures close to 650 °C for long periods (4 years or more). Among its components are the anodes that are composed of porous nickel alloys. These anodes deteriorate by creep during the operation of the cell because of charges generated by the surface tension of the gas transported through the pores and the assembly of the components, which motivates the investigation of new materials with the best properties for this application.

The objective of this work is to study a new Cu-47.5Ni-5Al alloy as an anode for molten carbonate cells with the addition of cerium oxide nanoparticles (NPs-CeO₂) and obtain improved properties compared to an alloy without modification. The alloy is manufactured from mechanical alloying (AM) from 2 routes: one from a Cu-50Ni solid solution with the subsequent addition of aluminum and another from the elemental powders of copper, nickel, and aluminum. The analysis of the resulting microstructure is carried out through the analysis of data obtained from X-ray diffraction and scanning electron microscopy. On the other hand, from thermodynamic analysis, the optimal synthesis route for Cu-47.5Ni-5Al alloy is obtained, which is subsequently mixed with different amounts of NPs-CeO₂ (1%, 3%, and 5% by weight) and consolidated, to study the mechanical properties of the alloy (hardness and compression test) as a function of the mass fraction of NPs. The consolidated materials (Cu-47.5Ni-5Al +x% NPs-CeO₂) are characterized and analyzed based on their microstructure, size, and pore distribution using microscopy and digital image analysis. The mechanical properties were analyzed by compression tests at different temperatures (ambient, 200 °C, 400 °C, and 650 °C), ultrasound, and microhardness measurements.

The results shows that the optimal synthesis route is the one that involves elemental powders of Cu, Ni, and Al as a starting point. This is because the mathematical models converge on the fact that the total energy required for the formation of a Cu-Ni-Al solid solution is lower through this route compared to the route that uses a Cu-50Ni solid solution as powders. of departure. Concerning the consolidated samples, it can be mentioned that the porosity generated tends to increase in size as a greater amount of NPs-CeO₂ is added. The samples maintain the presence of oxides of the elements copper, nickel, and aluminum in addition to the solid solution sought, as well as the presence of cerium in those with the addition of NPs. Furthermore, difficulties arose in the sintering process of samples with 5% NPs-CeO₂ observable through non-sintered areas. On the other hand, an increase is seen in the mechanical properties studied depending on the amount of NPs-CeO₂ added, both in microhardness and in mechanical resistance in compression. Furthermore, as the temperature increases, the compressive strength decreases. Therefore, the results reflect that the use of NPs-CeO₂ as reinforcement for the alloy has a positive effect if there is adequate dispersion because they act as a barrier in the sintering process and improve the mechanical properties.

Índice.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	7
1.1 Planteamiento del problema.	7
1.2 Hipótesis.	8
1.3 Objetivo general.	8
1.4 Objetivos específicos.	8
CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	8
2.1 Efecto invernadero y cambio climático	8
2.2 Emisión de contaminantes	10
2.3 Hidrógeno Verde	13
2.4 Celdas de combustible	15
2.5 Celdas de combustible de carbonato fundido.	18
2.6 Ánodos en MCFC.	22
2.7 Deterioro de ánodos en celdas de carbonato fundido	26
2.8 Desarrollo de aleaciones base níquel para ánodos en MCFC	28
CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	35
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
4.1 Caracterización de polvos y análisis termodinámico	44
4.1.1 Microscopía de electrónica de barrido en polvos	44
4.1.2 Análisis termodinámico de molienda	55
4.2 Caracterización metalográfica	57
4.3 Ensayos mecánicos	65
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES	72
CAPÍTULO 6: ANEXOS	74
REFERENCIAS	105

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 Planteamiento del problema.

Dentro de todos los sectores productivos, el sector energético es la principal fuente de emisiones de gases de efecto invernadero debido al amplio uso de combustibles fósiles, liberando dióxido de carbono (y otros gases) a la atmósfera [1]. En el siglo XX, el uso de hidrógeno (H₂) se presenta como un nuevo vector energético a partir de la electrólisis del agua, reformado de gas natural o biogas y proveniente combustión incompleta y, en la actualidad, el uso de la electrólisis del agua con electricidad proveniente de energías renovables (eólica, solar, mareomotriz, geotérmica, entre otras) se emplea con el fin de generar hidrógeno, originando el concepto de “hidrógeno verde” y, en estado gaseoso, puede ser utilizado en celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC, sigla en inglés), las cuales generan electricidad a partir de reacciones químicas que ocurren en los componentes de la celda (electrolito, ánodo y cátodo) a una temperatura de operación cercana a los 650 °C [2].

Actualmente, la aleación comercial Ni-5Al es utilizada como ánodo de MCFCs y cumple con las condiciones requeridas para su funcionamiento, esto se debe a que mantiene una mejor resistencia mecánica a la temperatura de operación en comparación al níquel puro asociado a la formación de Intermetálicos del tipo Ni₃Al en la estructura [3]. Esta temperatura y el arreglo de los componentes (paneles en serie) producen deformación por termofluencia en los ánodos durante la vida útil de las celdas, produciendo una disminución de porosidad que genera decaimiento en la eficiencia energética en este tipo de celdas y ha sido estudiada desde hace décadas [4]. Bajo este escenario, distintas opciones han sido estudiadas y evaluadas con el fin de aumentar la vida útil de los ánodos utilizando elementos distintos al níquel en la estructura y añadiendo partículas de otros compuestos que contribuyan a la resistencia mecánica sin afectar considerablemente la función catalizadora que cumple el material [5].

El cobre, metal con propiedades catalíticas similares al níquel, ha sido estudiado como un posible catalizador en otras aplicaciones o como un reemplazo parcial en aplicaciones de catálisis [6]. Sumado a esto, el cobre tiene un valor menor (USD8.565 por tonelada) en comparación al níquel (USD16.762) lo que traería beneficios en la disminución de los costes de la aleación al incorporarlo como reemplazo parcial al níquel [7].

Por otro lado, el uso de partículas como intermetálicos u óxidos ha sido estudiado como reforzamiento en ánodos de MCFCs, obteniendo resultados positivos debido a la disminución en la pérdida de porosidad ocasionada por la sinterización producto de las condiciones en que opera esta tecnología, donde destaca el uso de nanopartículas de óxidos como el cerio o zirconio [8].

Por esta razón, se propone el uso de cobre como reemplazo parcial del níquel en la aleación Ni-5Al generando la aleación Cu-47.5Ni-5Al (porcentajes en masa), reforzada con nanopartículas de CeO₂ (NPs-CeO₂) con el fin de obtener un material que cumpla el rol de ánodo en MCFCs con propiedades mecánicas mejoradas.

1.2 Hipótesis.

La adición de nanopartículas de óxido de cerio y sustitución parcial de cobre por níquel mejoraría la estabilidad estructural y propiedades mecánicas de los ánodos a la temperatura de operación de las celdas.

1.3 Objetivo general.

Evaluar el efecto de la incorporación de NPs-CeO₂ (x = 0, 1, 3 y 5 % p/p) sobre las propiedades mecánicas y estabilidad microestructural de espumas metálicas de Cu-47.5Ni-5Al.

1.4 Objetivos específicos.

- I. Seleccionar proceso de fabricación de electrodos porosos de Cu-Ni-Al con NPs-CeO₂ mediante metalurgia de polvos.
- II. Medir efecto de NPs-CeO₂ en la estabilidad microestructural en los ánodos porosos usando microscopía óptica, electrónica y análisis de imagen.
- III. Estimar el cambio de módulo de elasticidad, punto de fluencia y dureza en función de la cantidad de NPs-CeO₂ agregada al electrodo poroso de Cu-Ni-Al.

CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

2.1 Efecto invernadero y cambio climático

La tierra recibe y absorbe energía por parte del Sol, siendo desprendida parcialmente como radiación infrarroja hacia la atmósfera causando un recalentamiento de la tierra producto de la acumulación (Figura 1), donde este fenómeno conocido como efecto invernadero es algo intrínseco del planeta, pero la continua liberación de gases aumenta este efecto produciendo un aumento de la temperatura (cambio climático) [1]. Los gases que aumentan el efecto invernadero según NASA son el dióxido de Carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno, HFC (hidrofluorocarbonos), PCF (perfluorocarbonos) y CFC (clorofluorocarbonos); siendo estos los que almacenan dicha radiación reflejada por parte de la tierra [9].

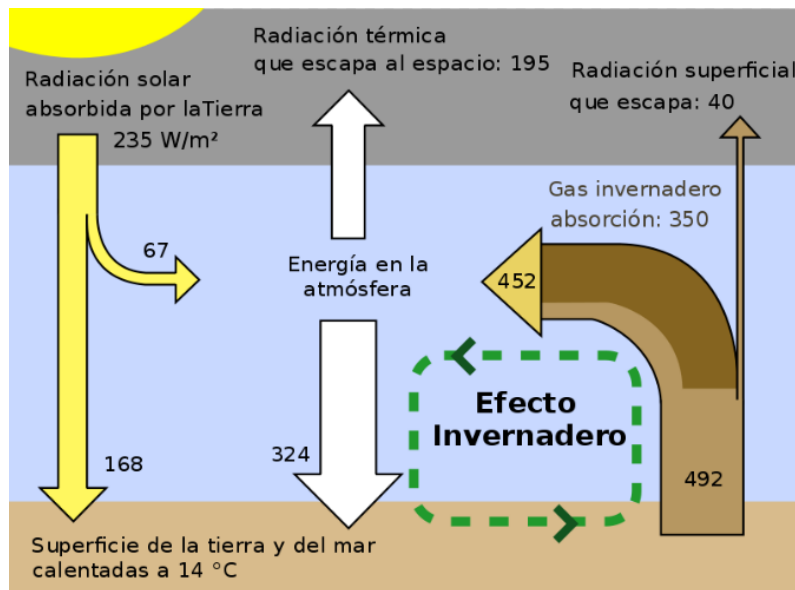


Figura 1: Esquema efecto invernadero [10].

Por otro lado, el promedio de temperatura de los polos proyectada desde el año 1850 al 2025 según NASA (Figura 2a) muestra un aumento aproximado de 1 °C, teniendo consecuencias apreciables en el nivel del mar que actualmente se encuentra cerca de 10 centímetros más que en el siglo anterior y que además no tiene relación con la actividad solar ya que se ha registrado que la irradiancia o energía recibida por el planeta (Figura 2b) sobre el planeta no ha tenido cambios considerables ni presenta una tendencia clara en paralelo a la temperatura, lo que implica que otro factor es responsable del aumento de temperatura [11]. El aumento de temperatura tiene efectos directos sobre el planeta, sobre los cuales destacan [12]:

- Aumento de sequías por evaporación de agua
- Tormentas más intensas y frecuentes producto del cambio de densidad de masas de aire
- Aumento del nivel del océano por deshielos y cambios de densidad
- Desaparición de especies producto de cambios considerables en lugares de origen
- Menor productividad en sector agropecuario, pesquero y agrícola
- Pobreza y desplazamiento en zonas con dificultades para habitar o inhabitables producto de las condiciones del medio ambiente

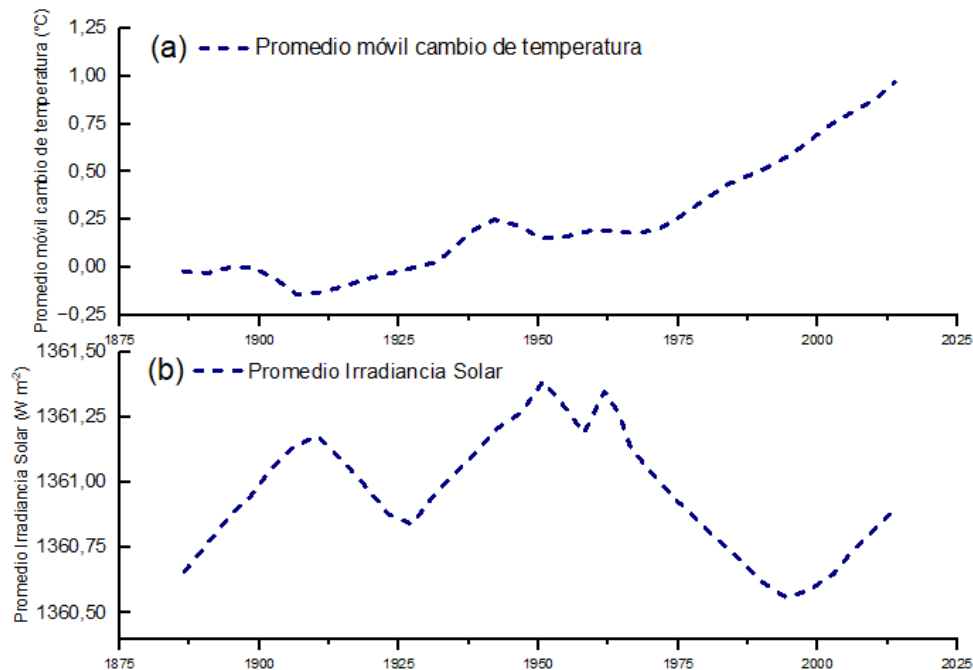


Figura 2: Cambio de temperatura y pronóstico para el año 2020. Datos extraídos desde NASA y reconstruidos con WebPlotDigitizer [12].

2.2 Emisión de contaminantes

El desarrollo tecnológico desde el siglo XVIII (revolución industrial) implicó un aumento exponencial en el uso de combustibles fósiles (carbón) y con la aparición de vapor y combustión como base de nuevas tecnologías [13]. La masiva industrialización en este periodo marca un antes y un después en la liberación de gases de efecto invernadero a la atmósfera, siendo apreciable mediante la medición de dióxido de carbono hacia la atmósfera (Figura 3) al pasar los años [14].

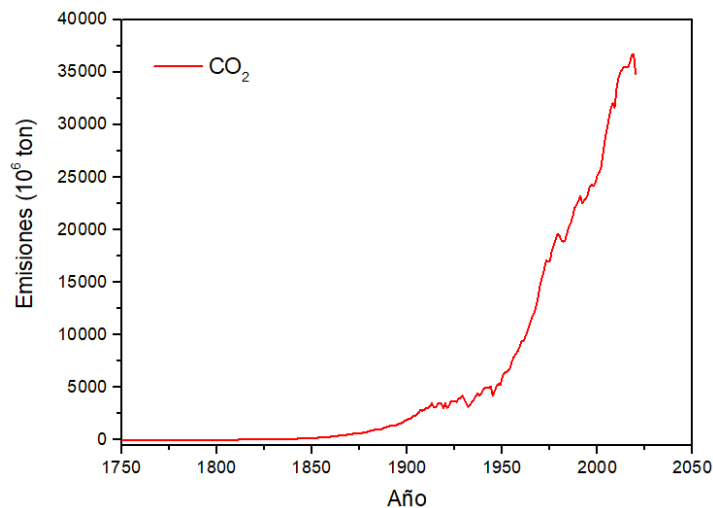


Figura 3: Emisiones de dióxido de carbono mundial entre años 1750 y 2030 (proyectada) con datos extraídos desde Epdata y reconstruido con WebPlotDigitizer [14].

También, se sabe que cada país tiene una evolución distinta en términos tecnológicos, por lo que serán diferentes las emisiones por cada uno de estos países (Figura 4). En este sentido, China, Estados Unidos de América, Rusia, India y Japón lideran en cantidad de toneladas de dióxido de Carbono generadas lo cual guarda directa relación con la población de cada uno de estos países: China posee 1402 millones de habitantes al año 2020, mientras que India lo sigue con 1380 millones y Estados Unidos de América con una población de 329.5 millones de personas, siendo éstos los países que poseen mayor población en el mundo y representan más del 25% de la población total del mundo, aproximada a los 7.750 millones de habitantes [15].

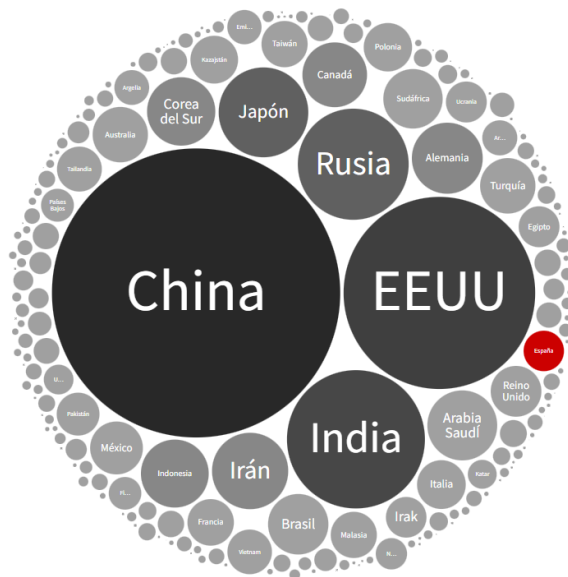


Figura 4: Mapa relativo de emisiones de dióxido de carbono con datos extraídos desde Europa Press [14].

Además del dióxido de carbono (CO₂) emitido, las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x) y dióxido de azufre (SO₂) también son perjudiciales en el medio ambiente por su contribución al efecto invernadero. Las diferentes actividades que se realizan en el sector industrial (y otros) son causantes de la emanación de estos gases hacia la atmósfera [16]. El Registro de Emisiones y Transferencias de Contaminantes (RETC) del Ministerio del Medio Ambiente de Chile muestra la distribución de emisiones de dióxido de carbono (CO₂), dióxido de azufre (SO₂) y óxidos de nitrógeno (NO_x) al año 2019 (Figura 5) donde es el sector energético en conjunto con industrias manufactureras y de papel o celulosa presentan la mayor parte de éstas [17].

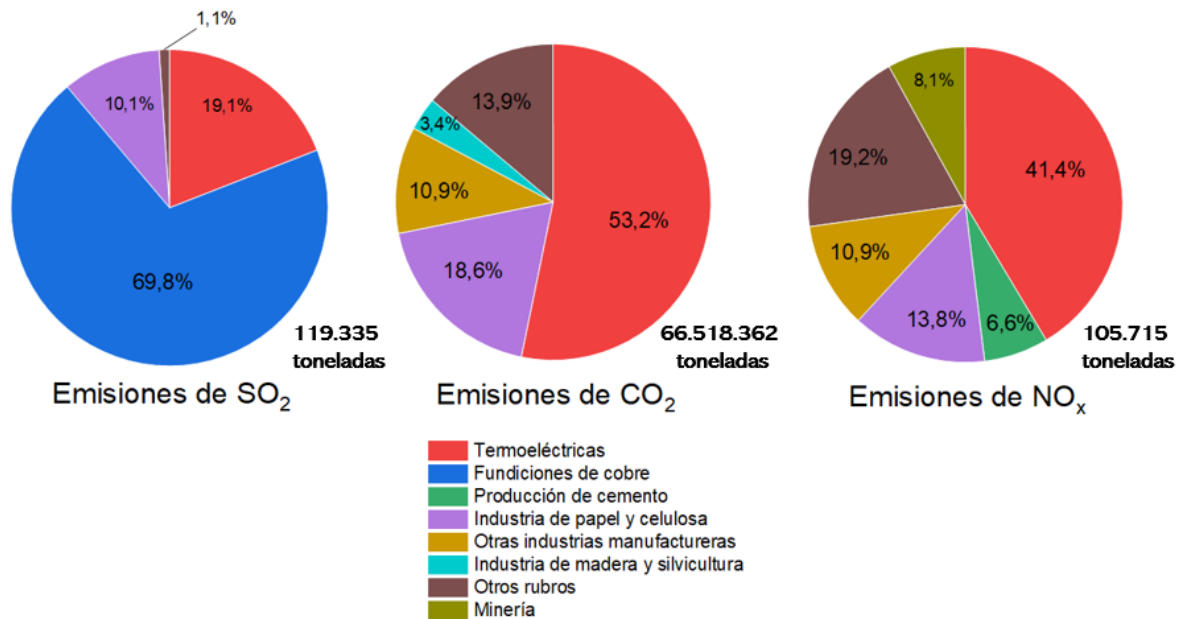


Figura 5: Distribución porcentual de emisiones de CO₂, SO₂ y NO_x en Chile hasta el año 2019 [17].

Datos extraídos desde el Ministerio del Medio Ambiente de Chile (Figura 6) apuntan a que el sector energético es el mayor responsable de la emisión de dióxido de carbono (CO₂), donde el sector energético se divide en otros sectores: producción de hierro y acero, industrias químicas y petroquímicas, transporte terrestre, viviendas, uso comercial y generación de energía son los principales sectores que contribuyen al total de emisiones siendo esta última (producción de energía) la más preponderante. Frente a esto, la energía nuclear y la aparición de las energías renovables surge en la historia como alternativa a los combustibles fósiles, teniendo un impacto en la disminución de emisiones producto de que ya no se obtiene el dióxido de carbono como residuo [17].

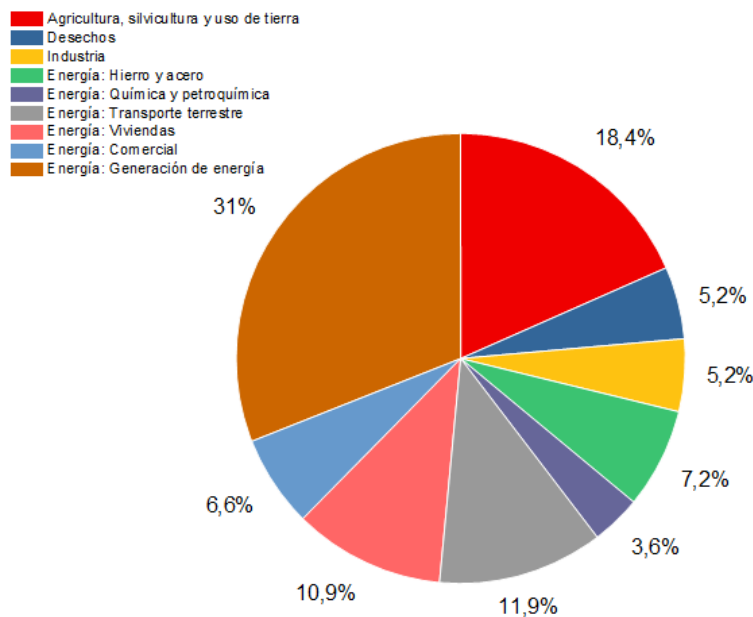


Figura 6: Emisiones de dióxido de Carbono en todos los sectores productivos en Chile en el año 2020 [17].

2.3 Hidrógeno Verde

Los primeros indicios del hidrógeno en la historia se remontan a experimentos realizados por Phillip Von Hohenheim (Paracelso, 1493-1541) en el siglo XV, por el científico Robert Boyle (1627-1691) en el siglo XVI y el conocido científico Henry Cavendish (1731-1810) en el siglo XVII el cual reconoce y se le adjudica el descubrimiento del hidrógeno como una sustancia en concreto usando métodos similares a los de von Hohenheim y R. Boyle también descubriendo que se producía agua en el gas generado, refutando la teoría aristotélica de los elementos (aire, tierra, fuego y agua) para que años más tarde Antoine-Laurent de Lavoisier (1743-1794) llamaría hidrógeno a este elemento utilizando las palabras del griego hydro (agua) y genes (creador) [18]. En los años posteriores, los primeros usos del hidrógeno gaseoso incluyeron el aeroestato y motor a hidrógeno, para que luego un siglo y décadas después (año 1958) entre ingenieros alemanes se estudia la utilización del gas (H₂) como reemplazo de aceite para transferir energía, donde posteriormente en el año 1972 el científico T. Nejat Veziroglu organizaría una convención que tendría como tema central la inserción del hidrógeno en la economía a través del desarrollo e implementación de tecnologías en estudio [19]. Desde el 2000, el alza en la explotación de fuentes de energía renovables (mareomotriz, eólica, solar, geotérmica, entre otras) sumado a la cantidad producida por otras actividades (conversión de metano y combustión) facilitan la inserción y uso del hidrógeno como fuente de energía por las diferentes posibilidades de obtención que posee [20].

Las fuentes de obtención de hidrógeno se clasifican en: H₂ negro correspondiente a procesos que liberan CO₂, H₂ azul en procesos que liberan y reutilizan CO₂ y H₂ verde donde no hay liberación de CO₂. El hidrógeno verde como materia prima se presenta en las industrias manufactureras, agropecuarias, petroquímicas, de alimentos, entre otras (Figura 7); teniendo un alto impacto en el sector energético debido la magnitud de la huella de carbono derivada de su actividad [21].

MODIFICACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE ÁNODOS DE Cu-Ni-Al con NPs-CeO₂ PARA CELDAS DE CARBONATO FUNDIDO.

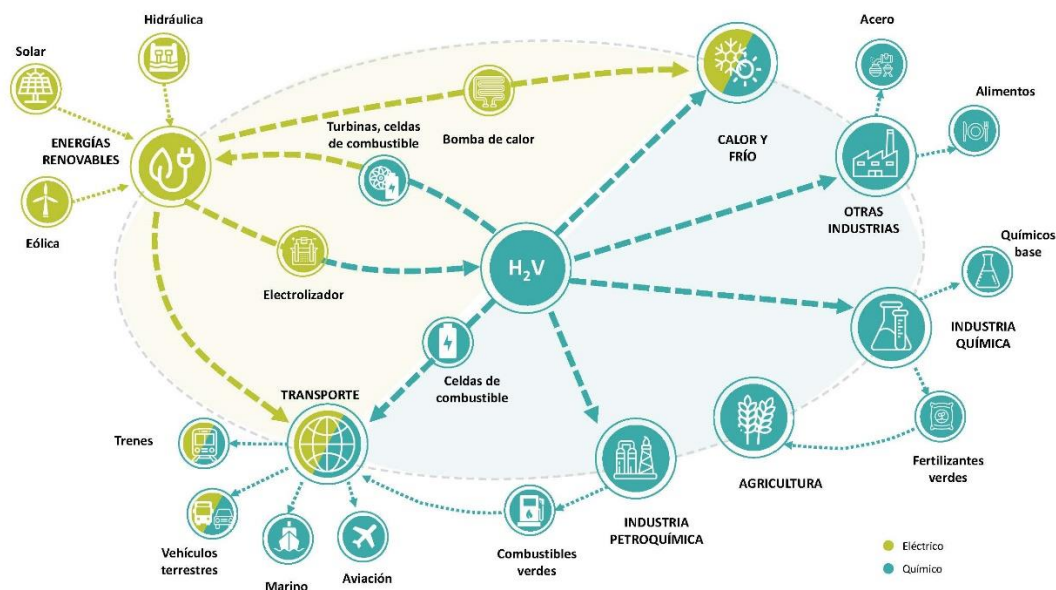


Figura 7: Hidrógeno como alternativa energética y otras posibles vías de uso [16].

Actualmente, la cantidad de hidrógeno en el mercado energético e industrial se encuentra en aumento debido al progresivo crecimiento del uso de tecnologías de producción de hidrógeno y la cantidad de proyectos asociados en todo el mundo durante los últimos años (Figura 8) [22]. Por otro lado, las distintas oportunidades de generación de hidrógeno verde a partir de energía solar y eólica en el mundo generan un escenario próspero para la generación de energía (por su bajo costo) en ciertas regiones (Figura 9) [23]. Por ejemplo, en Chile ya se han establecido proyectos con magnitudes hasta de 500 kton/año de H₂ y se han presentado estrategias para que aumente en los próximos años aprovechando el bajo costo producto del potencial de explotación de energía renovables [16].

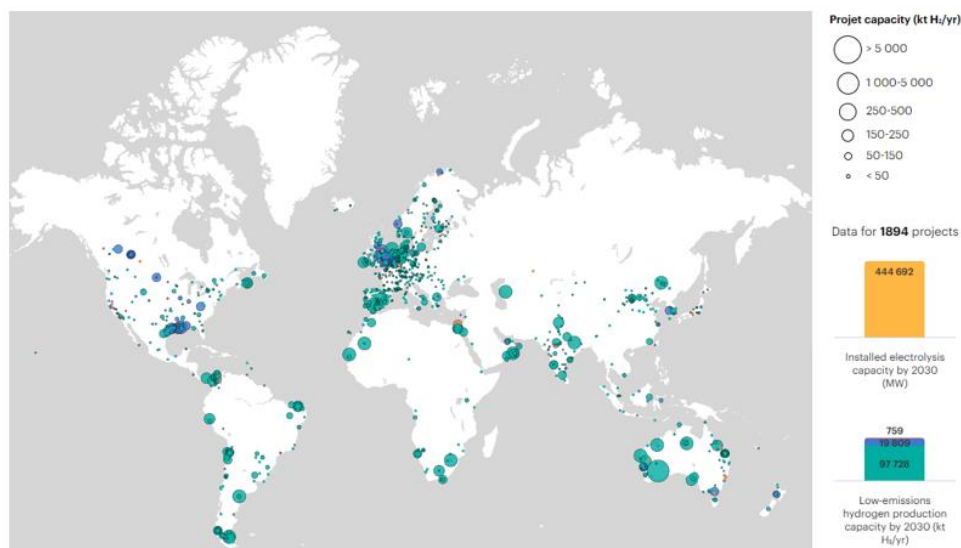


Figura 8: Proyectos futuros y actuales ligados a la producción del hidrógeno alrededor del mundo [22].

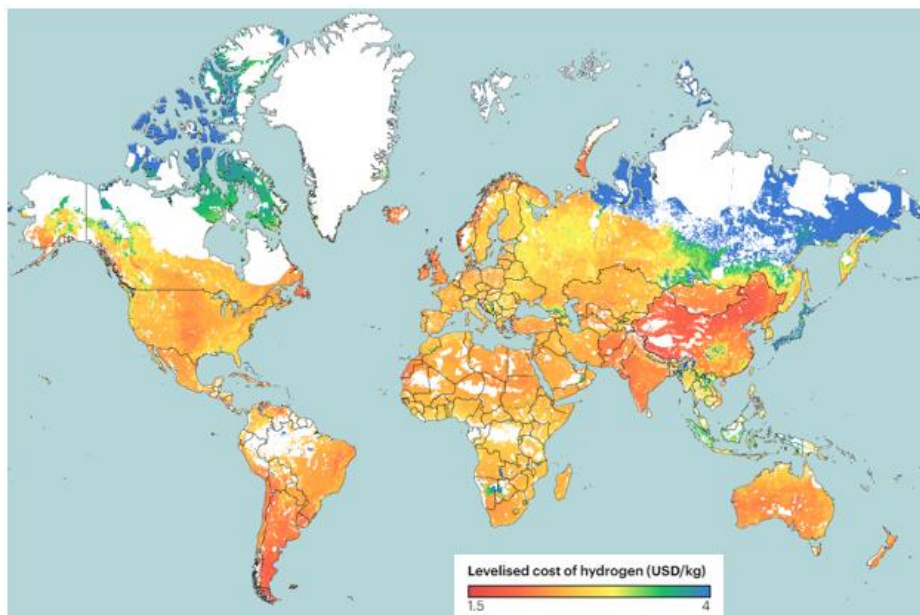


Figura 9: Costo estimado de producción de hidrógeno en distintas regiones del mundo en base a capacidad de producción de energía eólica y solar [23].

2.4 Celdas de combustible

Una de las aplicaciones del hidrógeno verde como combustible es la generación de energía eléctrica a partir del uso de celdas de combustible, donde esta tecnología aparece por primera vez en el siglo XVIII, con la aparición de la primera celda de combustible experimental denominada “The gas battery” por parte de Sir William Grove de Gales [24]. A partir de este primer prototipo las nuevas tecnologías lo adaptaron a diferentes niveles con el paso de los años (Figura 12), hasta llegar a ser implementadas en la industria de transporte terrestre, acuático y aeroespacial, así como en lugares fijos dependiendo de los requerimientos [25]. Actualmente, el uso de celdas de combustible en diferentes aplicaciones va en alza producto de la concientización del cambio climático como consecuencia de la explotación de combustibles fósiles [26].

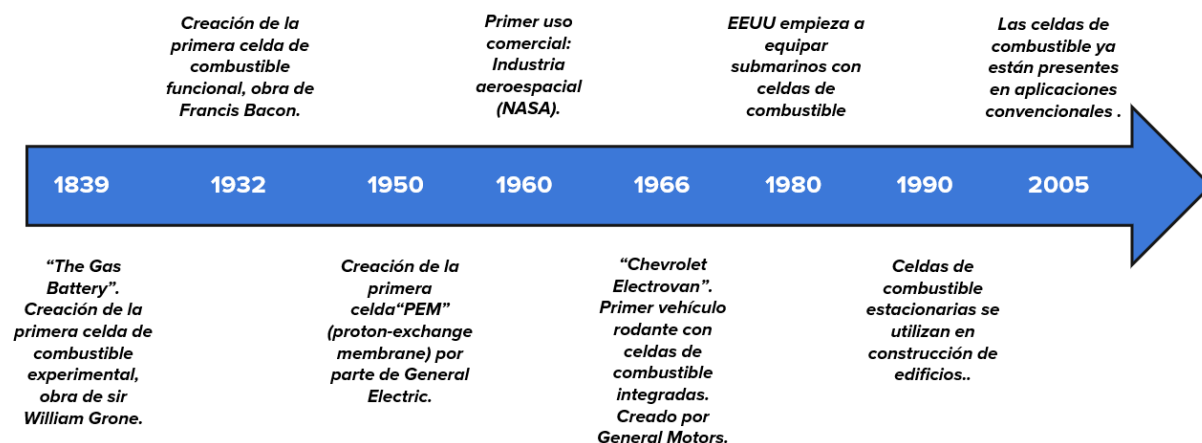


Figura 10: Evolución tecnológica de celdas de combustibles desde el siglo XVIII al siglo XXI [25].

La celda de combustible, en general, se conoce como un dispositivo electroquímico que transforma un combustible (H₂) en energía eléctrica directamente. Además, no depende de la combustión ni funciona como los sistemas convencionales de transferencia de energía por lo que no genera daño ambiental y posee alta eficiencia [27]. Los componentes principales, por lo general, se separan en: cátodo, ánodo y electrolito, donde este último se presenta contenido en una matriz porosa o membrana (Figura 11). Los tipos de celda desarrollados se clasifican según los electrolitos que utilizan, donde las condiciones en que se optimiza el funcionamiento involucran rangos de pH específicos y/o temperaturas entre otros factores [25].

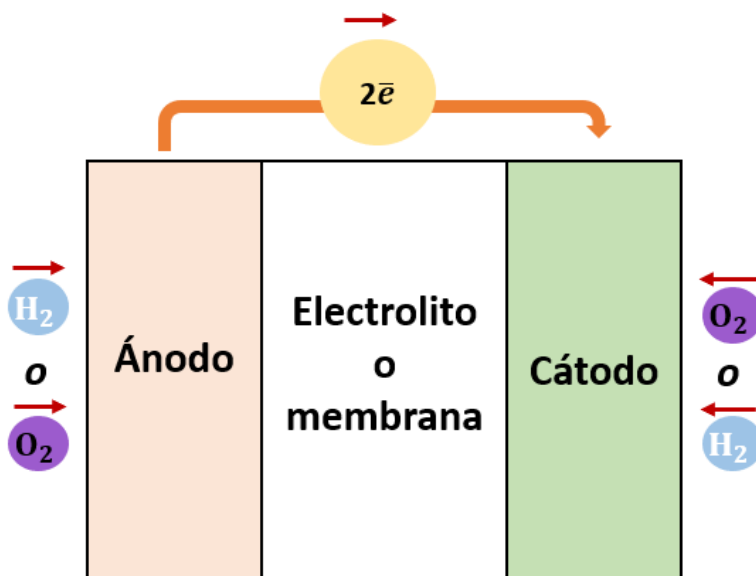


Figura 11: Esquema general de una celda de combustible [27].

Los principales tipos de celdas de combustible se pueden dividir en: celdas de combustible alcalinas (AFC), celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC), celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), celdas de combustible de intercambio de protones (PEMFC) y celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC). Las diferencias entre los tipos de celdas mencionados, además de sus materiales y funcionamiento, se traducen en rangos de potencia máxima producida y eficiencia energética apreciables en la Figura 12a que indican que las celdas tipo MCFC, AFC y SOFC poseen mayores niveles de potencia producida en comparación a las celdas tipo AFC y PEMFC pero también las temperaturas de operación son ligeramente mayores en el caso de celdas AFC y con una considerable diferencia para las celdas tipo MCFC y SOFC mientras que, por otro lado, la eficiencia energética de este tipo de celdas (Figura 12b) es similar para celdas MCFC y SOFC y se ubican en un rango de 45% a 50% mientras que para celdas tipo PEMFC y AFC es menor al 40%, alcanzándose los mayores niveles en celdas tipo AFC (cerca del 60%) [2].

MODIFICACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE ÁNODOS DE Cu-Ni-Al con NPs-CeO₂ PARA CELDAS DE CARBONATO FUNDIDO.

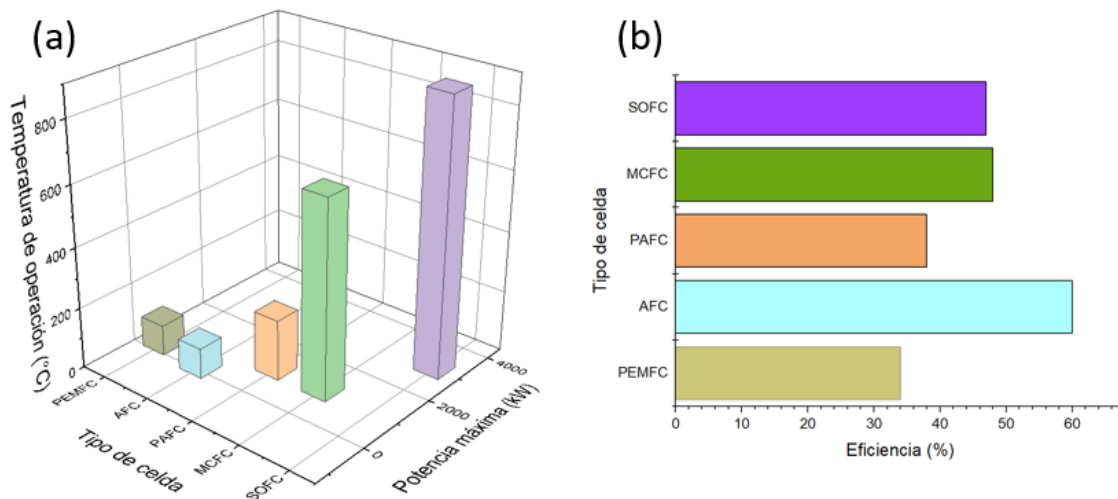


Figura 12: Comparativa en temperatura de operación, potencia suministrada para diferentes tipos de celda (a) y comparativa en eficiencia energética de los diferentes tipos de celda (b) [2].

Tabla 1: Comparación de MCFC, SOFC y PAFC en torno a distintas características [2].

Tipo de celda	Eficiencia energética (%)	Materiales Ánodo	Materiales Cátodo	Electrolito	Temperatura operación (°C)	Desventajas
MCFC	55 a 65	Ni-Al	NiO	Mezcla de Carbonatos	550 a 650.	- Corrosión de catalizadores y electrolito. - Requiere inyección de CO₂. - Disolución de catalizadores en electrolito.
SOFC	55 a 65	Ni-YSZ	Sr-LSM	YSZ	800 a 1000.	- Puesta en marcha lenta. - Alto costo de manufactura. - Aleaciones de alto costo (tierras raras). - Uso estricto de materiales. - Altos esfuerzos térmicos.
PAFC	30 a 45	Platino sobre grafito.	Platino sobre grafito.	H ₃ PO ₄ líquido en SiC.	160 a 220.	- Alto costo de sistema auxiliar. - Puesta en marcha lenta. - Baja densidad de energía. - Alta sensibilidad a contaminantes. - Alto costo de mantención. - Catalizadores de alto costo.

De la tabla 1 se desprende que las celdas tipo PAFC tienen un costo mayor a las SOFC y MCFC debido al uso de platino tanto en ánodos y cátodos, así como las consideraciones a tener en torno a los residuos generados y la baja cantidad de energía producida [2]. Las celdas SOFC tienen la mayor potencia máxima generada, pero los materiales utilizados contienen tierras raras aumentando los costos asociados a esta tecnología y, además, las altas temperaturas de trabajo en éstas tienen como consecuencia una mayor presencia de esfuerzos térmicos (dilatación de componentes metálicos) y termofluencia de componentes [27].

2.5 Celdas de combustible de carbonato fundido.

Las MCFC se basan en un electrolito formado por una mezcla líquida de sales carbonatadas contenidas en los poros de una matriz cerámica y se encuentra en contacto con 2 electrodos que corresponden a ánodo y cátodo. El funcionamiento de la celda (Figura 13) se fundamenta en la reacción del combustible (H₂) con iones carbonato (CO₃²⁻) para generar electricidad y en la regeneración de iones carbonato a partir del dióxido de carbono (CO₂) recirculado y oxígeno (O₂), donde la oxidación del combustible por medio del ión carbonato se conoce como reacción anódica (Ec. 1) y la regeneración de este como reacción catódica (Ec. 2) donde la combinación de estas 2 reacciones se presenta como la oxidación de H₂ para formar H₂O (Ec. 3) [7].

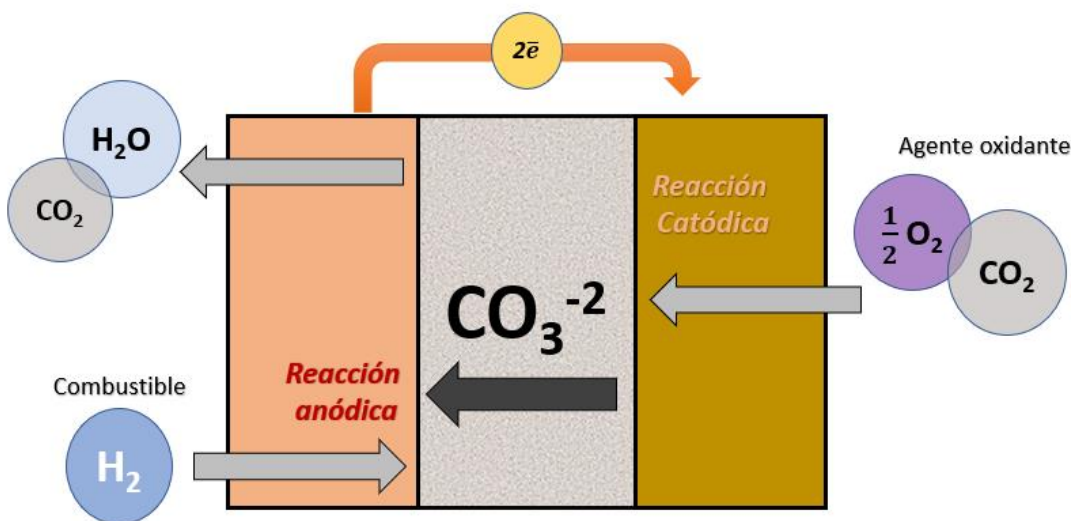


Figura 13: Esquema de funcionamiento de una MCFC (adaptado) [28].



Otra particularidad importante de celdas MCFC a diferencia de las SOFC y PAFC es que pueden utilizar otros combustibles derivados del hidrógeno (metano, principalmente) debido a que se pueden reformar (o transformar) a H₂ gaseoso dentro de la misma celda por medio de interacciones con el CO o CO₂ [29]. Esto se basa en las reacciones presentes en las ecuaciones 4 y 5. Por lo anterior, las MCFC se presentan como una alternativa por sobre las SOFC o PAFC, debido al costo de sus materiales y las posibles dificultades de operación (de menor magnitud en comparación) sumado al uso de otro tipo de combustibles [2].



MODIFICACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE ÁNODOS DE Cu-Ni-Al con NPs-CeO₂ PARA CELDAS DE CARBONATO FUNDIDO.

Los electrolitos comúnmente utilizados en MCFCs son las mezclas eutécticas (en composición molar) Li₂CO₃-38Na₂CO₃ o Li₂CO₃-47K₂CO₃ debido a su menor punto de fusión en comparación a los carbonatos no mezclados de Na₂CO₃, Li₂CO₃ y K₂CO₃, y también de otro tipo de carbonatos como Ca₂CO₃ y Ba₂CO₃ con un punto de fusión mayor aún [2]. Se ha reportado que las mezclas eutécticas de carbonatos Li-38Na y Li-47K poseen puntos de fusión cercanos a los 500 °C (Figura 14), los cuales son menores a los puntos de fusión de Na₂CO₃ (~850 °C), Li₂CO₃ (~720 °C) y K₂CO₃ (~900 °C) [30]. Por otro lado, las propiedades de la mezcla que influyen en las reacciones anódicas y catódicas son aquellas que afectan el transporte de masa de iones CO₃²⁻ donde son relevantes la densidad, conductividad eléctrica y tensión superficial de la mezcla de carbonatos. Lo anterior es estudiado por T. Kojima et al. (2008) a partir de modelos matemáticos basado en data experimental donde muestra que mezclas con una mayor cantidad de Na₂CO₃ presentan mayores densidades y tensiones superficiales en comparación a las que se encuentran en composiciones más abundantes en Li₂CO₃ y K₂CO₃ (ver Figura 15), mientras que aumentos en la cantidad de K₂CO₃ conllevan una disminución de conductividad eléctrica (ver Figura 16) donde en la actualidad el electrolito más utilizado es la mezcla eutéctica Li₂CO₃-47K₂CO₃ debido a la menor tensión superficial generada que tiene como consecuencia una menor barrera al transporte de CO₃²⁻ por sobre la mezcla Li₂CO₃-38Na₂CO₃ que posee mejor conductividad eléctrica [31].

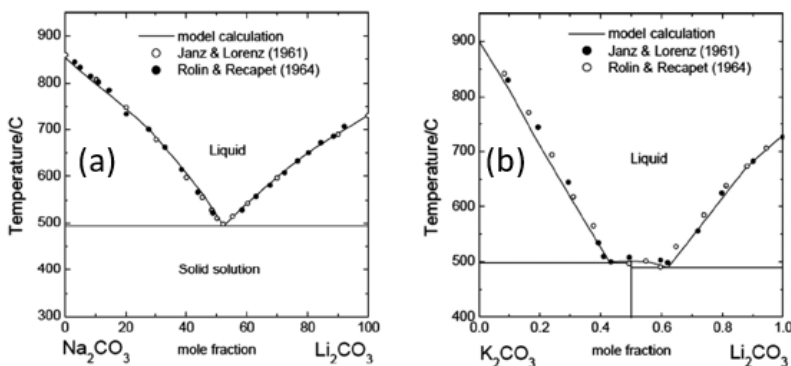


Figura 14: Diagramas de fase binarios (modelo y experimental) del sistema Na₂CO₃-Li₂CO₃ (a) y K₂CO₃-Li₂CO₃ (b) [30].

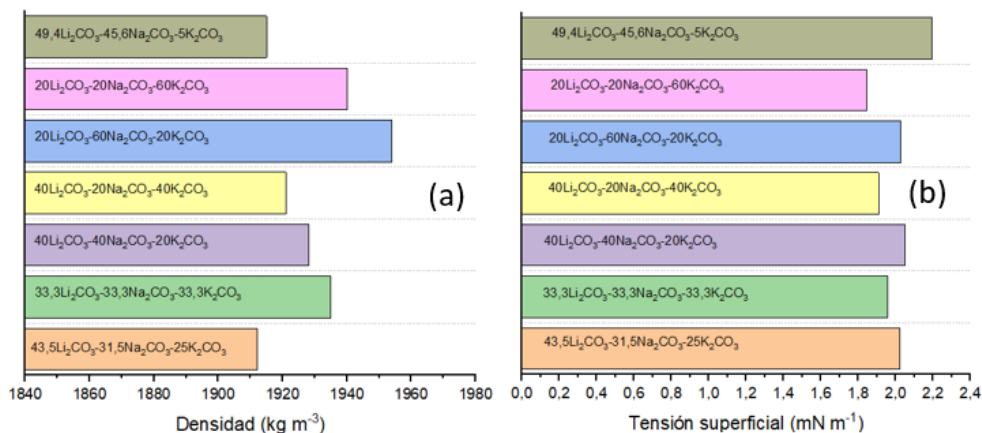


Figura 15: Densidad (a) y tensión superficial (b) de mezclas de carbonatos del sistema Na-Li-K [31].

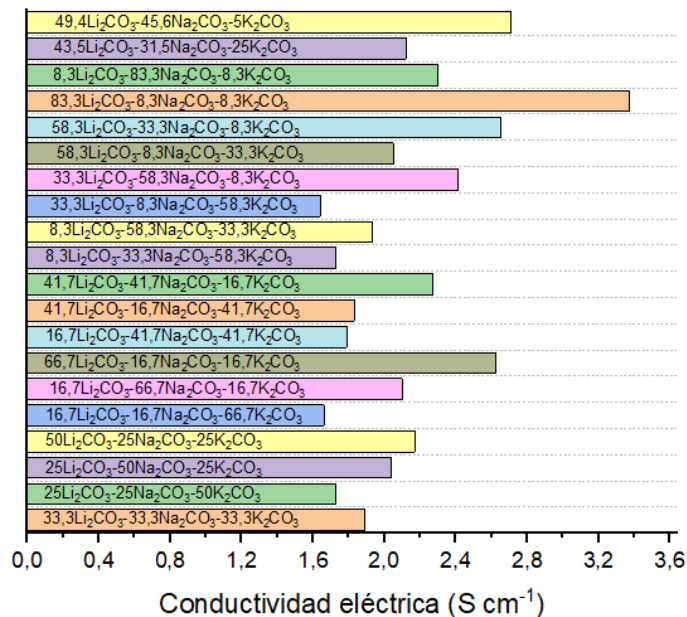


Figura 16: Conductividad eléctrica de distintas mezclas de carbonatos en el sistema Na-Li-K [31].

Otro componente fundamental en MCFCs es la matriz cerámica que contiene el electrolito debe retener la mezcla de sales fundidas y prevenir que exista arrastre de electrolito hacia el interior tanto del ánodo como cátodo para asegurar un correcto funcionamiento [2]. La forma en que se retiene el electrolito dentro de la matriz se basa en el equilibrio de tensiones superficiales del líquido entre cátodo, matriz y ánodo; las cuales son producto de las diferencias de porosidad existente en cada uno de estos componentes (se genera presión capilar). El equilibrio de tensiones superficiales en función de la porosidad sigue la relación presentada en la ecuación 6 a partir de los valores de parámetros γ_i y θ_i son las tensiones superficiales y el ángulo de contacto con el electrolito en los componentes (i = ánodo, cátodo, electrolito) y D_a el diámetro requerido en la porosidad [32]. De esta manera, las características de la porosidad (tamaño, distribución y porcentaje volumétrico) deben asegurar el atrapamiento mecánico del electrolito y obstruir el paso del gas (H₂) para asegurar estabilidad de los componentes durante su vida útil [33]. El tamaño de poro se encuentra en un rango de 0.2 μm a 0.5 μm y un porcentaje volumétrico entre 50 % a 60 % [2].

$$\frac{\gamma_a \cos \theta_a}{D_a} = \frac{\gamma_c \cos \theta_c}{D_c} = \frac{\gamma_e \cos \theta_e}{D_e} \quad (6)$$

La matriz que soporta al electrolito es, comúnmente, una espuma cerámica de aluminato de litio monofásica (γ -LiAlO₂). Este compuesto tiende a cambiar estructuralmente (cambio alotrópico) en medio de la operación, transformando γ -LiAlO₂ a α -LiAlO₂, teniendo como consecuencia un aumento de densidad local, aumento del diámetro de poro y posterior arrastre de electrolito al ánodo o fuga de gas (H₂) a la matriz [34]. Para mejorar la estabilidad estructural de la matriz se ha

estudiado la adición de fibras y partículas con el fin de evitar el cambio de densidad producido por la transformación de γ -LiAlO₂ a α -LiAlO₂ [33].

También, cabe señalar que el cátodo en las celdas MCFC debe cumplir con requerimientos de alta conductividad eléctrica y estabilidad estructural en el ambiente (mezcla de O₂ y CO₂) y temperatura (entre 550 °C y 650 °C) [34]. Comúnmente, se utiliza óxido de níquel (NiO) como cátodo, un material superconductor tipo-p con una conductividad eléctrica dependiente de la presión parcial de oxígeno debido al mecanismo de conducción eléctrica y la cantidad de cationes Ni⁺² y Ni⁺³ (ecuación 7) donde este componente se genera a partir de la oxidación de espumas metálicas de níquel con una porosidad entre 70 % a 80 % en volumen, que luego de ser procesadas disminuyen su porosidad aproximadamente a 50 % con un tamaño promedio de poro cercano a los 10 μ m en una estructura bimodal (poros pequeños y grandes), que en operación generan una “triple frontera” por la presencia del gas oxidante, la superficie sólida del cátodo y el electrolito en estado líquido (ver Figura 17) [25]. De esta manera, la eficiencia en la regeneración del ión CO₃⁻² tiene relación con la cantidad de sitios que generen una triple frontera o de la porosidad del electrodo, la cual al ser alterada influye directamente en la cinética de la reacción [35].

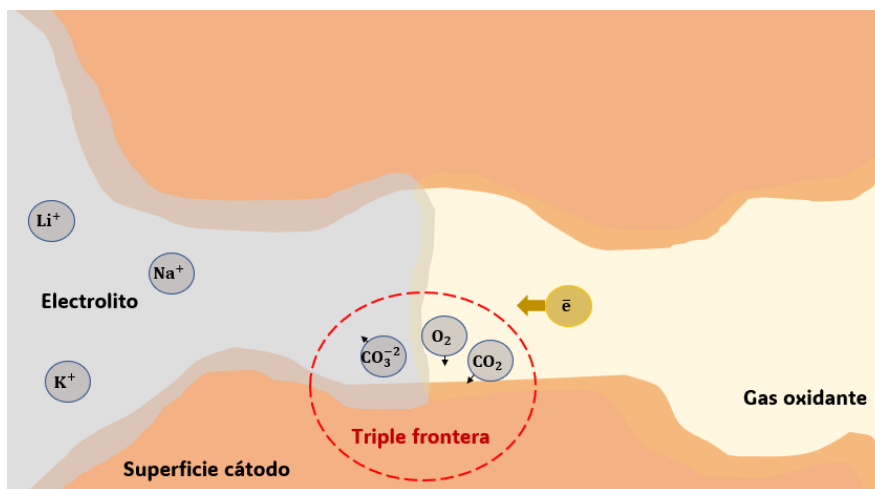


Figura 17: Esquema de triple frontera en zona catódica.

Los problemas principales de cátodos de NiO son la disolución en el electrolito por medio de una posible reacción con el CO₂ (ecuación 8) y pérdida de porosidad por termofluencia basado en cargas compresivas y tensiones superficiales. La disolución de cátodos se produce en un proceso paralelo a la regeneración de CO₃⁻² y dependiente de la solubilidad de Ni⁺² en el electrolito que a su vez se relaciona con la temperatura, concentración Li⁺ y concentración de CO₂, resultando en la migración de iones Ni⁺² al ánodo y posterior reducción con H₂ precipitando Ni sobre la superficie (dendritas) que generan cortocircuitos y posteriores pérdidas de voltaje [35]. Por otro lado, las tensiones superficiales generadas por el contacto del electrolito con la superficie de los cátodos y la carga producida por el conjunto de los componentes generan pérdida de porosidad producto de

termofluencia, lo que se traduce en disminución de área superficial y posterior baja de eficiencia en operación [36].



Como posibles soluciones a la disolución de cátodos y su estabilidad estructural en operación está la adición de partículas de óxidos de tierras raras (CeO₂, La₂O₃, Pr₂O₃, Nd₂O₃, entre otros) y la modificación del electrolito mediante la adición de carbonatos de bario (BaCO₃), estroncio (SrCO₃) y calcio (CaCO₃) para disminuir la solubilidad de níquel y evitar disolución. También la adición de capas protectoras (base litio) en la superficie aporta a la estabilidad estructural [37]. Por otro lado, se han nuevos materiales para sustituir el uso de NiO como LiCoO₂, Li₂MnO₃ y LiFeO₂, los cuales poseen propiedades aceptables para la reacción catódica en MCFCs pero no tienen la estabilidad estructural requerida a las condiciones de operación [2].

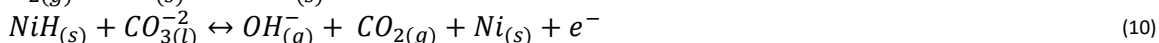
Los componentes principales (Figura 18a) de cada celda (electrodos y matriz) tengan una carga en compresión producto del armado de cada celda, y que también se produzca degradación de los separadores de las placas. Las celdas tipo MCFC comúnmente se configuran en arreglos tipo “sándwich” (Figura 18b) separados por medio de placas de acero inoxidable, generando diferentes configuraciones según el fabricante y repercutiendo en la cantidad de energía generada [38].



Figura 18: Materiales utilizados en MCFC (a) y celda MCFC piloto en KEPCO (b) [2,38].

2.6 Ánodos en MCFC.

El material utilizado como ánodo es comúnmente níquel, el cual cumple una función catalizadora en la reacción de formación de dióxido de carbono (CO₂) y agua (H₂O). El uso de aleaciones de níquel se debe a la capacidad de este elemento para formar compuestos con hidrógeno de baja estabilidad (ecuación 9) lo cual permite disociar el hidrógeno diatómico (H₂) y aumentar la cinética de la reacción anódica (ecuaciones 10 y 11) [3].





La cinética de la reacción anódica requiere de un balance entre la energía que tenga el enlace entre el elemento metálico y el hidrógeno y la cinética de formación. En este caso una menor energía de enlace y una cinética alta promueven la función catalítica del electrodo. Otros metales que tienen una cinética y energía de enlace similar son el cobre, hierro, oro y cobalto. Esto se puede observar en la gráfica presente en la Figura 19, la cual presenta la densidad de corriente (asociado a la cinética de formación de un compuesto) en función de la energía de enlace del compuesto [39].

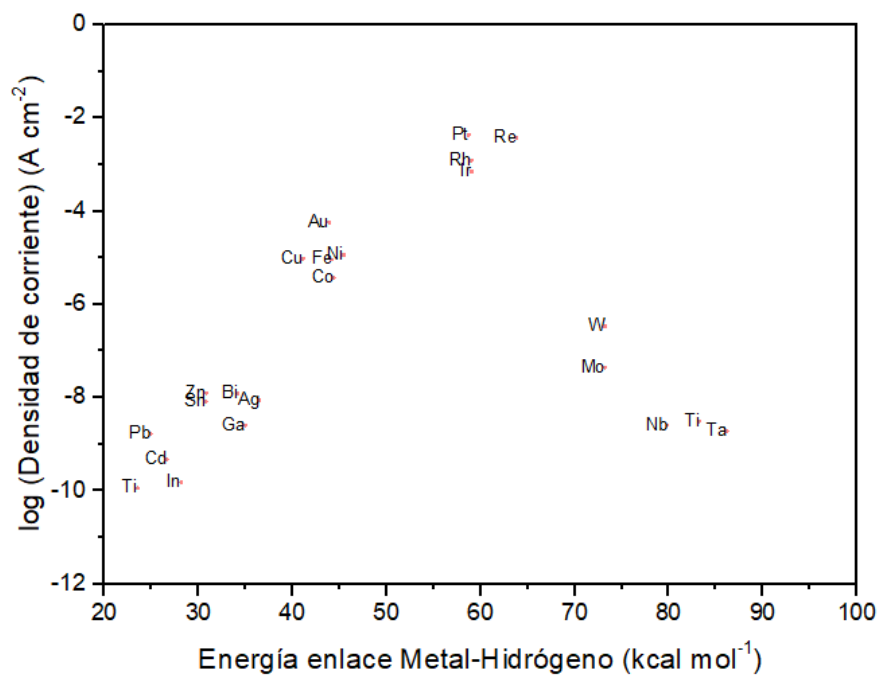


Figura 19: Gráfico "volcán" de Trassati [39].

La selección lógica del níquel además de su función catalizadora es también su estabilidad estructural a la temperatura de operación (entre 550 °C y 650 °C), su estabilidad química (corrosión), conductividad eléctrica y ser económicamente viables para su aplicación en MCFC [2]. Otros metales con propiedades catalíticas similares pueden reemplazar al níquel en este tipo de aplicaciones, pero teniendo como consecuencia diferencias en propiedades relevantes como conductividad eléctrica, costo y punto de fusión de aleación (tabla 2). Por otro lado, la tendencia a la oxidación (Figura 20) de los metales usados en catálisis es importante en aplicaciones de alta temperatura como las MCFC; por lo que una combinación entre un punto de fusión aceptable, bajo costo, alta conductividad eléctrica y baja tendencia a la oxidación son necesarias en el material utilizado [40].

Tabla 2: Conductividades eléctricas, precio en USD/lb y punto de fusión de metales con características catalíticas [7,40].

Elemento	Conductividad eléctrica ($\times 10^7 \left[\frac{S}{m}\right]$)	Precio (USD/lb)	Punto de fusión (°C)
----------	--	-----------------	----------------------

MODIFICACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE ÁNODOS DE Cu-Ni-Al con NPs-CeO₂ PARA CELDAS DE CARBONATO FUNDIDO.

Cobre (Cu)	5.98	3.5866	1084.67
Níquel (Ni)	1.46	10.051	1455
Cobalto (Co)	1.60	21.298	1495
Hierro (Fe)	1.04	0.0477	1538
Oro (Au)	4.52	25680	1064.43
Platino (Pt)	0.94	13460	1769
Renio (Re)	2.15	453.59	3186
Rodio (Rh)	2.23	213530	1963
Iridio (Ir)	1.89	71050	2447

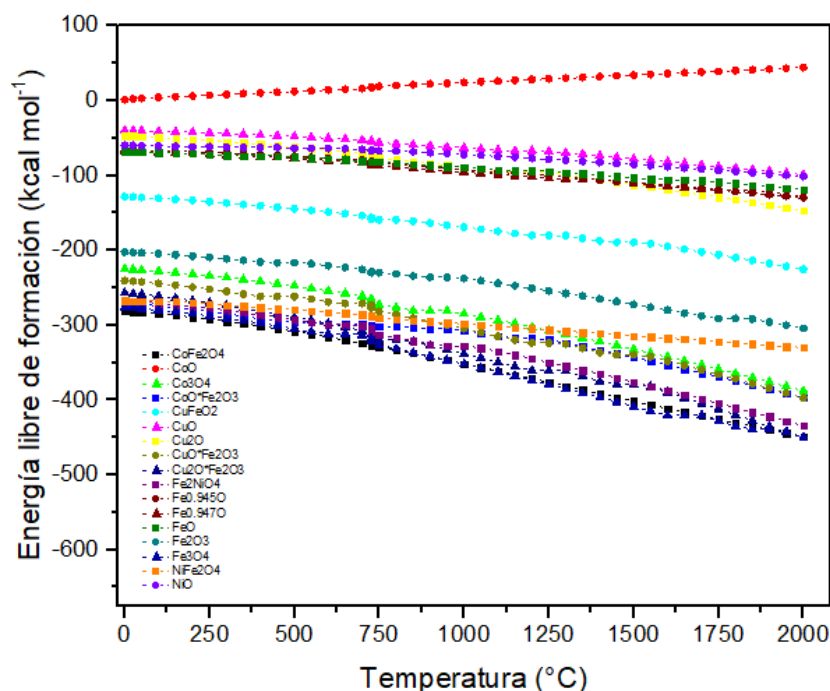


Figura 20: Diagrama de Ellingham para sistema Fe-Ni-Co-Cu-O. Datos extraídos desde HSC 6.0 [40].

Comparando el cobre, níquel, cobalto, hierro, oro, platino, renio, rodio e iridio se desprende lo siguiente:

- I. El cobre, níquel, hierro y cobalto son los metales más baratos del grupo mencionado.
- II. Los puntos de fusión más bajos corresponden al oro y cobre. El límite superior del rango de operación en una MCFC es cerca del 60% del punto de fusión de estos metales.
- III. Los metales más estables en un ambiente oxidante según la energía libre de formación de posibles óxidos (Figura 20) son el cobre, níquel y cobalto. El hierro tiene afinidad con el oxígeno, apreciable en el mayor cambio de energía libre de Gibbs debido a la formación de los compuestos simulados.
- IV. Por lo anterior y bajo las restricciones de temperatura, estabilidad y precio se desprende que la alternativa más viable es el níquel. Esto debido a que su punto de fusión es mayor al del cobre, donde el límite superior de rango de temperatura de operación representa un 45% en comparación al 60% en el caso del cobre. El caso del cobalto es similar (43% del

límite superior de temperatura de operación) pero en términos económico la diferencia es notoria: el cobalto es 47% más caro que el níquel. El hierro tiene un punto de fusión mayor al del Níquel, pero es inestable a la temperatura en que operan las MCFC debido a la tendencia a formar óxidos con mayor facilidad que los demás candidatos. También, la conductividad eléctrica del hierro es menor a la del níquel (ver tabla 2) lo que tiene un efecto directo en el funcionamiento de la celda.

Por otro lado, los ánodos utilizados en MCFCs deben poseer un grado de porosidad volumétrica entre 50 % y 60 %, un tamaño de poro menor a 20 μm y una resistencia estructural tal que el área superficial total se mantenga estable con el fin de prolongar la vida útil del componente y mantener estable la eficiencia energética de las celdas [2]. La reacción anódica, análogo a lo que ocurre en el cátodo, también se produce por la interacción de 3 fases en distinto estado o en una triple frontera (Figura 21) por lo que la pérdida de área superficial afecta directamente la cantidad de lugares en donde ocurre la reacción y posteriormente afectando la eficiencia de la celda [3].

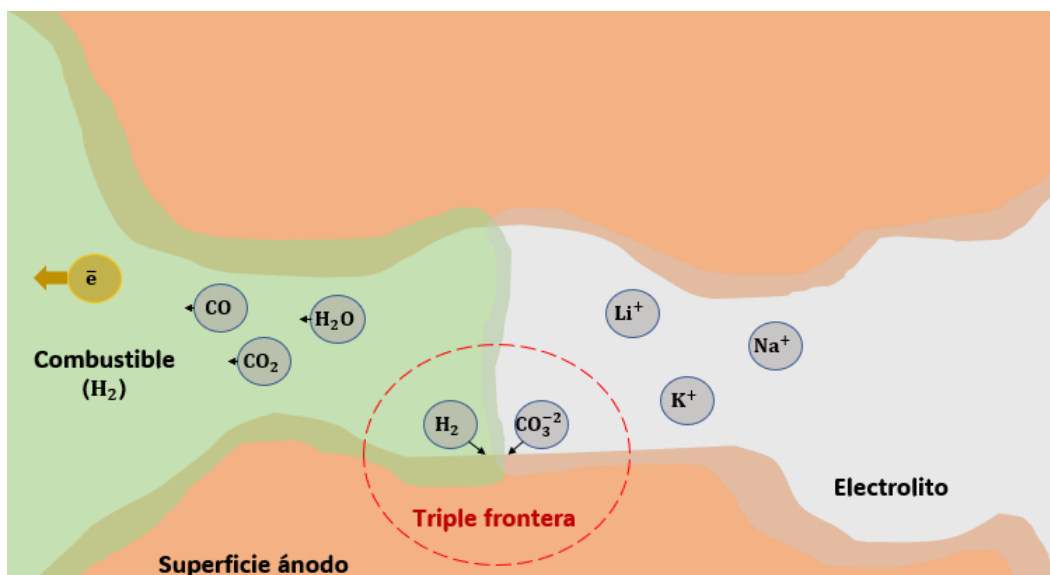


Figura 21: Triple frontera en reacción anódica.

Desde el desarrollo del concepto básico de las MCFC hasta la actualidad, los materiales utilizados en las diferentes funciones han sufrido cambios debido a la necesaria optimización de la eficiencia en el funcionamiento de éstas, así como su vida útil. En particular, los ánodos han tenido un desarrollo histórico desde los primeros prototipos de celdas MCFC teniendo en consideración los requerimientos y posteriores avances tecnológicos e industriales durante el paso de los años (Figura 22). Los continuos reportes de fallas de ánodos en MCFC en operación durante los años 1950 y 1970 impulsan el desarrollo de materiales avanzados como candidatos para esta aplicación, promoviendo un aumento de resistencia mecánica y estabilidad a altas temperaturas [41].

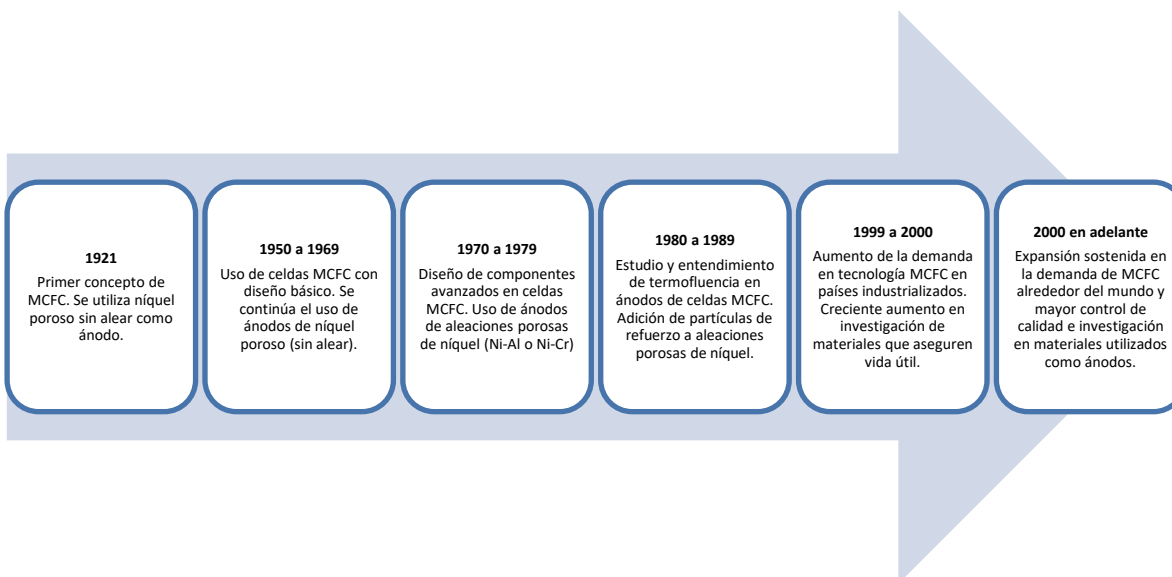


Figura 22: Línea temporal del uso de distintos materiales para aplicación en ánodos para MCFC [41].

2.7 Deterioro de ánodos en celdas de carbonato fundido

Las principales causas del deterioro de ánodos de MCFCs son producto de la interacción con compuestos provenientes del H₂ utilizado y disolución en el electrolito, sumado a la deformación y posterior pérdida de área superficial producto de las distintas cargas a las que están sometidos [2]. Estos problemas han sido foco de investigación desde los primeros prototipos de MCFCs generados a partir de mitades del siglo XX, donde se han abordado diferentes soluciones e implementado posteriormente [41].

Cabe señalar que, al utilizar un combustible fósil, o bien, H₂ proveniente desde el reformado de metano (denominado hidrógeno azul) puede existir una contaminación de ánodos que involucra interacciones de las impurezas presentes en el combustible que son comúnmente asociadas a la presencia de azufre como H₂S, reaccionando con el ánodo y generando pérdidas de eficiencia [42]. Este compuesto (H₂S) comúnmente se encuentra en yacimientos de gas natural, en conjunto con otros como etileno, propano, butano, junto a otros hidrocarburos de mayor peso, sumado a cantidades de N₂ y CO₂ en menor grado y es conocido por su alta toxicidad e impacto sobre los materiales de equipos que trabajan con gas natural o afines [43]. La presencia de H₂S genera reacciones paralelas a la reacción anódica (ecuación 3, mencionada anteriormente). El H₂S puede reaccionar con el níquel del ánodo y formar NiS (ecuación 12) o un complejo de la forma Ni₃S_x (ecuación 13), compuestos que disminuye el área superficial efectiva a medida que se aglomeran y generando efectos negativos. También, se pueden originar mediante reacciones óxido-reducción (ecuaciones 14 y 15). Este contaminante también reacciona con el anión carbonato (CO₃⁻², ecuación 16) entorpeciendo la reacción anódica, generando reacciones que deterioran al ánodo (ecuaciones 14 y 15) o formar sulfatos (SO₄⁻²) que entorpecen la reacción anódica de igual manera [44]. Efectos del cambio que genera estas reacciones sobre la superficie fueron presentados por H. Devianto et al. (2012) donde se exponen muestras porosas de una aleación Ni-Al a 12 ppm de H₂S por 24 horas,

originando cambios en la morfología apreciables por la pérdida de rugosidad existente (ver Figura 23) [45].

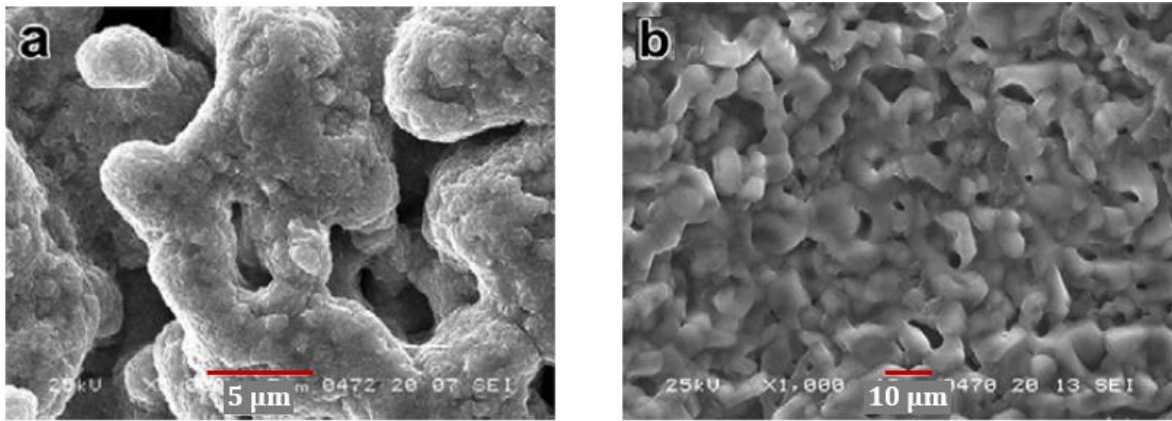
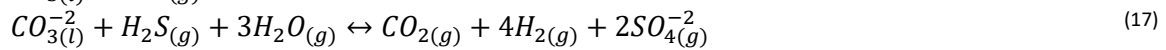


Figura 23: Imágenes de aleación comercial para ánodos de MCFCs (Ni-Al) antes (a) y después (b) de exponer a 12 ppm de H₂S por 24h [45].

Por otro lado, la resistencia mecánica de ánodos en MCFCs ha sido foco de investigación desde los inicios de esta tecnología (años 1950 en adelante), donde los primeros prototipos (con ánodos de níquel puro) mostraron un grado de deformación considerable debido a las condiciones de cargas compresivas producto de las presiones capilares ejercidas por el gas y también por el armado de las partes de la celda durante el tiempo y temperatura de operación [41]. Este efecto es apreciable mediante el análisis de la morfología en distintos tiempos, lo cual es investigado por A. Hilmi et al. (2014) con imágenes de microscopía electrónica de barrido que muestran una disminución progresiva en la rugosidad superficial y en las dimensiones de los poros (ver Figura 24) [3]. La disminución de área superficial genera efectos negativos apreciables en la eficiencia de la reacción anódica (ecuación 3), debido a la disminución en las zonas donde coexiste tres fases en equilibrio: ánodo (sólido), electrolito (líquido) y el combustible (gas). Esto tiene repercusiones sobre la eficiencia energética de las MCFCs, debido a que la pérdida de área superficial supone una acumulación de iones en la interfase ánodo-matriz teniendo como consecuencia polarización y posteriores pérdidas de voltaje total en la celda a medida que transcurre su vida útil (ver Figura 25).

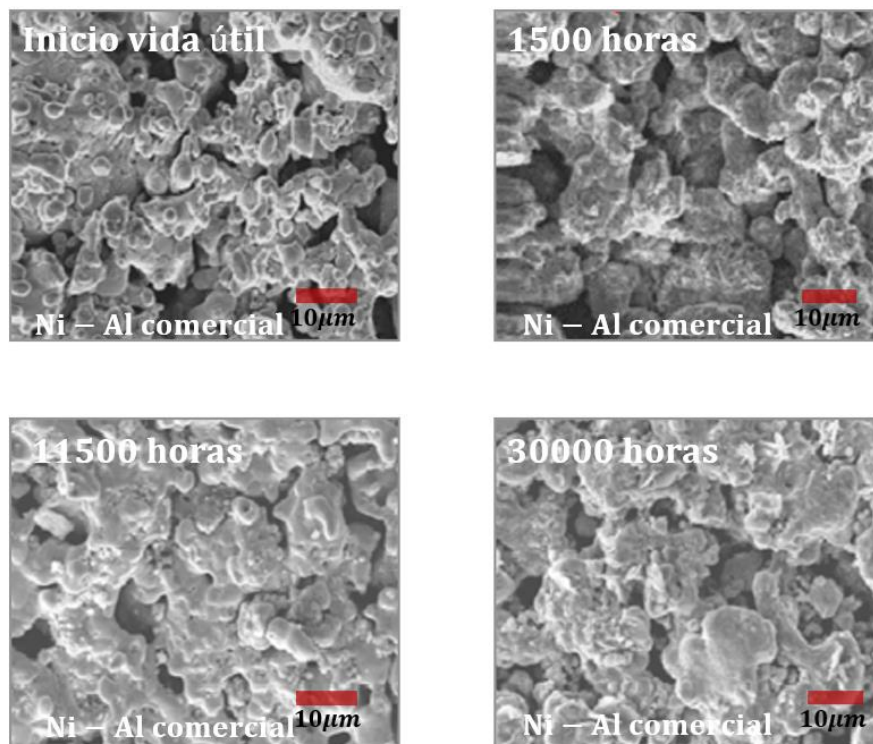


Figura 24: Cambio de morfología de ánodos de MCFCs de aleación comercial Ni-Al [3].

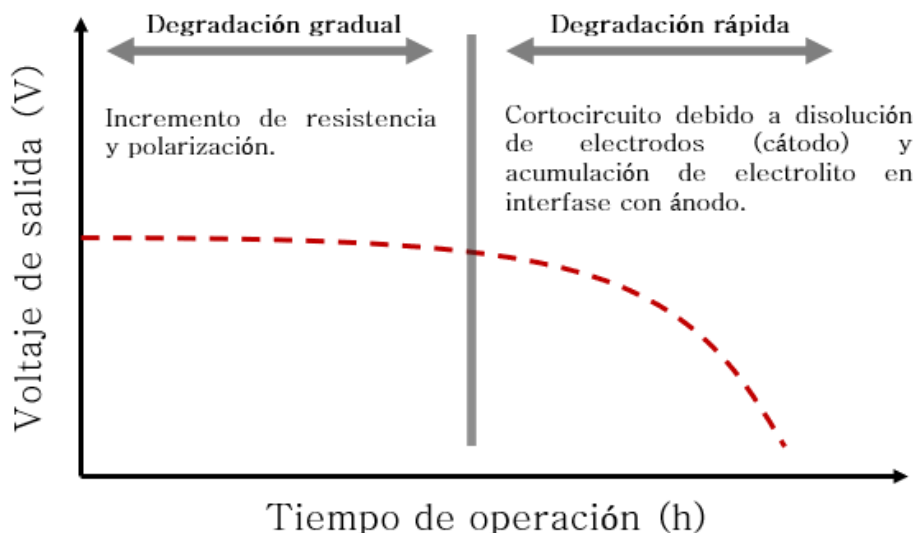


Figura 25: Pérdida de voltaje en MCFCs durante el tiempo de operación [3].

2.8 Desarrollo de aleaciones base níquel para ánodos en MCFC

La búsqueda de una mejor estabilidad estructural de ánodos en MCFCs tiene inicios después de la aparición de primeros prototipos de este tipo de celdas, donde el nivel de deterioro de los materiales y la merma en eficiencia de las celdas era el foco principal de la evolución de esta tecnología [46]. En general, las soluciones a la inestabilidad estructural de las espumas de níquel

como ánodos involucran el uso de elementos aleantes con el fin de aumentar resistencia mecánica mediante la adición de partículas a la mezcla de la aleación y cambio de composición de la aleación base [47].

El uso de elementos aleantes tiene efectos positivos sobre la disminución de porosidad. Esto se ha demostrado experimentalmente mediante trabajos como el de A. Tseung et al. (1971) en el cual planteó que el principal enfoque en el diseño de nuevos materiales para esta aplicación debe estar basado en inhibir la sinterización generada por las condiciones de operación desde sus 2 etapas (redondeo de superficie y posterior unión de partículas), retardando la deformación plástica y posterior reducción de área superficial. Esto fundamentado en los efectos que tiene la adición de un elemento en solución sólida sobre los mecanismos de difusión de átomos, lo que se fundamenta en diferentes coeficientes de autodifusión [4]. Bajo este supuesto, un elemento que tenga un menor valor de este parámetro contribuirá a disminuir la velocidad en que ocurre la sinterización [48]. De esta manera el autor analiza los resultados de la mezcla (en mortero), compactación y posterior sinterización (700 °C a 4 h y 24 h) de las aleaciones Ni-30Ag, Ag-30Ni, Ni-50Ag, polvos de níquel de alta pureza y polvos de plata de alta pureza; donde la discusión se centra en los valores de densidad teórica, área superficial y polarización obtenidos. Los resultados reflejan que la porosidad es mayor cuando existen partes iguales de ambos polvos (Ni-50Ag) a tiempos de sinterización de 24 h, mientras que a menores tiempos la mezcla Ni-30Ag es la que obtiene mayor porosidad (ver Figura 26a). De esta misma manera las áreas superficiales son mayores para estas 2 aleaciones (ver Figura 26b). Se concluye que metales con poca solubilidad entre sí como el par estudiado (níquel y plata) tienden a inhibir la sinterización debido a la influencia que posee en la difusión de los átomos con posteriores consecuencias en las etapas de sinterización [4].

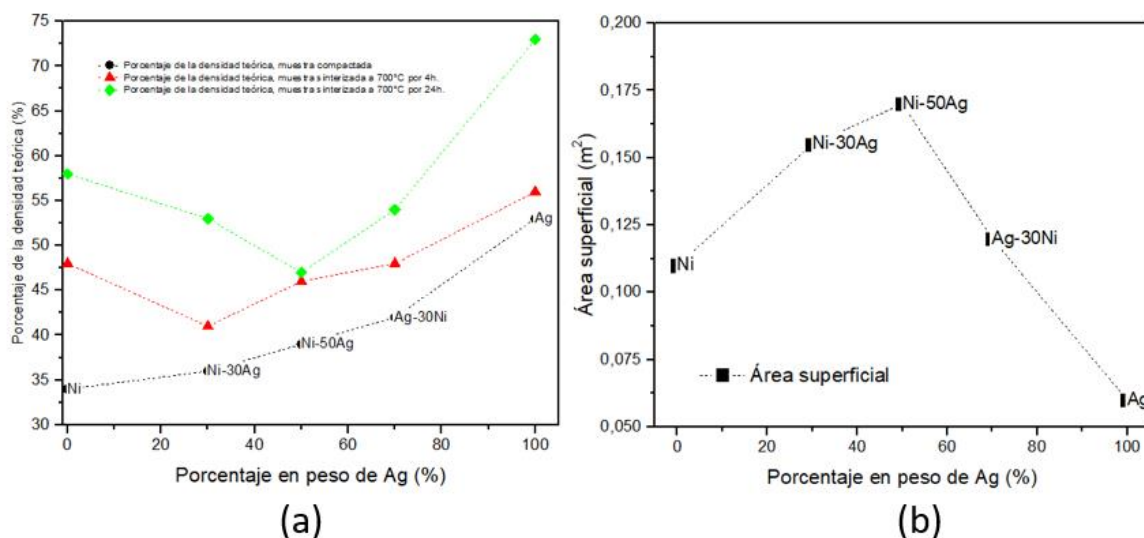


Figura 26: Porcentaje respecto a la densidad teórica de mezcla de polvos (o polvos sin mezclar) sometidas a compactación y posterior sinterización (a) y área superficial de muestras compactadas y sinterizadas de aleaciones y componentes puros en el sistema Ni-Ag (b) [4].

Los primeros avances en desarrollo de nuevas aleaciones para ánodos en MCFCs abarcan la adición de partículas como refuerzo para las aleaciones utilizadas, donde investigaciones como la de D.

Jhonson et al. (1978) proponen la adición de partículas de óxido de magnesio (MgO), óxido de calcio (CaO) y óxido de cromo (Cr₂O₃) para retardar la sinterización y posterior pérdida de área superficial de las espumas metálicas de níquel (tabla 3) [49]. Esto, basándose en descubrimientos anteriores que demuestran efectos positivos en la estabilidad estructural de espumas metálicas, como lo fue la investigación de M. Tikkanen et al. (1968) donde se analiza la densificación de muestras de níquel y cobalto con dispersión de óxidos de magnesio y calcio [50].

Tabla 3: Resultados obtenidos por D. Jhonson et al. a partir de la compactación y posterior sinterización de diferentes aleaciones de níquel con incorporación de partículas de distintos óxidos con reducción posterior [49].

Muestra	Descripción	Porosidad post sinterización (%)
1	Ni puro, no reducido.	35
2	Ni puro, reducido.	25
3	Ni-5%MgO, reducida antes de compactar.	57
4	Ni-5%CaO, reducida antes de compactar.	28
5	Ni puro, NaCl espaciador.	32
6	Ni-5%MgO, NaCl espaciador.	67
7	Ni-5%CaO, NaCl espaciador.	52
8	Ni puro, reducido posterior a compactar.	10
9	Ni-2.5%Cr ₂ O ₃ , reducido posterior a compactar.	45
10	Ni-5% Cr ₂ O ₃ , reducido posterior a compactar.	46
11	Ni-7.5% Cr ₂ O ₃ , reducido posterior a compactar.	46

Otra investigación relevante en el área es la realizada por C. Iacovangelo et al. (1986) en la cual se propone, además de usar dispersión de partículas de Al₂O₃ y SrTiO₃, incorporar Cr a la aleación INCO 255. La adición de partículas de óxidos y adición de cromo tuvieron efectos positivos, ya que la porosidad de las aleaciones reforzadas tiene un menor decaimiento en el tiempo en comparación al níquel INCO 255 sin alear (ver Figura 27a). De esto, se concluye que la adición de cromo genera una mayor estabilidad en la porosidad existente en el material, pero con un tamaño de poro mayor en comparación a la adición de Al₂O₃ y SrTiO₃ (Figura 27b). Esto se explica por la formación de Cr₂O₃ tanto como partícula (dispersión) y capa superficial a medida que transcurre el tiempo y atrapando electrolito en la superficie y produciendo alteración en las posteriores mediciones de porosidad y tamaño de poro. En el caso de las dispersiones de Al₂O₃ y SrTiO₃ se documenta la retención de la estructura de poros pequeños en el tiempo, evitando efectos de sinterización. Las aleaciones con cromo tienden a tener una mayor estabilidad en comparación a las demás [51].

Tabla 4: Denominación, porosidad y tamaño de poro de muestras en experimentación realizada por C. D. Iacovangelo [51].

Muestra	Aleación	Temperatura de sinterización (°C)	Porosidad final (%)	Tamaño de poro final (μm)
1	Ni	900	14	4
2	Ni-1%Cr	900	66	6.1
3	Ni-3%Cr	900	75	-
4	Ni-5%Cr	900	70	5.2
5	Ni-7%Cr	900	73	5.6

MODIFICACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE ÁNODOS DE Cu-Ni-Al con NPs-CeO₂ PARA CELDAS DE CARBONATO FUNDIDO.

6	Ni-10%Cr	900	61	4.2
7	Ni-10%Cr	1000	72	-
8	Ni-20%Cr	1000	56	8.3
9	Ni-10%Al ₂ O ₃	1000	73	6.5
10	Cu-25%SrTiO ₃	1000	62	2.8
11	Ni-12.5%SrTiO ₃ - 12.5% Al ₂ O ₃	1000	69	2.9

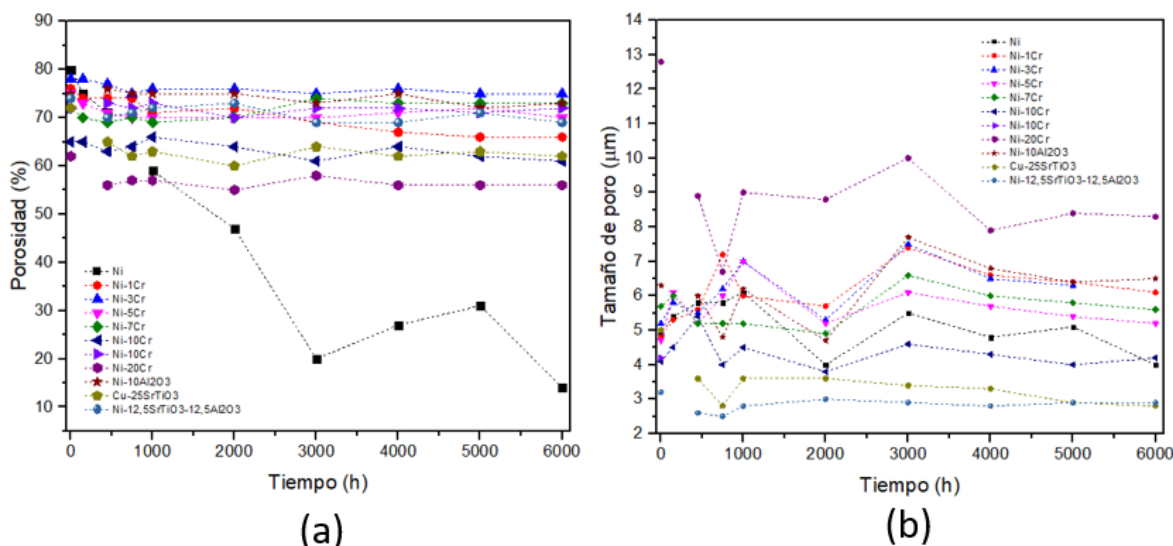


Figura 27: Porosidad (a) y tamaño de poro (b) de las distintas muestras sinterizadas a distintos tiempos por C. Iacovangelo [51].

El aluminio es otro elemento aleante que genera efectos positivos sobre la estabilidad estructural de ánodos en MCFCs, siendo estudiado sus efectos en la formación de una dispersión de partículas de Al₂O₃ que disminuyen la deformación total en la estructura cuando se utiliza en cantidades bajas [52]. La diferencia entre el uso de aleaciones de Ni-Cr con Ni-Al son las tensiones superficiales que se generan en la superficie de contacto con el electrolito líquido, ya que la dispersión de partículas de Cr₂O₃ (aleación Ni-Cr) genera microporosidades en la interfase causando pérdidas de electrolito. Por ejemplo, el trabajo realizado por G. Kim et al. (2002) estudia la aleación Ni-5Al y su resistencia a la termofluencia para diferentes tiempos, temperaturas y atmósferas de sinterización llegando a la conclusión de que a menores tiempos de sinterización un bajo tamaño y mayor dispersión de las partículas de óxido formadas se produce una mejor estabilidad estructural debido a menores grados de deformación para un mismo tiempo de ensayo en termofluencia (ver Figura 28) [53].

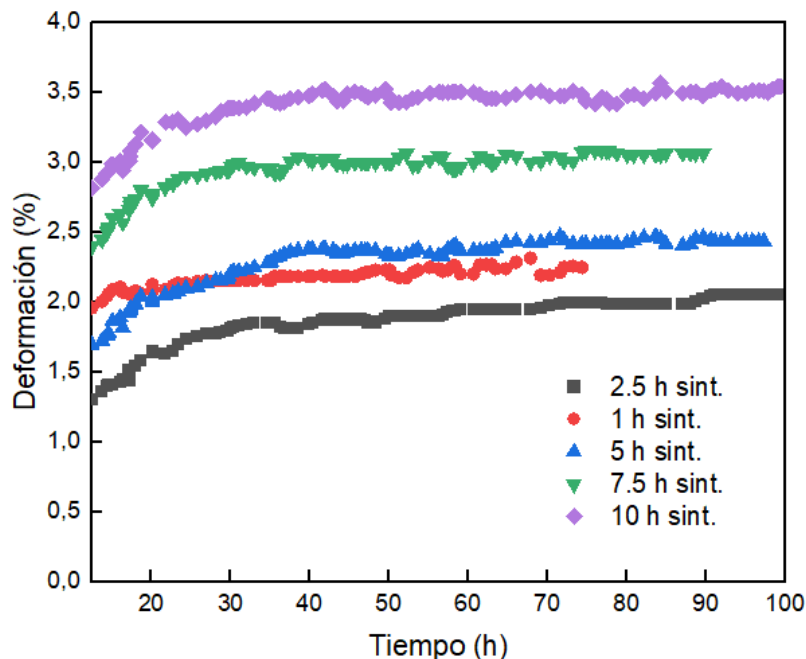


Figura 28: ensayos de termofluencia para muestras sinterizadas en ambiente reductor (H₂) a 900 °C en distintos tiempos [53].

Por otro lado, Y. Kim et al. (2005) estudia el efecto de utilizar partículas intermetálicas de Ni₃Al en vez de la formación de una dispersión de óxidos, lo que tuvo consecuencias positivas en el retardo de la sinterización de las muestras debido a que las partículas añadidas tienen efectos sobre el movimiento de los bordes de grano en el níquel, entorpeciendo la transferencia de materia y, por ende, disminuyendo la velocidad en que ocurre el crecimiento de grano disminuyendo la pérdida de área por sinterización lo que se puede apreciar mediante la comparación de las Figuras 29a y 29b, donde se observan mayores tamaños de poro en el caso de la muestra con adición de intermetálicos (Figura 29b) y también apreciable en menores magnitudes en la deformación total en función de la temperatura y la cantidad de partículas de Ni₃Al agregadas (Figura 29c) [54]. Pese a esto, otros artículos publicados en la misma línea de investigación, como la presentada por A. Hilmi et al. (2014), indican que aleaciones del sistema Ni-Al-Cr presentan una actividad electroquímica acorde a lo necesario en MCFCs pero experimentan una rápida disminución de área superficial por efecto de las cargas compresivas, temperatura y tiempo de operación para las exigencias actuales [3].

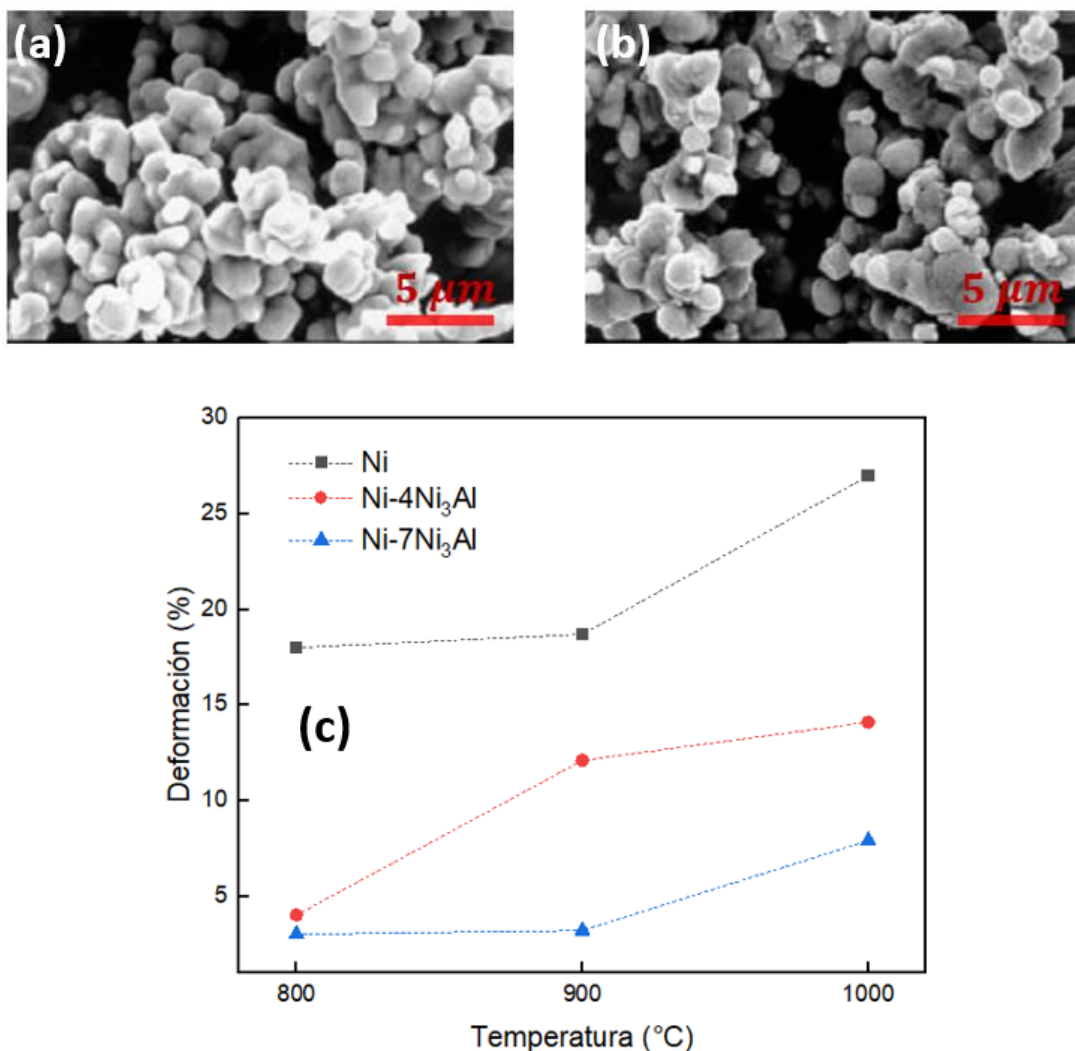


Figura 29: Ánodos de níquel puro (a) y níquel con 7% en peso de Intermetálicos Ni₃Al (b) después de ensayo de termofluencia por 100 horas junto con la deformación post sinterización de Ni puro, Ni-4Ni₃Al y Ni-7Ni₃Al a distintas temperaturas (c) [54].

Además, se ha investigado la adición de otro tipo de partículas ampliamente utilizadas en distintas aplicaciones y denominadas nanopartículas (NPs), las cuales poseen alguna de sus dimensiones con tamaños similares o menores a 30 nm y se ha demostrado que aportan a la estabilidad microestructural de espumas [55]. Este tipo de reforzamiento ha sido utilizado en distintos materiales metálicos, lo que se puede ejemplificar mediante el estudio realizado por Y. Du et. al. (2015) que investiga el efecto de NPs-SiC en el comportamiento mecánico en compresión de espumas sinterizadas con de Al y en la morfología resultante, obteniendo una mayor resistencia mecánica y cantidad de energía absorbida (tabla 5) producto de la interacción de las nanopartículas en el proceso de deformación plástica y también disminuyendo el efecto del proceso de sinterización sobre el aumento de la porosidad como se muestra en los datos de la tabla 5 y en la comparativa realizada en la Figura 30 [56]. Otro ejemplo de aplicación de NPs sobre espumas similares es la investigación realizada por X. Dong et. al. (2021) en la que se utilizan NPs-CeO₂ como reforzamiento para una espuma de material compuesto entre Al-Si y NPs-SiC obteniéndose

resultados similares con respecto al aumento de resistencia mecánica producto del refinamiento de la microestructura [57].

Tabla 5: Resultados ensayo de compresión en espumas de Al puro y Al con 1% en volumen de NPs-SiC [56].

Muestras	Porosidad (%)	Diámetro poro (mm)	Esfuerzo fluencia (MPa)	Deformación total (%)	Energía absorbida (MJ/m ³)
Espumas con 1% en vol. De NPs-SiC	55.7	0.435	82.0	62.3	52.3
	60.1	0.512	59.2	64.1	27.1
	64.9	0.544	44.0	66.7	24.6
Espuma de Al puro	62.1	1.032	20.1	69.5	16.0

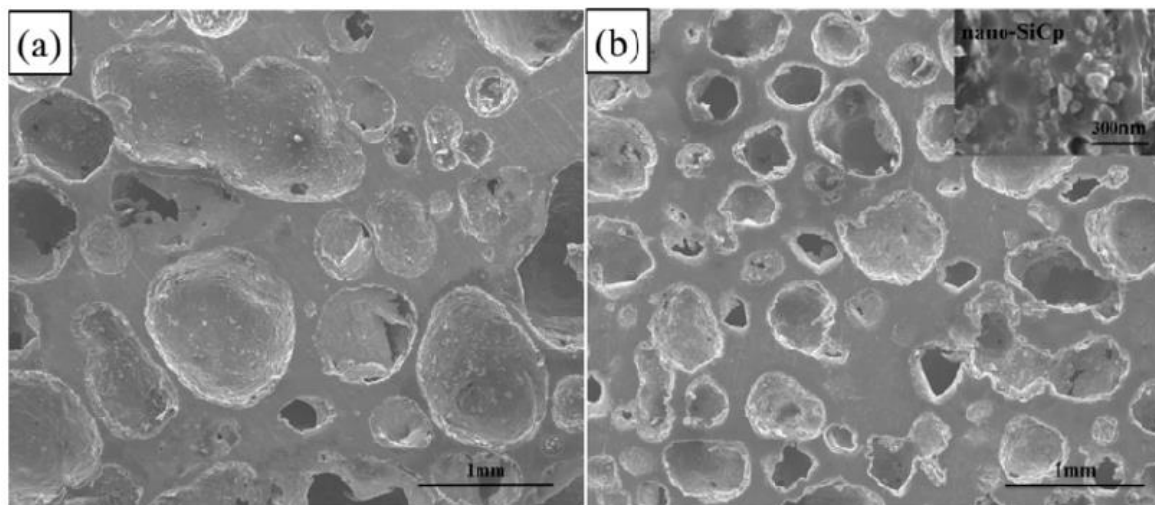


Figura 30: Espumas de Al puro (a) y Al con 1% en volumen de NPs-SiC (b) [56].

También, evidencias del uso de NPs-CeO₂ en ánodos para MCFCs se presentan en la investigación de G. Accardo et al. (2017), donde se utilizó la adición de distintos porcentajes en peso de NPs-CeO₂ y NPs-Zr₂O sobre la aleación comercial Ni-5Al analizando la microestructura y su comportamiento en termofluencia demostrando que existe una disminución en los efectos de sinterización (Figura 31) apreciable por el impacto de 500 h a 650 °C sobre morfología de las aleaciones, así como una disminución en la deformación total en termofluencia al ser comparadas con la aleación base (Figura 32) [8]. Por otro lado, Jung-Hoo Wee (2006) estudió la adición de Ce a la aleación Ni-Cr con el fin de analizar el comportamiento mecánico en termofluencia en función de la cantidad de Ce añadido, obteniendo resultados similares a G. Accardo et. al. respecto a la disminución de deformación total del material al finalizar el tiempo de ensayo y de la porosidad final de las muestras [58]. Sumado a lo anterior, el mismo autor también estudia (2007) efectos de la adición de Ce sobre la superficie de ánodos de Ni-Cr observando un aumento en la rugosidad de ésta y generando una mayor área superficial teniendo como consecuencia una mayor cantidad de zonas que pueden ser potenciales triples fronteras en donde ocurra la reacción anódica [59].

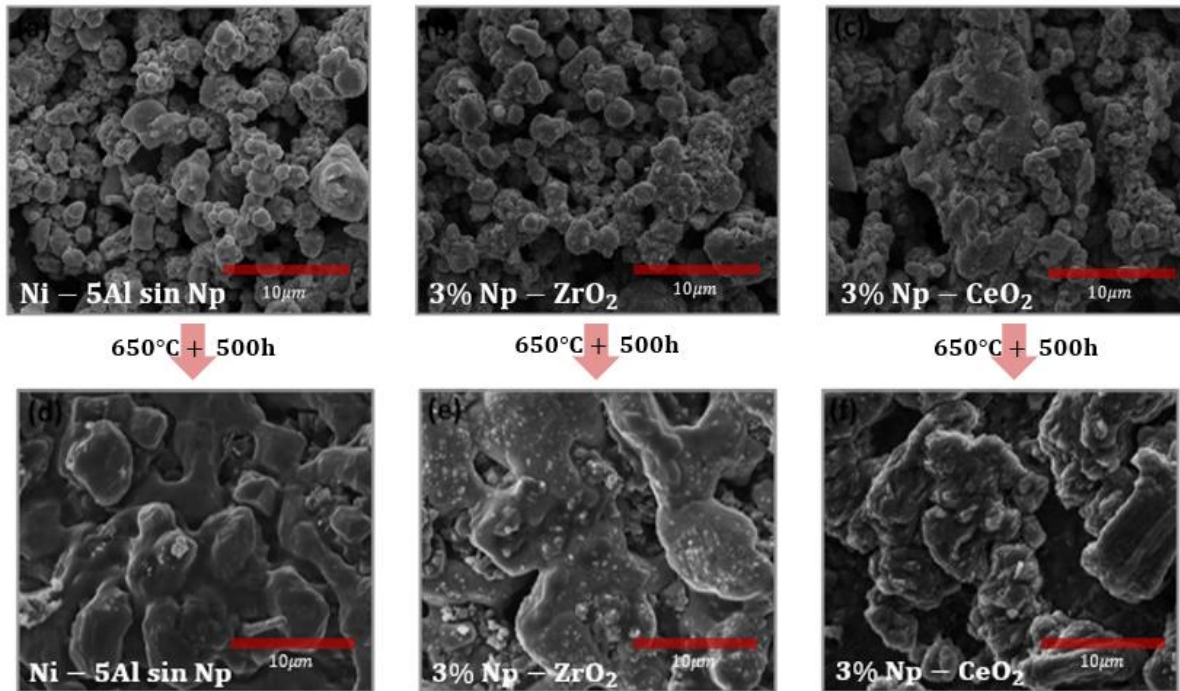


Figura 31: Imágenes SEM de muestras de Ni-5Al con 3% de NPs de NPs-CeO₂ y NPs-Zr₂O en comparación a la aleación base Ni-5Al antes y después de 500 h a 650 °C [8].

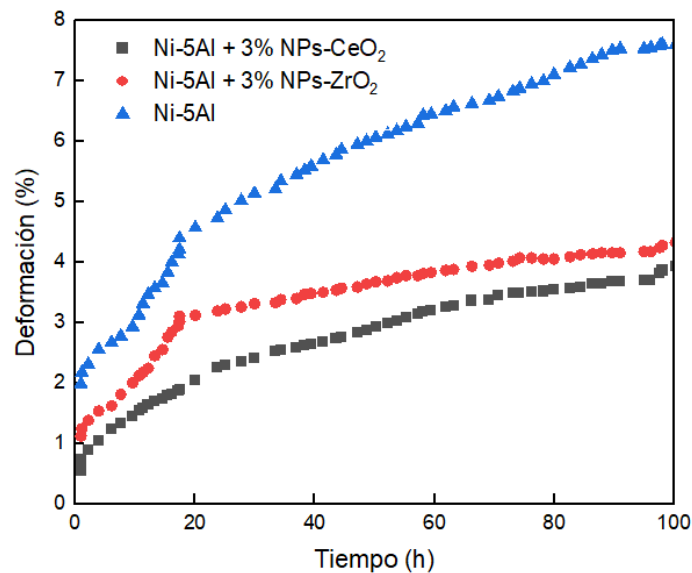


Figura 32: Ensayos de termofluencia (650 °C) para muestras con 3% de NPs de NPs-CeO₂ y NPs-Zr₂O en comparación a la aleación base Ni-5Al [8].

CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la metodología experimental utilizada en la fabricación y posteriores análisis de las muestras de CuNiAl + x% NPs-CeO₂. Se presentan los equipos, parámetros y métodos

de análisis utilizados para obtener información acerca de las aleaciones investigadas. La descripción de la metodología se encuentra alineada con los objetivos específicos presentados en el capítulo 1.

3.1 Síntesis de aleaciones

La aleación CuNiAl se fabrica a partir de polvos elementales para formar la aleación de composición Cu-47,5Ni-5Al. Los polvos elementales corresponden a níquel (tamaño de partícula menor a 10 μm y 99% de pureza, marca Merck), cobre (tamaño de partícula menor a 63 μm y 99.9% de pureza, marca Sigma Aldrich) y aluminio (tamaño de partícula menor a 60 μm y 99.9% de pureza, marca Good Fellow). El proceso de aleado mecánico se realiza en un molino Planetario Pulverisette 5 en contenedores y bolas de acero inoxidable (diámetro de bolas: 13 mm y 7 mm) utilizando una relación bolas-polvos (RBP) de 10:1, una velocidad de 350 revoluciones por minuto, 2% en peso de ácido esteárico como agente controlante, en ciclos on/off de 30/15 minutos y atmósfera inerte de argón.

En la formación de la aleación se plantearon 4 posibles rutas de síntesis, las que se describen a continuación:

1. AM entre polvos elementales de Cu-Al y luego añadir níquel.
2. AM entre polvos elementales de Ni-Al y luego añadir cobre.
3. AM entre polvos elementales de Cu-Ni y luego añadir aluminio.
4. AM entre los 3 polvos elementales directamente.

Las opciones 1 y 2 son descartadas por la posible formación de intermetálicos del tipo M_3Al , MAl_3 y M_2Al_3 ($M=Cu, Ni$) en los sistemas Cu-Al y Ni-Al, tal como se muestra en los diagramas de fase de la Figura 33 (Al-Cu) y la Figura 34 (Al-Ni).

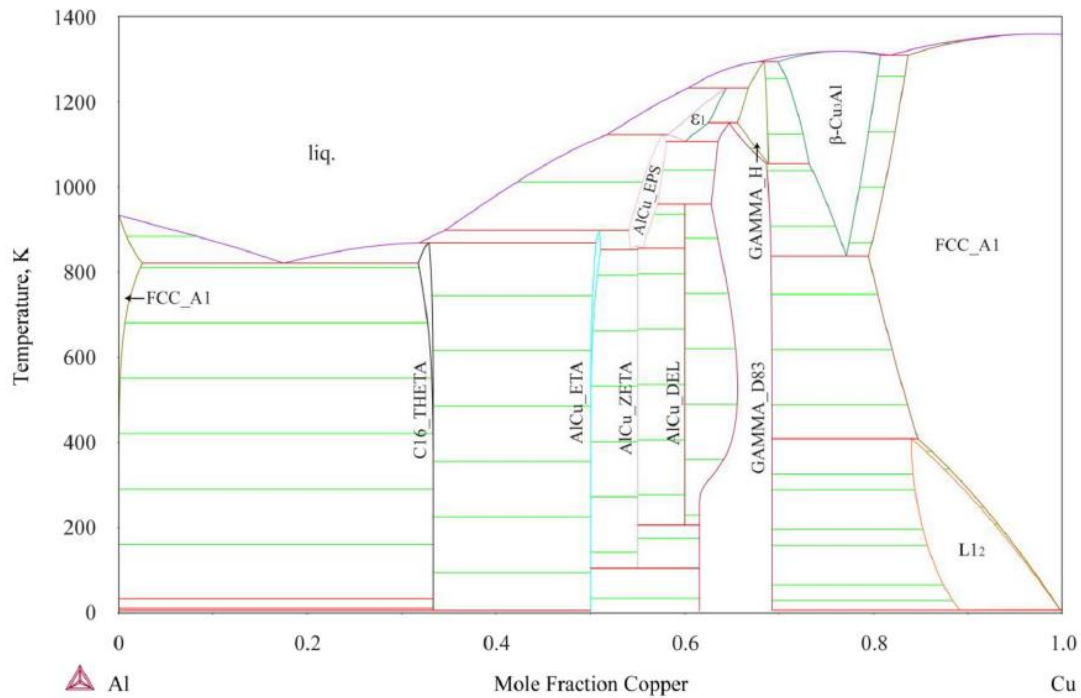


Figura 33: Diagrama de fases Al-Cu [60].

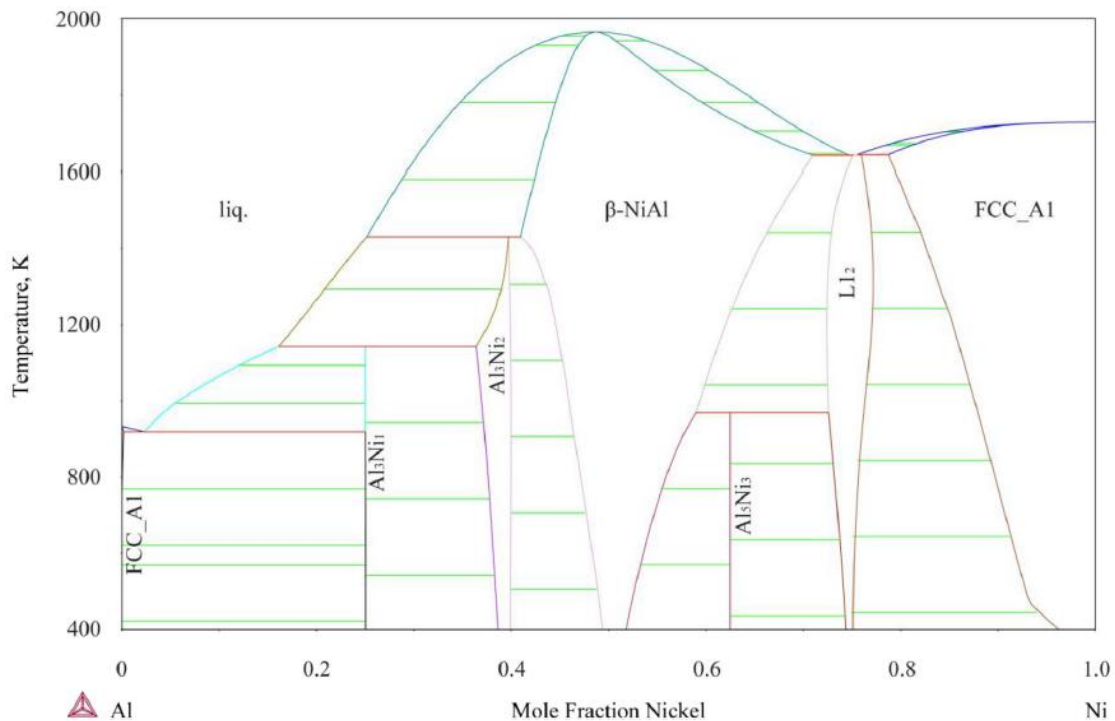


Figura 34: Diagrama de fases Al-Ni [60].

En base a esto se plantean 2 rutas de síntesis mediante AM, las cuales se resumen en la Figura 34:

- Ruta 1: AM de una solución sólida Cu-50Ni previamente formada + 5% de aluminio (en peso).
- Ruta 2: AM de la mezcla de polvos elementales Cu, Ni (47.5%) y Al (5%).

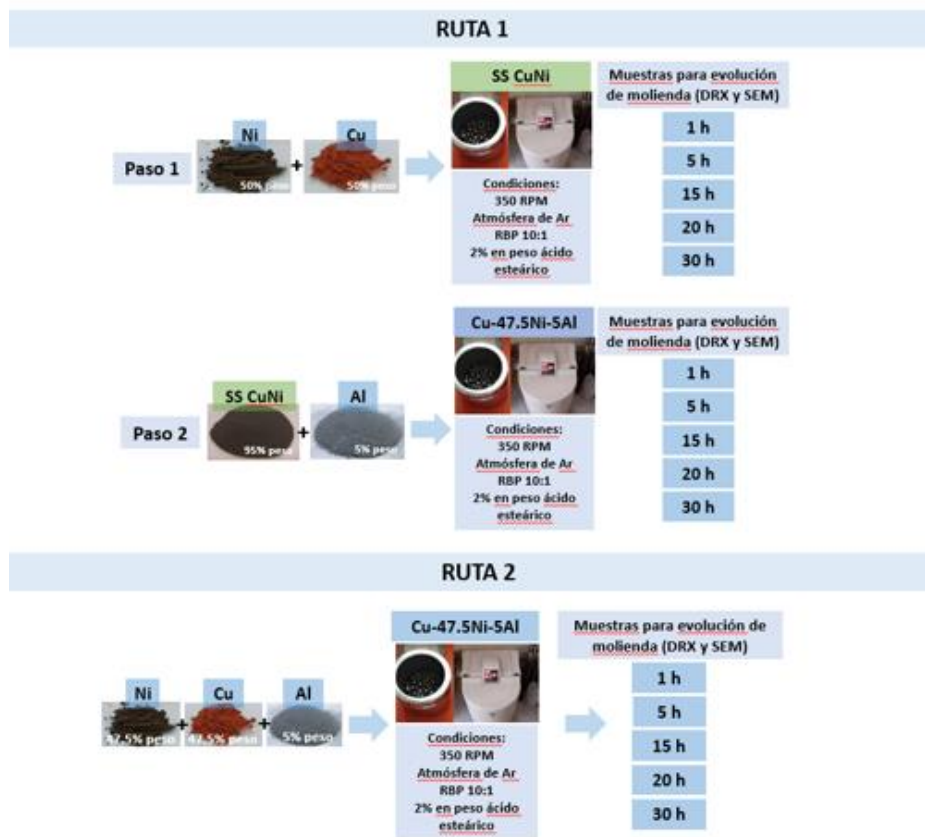


Figura 35: Rutas de síntesis y procedimiento de aleado mecánico para aleación Cu-47.5Ni-5Al.

La evolución de la molienda se estudió mediante Difracción de rayos-X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (SEM, en inglés). Para este fin, se tomaron alícuotas a diferentes tiempos: 1, 5, 10, 15, 20 y 30 horas, tanto para la formación de la aleación Cu-47.5Ni-5Al y la aleación previa Cu-50Ni.

3.2 Caracterización de aleaciones

Los patrones de difracción obtenidos son analizados a través de refinamiento y los métodos de Williamson-Hall tradicional [61], modificado [62] y refinamiento Rietveld [63] con el fin de obtener la densidad de dislocaciones (ρ) y el tamaño de cristalita. Cabe mencionar que estos parámetros son necesarios para estimar la cantidad de energía almacenada producto del aleado mecánico y distinguir la mejor ruta de síntesis para obtener la aleación monofásica Cu-47.5Ni-5Al. También, se analizan las fases y compuestos presentes utilizando software (Match Y HighScore Plus).

El método de Williamson-Hall, en su versión tradicional [61], se describe en las ecuaciones 18 a 21 donde la variable β_e el ancho del reflejo a la altura media (full width at half maximum, FWHM), ξ la

fracción de dislocaciones de tornillo (1 en este caso), λ la longitud de onda de la radiación emitida (0.15406 nm para radiación de Cu), η la deformación máxima en función de ε , y θ el ángulo del reflejo.

$$\Delta K = \frac{\xi}{\langle D \rangle} + \Delta K^d \quad (18)$$

$$\Delta K = \frac{\beta_e}{\lambda} * \cos\theta \quad (19)$$

$$\Delta K^d = \frac{\eta \sin\theta}{\lambda} \quad (20)$$

$$\eta = 4\varepsilon \quad (21)$$

La forma modificada del método de Williamson-Hall es resultado de un estudio de T. Úngar y col. que incorpora la naturaleza anisotrópica de la deformación y es utilizada con los mismos fines (obtención de densidad de dislocaciones y tamaño de cristalita) [62]. Este método se describe en la ecuación 22 con K la constante adimensional de forma Scherrer (0.9 para cristal con tendencia esférica y estructura cúbica), A , A' y Q son parámetros propios del sistema, b el vector de Burgers y $\langle C \rangle$ el factor de contraste. La expresión $\frac{\pi A' b^2}{2} * \sqrt{Q} K^2 \langle C \rangle$ es poco relevante en casos donde los valores de 2θ son menores a 100° [62].

$$\Delta K = \frac{\xi}{\langle D \rangle} + \sqrt{\frac{\pi A^2 b^2}{2} * K \sqrt{\rho \langle C \rangle} + \frac{\pi A' b^2}{2} * \sqrt{Q} K^2 \langle C \rangle} \quad (22)$$

Por otro lado, el método de Rietveld [63,64] se basa en la solución de un sistema de ecuaciones por medio del método de mínimos cuadrados para la minimización de la función error (ecuación 23), donde w_i es el peso asignado a cada punto i y $|Y_i(0) - Y_i(c)|^2$ como el error absoluto entre la intensidad experimental $Y_i(0)$ y calculada $Y_i(c)$ de cada punto (ecuación 24). La intensidad calculada en cada punto es calculada según la ecuación 15 en base al parámetro Y_{bgi} que define la intensidad de fondo (o background) en el punto i sumado al factor $K \sum_{k=1}^m I_k y_k(x_k)$ que se compone por un factor de escala (K), la intensidad integrada (I_k) y la función de forma $y_k(x_k)$ sobre los m puntos que contribuyen al reflejo.

$$S_y = \sum w_i |Y_i(0) - Y_i(c)|^2 \quad (23)$$

$$Y_i(c) = Y_{bgi} + K \sum_{k=1}^m I_k y_k(x_k) \quad (24)$$

La función general que define la intensidad calculada se presenta en la ecuación 16, donde S_F representa la intensidad del haz de luz, f_i la fracción de la fase en volumen, V_i volumen de la celda unitaria, Lp el factor de Lorenz (función del ángulo θ , geometría y del monocromador presente en

el instrumento), F el factor de estructura, k factor de forma, A el factor de absorción y P el factor de textura de los N fases y M reflejos. Para comprobar la calidad del ajuste realizado se analizan los parámetros estadísticos Goodnes of Fit ($GofF$) y R_{wp} . $GofF$ se define por las ecuaciones 25 a 28 con n como el número de puntos (o datos experimentales) y p el número de parámetros en la función del ajuste.

$$Y_i(c) = Y_{bgi} + S_F \sum_{j=1}^N \frac{f_i}{V_j^2} \sum_{k=1}^M Lp_k |F_{j,k}|^2 k_j (2\theta_i - 2\theta_{k,j}) A_j P_{k,j} \quad (25)$$

$$GofF = \chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (26)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i |Y_i(0) - Y_i(c)|^2}{\sum w_i |Y_i(0)|^2}} \quad (27)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{n - p}{\sum w_i |Y_i(0)|^2}} \quad (28)$$

Los valores recomendados para asegurar la calidad del ajuste son [63–65]:

- $R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i |Y_i(0) - Y_i(c)|^2}{\sum w_i |Y_i(0)|^2}} < 0.1$
- $1 < GofF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$ y cercano a 2.

Bajo los criterios recién planteados y utilizando el software MAUD se procede a extraer los parámetros de microdeformaciones (ε) y tamaños de cristalita ($\frac{A}{V}$ o D) [66]. Los valores de microdeformación obtenidos mediante el método de Williamson-Hall tradicional y refinamiento Rietveld son utilizados para estimar la densidad de dislocaciones (ρ) mediante la relación de Williamson-Stallman para estructuras tipo FCC (ecuación 29) con b igual a la magnitud del vector de Burgers en la dirección de deslizamiento de planos preferencial de la aleación [67].

$$\rho = \frac{16.1\varepsilon^2}{b^2} \quad (29)$$

3.3 Determinación de energía de molienda

Por otro lado, se determina la ruta de síntesis óptima en términos de eficiencia energética y cantidad de tiempo requerido para formar la solución sólida buscada (Cu-47.5Ni-5Al). La cantidad de energía almacenada mediante aleado mecánico se puede estimar a partir de las dimensiones y magnitudes de los componentes del sistema de molienda. B. Murty y col. (1995) modelan matemáticamente la

energía transferida por aleado mecánico en un molino planetario Fritsch Pulverisette 7 a la mezcla de polvos mediante la caracterización del número, tamaño y peso de las bolas de molienda utilizadas, las dimensiones del contenedor, velocidad de giro del contenedor, peso de polvos de la mezcla y el tiempo total del proceso [68]. El modelo se basa en la obtención de la energía total de impacto de cada bola con la mezcla de polvos a procesar y posteriormente la energía total suministrada por el total de bolas por un tiempo. Para esto, la energía cinética de cada bola E_b con una masa m_b se determina por la ecuación 30 y la velocidad v_b se determina a partir de la ecuación 31 con R_p que corresponde al radio del plato donde giran los contenedores (diámetro pasante por centro de contenedor), R_v el radio del contenedor, r_b el radio de la bola, Ω la velocidad angular del plato (diámetro pasante por centro de contenedores) y ω la velocidad angular del contenedor. También se incluye el factor de corrección φ_b en función del nivel de llenado del contenedor (ecuación 32). Finalmente, la energía total entregada a los polvos por medio de la colisión del número total de bolas del contenedor es cuantificada utilizando las ecuaciones 33 y 34 en función del número total de bolas n_b , la masa total de mezcla w_p y el tiempo t (Con k constante con un valor aproximado a 1).

$$E_b = \frac{1}{2} m_b v_b^2 \quad (30)$$

$$v_b = \frac{2\pi}{60} [R_p^2 \Omega + (R_v - r_b) \omega^2]^{\frac{1}{2}} \quad (31)$$

$$E'_b = E_b \varphi_b \quad (32)$$

$$E_T = \frac{f E'_b n_b t}{w_p} \quad (33)$$

$$f = \frac{k(\Omega - \omega)}{2\pi} \quad (34)$$

El análisis de la energía total suministrada a los polvos se enfoca directamente en la cantidad de deformación plástica inducida a estos por medio de los medios de molienda, lo cual se traduce en la multiplicación de dislocaciones dentro del material sumado a la disminución del volumen de las zonas regulares de la estructura cristalina de los granos (o cristalitos) [69,70]. Por ende, la cantidad de energía principalmente se atribuye a los campos elásticos generados por la aparición de nuevas dislocaciones en la estructura cristalina y la nueva orientación de los cristalitos resultantes en el proceso. En base a esto, para lograr una solución sólida de los elementos se debe cumplir de que $\Delta G_{Almacenado} > \Delta G^{mezcla}$ [69,70]. También, $\Delta G_{Almacenado}$ tiene una relación directa con la energía en exceso del sistema (G^{Exceso}). Donde el sistema de molienda (contenedor, mezcla de polvos y medio de molienda) tiene un aumento de temperatura debido a la degradación de la energía en el proceso propio de los procesos de molienda [71]. La energía total suministrada en molienda se puede aproximar mediante la ecuación 35, con Q las pérdidas energéticas del sistema y E_T la energía total suministrada por aleado mecánico.

$$E_T = G^{Exceso} + Q \quad (35)$$

Mediante los resultados obtenidos por H. Bakker y col. (1995) se puede aproximar $\Delta G_{Almacenado}$ (ecuación 36), reflejando una relación entre la energía almacenada por acción de la cantidad de dislocaciones y el tamaño de cristalita en la estructura, con $\Delta G_{Tamaño de cristalita}$ (ecuación 37) la energía almacenada producto de la generación de bordes de cristalito, $\Delta G_{dislocaciones}$ (ecuaciones 38 y 39) asociada a la energía almacenada producto de dislocaciones, $D_{Cristalita}$ el tamaño de cristalito, V_i volumen molar, $\rho_{dislocaciones}$ la densidad de dislocaciones, G el módulo de corte, $b_{<110>}$ el vector de Burgers en la dirección <110> (dirección compacta en estructuras cúbicas centradas en las caras), $R_{externo}$ el radio externo e $r_{interno}$ el radio interno de dislocaciones. Se asume un 100% de dislocaciones de tornillo para el análisis para no utilizar el módulo de Poisson [69].

$$G^{Exceso} \sim \Delta G_{Almacenada} = \Delta G_{Tamaño de cristalita} + \Delta G_{dislocaciones} \quad (36)$$

$$\Delta G_{Tamaño de cristalita} = \gamma_{aleación} \frac{1}{D_{Cristalita}} V_i \quad (37)$$

$$\Delta G_{dislocaciones} = \epsilon \rho_{dislocaciones} V_i \quad (38)$$

$$\epsilon = \left(\frac{G_{Aleación} b_{<110>}^2}{4\pi} \right) \ln \left(\frac{R_{externo}}{r_{interno}} \right) \quad (39)$$

3.4 Consolidación y caracterización metalográfica

Posterior a la determinación de la ruta de síntesis óptima, se procede a consolidar los polvos mediante proceso convencional que consiste en una compactación en frío y post-sinterización. La consolidación se realiza utilizando NaCl como espaciador para obtener el grado de porosidad buscado. Los polvos de la aleación son mezclados por 1 hora (4 ciclos de 15 minutos) en un mezclador marca Retsch modelo MM400 con NaCl (grado técnico, marca CDH) previamente pulverizado en un molino vibratorio Fritsch, utilizando una bola de zirconio para obtener un tamaño de partícula cercano a los 20 μm . Luego, se agregan cantidades de NPs-CeO₂ en 1, 3 y 5% en peso a la aleación para obtener CuNiAl reforzada con x% NPs-CeO₂. Las cantidades de mezcla de polvos de CuNiAl, NaCl y x% NPs-CeO₂ se determinan para obtener muestras de 8 mm de altura y 8 mm de diámetro con el fin de utilizar la norma ISO 13314 como estándar (compresión de muestras porosas) [72]. Para obtener las muestras en verde, la mezcla de polvos es compactada en una máquina de ensayos universal Zwick-Roell Z030 dentro de una matriz Across de acero inoxidable (8 mm de diámetro) utilizando una carga de 600 MPa por 180 segundos.

Las muestras compactadas son sinterizadas en un horno tubular Nabertherm RHTC 80-230/15 usando el ciclo presentado en la Figura 36 en atmósfera inerte. Luego de la sinterización, el

espaciador remanente es eliminado mediante un baño de agua destilada a 40 °C por 1 hora seguido por un proceso de secado por 30 minutos en un horno a 100°C.

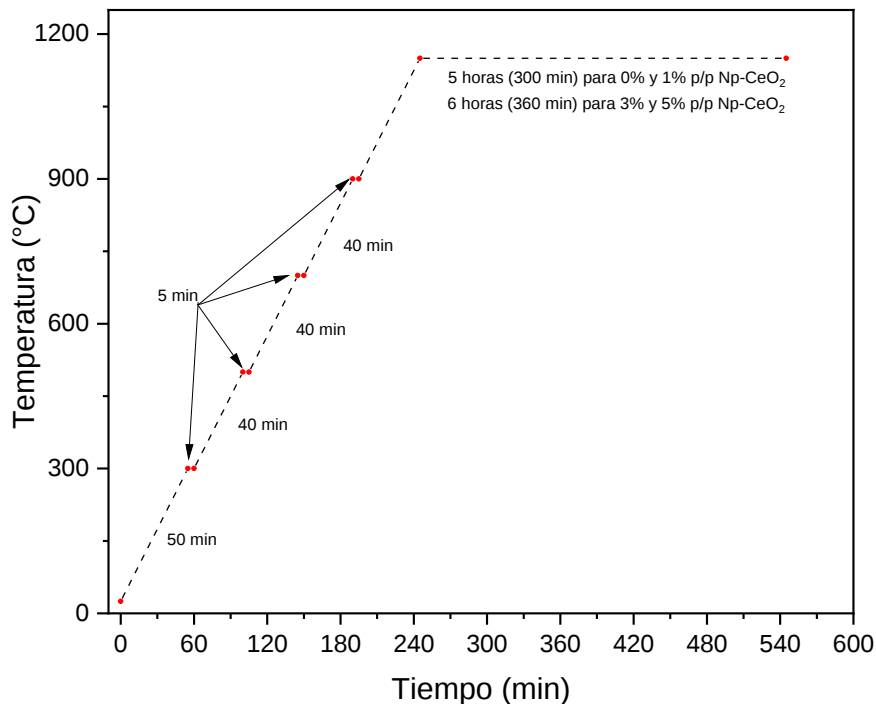


Figura 36: Ciclo de sinterización en horno tubular Nabertherm RHTC 80-230/15.

Las muestras sinterizadas son preparadas metalográficamente utilizando lijas de SiC (carburo de silicio) con medidas de 600, 800, 1200, 2400 y 4000 (granos por pulgada cuadrada) para luego ser pulidas utilizando tela Microcloth impregnada con una dispersión de partículas de diamante de tamaño 3 μm (Presi) y utilizando aceite como lubricante. Posteriormente, las muestras son sometidas a limpieza con surfactante y sumergidas en baño ultrasónico con etanol por 10 minutos. Las imágenes son obtenidas utilizando un microscopio ZEISS AXIO Vert.A1 conectado a una cámara Canon (EOS R7) calibrada con una planilla micrométrica. El análisis de porosidad es realizado mediante análisis digital utilizando el software ImageJ [73].

3.5 Ensayos mecánicos.

La microdureza se obtiene utilizando un microdurómetro Zwick/Roell modelo ZHV μ -M, utilizando una carga de 100 g por 10 segundos (escala HV0.1) donde se realizan 5 mediciones de dureza para cada muestra. Por otro lado, las constantes elásticas son obtenidas por medio de ultrasonido. Esta técnica utiliza un pulso ultrasónico generado por una fuente Agilent-33250A provista de un amplificador HSA4011 sobre un transductor ultrasónico Olympus V157. Las ondas emitidas y

recibidas son capturadas por un osciloscopio Tectronix TDS-2012B con una sensibilidad de 1 ns y la distancia que recorren es medida utilizando un micrómetro Mituyoyo con una sensibilidad de 0.001 mm. Los resultados de las mediciones realizadas se utilizan para obtener la velocidad longitudinal (v_L) y tangencial (v_T) de la onda en la muestra del material. Utilizando la norma ASTM D2845-08 se pueden obtener los módulos de Young (E) y de Poisson (ν) por medio de las correlaciones estipuladas [74].

Los ensayos de compresión se realizan guiados por la norma ISO 13314 en una máquina de ensayos universales Instron 4206 utilizando una velocidad de 0.6 mm/min y a temperaturas de 25 °C, 200 °C, 400 °C y 650 °C. Los datos obtenidos son analizados a partir de los gráficos esfuerzo versus deformación con el fin de obtener el esfuerzo de fluencia, módulo de Young, esfuerzo máximo y deformación a la ruptura de las muestras con diferente cantidad de NPs-CeO₂ a las 4 temperaturas de ensayo.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización de aleación y análisis termodinámico

5.1.1 Microscopía de electrónica de barrido en aleación

La Figura 37 presenta imágenes de los polvos elementales y de la solución Cu-50Ni por medio de microscopía electrónica de barrido, donde se observa la morfología y tamaño de éstos. La Figura 37a muestra que los polvos elementales de cobre tienen una estructura dendrítica teniendo un tamaño cercano a los 15 μm [75]. La Figura 37b presenta la morfología y tamaño de los polvos comerciales de níquel, los cuales tienen una forma esférica en su mayoría con un tamaño de partícula aproximado de 2 μm y aglomerados de tamaño cercano a los 15 μm . En la Figura 37c se muestran los polvos comerciales de aluminio, que poseen una distribución distinta a los polvos de cobre y de níquel manteniendo tamaños de partícula mayores en algunos casos (mayores a 20 μm) en conjunto a partículas menores con tamaño cercano a 2 μm . Finalmente, la Figura 37d muestra la solución sólida inicial en la ruta 1 Cu-50Ni luego de 20 horas de molienda, mostrando una distribución de partículas con superficie irregular entre 5 μm a 30 μm [76].

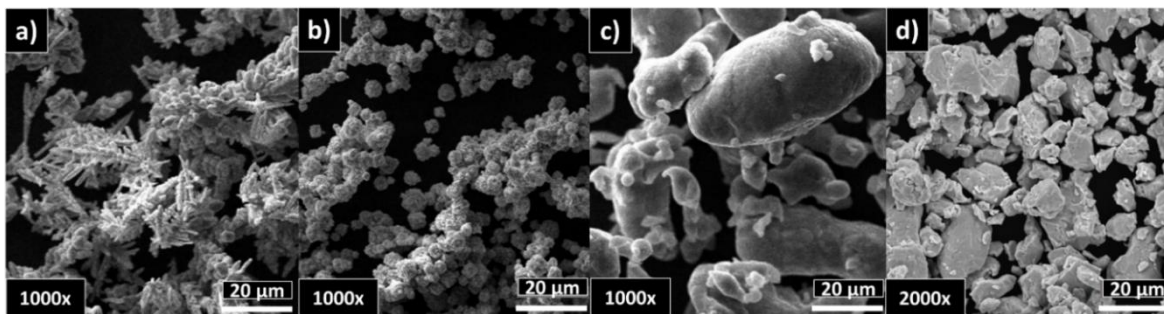


Figura 37: Imágenes obtenidas por medio de microscopía electrónica de barrido polvos de Cu (a), Ni (b), Al (c) y solución sólida Cu-50Ni con 20 horas de molienda (d).

En la Figura 38 se presentan las imágenes SEM de ambas rutas de síntesis, donde se puede apreciar que la molienda de los polvos genera cambios en la morfología y tamaño en los diferentes tiempos (1, 5, 15, 20, y 30 horas) para las rutas 1 y 2 planteadas. Según el estudio de Bor et. al. (2000) la morfología de las partículas se puede definir por el largo, forma (angulares o redondeadas), tendencia a ser esféricas y la irregularidad superficial de éstas [77]. El proceso de aleado mecánico se puede describir en 3 subprocesos como son la deformación, fractura y soldadura en frío de las partículas siendo cada uno de estos eventos de mayor o menor magnitud según la naturaleza de los polvos [71]. En el caso de la Figura 38a se observa una morfología irregular en las partículas, ya que no se presenta un patrón o una forma que las represente en su mayoría. También se observan partículas más grandes con un tamaño entre los 10 μm a 20 μm y partículas pequeñas de entre 2 μm a 5 μm . En la misma ruta 1, a las 15 horas de molienda (Figura 38b) se evidencia una disminución y homogeneización en el tamaño de las partículas, teniendo tamaños de 4 μm a 10 μm y una morfología más redondeada, dando cuenta de una fractura de las partículas presentadas en la Figura 38b. Posteriormente, a las 20 horas de molienda (Figura 38c) se presenta una morfología más redondeada en las partículas con un tamaño similar a las 15 horas de molienda (4 μm a 10 μm) y aglomeraciones que alcanzan dimensiones de 30 μm de diámetro. Finalmente, A las 30 horas de molienda los polvos continúan con una morfología similar, pero presentando partículas grandes de 30 μm (aglomerados) y partículas pequeñas de dimensiones similares a las presentadas en la Figura 38b, dando cuenta de una posterior soldadura en frío de las partículas fracturadas en etapas anteriores. Por otro lado, se observa una menor angularidad (bordes irregulares) a medida que aumentan los tiempos de molienda, obteniéndose partículas más redondeadas [78].

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la ruta 2 de síntesis se presentan en las Figuras 38e, 38f, 38g y 38h para los distintos tiempos de molienda. En la Figura 38e (1 hora de molienda) también se observa una morfología irregular en las partículas con tamaño entre los 5 μm y 30 μm . Luego, al llegar a las 15 horas de molienda (Figura 38f) existe una disminución en el tamaño de las partículas, reflejando la etapa de fractura (morfología angular y superficie irregular) y dimensiones de partículas que alcanzan valores entre 3 μm y 15 μm . Posteriormente, entre las 20 y 30 horas de molienda, existe un aumento en el tamaño observable de las partículas y una morfología menos irregular tendiendo a redondearse (Figuras 38g y 38h). Los tamaños observables se encuentran entre los 5 μm y 30 μm en ambos tiempos (20 y 30 horas) con mayor cantidad de partículas grandes a las 30 horas de molienda (se observa una partícula de tamaño cercano a los 50 μm), constatando soldadura en frío como proceso en curso.

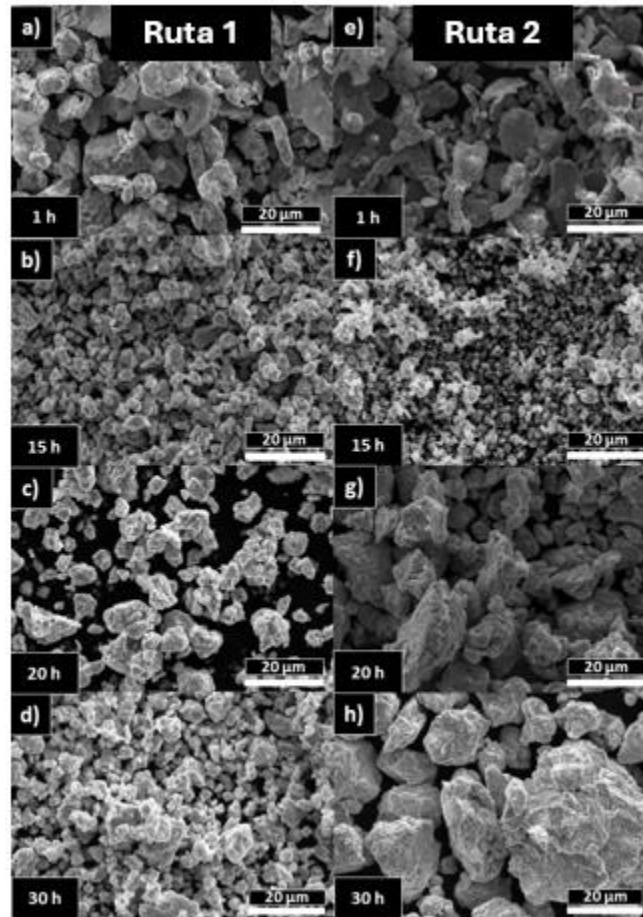


Figura 38: Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de Ruta 1: a) 1 hora; b) 15 horas; c) 20 horas; d) 30 horas y Ruta 2: e) 1 hora; f) 15 horas; g) 20 horas; h) 30 horas de molienda. 5000X (aumentos) de magnificación.

Comparando ambas rutas de molienda se pueden encontrar diferencias para cada etapa evidenciada:

- En la primera hora de molienda existen tamaños y características similares entre los polvos de cada ruta. Para ambos casos, las partículas en la primera hora de molienda (Figuras 38a y 38e) existen partículas con irregularidad en la superficie, mostrándose un proceso de deformación y soldadura en frío en curso. Se esperarían diferencias entre las morfologías de ambos polvos en estado inicial principalmente debido a que la aleación Cu-50Ni ya fue procesada por 20 horas anteriormente por AM (ruta 1), pero no se evidencia diferencia sustancial. La mezcla de los polvos metálicos tiene naturaleza dúctil, debido a que los componentes por separado son dúctiles (Cu, Ni y Al tienen estructura cristalina centrada en las caras).
- A las 15 horas de molienda se encuentran diferencias en los polvos de cada ruta. En el caso de la ruta 1 se ven partículas redondeadas y con un bajo rango de tamaños de partícula, mientras que en la ruta 2 se encuentran partículas pequeñas con superficies irregulares y otras más grandes que tienden a una morfología irregular con un rango de tamaños más

grande que en la ruta 1. Esto evidencia distintos procesos en cada ruta a un mismo tiempo de molienda como consecuencia de los distintos puntos de partida que éstas tienen.

- A las 20 horas de molienda se observan similitudes y diferencias entre ambas rutas. Se observan partículas de menor tamaño en la ruta 1 en comparación a la ruta 2, presentándose un mayor tamaño de partícula en la ruta 2 para este tiempo de molienda. Las partículas comparten morfologías similares en cada ruta, manteniendo una superficie con irregularidades, pero con tendencia a redondearse, característica propia de una etapa de deformación posterior a la fractura de polvos en AM.
- A las 30 horas de molienda se encuentran diferencias principalmente en tamaño, ya que las morfologías de ambas Figuras (38d y 38h, ruta 1) son similares debido a que presentan una superficie irregular con tendencia a ser redondeada como consecuencia de un proceso de deformación en curso (más redondeadas en ruta 2). En este caso (ruta 1) se presenta un mayor tamaño de partícula en el caso de la ruta 2. La razón sería que las partículas de polvo de la aleación en la ruta 2 estuvieron sometidas a menores tiempos de molienda, teniendo como consecuencia mayores tamaños de partícula por acción de los subprocesos que ocurren en el aleado mecánico.

También se realizaron análisis de composición química por medio de fluorescencia de rayos-X por energía dispersiva o EDS (del inglés, Energy Dispersive Spectroscopy) para muestras de polvo de las rutas 1 y 2 a tiempos de molienda de 1 h y 30 h, lo que se muestra en la Figura 39. Por medio del mapa de colores generado, se puede establecer la presencia de distintos elementos y la distribución en las partículas de la aleación. En ambas rutas de síntesis se evidencia la presencia de cobre, níquel, aluminio y oxígeno. Aunque, en la primera hora de molienda se establecen claras diferencias: en la ruta 1 (Figura 39a) los colores asociados a la presencia de cobre (amarillo) y níquel (rojo) no se distinguen por separado dando incluso tonalidades de color naranja como mezcla de los colores anteriores, dando cuenta de la formación de una solución sólida formada con anterioridad. Por otro lado, la ruta 2 (Figura 39b) tiene zonas rojas y amarillas que se pueden diferenciar a primera vista, atribuible a los polvos elementales de cobre y níquel que aún no han formado una solución sólida. El aluminio se presenta de igual forma en ambas Figuras (39a y 39b) distinguible y no disperso entre o en la superficie de las partículas, aunque al aumentar el tiempo de molienda tiende a dispersarse en las partículas. El oxígeno presente no se distingue en gran medida debido a su baja presencia en comparación a los otros. A las 30 horas (Figuras 39c y 39d) de molienda se observa una mayor dispersión de los elementos medidos en base a inspección visual, con una diferencia clara en los tamaños de partícula (como se discutió anteriormente). Existe una mayor cantidad de oxígeno al final de la molienda para ambas rutas de síntesis, lo que puede representar problemas en la mantención de la atmósfera.

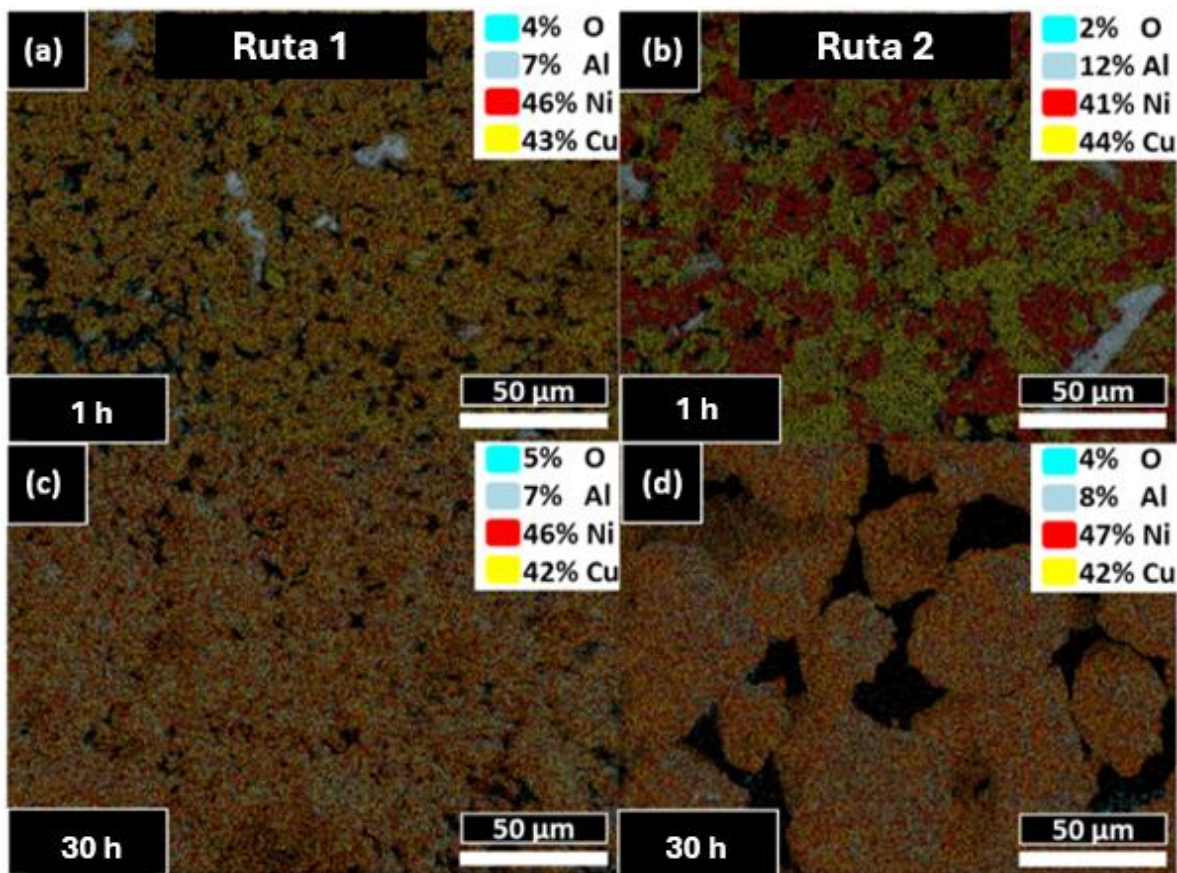


Figura 39: Análisis EDS de muestras de la ruta 1 a 1 hora (a) y 30 horas (c) en comparativa con la ruta 2 a 1 hora (b) y 30 horas (d).

En la Figura 40 se presentan los resultados de los patrones de difracción de la evolución de molienda de la aleación CuNi (precursora de la ruta 1, Figura 40a) y la evolución de las fases en las rutas 1 y 2 (Figuras 40b y 40c respectivamente). En este caso, las estructuras cristalinas del Cu, Ni y Al comparten el mismo tipo de celda unidad al ser cúbica centrada en las caras (FCC) y grupo espacial $Fm\bar{3}m$.

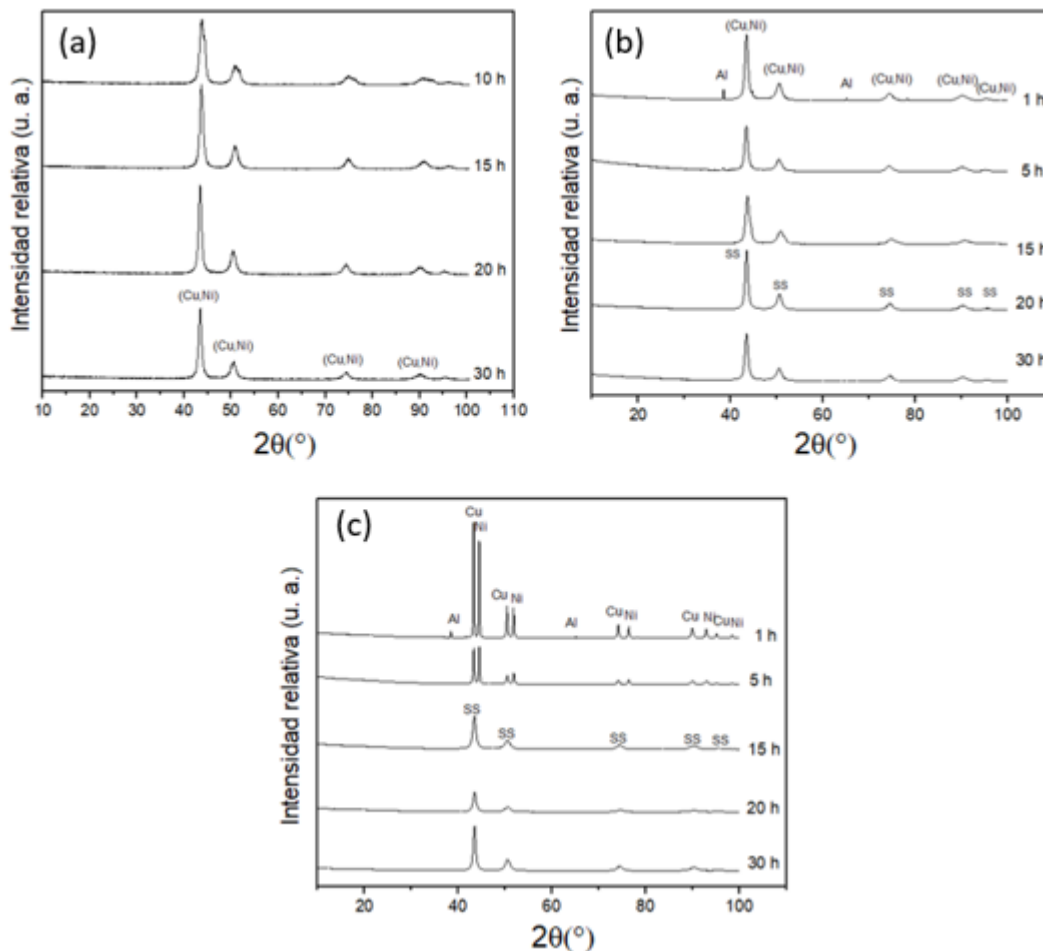


Figura 40: Patrones de difracción de rayos-X para la aleación Cu-Ni materia prima de ruta 1 (a), ruta 1 (b) y ruta 2 (c).

Los polvos correspondientes a la aleación Cu-50Ni (Figura 40a, ruta 1) presentan la evolución de molienda hasta las 30 h. En este caso, la solución sólida se establece a las 20 h de molienda, debido a que se dejan de presentar irregularidades (u “hombros”) en los picos, principalmente en el pico cercano ubicado en $2\theta = 43^\circ$ que representa el plano (111) en estructuras FCC y constatando la existencia de una solución sólida Cu-Ni. No se observan diferencias apreciables en la intensidad de los patrones entre 10 h y 20 h, aunque a las 30 h de molienda existe un aumento en el ancho y altura de los picos lo cual se relaciona directamente con la cantidad de deformación acumulada en la estructura cristalina y la disminución del orden de ésta [61].

Los patrones de difracción de las rutas 1 y 2 (Figuras 40b y 40c) evidencian la existencia de 2 fases en la ruta 1 (Cu-50Ni y Al) y de 3 fases en el caso de la ruta 2 (Cu, Ni y Al), atribuibles a los distintos picos reconocidos para estructuras FCC de Cu, Ni y Al. En la ruta 1 de síntesis los patrones de difracción, en general, no evidencian un cambio de gran magnitud en el ancho y altura de los picos, dándose el caso contrario en la ruta 2 por un aumento progresivo del ancho conforme aumenta el tiempo de molienda. Esto se fundamenta en la cantidad de deformación acumulada en el proceso de formación de la aleación Cu-50Ni, que al no estar presente en la ruta 2 de síntesis genera las diferencias entre la forma de los picos de los sets de patrones de difracción. También, en la ruta 2

los picos tienen un cambio de intensidad en función del tiempo, tendiendo a disminuir hasta las 20 h de molienda con un leve aumento a las 30 h. En la primera ruta de síntesis los picos que representan el Al desaparecen completamente a las 15 h de molienda (desaparición de los picos pequeños), mientras que a las 20 h se forma la solución sólida debido a que se encuentran solo 5 picos definidos. Por otro lado, en la ruta 2 los picos correspondientes al Cu y Ni son distinguibles solo en los patrones de 1 h y 5 h, mientras que los de Al solo son apreciables en 1 h; formándose la solución sólida a las 15 h (desaparición de los picos por separado). En función del análisis realizado se puede desprender los siguientes puntos:

1. La solución sólida CuNiAl se forma a las 20 h utilizando la ruta de síntesis 1 y a 15 horas utilizando la ruta 2.
2. El ancho de los picos de difracción no varía de la misma forma en la ruta 1 en comparación a la ruta 2, debido principalmente a las diferencias al inicio de la molienda por cada ruta (solución Cu-50Ni versus polvos elementales).
3. El Al no es fácilmente reconocible debido a su cantidad en la aleación total, pero es apreciable su desaparición desde la primera hora de molienda.

La Figura 42 muestra los gráficos de Williamson-Hall (tradicional y modificado) junto con los coeficientes de Pearson (R^2) para los ajustes realizados a los valores experimentales obtenidos a 15, 20 y 30 horas de molienda. En este caso, los valores más cercanos a 1 resultan del ajuste realizado por el método Williamson-Hall modificado. Cabe señalar que, el ajuste sea más fiel a los datos experimentales en el caso modificado implica que la deformación de los cristales es anisotrópica, por lo que valores obtenidos mediante el método clásico son menos precisos. Cuando la deformación es del tipo anisotrópica, los cristales tendrán diferentes picos con diferentes anchos en los distintos planos dado que la deformación no es igual en cada uno, lo que es corregido en el método modificado de Williamson-Hall por medio del uso de factores de contraste [79].

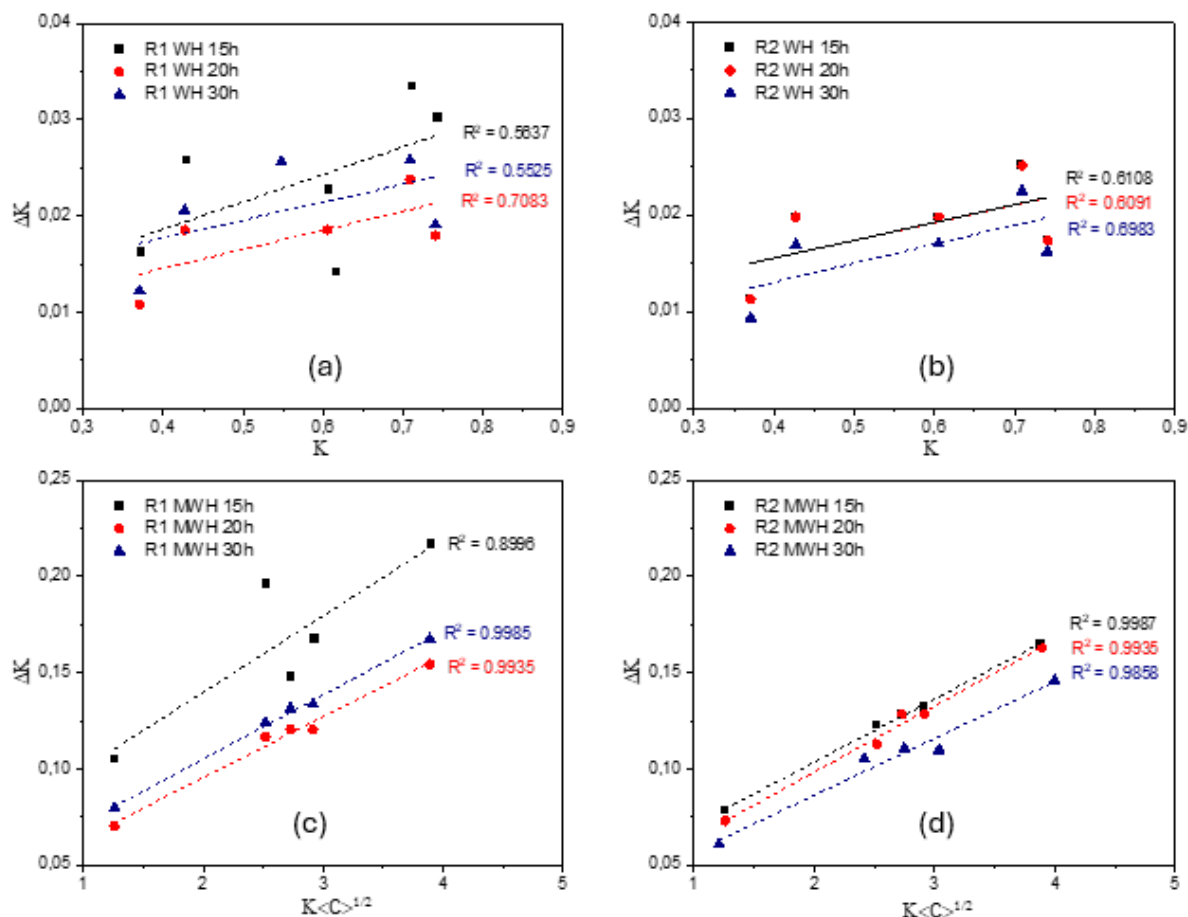


Figura 41: Gráficos de Williamson-Hall tradicional y Williamson-Hall modificado para 15 h, 20 h y 30 h de molienda en ruta 1 (a, c) y ruta 2 (b, d).

Los resultados de difracción de las muestras descritas se analizan utilizando el software MAUD [66] para refinar patrones de difracción basado en el método Rietveld. Los resultados (Figuras 42 y 43) se presentan en la ventana de resultados del software MAUD donde se comparan los datos experimentales (en negro) con los resultados modelados (en rojo). Además, se muestran los valores de los parámetros estadísticos (R_{wp} y sigma o Goff) para cada patrón analizado. En el caso de la primera hora de molienda (Figura 42) existen diferencias entre ambas rutas respecto a la calidad del ajuste de la función. En el caso de la ruta 1 (Figura 42a) tanto el valor de R_{wp} como el de Goff cumplen con los criterios de un buen ajuste, lo cual se aprecia también a la casi superposición completa entre los datos experimentales y los del modelo. Por otro lado, la ruta 2 (Figura 42b) tiene un ajuste con valores del parámetro R_{wp} mayores a los de la ruta 1, pero se mantiene bajo 10% y cumple con el criterio. Se ve reflejada una falta de ajuste del modelo para valores de 2θ entre 40° y 50° , donde existe una diferencia de intensidad máxima entre los picos calculados y experimentales. A las 30 h de molienda (Figuras 43a y 43b) los patrones de difracción son similares para cada ruta de síntesis debido a que solo se encuentra una aleación monofásica CuNiAl (SS, solución sólida). Si bien, los valores de los parámetros estadísticos R_{wp} y Goff no cumplen los criterios a cabalidad

(GofF mayor a 2) no se detecta un mal ajuste en términos visuales y el residuo generado no tiene una magnitud considerable, lo que también se presenta en el trabajo de C. Aguilar et. al. (2020) donde también hay valores que se encuentran fuera de los rangos y, pese a esto, se obtiene un buen ajuste e información válida [80]. Visualmente, el ajuste de la función a los datos experimentales demuestra ser de buena calidad al no tener diferencias notables en comparación a los valores experimentales.

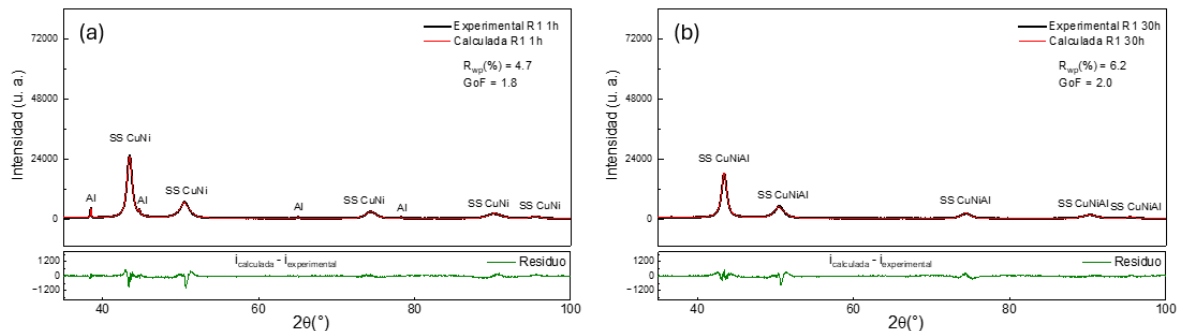


Figura 42: Refinamientos Rietveld de los datos experimentales en muestras con 1h de molienda usando las rutas 1 (a) y 2 (b).

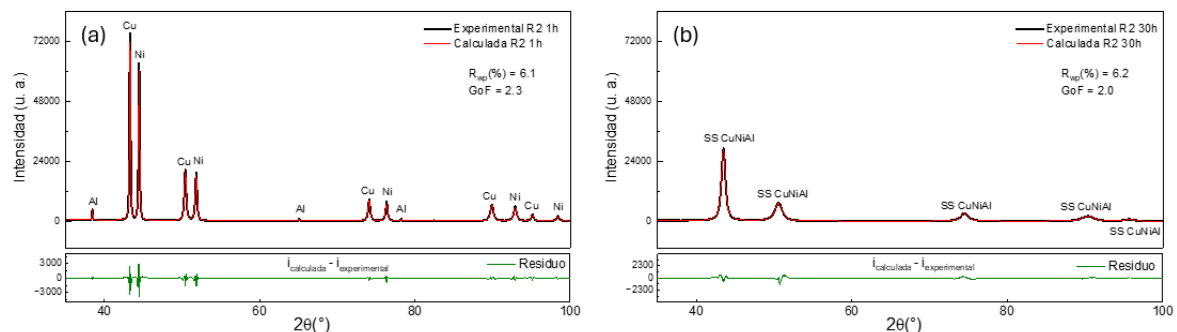


Figura 43: Refinamientos Rietveld de los patrones de difracción de muestras a 30h de molienda en las rutas 1 (a) y 2 (b).

La Figura 44 muestra los resultados de tamaño de cristalita (Figura 44a) y la densidad de dislocaciones (Figura 44b) para cada ruta de síntesis entre las 15 y 30 horas de molienda. Se encuentran diferencias entre los resultados obtenidos para cada método cercanas a 1 orden de magnitud, manteniéndose el comportamiento entre estos 2 resultados que consiste en proporcionalidad inversa entre tamaño de cristalita y densidad de dislocaciones al paso del tiempo o una tendencia al alza en densidad de dislocaciones y a la baja en el tamaño de cristalita. Resultados similares se presentan en la investigación de Aguilar et al. (2007) describiendo el sistema Cu-Mo mediante la cinética del aleado mecánico, donde el valor del tamaño de los cristalitos para las aleaciones (Cu-1Mo y Cu-8Mo) disminuye en función del tiempo y la densidad de dislocación resultante aumenta [38]. La investigación también compara los métodos Scherrer, Williamson-Hall y Warren-Averbach obteniendo resultados diferentes entre los métodos, pero con comportamiento similar a esta investigación. Otros autores también describieron esto, donde las dislocaciones aumentaron a medida que aumentó el tiempo de molienda [81–83].

En el caso de la ruta 1, los valores obtenidos por medio de las 3 opciones utilizadas (Rietveld y los métodos Williamson-Hall clásico y tradicional) muestran diferencias con los de la ruta 2, mostrando menores valores de tamaño de cristalita y mayores de densidad de dislocaciones como consecuencia del proceso de formación de la solución Cu-50Ni previo inicio de la ruta 1. Comparando los valores de tamaño de cristalita se observan diferencias que no superan 1 orden de magnitud para un mismo tiempo de molienda, donde el refinamiento Rietveld tiene los resultados más bajos a 30 h de molienda. De la misma manera, el refinamiento Rietveld obtiene valores mayores en densidad de dislocaciones a las 30 h. Según la investigación de Han et al. (2022) cuando se añade un nuevo elemento a una red cristalina los tamaños de cristalita tienden a disminuir [84]. Por ende, este efecto puede verse sumado a la disminución de tamaño de cristalita por acción del aleado mecánico en curso y explicando su disminución en función del tiempo. Los resultados de tamaño de cristalita y densidad de dislocaciones obtenidos para cada tiempo y métodos Williamson-Hall tradicional y modificado se presentan en la Tabla 6.

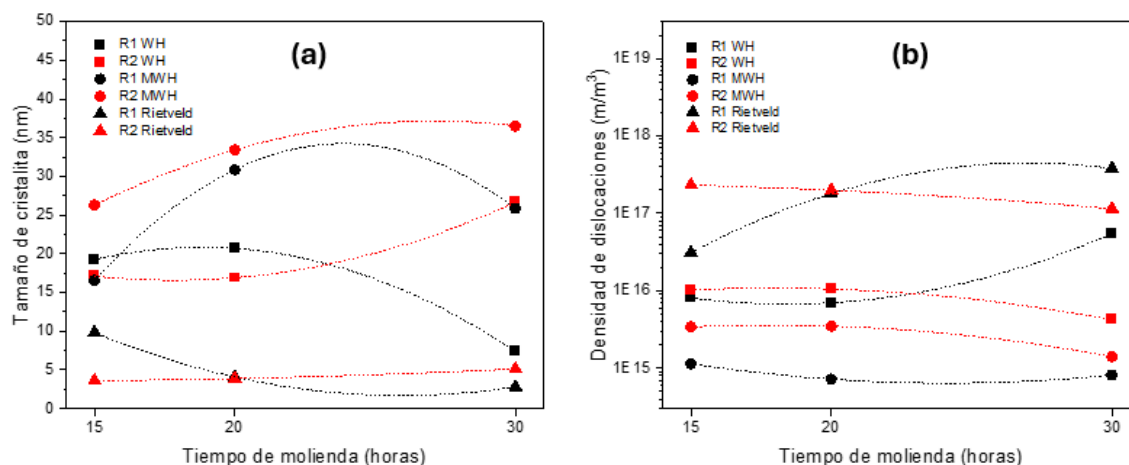


Figura 44: Evolución del tamaño de cristalita (a) y densidad de dislocaciones (b) para las 2 rutas de síntesis entre 15 y 30 horas.

Tabla 6: Valores obtenidos mediante métodos Rietveld, Williamson-Hall tradicional y Williamson-Hall modificado para ruta 1 (R1) y ruta 2 (R2)

Muestra	Tiempo (horas)	Williamson-Hall tradicional		Williamson-Hall modificado		Refinamiento Rietveld	
		T. Cristalita (nm)	Densidad dislocaciones (m/m ³)	T. Cristalita (nm)	Densidad dislocaciones (m/m ³)	T. Cristalita (nm)	Densidad dislocaciones (m/m ³)
Cu R1	1	24.32	5.07×10^{15}	39.81	3.97×10^{14}	81.17	4.55×10^{12}
Ni R1	1	92.43	3.51×10^{14}	85.86	1.11×10^{13}	86.23	4.03×10^{12}
Cu-Ni	15	16.31	1.13×10^{16}	16.57	1.14×10^{15}	12.95	1.79×10^{14}
Cu-Ni	20	16.90	1.05×10^{16}	30.84	7.20×10^{14}	18.64	8.63×10^{13}
Cu-Ni	30	19.25	8.09×10^{15}	25.86	8.16×10^{14}	16.23	1.14×10^{14}
(Cu-Ni) R1	1	24.32	5.07×10^{15}	39.81	3.97×10^{14}	14.76	1.38×10^{16}
(Cu-Ni) R1	5	16.70	1.08×10^{16}	31.25	7.41×10^{14}	18.08	9.18×10^{15}
Al R1	1	92.43	3.51×10^{14}	85.86	1.11×10^{13}	42.27	1.68×10^{15}
Al R1	5	277.30	3.90×10^{13}	153.59	1.51×10^{14}	10.28	2.84×10^{16}
(Cu-Ni)-Al R1	15	19.25	8.09×10^{15}	16.57	1.14×10^{15}	9.82	3.11×10^{16}
(Cu-Ni)-Al R1	20	20.69	7.00×10^{15}	30.84	7.20×10^{14}	4.08	1.80×10^{17}
(Cu-Ni)-Al R1	30	7.41	5.46×10^{16}	25.86	8.16×10^{14}	2.80	3.80×10^{17}
Cu R2	1	99.03	3.06×10^{14}	160.01	2.87×10^{13}	20.62	7.05×10^{15}
Cu R2	5	72.97	5.63×10^{14}	140.16	7.30×10^{13}	8.44	4.21×10^{16}
Ni R2	1	99.03	3.06×10^{14}	120.97	3.00×10^{13}	7.34	5.56×10^{16}
Ni R2	5	693.27	6.24×10^{12}	154.91	9.18×10^{13}	3.86	2.01×10^{17}
Al R2	1	1386.54	1.56×10^{12}	194.36	5.41×10^{14}	0.12	1.78×10^{20}
Al R2	5	277.30	3.90×10^{13}	38.65	3.38×10^{13}	21.04	6.78×10^{15}
Cu-Ni-Al R2	15	17.11	1.02×10^{16}	26.27	7.90×10^{14}	3.60	2.31×10^{17}
Cu-Ni-Al R2	20	16.90	1.05×10^{16}	33.40	8.63×10^{14}	3.88	1.99×10^{17}
Cu-Ni-Al R2	30	26.66	4.22×10^{15}	36.52	6.41×10^{14}	5.10	1.15×10^{17}

La evolución de los parámetros de red de los polvos procesados por ambas rutas se muestra en la Figura 45. En la primera ruta de molienda se obtienen valores desde $0.358 \pm 4.6\text{e-}5$ nm (1 hora de molienda) a $0.360 \pm 5.3\text{e-}5$ nm (30 horas de molienda), representando un aumento cercano al 0.55%. Por otro lado, en la segunda ruta de molienda se obtienen valores entre $0.361 \pm 9.7\text{e-}6$ nm (1 hora de molienda) a $0.360 \pm 3.9\text{e-}5$ nm (30 horas de molienda), mostrando una disminución del 0.28% del valor inicial. A su vez, en la ruta 2 existe una disminución ligeramente mayor en magnitud (1.90%, aproximadamente) a las 20 horas de molienda obteniendo un valor de $0.354 \pm 6.7\text{e-}5$ nm. Estos valores son comparables con los obtenidos en aleaciones de Cu y Cu puro [85]. La diferencia en los valores de parámetro de red se explica mediante la comparación de los radios atómicos del Ni (0.124 nm), Cu (0.128 nm) y Al (0.143 nm), donde la formación de la solución sólida entre los elementos de la aleación tiende a alterar las dimensiones de la celda por la diferencia de volumen existente de los átomos. También, la probabilidad de falla de apilamiento (SFP) intrínseca (acumulación de vacancias) o extrínseca (acumulación de átomos intersticiales) y la probabilidad de formación de maclas también es obtenida mediante el refinamiento Rietveld y entrega información útil para describir la solución sólida formada. En el caso de la ruta 1, la mayor cantidad de deformación acumulada por previa formación de la solución sólida Cu-Ni (por 20 horas) afecta la estructura cristalina de la solución desde el punto de vista de la energía requerida para producir una falla de apilamiento, donde tiende a disminuir a medida que aumenta la cantidad de dislocaciones como consecuencia de la deformación plástica, tal como se describe en el estudio sobre aleaciones en base cobre de P. Sahu et. al. y que se basan en el uso de difracción de rayos-x para análisis de estructuras [86]. Es por esto, que la energía requerida para que ocurra una falla de apilamiento (PFA) disminuye y tiene como consecuencia el aumento de probabilidad de que ocurra, lo que en el caso de la ruta 1 de síntesis se presenta tanto intrínseca como extrínseca, haciendo referencia a que puede que se presente una solución sustitucional tanto como una intersticial en la aleación por sobre la formación de maclas (menor probabilidad). En el caso de la ruta 2 de síntesis, la mayor cantidad de deformación acumulada genera una mayor probabilidad una falla de apilamiento extrínseca indicando que ésta se produce por la acumulación de átomos intersticiales en la estructura y, por consiguiente, los átomos de cobre, níquel o aluminio utilizarían estos sitios (intersticios) en la solución sólida.

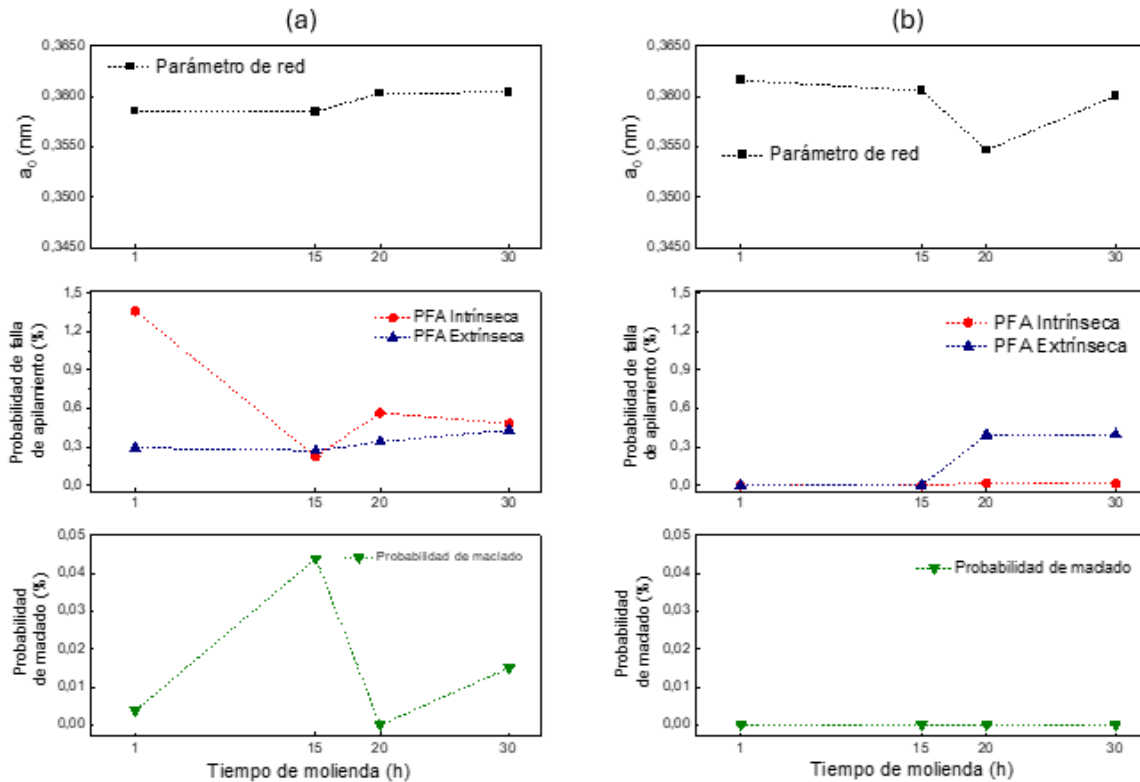


Figura 45: Parámetros de red (a_0), probabilidad de falla de apilamiento (SFP) extrínseca e intrínseca y probabilidad de maclado (Twin) calculados por refinamiento Rietveld para las rutas 1 (a) y 2 (b).

5.1.2 Análisis termodinámico de molienda

La Figura 46 presenta la energía total suministrada por el molino planetario Fritsch Pulverisette 5 y la energía almacenada por los polvos en kJ/mol (en escala logarítmica) en función del tiempo de residencia en el proceso. La energía almacenada se calcula a partir de los tamaños de cristalita y densidad de dislocaciones con el uso de los modelos planteados por H. Bakker et al. (1995) [70]. Los valores resultantes de los métodos de Williamson-Hall (tradicional y modificado) son menores a los obtenidos por refinamiento Rietveld. La comparación de los valores obtenidos de ambas rutas muestra una diferencia notoria, donde el mayor tiempo de residencia en ruta 1 (formación de una solución sólida Cu-50Ni previa).

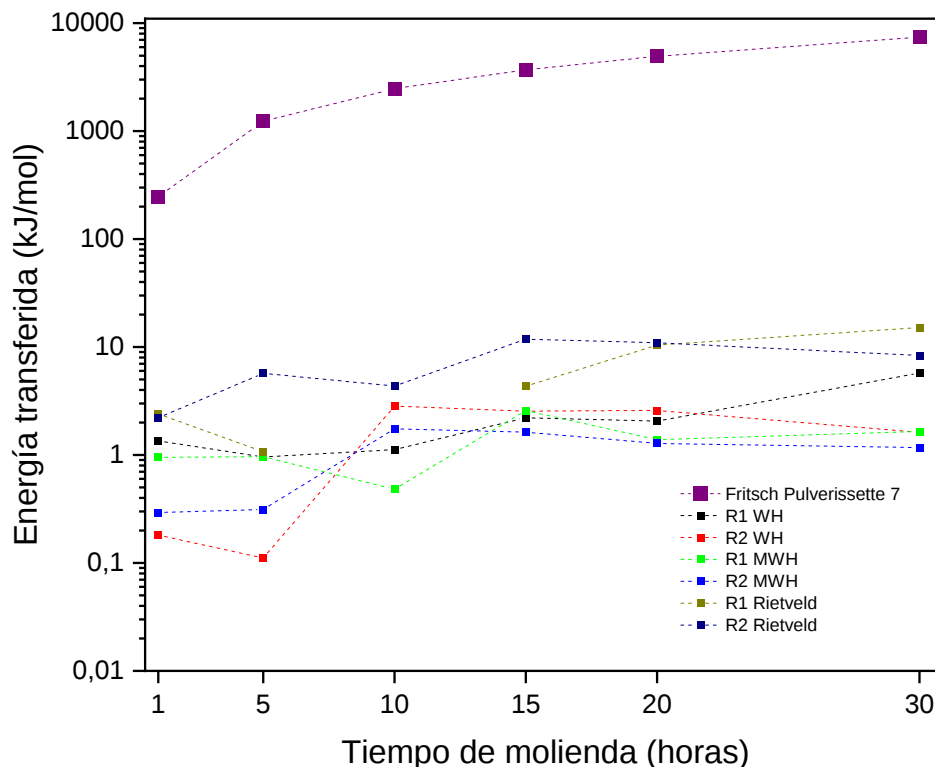


Figura 46: Energía transferida por molienda y almacenada (bajo los 3 métodos) por los polvos (rutas 1 y 2) para los distintos tiempos de molienda en kJ/mol.

Existe una amplia diferencia entre los valores de energía total entregada por el molino y la cantidad almacenada por los polvos metálicos. Esto se explica mediante la baja eficiencia energética de los molinos de bolas en pulvimetalurgia, donde las colisiones entre las bolas y las paredes con las bolas contribuyen a la degradación de energía y posteriores aumentos de temperatura (por efecto de las colisiones y roce) en los recipientes de los molinos. Este efecto es directamente proporcional a la razón entre las bolas y polvo utilizadas (RBP) [71]. La cantidad porcentual del total de energía administrada a los polvos se presenta en la tabla 7 (a 30 h de molienda). En este caso, los mayores valores de energía almacenada se presentan en los resultados de Rietveld, donde en ambas rutas almacenaron más energía (0.205% para la ruta 1 y 0.113% para la ruta 2). El valor obtenido en la ruta 1 por medio de los datos resultantes del método tradicional de Williamson-Hall (0.078%) representa un valor alto de energía almacenada, pero debido a la baja fiabilidad (ver Figura 41) del modelo tradicional en comparación al método modificado se establece que no se puede concluir en base a este valor debido a la incidencia de la deformación anisotrópica sobre los datos representados y el posterior ajuste [62]. Entonces, desde el punto de vista energético, la ruta 1 que contiene 2 etapas de molienda (Cu-50Ni y después Cu-47.5Ni-5Al) conlleva un mayor tiempo de residencia en comparación a la ruta 2 que solo tiene una etapa de molienda (molienda de Cu-47.5Ni-5Al directamente) y que, por consiguiente, equivale a un mayor gasto energético reflejado en los

resultados obtenidos por los modelos anteriormente mencionados y los valores de microdeformaciones y tamaño de cristalita obtenidos por los métodos anteriormente descritos. Los valores calculados no superan el 1 % de la energía almacenada respecto a la energía total entregada por en molienda, lo que concuerda con lo presentado en estudios como el de C. Suryanarayana (2001) que presenta este valor (1%) como el límite máximo observado en procesos de aleado mecánico [87].

Tabla 7: Porcentaje de energía almacenada por polvos respecto a la energía total suministrada.

Método	% del total de energía administrada a polvos
Williamson-Hall tradicional Ruta 1	0.078
Williamson-Hall tradicional Ruta 2	0.022
Williamson-Hall modificado Ruta 1	0.022
Williamson-Hall modificado Ruta 2	0.016
Rietveld Ruta 1	0.205
Rietveld Ruta 2	0.113

5.2 Caracterización microestructural

Los polvos obtenidos de la ruta 2 se mezclan con distintas cantidades de NPs-CeO₂ y se consolidan por compactación en frío y utilizando de un agente espaciador. Luego, el compacto en verde se sinteriza y el espaciador es eliminado obteniendo muestras cilíndricas con dimensiones esperadas de 8 mm de diámetro y 8 mm de altura. Estas probetas se caracterizan microestructuralmente y los resultados se presentan a continuación.

En el mapa de imágenes presentado en la Figura 47 se observan similitudes entre las muestras con 0, 1 y 3% en peso de NPs-CeO₂, con diferencias a la muestra con 5% en peso de NPs-CeO₂ por razones discutidas anteriormente. Entre las muestras con 0, 1 y 3% en peso de adición se observa una morfología de la misma naturaleza, con mayor cantidad de zonas oscuras a medida que aumenta la cantidad de NPs-CeO₂ agregadas. La porosidad alcanza mayores tamaños en la muestra de 3% en peso de adición de NPs-CeO₂, aglomerándose en algunas ocasiones. Por otro lado, la muestra sin adición de nanopartículas tiene una estructura más homogénea respecto a la distribución y tamaño de la porosidad. La muestra con 5% de adición de NPs-CeO₂ evidencia una falta de sinterización fundamentada en la separación de gran parte de las partículas y poca formación de cuello entre ellas. Esto se puede fundamentar en lo discutido anteriormente (efecto de aglomeración de NPs-CeO₂ sobre el proceso de sinterización).

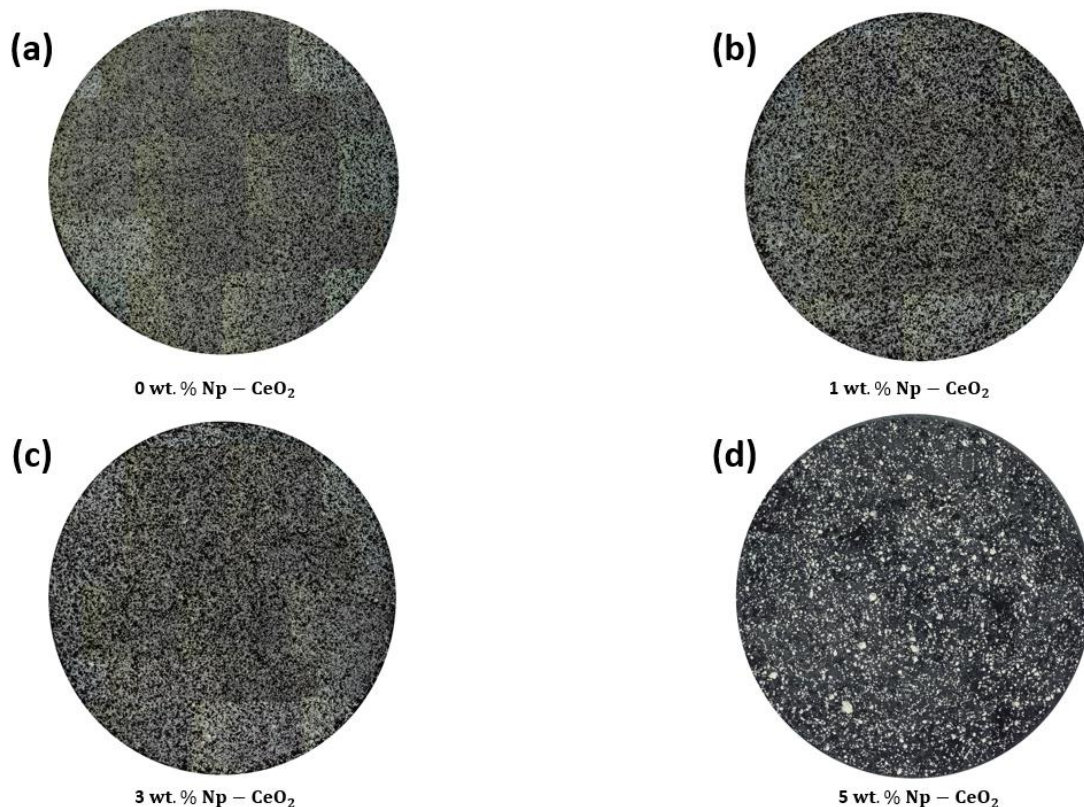
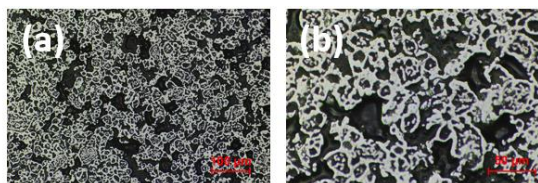


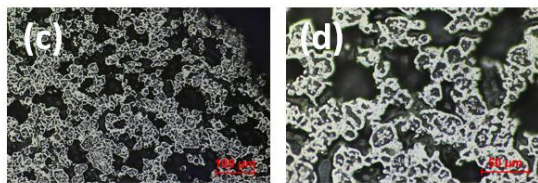
Figura 47: Superficie de muestras (a 50X) (imágenes obtenidas por microscopía) de muestras con 0% NPs-CeO₂ (a), 1% NPs-CeO₂ (b), 3% NPs-CeO₂ (c) y 5% NPs-CeO₂ (d) (porcentajes en peso).

Las imágenes (microscopio óptico) presentadas en la Figura 48 muestran la superficie previamente preparada de las muestras de la aleación CuNiAl con las diferentes adiciones de NPs-CeO₂ a magnificaciones de 100X y 200X. Las muestras con 0, 1 y 3 % en peso de NPs-CeO₂ presentan una morfología y zonas oscuras similares a primera vista (Figuras 48b, 48d y 48f), siendo estas últimas representativas de la porosidad de la muestra. Se presenta aglomeración de porosidad en algunas zonas, de superficie irregular y redondeada y con dimensiones que superan los 100 μ m en algunos casos (Figuras 48a, 48c y 48e). Se evidencia sinterización de polvos debido a la existencia de cuellos entre las partículas de polvo anteriormente separadas, teniendo como consecuencia la existencia de porosidad [71]. A medida que aumenta cantidad de NPs-CeO₂ en las muestras se visibiliza una mayor cantidad de porosidad, donde las Figuras 48e y 48f (muestra con 3% en peso de NPs-CeO₂) presentan una mayor abundancia. La muestra de 5% en peso de NPs-CeO₂ (48g y 48h) muestran una microestructura distinta en comparación a las otras muestras. Se evidencia la existencia de partículas masivas con bordes irregulares de diferentes tamaños, con baja formación de cuellos de sinterización y porosidad acompañada con inclusiones oscuras. Esta falta de sinterización se presentó en muestras anteriormente fallidas utilizando distintos procesos de sinterización, donde predomina la presencia de zonas oscuras que representan porosidad o una mezcla entre espaciador retenido, NPs-CeO₂ aglomeradas y polvo metálico oxidado (ver Figuras 60 a 63 en anexos) mostrando una microestructura similar (en el interior de las muestras) a la presentada en las Figuras 48g y 48h.

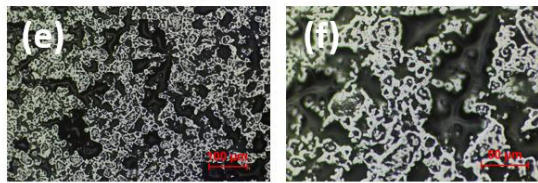
0 wt. % Np – CeO₂



1 wt. % Np – CeO₂



3 wt. % Np – CeO₂



5 wt. % Np – CeO₂

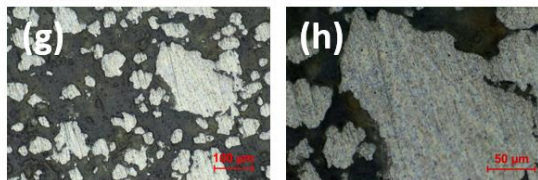


Figura 48: Imágenes obtenidas mediante microscopía a muestras de aleación Cu-47.5Ni-5Al con diferentes adiciones de NPs-CuO₂. Las imágenes a, c, e, g están a 100X y las b, d, f, h a 200X.

Comparando las Figuras 50a y 50b respecto al diámetro Feret promedio de los poros en la muestra sin nanopartículas (Figura 50a) se alcanzan los $9.6 \pm 12.2 \mu\text{m}$ comparado con los $8.3 \pm 13.8 \mu\text{m}$ (muestra con 1% de adición, Figura 50b) se puede verificar una diferencia de tamaño de poro promedio cercana al 13.5% ($1.3 \mu\text{m}$) con un mayor valor en el caso de la muestra con 0% en peso de NPs-CeO₂. La diferencia entre las desviaciones estándar de ambas muestras se puede explicar mediante el histograma, donde pese a que existe mayor cantidad de poros en el rango 0 – 20 μm para la muestra de 1% de adición (Figura 50b) también existe una mayor cantidad de poros en los rangos 20 – 40 μm y 40 – 60 μm . Esto se refleja en una mayor dispersión de los diámetros obtenidos en la medición, encontrándose mayor cantidad de poros formados producto de la aglomeración en la muestra con 1% de NPs-CeO₂ comparada con la muestra sin adición de nanopartículas. La cantidad de mediciones realizadas por el software es mayor en el caso de la muestra sin adición de nanopartículas (Figura 50a) en comparación a que posee 1% en peso de adición (Figura 50b), siendo de 90073 versus 85481 y representando un 5.1% menos de datos comparando Figuras 30a y 30b. Por otro lado, la muestra con 3% de NPs-CeO₂ (Figura 51a) tiene estadísticamente un tamaño de poro mayor ($14.3 \pm 19.75 \mu\text{m}$) con mayor cantidad de poros con tamaño superior a 20 μm en comparación a las muestras descritas en las Figuras 48a y 48b, así como una cantidad inferior de mediciones totales (46571 mediciones). Por último, se muestra también la medición estadística en el promedio de porosidad para la muestra con 5% en peso de adición de nanopartículas (Figura 51b), obteniéndose el mayor de los valores en de diámetro Feret ($22.2 \pm 14.3 \mu\text{m}$) y presentándose 22552 mediciones (la menor cantidad).

MODIFICACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE ÁNODOS DE Cu-Ni-Al con NPs-CeO₂ PARA CELDAS DE CARBONATO FUNDIDO.

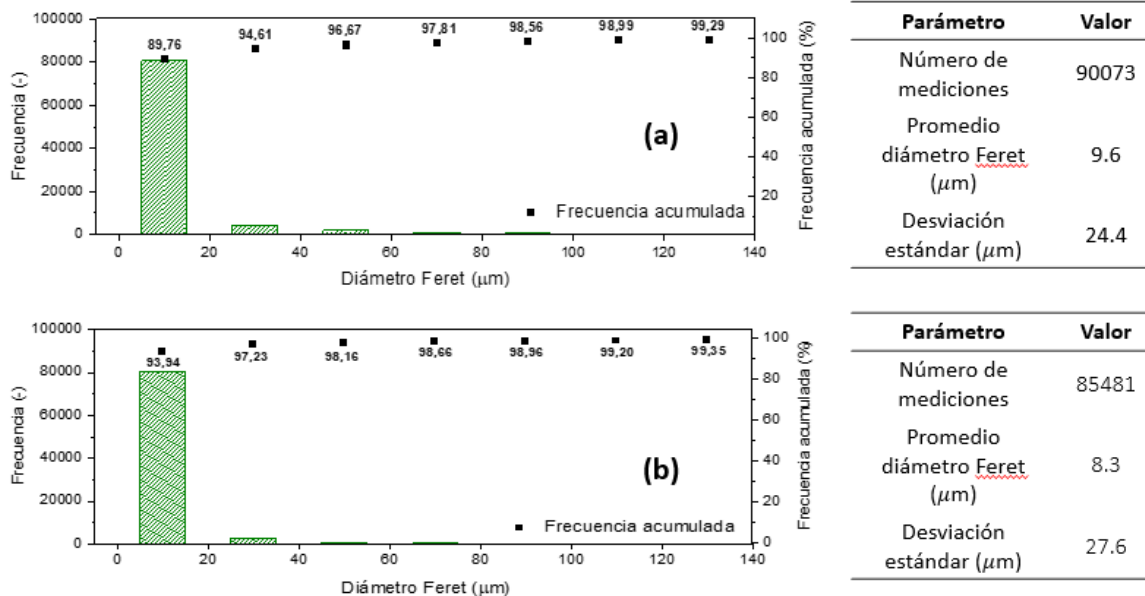


Figura 49: Medición de tamaño de poro utilizando software Image J para muestras con 0% NPs-CeO₂ (a) y 1% NPs-CeO₂ (b), porcentajes en peso [73].

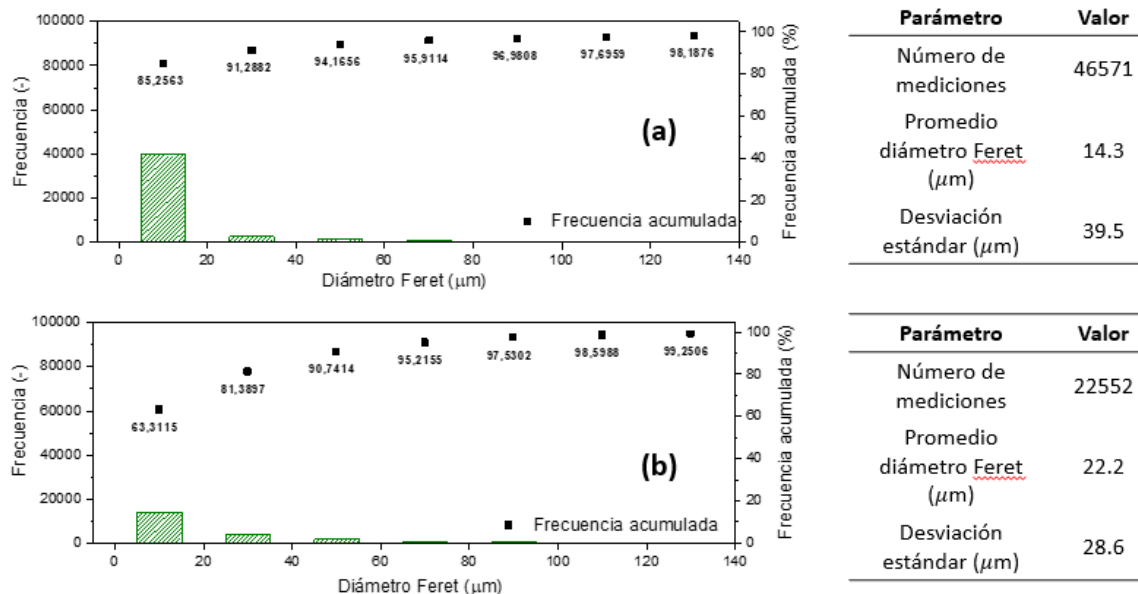


Figura 50: Medición de tamaño de poro utilizando software Image J para muestras con 3% NPs-CeO₂ (a) y 5% NPs-CeO₂ (b), porcentajes en peso [73].

En la Figura 51, se presentan imágenes de microscopía electrónica de barrido de la muestra sin adición de NPs-CeO₂, evidenciando la presencia de níquel y cobre en mayores proporciones, con contaminantes en dispersión como oxígeno, hierro y carbono sumado a silicio localizado en porosidades. El hierro disperso es consecuencia de molienda de la aleación debido al uso de bolas y contenedores de acero inoxidable, mientras que la dispersión de carbono puede ser debido al uso de abrasivo (dispersión de diamante) en la preparación de la pieza de la misma forma que la

presencia de silicio (SiC en lijas). El aluminio y el oxígeno están distribuidos de forma similar, lo que evidencia que el aluminio pudo salir de solución sólida para luego formar su óxido más estable (Al₂O₃) y que también se encuentra localizado en las zonas límites del material base con la porosidad (difusión).

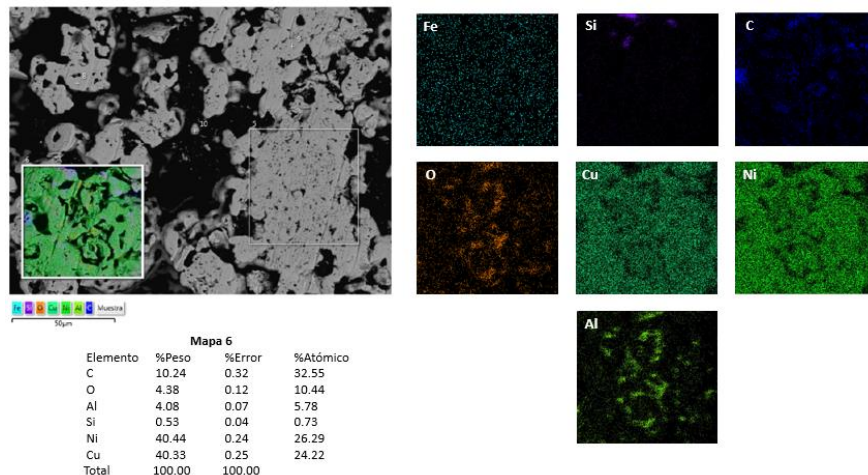


Figura 51: Imágenes SEM de muestra sin adición de NPs-CeO₂ con análisis EDS sobre superficie (encerrada y destacada en verde).

Por otro lado, la muestra con 1% de adición de NPs-CeO₂ (Figura 53) presenta una morfología con porosidad y superficies diferentes a las de su contraparte sin adición de NPs (ver Figura 52). Se presentan otros contaminantes además del hierro, oxígeno, carbono y silicio tales como calcio y bromo que no provienen del proceso de preparación metalográfica ni de la preparación de la aleación. El silicio se encuentra localizado de igual manera que en la muestra sin adición de NPs-CeO₂, presentándose con gran cantidad de carbono en sectores cercanos lo que se evidencia la incrustación de partículas de SiC desde las lijas. También, el carbono está disperso debido al uso de abrasivo en pulido. El oxígeno y el aluminio se encuentran dispersos en lugares del área seleccionada, aunque separados en el caso de la muestra sin adición de NPs con el aluminio concentrado en las zonas que limitan con la porosidad de la muestra. Los porcentajes asociados a la composición no representan totalmente la muestra debido a que no se incluye el aluminio. En otra zona de esta muestra se evidencia la presencia de cerio, proveniente de las NPs-CeO₂ agregadas, donde se identifica un aglomerado de NPs debido a la concentración en una cavidad o poro (Figura 52) y dispersión en las demás zonas de la muestra.

MODIFICACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE ÁNODOS DE Cu-Ni-Al con NPs-CeO₂ PARA CELDAS DE CARBONATO FUNDIDO.

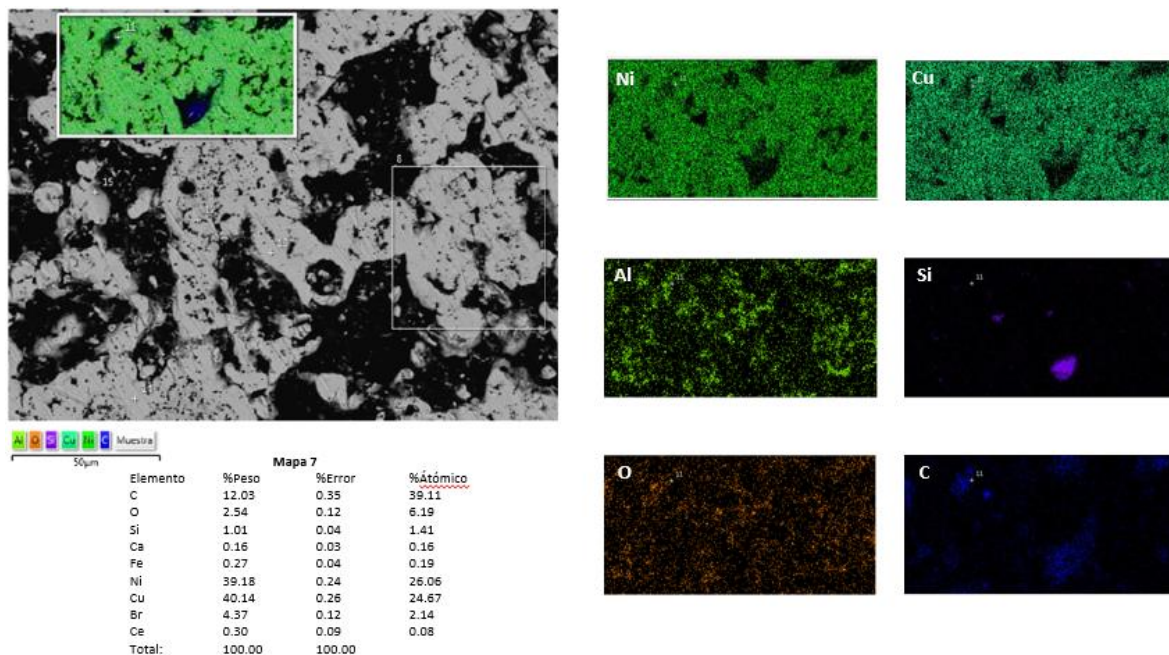


Figura 52: Imágenes SEM de muestra con 1% en peso adición de NPs-CeO₂ con análisis EDS sobre superficie (encerrada y destacada en verde).

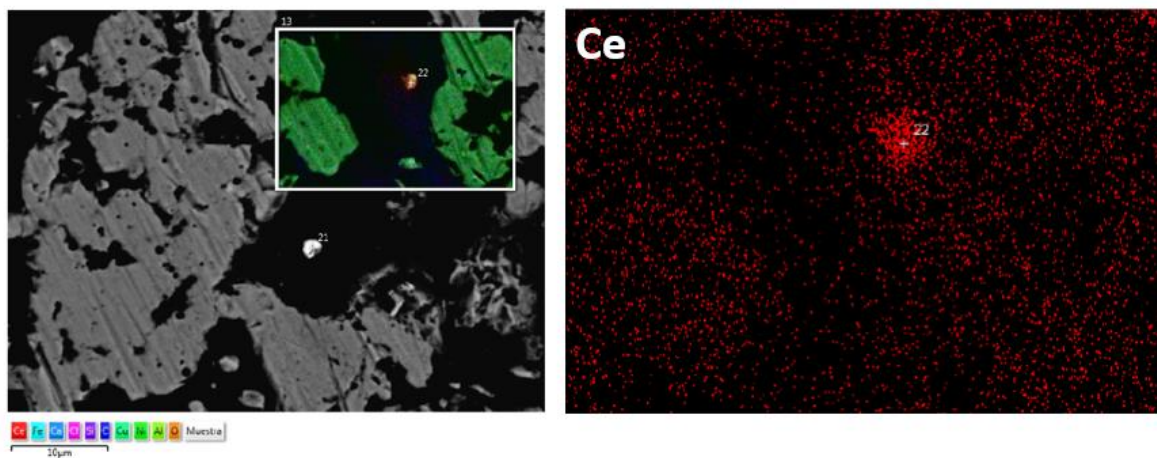


Figura 53: Imágenes SEM de muestra con 1% en peso de NPs-CeO₂ con análisis EDS sobre superficie (encerrada y destacada en verde) y evidencia de Ce.

La muestra con 3% de adición de NPs-CeO₂ presenta también una aglomeración de NPs-CeO₂ evidenciable por los análisis EDS realizados en el área encerrada de la Figura 55, así como una distribución similar del aluminio en zonas aledañas a los poros. La concentración de las NPs en la muestra, fuera del aglomerado, tiende a ser homogénea. Esto constata que no hay una dispersión totalmente efectiva de las NPs en la totalidad de la muestra y que la aglomeración de estas partículas supone una dificultad en la formación de cuellos, ya que los aglomerados presentados (Figura 53 y Figura 54) se presentan zonas de probable falta de sinterización.

MODIFICACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE ÁNODOS DE Cu-Ni-Al con NPs-CeO₂ PARA CELDAS DE CARBONATO FUNDIDO.

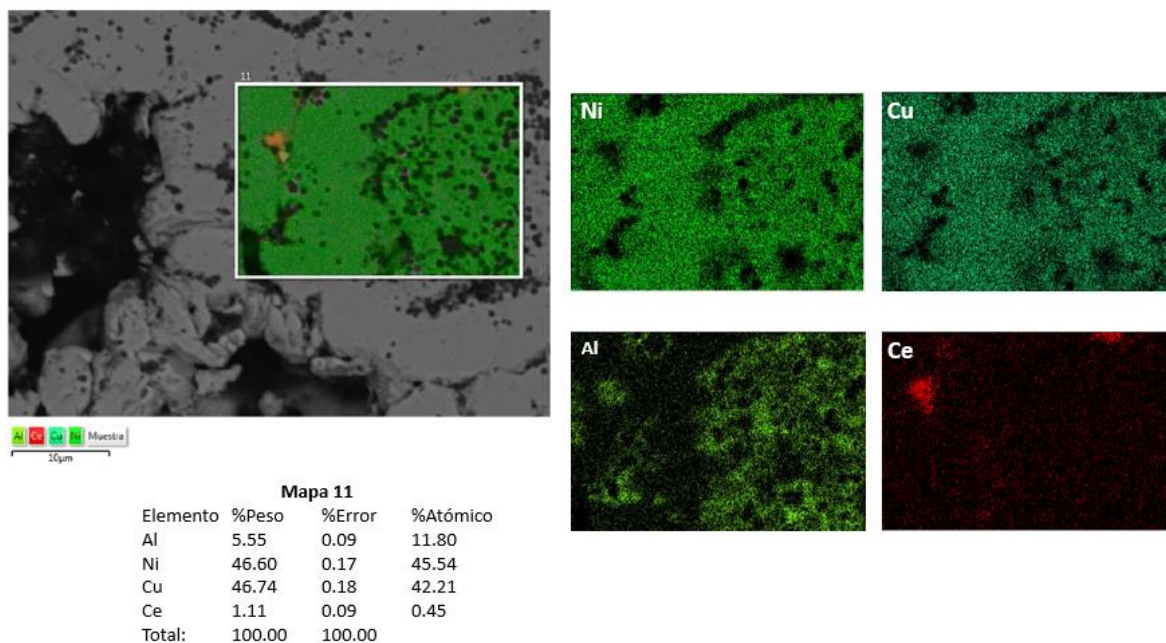


Figura 54: Imágenes SEM de muestra con 3% en peso de NPs-CeO₂ con análisis EDS sobre superficie (encerrada y destacada en verde) y evidencia de Ce.

Por último, las muestras sinterizadas también fueron analizadas mediante DRX con el fin de identificar los posibles compuestos que se hayan formado (Figura 55). Se evidencia la presencia de óxidos de níquel (NiO, CIF 01-089-3080), óxidos de cobre (CuO, CIF 01-078-2076) y alúmina (Al₂O₃, CIF 01-071-1683) además de la solución sólida CuNiAl. La intensidad relativa de los picos de difracción da cuenta de una mayor cantidad de óxidos en la muestra con 3% de adición de NPs-CeO₂ en comparación a las muestras sin adición y con 1% en peso de adición. También, se evidencia una mayor intensidad en las mediciones efectuadas en la muestra con 1% de adición de NPs. No se evidencia presencia de intermetálicos Ni₃Al o Cu₃Al en ninguna de las muestras en base al mismo análisis.

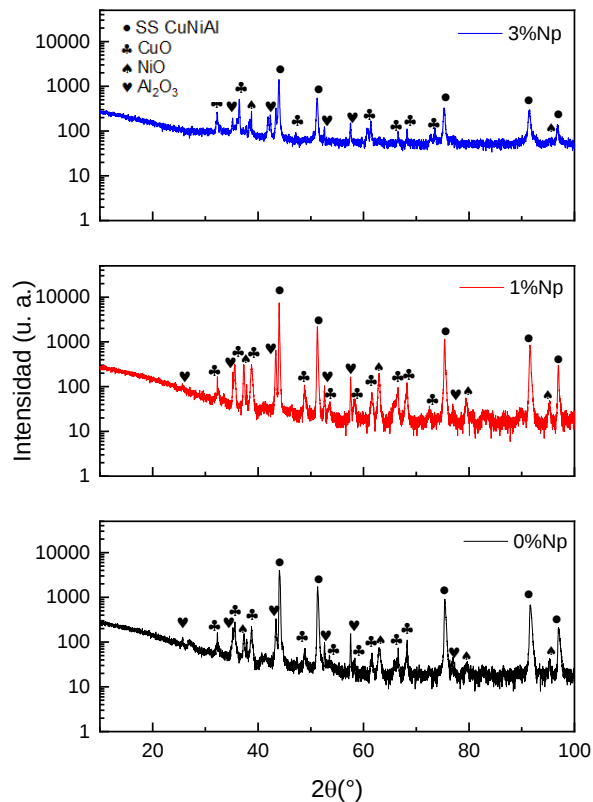


Figura 55: Patrones de difracción para muestras de 0, 1 y 3% en peso de NPs-CeO₂ después de sinterización.

Entonces, el aumento de la cantidad de NPs-CeO₂ en la aleación:

- Produce aumento en la cantidad zonas oscuras y tamaño (porosidad) de las muestras que se lograron sinterizar. Esto se corrobora por la presencia de cuellos que evidencian que hubo difusión en el proceso de sinterización y se logra la unión metálica de las partículas de polvo.
- Genera cambios en la morfología de los poros. La forma de la porosidad indica aglomeración de espaciador en algunas zonas, pudiéndose reconocer algunos con superficies irregulares y redondeadas. Este comportamiento es más notorio a medida que aumenta la cantidad de NPs-CeO₂ (entre 0 a 3% en peso), pudiéndose notar poros más grandes e irregulares en la muestra con 3% en peso de NPs-CeO₂. En el caso de 5% en peso de adición de NPs-CeO₂ la sinterización es parcial, evidenciando partículas de gran tamaño y superficie irregular que no se comparan con las demás (0, 1 y 3% en peso de NPs-CeO₂) en términos de morfología.
- Genera problemas en el proceso de sinterización. El alto punto de fusión (sobre 2000°C en el caso del CeO₂) sumado a la tendencia a la aglomeración de las NPS-CeO₂ generan puntos que pudiesen impedir la difusión y posterior formación de cuellos, teniendo consecuencias

que involucran la formación de otras especies ajenas a las esperadas en principio (óxidos principalmente).

5.3 Ensayos mecánicos

Los resultados de las mediciones de microdureza para las diferentes muestras analizadas se comparan en el gráfico de barras presente en la Figura 56. Los valores obtenidos reflejan una relación directa entre la cantidad de NPs-CeO₂ y la microdureza medida, lo cual es verificable en los valores obtenidos. Se obtiene una proporcionalidad directa tomando las 4 muestras (0, 1, 3 y 5% en peso de nanopartículas), fundamentado en que una mayor adición de NPs-CeO₂ implica un aumento en el promedio de microdureza obtenida, aunque en el caso de la muestra con 1% de adición de NPs-CeO₂ existe una disminución. Esto se atribuye a que una cantidad de NPs agregadas genera un debilitamiento de la estructura por los vacíos generados por la falta de sinterización y no refuerza correctamente la estructura, causando el efecto contrario al esperado (reforzamiento y aumento de propiedades). En el caso de las muestras con 3% y 5% de adición de NPs-CeO₂ existe una mayor dureza debido a que se logra la incorporación de éstas y se logra el reforzamiento sobre la estructura del material, contribuyendo a la resistencia mecánica y por consiguiente a la dureza de ésta. También, existe una alta desviación estándar en las mediciones debido a la porosidad existente en las muestras, donde la existencia de poros de dimensiones entre 15 a 50 μm genera pocas zonas ideales para medir debido a que se genera efecto borde en las zonas colindantes al poro.

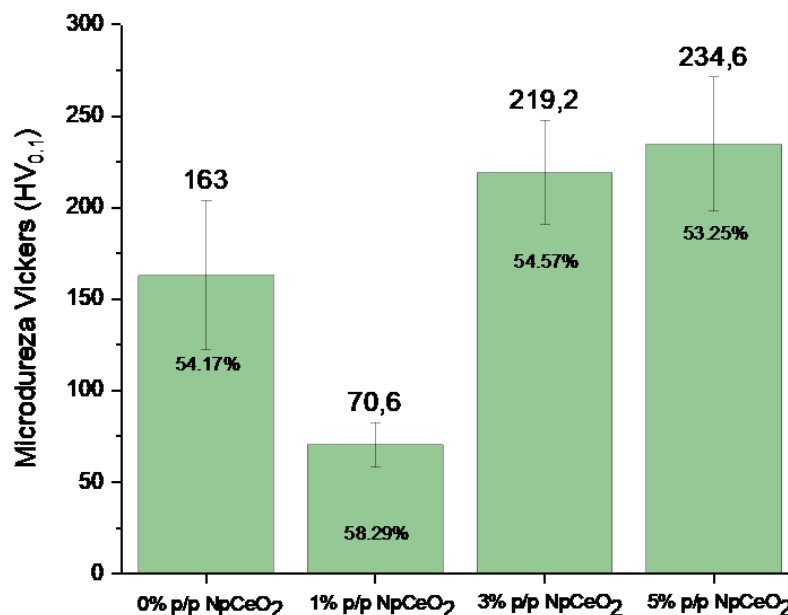


Figura 56: Promedio de dureza Vickers con 100gf de carga (HV_{0.1}). Se adjunta la desviación estándar calculada y porosidad de las muestras.

Los valores promedio y dispersión asociada demuestran que:

- El menor valor de microdureza se obtiene desde las mediciones de la muestra con 1% en peso de NPs-CeO₂. El valor promedio y la dispersión no se solapan con los demás valores.
- En promedio, existe una relación de proporcionalidad directa entre la cantidad de nanopartículas agregadas y la microdureza obtenida.
- Si se añade la dispersión de los datos al promedio no existe una tendencia clara entre las muestras de 0, 3 y 5% en peso de adición de nanopartículas, debido a que los rangos en que se encuentra el promedio se superponen en algunas zonas.
- Experimentalmente, la medición de microdureza en muestras con este grado de porosidad (sobre 50%) y un tamaño de poro pequeño (entre 15 a 50 μm) genera dificultades por el “efecto borde”. Esto puede ser una de las razones de la alta dispersión en los datos, explicándose la incertidumbre al momento de comparar las muestras con 0, 3 y 5% en peso de adición de NPs-CeO₂. En el caso de la muestra con 5% en peso de adición de NPs-CeO₂ se facilita la indentación debido a que el tamaño de partículas es mayor, disminuyendo la probabilidad de generar un efecto borde, aunque se mantiene un valor alto en la desviación estándar.

La Figura 57 presenta los resultados de ensayos de compresión (en base a norma ISO 13314) a distintas temperaturas (25°C, 200°C, 400°C y 650°C) de las muestras sinterizadas con los distintos porcentajes de nanopartículas agregados. Los datos graficados presentan un comportamiento que no permite la fácil diferenciación de una zona elástica y una plástica, dificultando la localización de un punto que pudiese identificarse como esfuerzo de fluencia. Para esto se recurre a analizar la primera derivada de los valores de esfuerzo respecto a la deformación. Luego, el valor del módulo de Young puede ser obtenido a partir del análisis de la primera derivada de los valores (o criterio de Christensen [88]) en la región donde se puede establecer un cambio de comportamiento. El UTS (“Ultimate tensile strength” o esfuerzo máximo) también se obtiene por análisis diferencial en la región donde se encuentra el máximo de cada curva. Se descartan las zonas de la curva (datos) donde se observó la falla de las muestras (caída abrupta en la gráfica) y donde se presenta un cambio de pendiente en deformaciones muy bajas (ajuste de las mordazas o platos a las superficies de las muestras). De lo anterior se desprende que las muestras sin adición de nanopartículas alcanzan mayores valores de esfuerzo a las mismas temperaturas de ensayo en comparación a las muestras que poseen 1% de adición de NPs-CeO₂. Lo que concuerda con la comparación de los niveles de microdureza obtenidos, lo que se debe principalmente al debilitamiento de la estructura debido a que la cantidad de NPs agregadas no se incorpora correctamente a la estructura y generando un obstáculo en la formación de cuellos de sinterización debido a que las partículas de óxido (CeO₂) no se descomponen (por efectos de temperatura) y se aglomeran. Por otro lado, el comportamiento en compresión de las muestras es similar en cada caso. No se establece claramente una región que represente un comportamiento lineal y se encuentran zonas donde la pendiente sufre cambios

locales, pero mantiene una tendencia definida. Esto es un comportamiento propio de espumas metálicas, debido a que la existencia de porosidad en el material tiene como consecuencia también la aparición de concentradores de esfuerzo y posterior deformación plástica aún en zona de deformación elástica [89]. A mayores temperaturas el material empieza su deformación plástica a niveles menores de esfuerzo, lo que es común para metales debido a la relación inversamente proporcional entre la resistencia mecánica y la temperatura, repitiéndose el mismo comportamiento para el esfuerzo máximo registrado que tiende a la baja a mayores temperaturas de ensayo [48]. No existe una tendencia clara en la deformación máxima alcanzada ya que existen alzas y bajas en función de la temperatura para todas las muestras, lo que se debe principalmente a la alta porosidad del material que ocasiona una cantidad de concentradores de esfuerzo tal que aumente la probabilidad de falla por fractura según la evolución del grado de deformación y avance de grietas por el material [90].

Los valores de esfuerzo de fluencia alcanzado son superiores para muestras de 3 y 5% en peso de adición de NPs-CeO₂, superando a las muestras sin adición y con 1% en peso de adición de NPs-CeO₂ dando cuenta del efecto positivo que tienen sobre la estabilidad estructural cuando se incorporan correctamente a la estructura metálica de la espuma. Esto también es apreciable en las muestras post compresión (Figuras 84 a 99 en anexos) donde se evidencia mayor agrietamiento en muestras con 0 y 1% en peso de adición de NPs-CeO₂ en comparación a las de 3% y 5%, que demuestran una menor ductilidad (en general) pero menor agrietamiento post ensayo. Los valores obtenidos para las muestras de a 3% y 5% en peso de Np-CeO₂ son similares a temperatura ambiente y a 650°C, mientras que para 200°C se obtiene un valor mayor en el caso de la muestra con 3% en peso de Np-CeO₂ y caso contrario para la muestra de 400°C. Esto se explica mediante el estado de las muestras luego de sinterizar, donde si bien la falta de sinterización se presenta en muestras con 5% en peso de Np-CeO₂ las muestras también tienen una mayor cantidad de masa (ver Tabla 13) que representa una mezcla entre espaciador no retirado, polvo metálico y NPs aglomeradas, generando resistencia en compresión. Estas muestras tienen una estructura similar a la presentada en las Figuras 62 a 65, donde se presenta una zona oscura en medio con incrustaciones brillantes (zonas sinterizadas). A medida que aumenta la temperatura, la estructura metálica (sinterizada) de las muestras tiende a perder resistencia mecánica por lo que a 25°C, 200° y 650°C disminuyen los valores máximos alcanzados de ambas muestras pero predominan las muestras de 3% en peso de NPs-CeO₂, mientras que 400°C la disminución de la resistencia de la estructura metálica (3% en peso) es mayor a la de la mezcla de espaciador, polvo oxidado y NPs aglomeradas, generando una falla a esfuerzos mayores y menores deformaciones (no permite deformación plástica) para la muestra de 5% en peso de NPs-CeO₂.

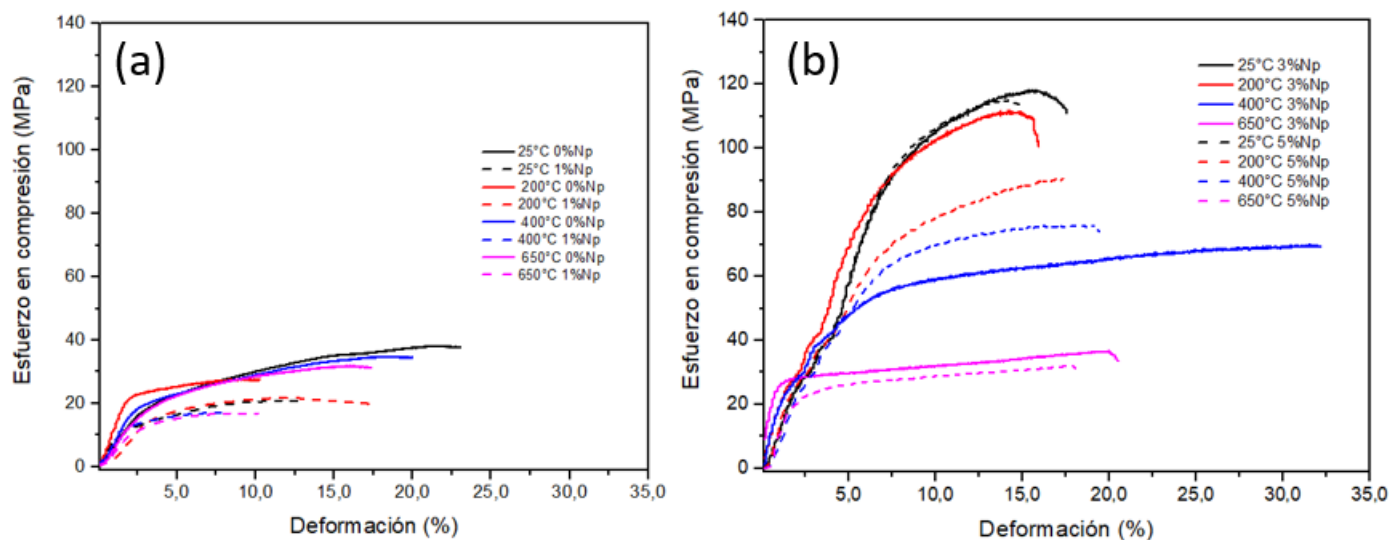


Figura 57: Resultados de ensayo de compresión para muestras de aleación Cu-47.5Ni-5Al sin adición (a), con 1% en peso (a), con 3% en peso (b) y 5% en peso (b) de adición de NPs-CeO₂ para las diferentes temperaturas de ensayo.

Los parámetros obtenidos (y sus errores respectivos) de las curvas de compresión a diferentes temperaturas son presentados en la Tabla 6 y comparados gráficamente en la Figura 58. Analizando los datos obtenidos y en base al análisis de los resultados de ensayos de compresión a las muestras se puede establecer que existe una mayor resistencia mecánica en función de la cantidad de NPs-CeO₂, alcanzándose un máximo valor para las muestras a 25°C (menor temperatura de ensayo) con un 5%. A medida que aumenta la temperatura del ensayo de compresión existe una menor resistencia por parte del material debido al aumento de difusión de los átomos, lo que conlleva mayor facilidad para el desplazamiento de dislocaciones y posterior deformación plástica del material [48]. Los valores de esfuerzo de fluencia se comparan para cada aleación y temperatura en la Figura 58a, donde se puede obtener el mayor valor de esfuerzo de fluencia para la muestra con 3% de adición de NPs-CeO₂ a los 650°C con una diferencia pequeña en comparación a la muestra con 5% de adición de NPs-CeO₂ (cerca de 1 MPa). El módulo de Young (Figura 58b) tiende a disminuir a medida que aumenta la temperatura, fundamentado en la diferencia de energía de enlace por acción de la vibración atómica [90]. En este caso, a medida que aumenta la temperatura no se observa una tendencia negativa en los resultados de compresión y los resultados no reflejan lo que ocurre teóricamente [48]. Esto se debe a que el ajuste matemático realizado para obtener el valor de módulo de Young, que implica un análisis del cambio del esfuerzo en función de la deformación (o derivada) para obtener el punto en que termina la zona elástica y una posterior linealización en tal ubicación, es dependiente del comportamiento de un material con numerosos concentradores de esfuerzos y existe deformación plástica aun en zona elástica. El esfuerzo máximo (Figura 58c) tiende a ser mayor en los datos recopilados a menores temperaturas para los casos de 3 y 5% en peso de adición de nanopartículas, mientras que para las otras 2 aleaciones no existe una tendencia clara entre los valores en función de la temperatura de ensayo. La Figura 57d muestra la deformación máxima de las muestras en función de la temperatura de ensayo, donde no se observa una clara tendencia en función ni de la temperatura ni de la adición de nanopartículas.

MODIFICACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE ÁNODOS DE Cu-Ni-Al con NPs-CeO₂ PARA CELDAS DE CARBONATO FUNDIDO.

Tabla 6: Resumen de resultados obtenidos del análisis de curvas de esfuerzo – deformación.

Muestra	Temperatura	Esfuerzo de fluencia	Módulo de Young	Esfuerzo máximo	Deformación máxima
% peso NPs-CeO ₂	°C	MPa	GPa	MPa	%
0	25	16.00±0.1	0.75	38.6±0.2	23±6E-02
0	200	19.00±0.1	1.27	27.0±0.1	10±3E-02
0	400	13.00±0.2	0.90	33.5±0.2	20±2E-01
0	650	10.80±0.1	0.76	31.2±0.2	18±5E-02
1	25	12.00±0.1	0.72	21.0±0.1	12±2E-02
1	200	11.00±0.2	0.66	20.3±0.2	16±3E-02
1	400	10.50±0.1	0.87	15.9±0.1	8±4E-02
1	650	9.00±0.1	0.68	16.6±0.1	10±5E-02
3	25	26.00±0.1	1.17	118.2±0.1	18±3E-02
3	200	23.00±0.1	1.61	111.7±0.1	15±4E-02
3	400	18.00±0.1	1.98	69.9±0.1	32±4E-02
3	650	17.50±0.2	2.01	36.5±0.4	21±1E-01
5	25	28.50±0.2	1.17	115.1±0.3	15±3E-02
5	200	25.00±0.1	1.53	90.8±0.1	18±3E-02
5	400	21.50±0.2	1.12	76.2±0.1	19±4E-02
5	650	16.50±0.1	1.59	32.2±0.1	18±4E-02

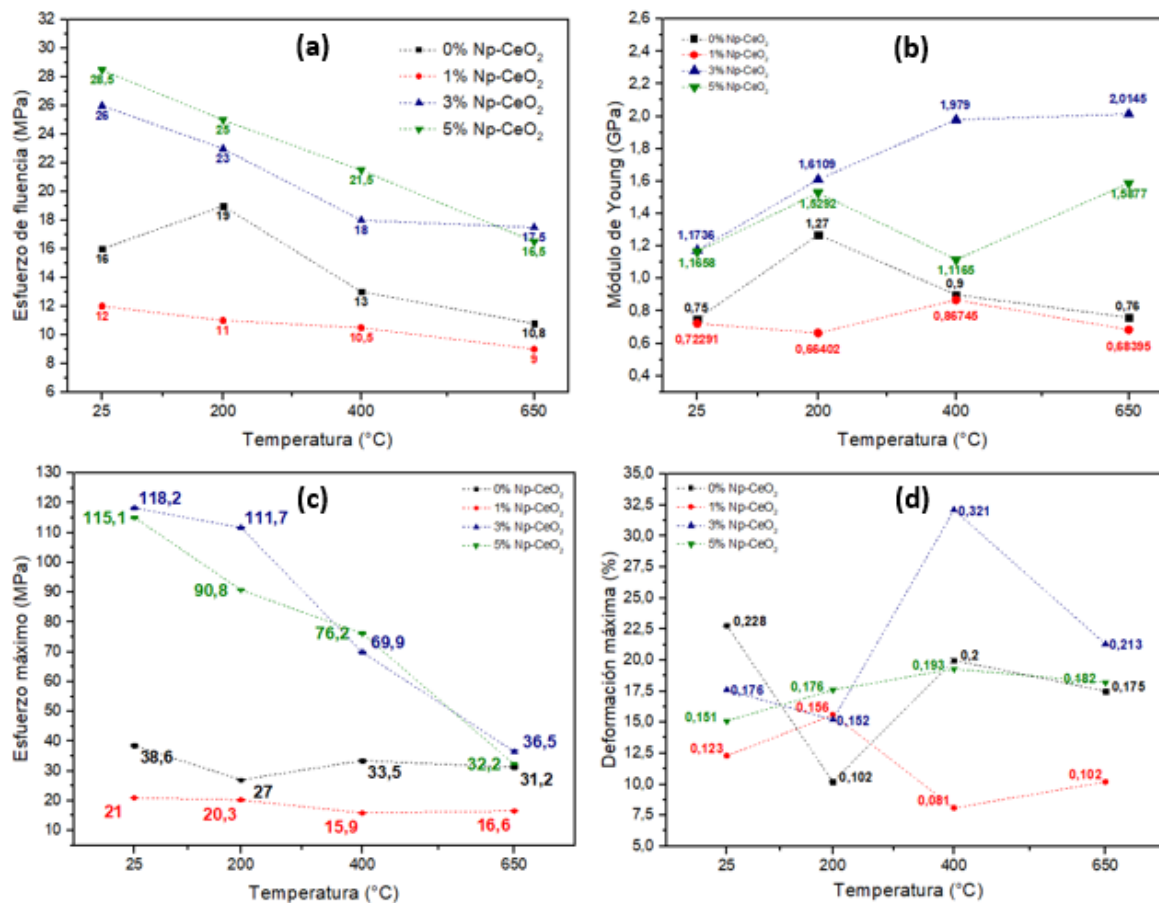


Figura 58: Comparación de esfuerzos de fluencia (a), módulo de elasticidad (b), esfuerzo máximo (c) y elongación máxima (d) para cada aleación con distintos % de NPs-CeO₂.

La tabla 7 muestra un cuadro comparativo de los resultados obtenidos por medición de pulsos ultrasónicos y mediante análisis de resultados de compresión. Se presentan valores con un orden de magnitud de diferencia entre los resultados por ultrasonido y por análisis de curvas, siendo mayores los valores obtenidos mediante ultrasonido. Esta diferencia se explica mediante el fundamento de cada uno de los ensayos, siendo uno de estos destructiva (ensayo de compresión) y otro no-destructivo (ultrasonido). El ensayo de ultrasonido no requiere de generar un nivel de esfuerzo sobre la muestra objetivo, sino que requiere de correlacionar velocidades de una onda generada con propiedades elásticas no interviniendo en ninguna forma. Por otro lado, el ensayo de compresión tiene la particularidad de someter a la muestra a un esfuerzo creciente y analizar cómo se comporta el esfuerzo en función de su deformación, lo que posibilita la formación de fracturas que tienen como consecuencia desviaciones en el gráfico de esfuerzo versus deformación sobre zonas donde debiese existir un comportamiento lineal o, en otras palabras, dentro del rango de deformación elástica. Por esta razón, el ensayo de ultrasonido refleja de mejor manera las propiedades mecánicas (módulos de Poisson y de elasticidad o Young) en comparación al análisis directo de las curvas de compresión para las muestras estudiadas.

Tabla 7: Propiedades elásticas de las muestras de aleación Cu-47.5Ni-5Al con 0, 1, 3% de adición de NPs-CeO₂.

Muestra	Densidad (ρ)	Módulo de Poisson (ν)	Módulo de Young (ultrasonido) (E)	Módulo de Young (desde curvas esfuerzo - deformación) (E)
% en peso NPs-CeO ₂	[kg/m ³]	[-]	[GPa]	[GPa]
0	3958.0±12.59	0.24±0.03	6.38±0.01	0.75
1	3602.0±5.91	0.27±0.02	4.47±0.01	0.72
3	3924.0±4.81	0.25±0.05	12.80±0.02	1.17
5	4.004±2.10	-	-	1.17

Los resultados obtenidos (tabla 7) pueden ser comparados con los de J. Gubicza et al. donde se estudia el comportamiento en compresión de espumas de cobre, níquel y aleaciones de ambos elementos manteniendo valores de porosidad entre 60% y 75%. Los valores obtenidos en este estudio arrojan valores de módulo de Young (o módulo elástico) entre 2.7 ± 0.5 GPa y 10.7 ± 0.9 GPa, mientras que en la presente tesis se obtienen valores cercanos a los 1.17 GPa para la aleación con 3% en peso de NPs-CeO₂ (en el mismo orden de magnitud). J. Gubicza et al. plantea un método experimental diferente en comparación al presentado en la presente memoria, donde los polvos metálicos de cobre y níquel se obtienen procesando CuO y NiO para luego formar una pulpa con aglomerante, aumentar la temperatura y solidificar direccionalmente (poca similitud con el proceso de sinterización convencional). El estudio le da importancia a la solidificación direccional como procedimiento de obtención de espumas debido a que aumenta la resistencia mecánica de las piezas obtenidas [91].

Por otro lado, S. Ochiai et al. también estudiaron el comportamiento mecánico de espumas de cobre y níquel a diferentes niveles de deformación, obteniendo valores de módulo de elasticidad entre 0.2 y 0.3 GPa para ambas aleaciones (sin deformar), utilizando un método de fabricación similar al planteado por J. Gubicza et al. pero con diferencias en los ensayos mecánicos realizados (se utiliza un ensayo de tracción en este caso). El estudio concluye que cambios morfológicos tienen relación directa con el módulo de Young obtenido [92].

Los resultados obtenidos representan lo estudiado actualmente respecto al uso de nanomateriales como refuerzo para diferentes tipos de materiales, donde se ha descubierto el impacto positivo en la resistencia mecánica de componentes en operación y en otras características relevantes para las aplicaciones en cuestión, que pueden abarcar desde componentes estructurales hasta conductores eléctricos según la naturaleza de los materiales involucrados [93]. En específico, este tipo de catalizadores utilizados en aplicaciones de alta temperatura (caso de MCFCs) han sido estudiados ampliamente debido a que la eficiencia de la tecnología depende del área superficial existente en los catalizadores, la cual es afectada por altas temperaturas debido a la termofluencia gatillada por presiones capilares y esfuerzos compresivos sobre materiales que requieren un grado alto de

porosidad [2]. Es por esta razón que el uso de partículas de refuerzo que disminuyan la pérdida de área superficial disponible para la catálisis y que no sean perjudiciales en operación es una motivación suficiente para el estudio de la integración de nanomateriales a estos componentes con el fin de obtener materiales avanzados que operen en condiciones en que las opciones convencionales generen una disminución en la eficiencia de la tecnología en uso [94]. En el caso de las celdas de combustible que operan a altas temperaturas (MCFC y SOFC) el uso de nanopartículas de diferentes materiales ha sido empleado con éxito y con resultados positivos en la estabilidad estructural a las condiciones de operación, lo que es representado por los resultados obtenidos en esta memoria de investigación y obteniendo potenciales opciones para nuevos materiales que se puedan emplear en el uso de esta tecnología.

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

El análisis de cinética de molienda y posterior aproximación termodinámica del proceso reflejan que:

- La solución sólida CuNiAl buscada se forma a las 20 horas en la ruta 1 y a las 15 horas en la ruta 2. Esto se aprecia comparando ambos patrones de difracción a las 15 horas, ya que se aprecian picos sobrepuestos en el caso de la ruta 1.
- Las imágenes SEM y análisis de EDS muestran que los polvos no tienden a concentrar cantidades de cobre, níquel y aluminio en alguna zona. Existe homogeneidad en la distribución de los elementos luego del aleado mecánico. Existe contaminación por oxígeno en los polvos sometidos a molienda, lo que pudo ocurrir por falta de control de aire en la generación de la atmósfera controlada (usando argón).
- Existe un aumento en el tamaño de las partículas entre el inicio y final del aleado mecánico para ambas rutas. Se presentan evidencias de los subprocesos del aleado mecánico, donde la soldadura en frío de las partículas es más relevante a tiempos mayores de molienda.
- Existen variaciones de baja magnitud en los parámetros de red obtenidos a partir de refinamiento Rietveld a medida que aumenta el tiempo de molienda por aleado mecánico. Esto obedece principalmente al efecto del aleado mecánico sobre la red cristalina, donde la formación de solución sólida tiende a tener distinta naturaleza según la ruta de síntesis. En la ruta 1, la mayor cantidad de deformación acumulada genera una disminución de la energía requerida para realizar una falla de apilamiento y aumenta la probabilidad de aparición de éstas por sobre el maclado sin diferencias notables entre intrínseca y extrínseca. Por otro lado, la ruta 2 presenta una mayor probabilidad de falla de apilamiento extrínseca en comparación a la intrínseca y probabilidad de maclado representando que es más probable que los espacios intersiciales sean ocupados por los átomos de la aleación.

- Los modelos utilizados para obtener los parámetros de tamaño de cristalita y microdeformaciones en el material tienen diferente precisión entre sí. El método de Williamson-Hall clásico no describe de buena manera la relación entre los picos encontrados y los parámetros buscados debido a que no se obtiene un buen ajuste en base a la linealización de los datos, mostrando que la deformación es anisotrópica o preferente en direcciones específicas. El método de Williamson-Hall modificado describe de mejor manera los datos por tener un mejor ajuste en la linealización.
- Los valores obtenidos a través de refinamiento Rietveld conllevan a mayores cantidades de energía almacenada por los polvos y están en el rango de resultados publicados por otros autores, describiendo de mejor manera los cambios en los parámetros de densidad de dislocaciones y tamaño de cristalita en función de los tiempos de molienda.
- En base a lo anteriormente analizado se concluye que la ruta 2 de síntesis optimiza la producción de esta aleación debido a que no se requiere pre-molienda de la aleación (Cu-50Ni a 20h en ruta 1) contemplando un menor gasto energético. También se demuestra numéricamente que existe mayor cantidad de energía almacenada en la ruta 1 producto de pre-molienda.

A partir del análisis de los ensayos mecánicos realizados a las muestras de aleaciones de CuNiAl con diferente adición de NPs-CeO₂ (1%, 3% y 5% en peso) a diferentes temperaturas (Ambiente, 200°C 400°C y 650°C); sumado a mediciones de microdureza, ultrasonido y caracterización metalográfica mediante microscopía electrónica y SEM con EDS incluido se concluye:

- La porosidad en los casos de la muestra de CuNiAl sin adición de NPs-CeO₂, con 1% en peso de NPs-CeO₂ y con 3% de NPs-CeO₂ aplica dentro del rango que tienen los materiales utilizados como componentes (ánodos) en MCFC. No así la muestra de 5% en peso de NPs-CeO₂ debido a presentar dificultad en el proceso de sinterización respectivo, resultando una estructura con inclusiones además de la estructura porosa.
- En las imágenes SEM y resultados de EDS se informan zonas con distintas composiciones de cobre, níquel y aluminio (además de contaminantes). Esta diferencia se atribuye a la separación de fases durante el proceso de sinterizado, lo que es termodinámicamente posible debido a que el sistema Cu-Ni presenta un campo de inmiscibilidad con 2 fases (1 rica en cobre y otra en níquel). También se presentan cantidades de oxígeno referidas principalmente a la presencia de óxidos.
- Los valores obtenidos en medición de ultrasonido entregan una tendencia al alza a medida que aumenta la cantidad de NPs-CeO₂ entre el 0% al 3% en peso de adición, por lo que se concluye que el mayor valor se encuentra en la muestra con 3% de adición de NPs-CeO₂. No se incluyen mediciones de la muestra con 5% en peso de NPs-CeO₂ y de Ni-5Al debido a limitaciones técnicas en la medición de éstas.
- El esfuerzo de fluencia alcanzado es mayor en el caso de las muestras con 3% y 5% en peso de NPs-CeO₂ para todas las temperaturas de ensayo aplicadas, teniendo valores

similares entre sí. A la temperatura de operación de celdas MCFC (650°C aproximadamente) la muestra con 5% en peso de NPs-CeO₂ tiene un valor ligeramente menor, pero en vista de las dificultades de sinterización observadas se concluye que el mejor comportamiento se presenta en la muestra con 3% en peso de NPs-CeO₂.

- Los valores de microdureza alcanzados, en base a un análisis similar al punto anterior, son similares entre las muestras con 3% y 5% en peso de NPs-CeO₂ debido a que presentan valores en el mismo rango de promedio-desviación estándar. Se descarta la muestra con 5% en peso de NPs-CeO₂ debido a las dificultades que presenta en el proceso de sinterización. La muestra tiene una microdureza menor a la aleación comercial Ni-5Al con certeza estadística.
- Los valores de elongación máxima alcanzados no tienen una tendencia definida en torno a la temperatura de ensayo en compresión ni a la cantidad de NPs-CeO₂ contenidas.

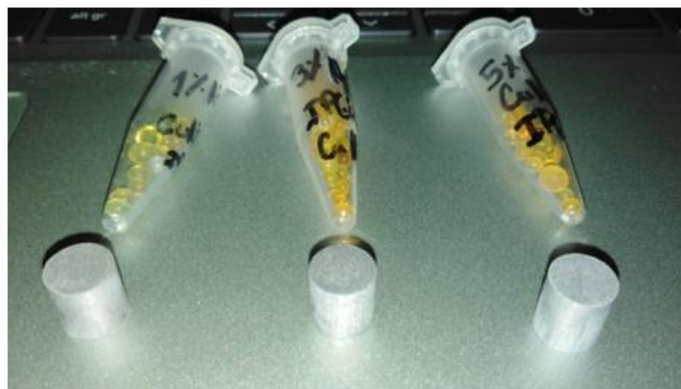
CAPÍTULO 6: ANEXOS



Todas compactadas a 400 MPa

Muestra de 1% ensayada a 0,5 mm/min

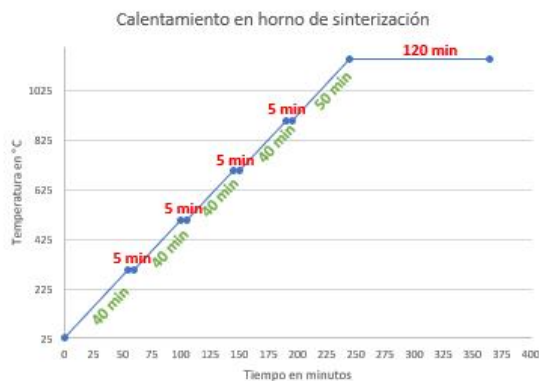
Muestras de 3% y 5% ensayada a 0,8 mm/min



Muestra	Diámetro mm	Altura mm	Masa g	Densidad g/cc	%Porosidad con sal
1%	8,05	8,74	1,8101	4,0693243	52,88497969
3%	8,01	8,49	1,8627	4,35404707	49,58843271
5%	8,02	9,09	1,9076	4,15429776	51,90114903

Figura 59: Primeras muestras obtenidas en verde antes de sinterizar.

MODIFICACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE ÁNODOS DE Cu-Ni-Al con NPs-CeO₂ PARA CELDAS DE CARBONATO FUNDIDO.



Todas Sinterizadas a 1150°C por 6 horas y 5 minutos.

Muestra	Diámetro mm	Altura mm	Masa g	Densidad g/cc	%Porosidad (Geo.)
1%	7,95	8,1	1,355	3,37025	60,9789215
3%	8	8,39	1,337	3,16982	63,2995237
5%	7,99	9,06	1,34	2,95002	65,8443425

Figura 60: Primeras muestras después de sinterizar y primer ciclo de sinterización utilizado.

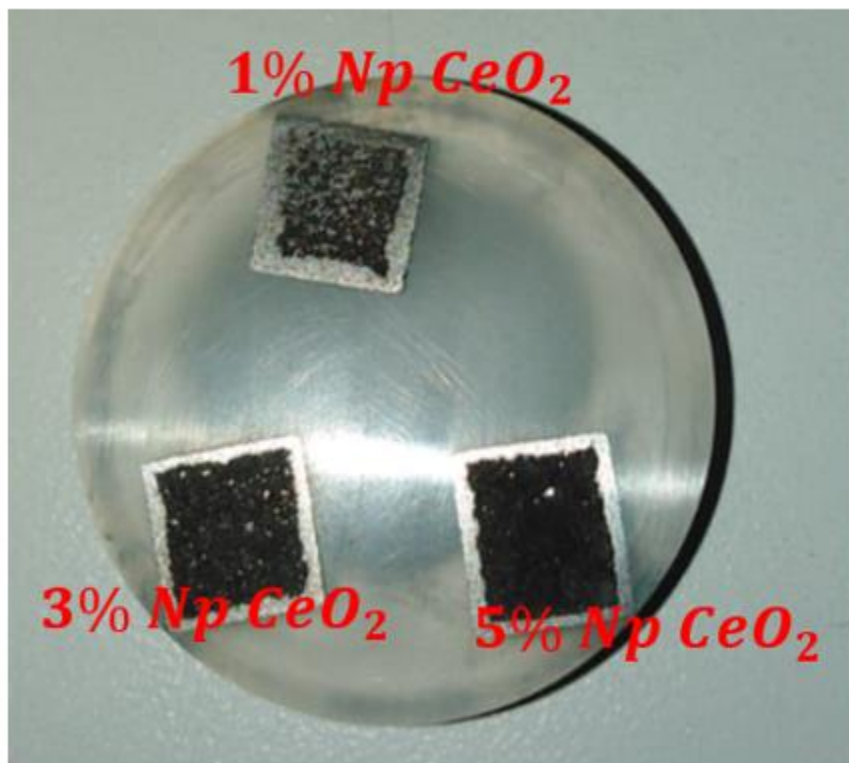


Figura 61: Sección transversal de las muestras sinterizadas en Figura 60.

Figura 63.

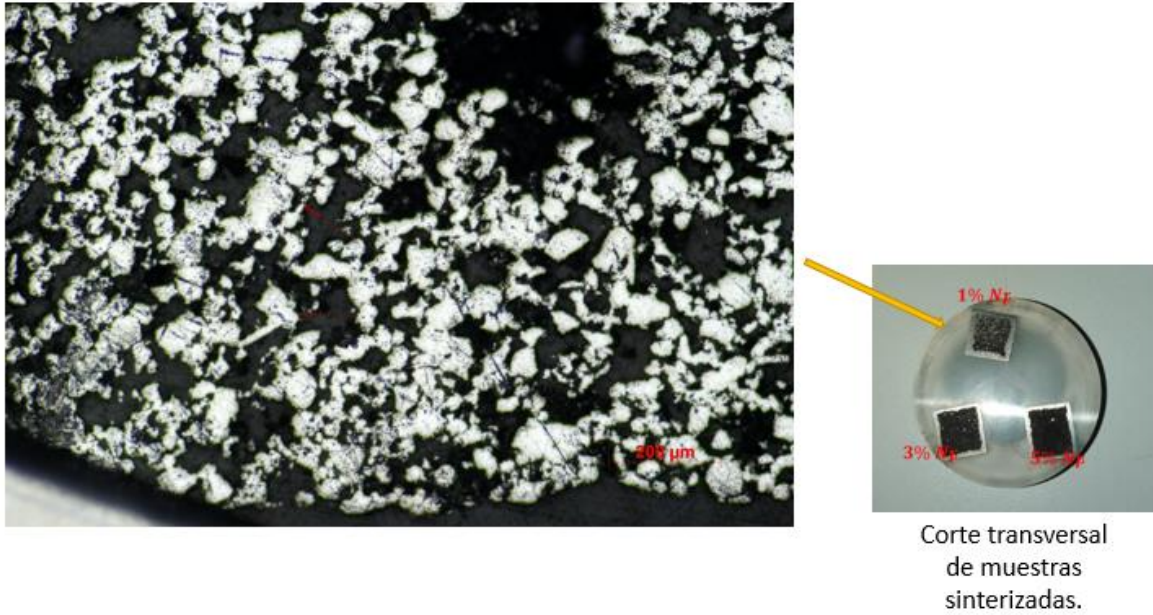


Figura 62: Imágen en 100X de muestra con 1% en peso de NPs-CeO₂ (borde “sinterizado” de la muestra).

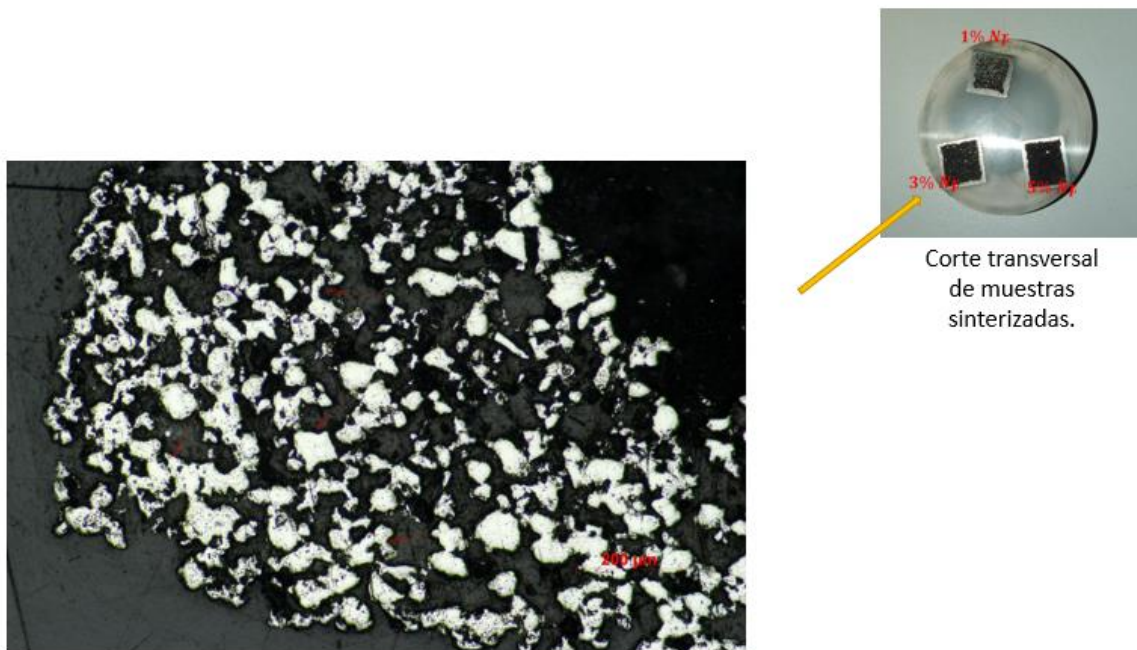


Figura 63: Imágen en 100X de muestra con 3% en peso de NPs-CeO₂ (borde “sinterizado” de la muestra).

MODIFICACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE ÁNODOS DE Cu-Ni-Al con NPs-CeO₂ PARA CELDAS DE CARBONATO FUNDIDO.

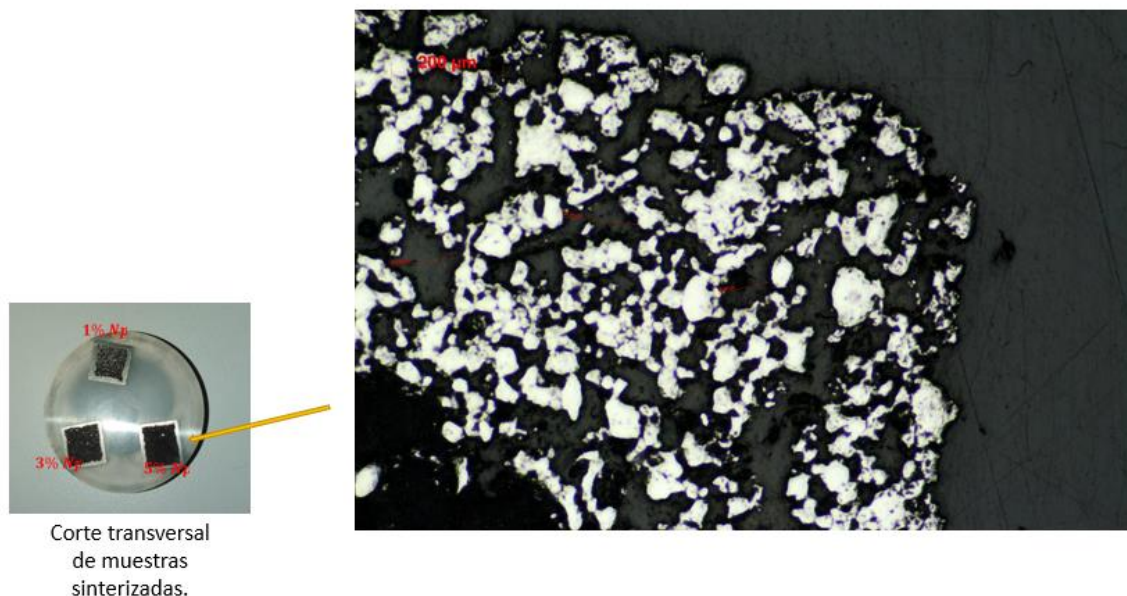


Figura 64: Imágen en 100X de muestra con 5% en peso de NPs-CeO₂ (borde “sinterizado” de la muestra).



Se compactan muestras a máxima carga en máquina de ensayos universales (3 ton correspondientes a 600 MPa) y el polvo restante se compacta en prensa manual a 800 MPa (4 ton aproximadamente).

	MPa	mm	mm	g		g/cc	%
Muestra	Carga	Altura	Diámetro	Masa	PRENSA	D. Geo.	Porosidad geo
1% Np	800	8,63	8,04	1,8735	Manual	4,276032	50,4917
1% Np	400	8,63	8,05	1,8042	Manual	4,107639	52,44137
3% Np	600	8,59	8,04	1,8814	M. Universal	4,314058	50,05143
3% Np	800	8,28	8,03	1,8067	Manual	4,308586	50,11479
5% Np	600	8,45	8,04	1,8873	M. Universal	4,399287	49,06465
5% Np	800	7,85	8,05	1,714	Manual	4,290022	50,32972



Figura 65: Muestras en verde antes de segunda prueba de sinterización.

MODIFICACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE ÁNODOS DE Cu-Ni-Al con NPs-CeO₂ PARA CELDAS DE CARBONATO FUNDIDO.

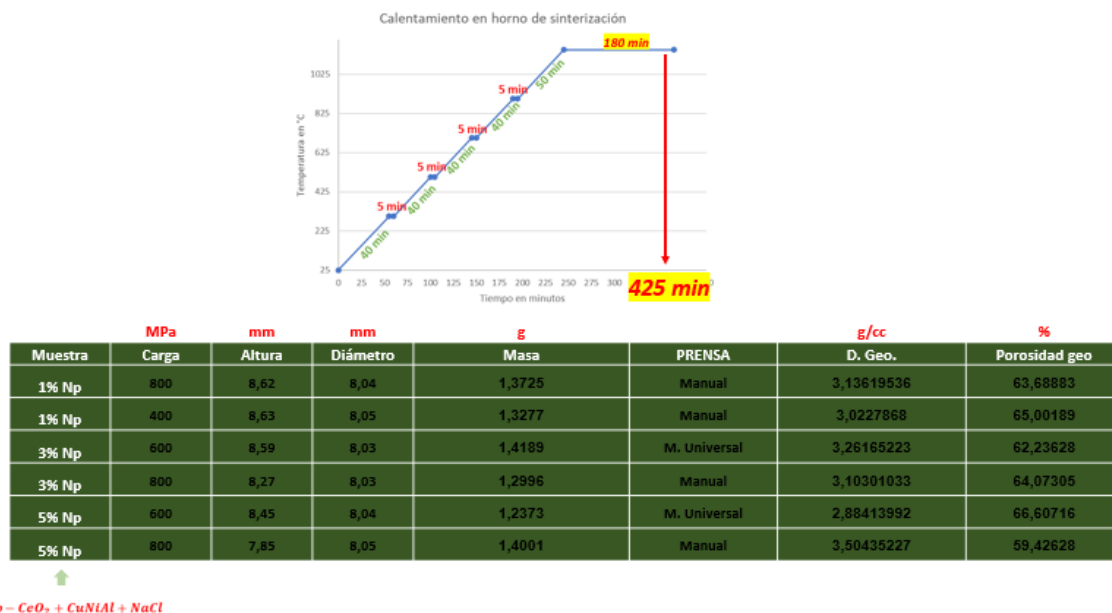


Figura 66: Muestras después de segunda prueba de sinterización y ciclo utilizado.

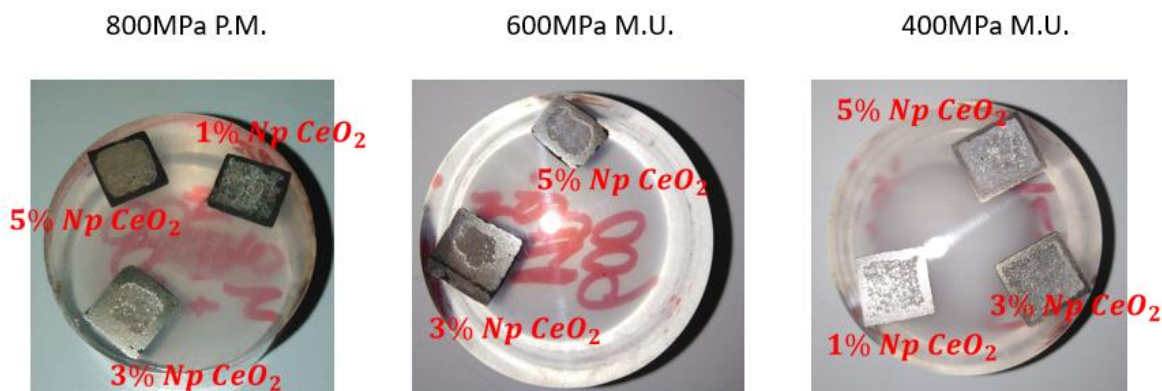
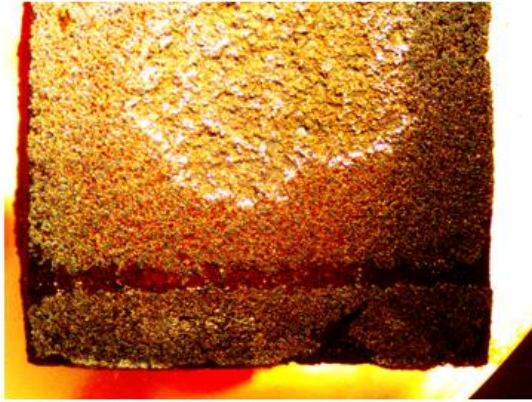


Figura 67: Secciones transversales de muestras después de segunda prueba de sinterización con distintas cargas. Se agregan muestras de la primera prueba de sinterización.



Inferior

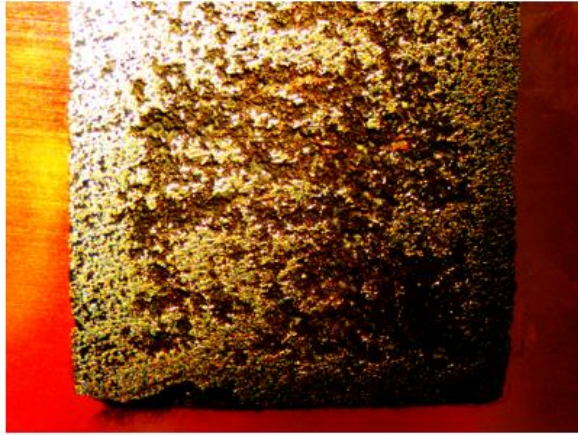


Superior

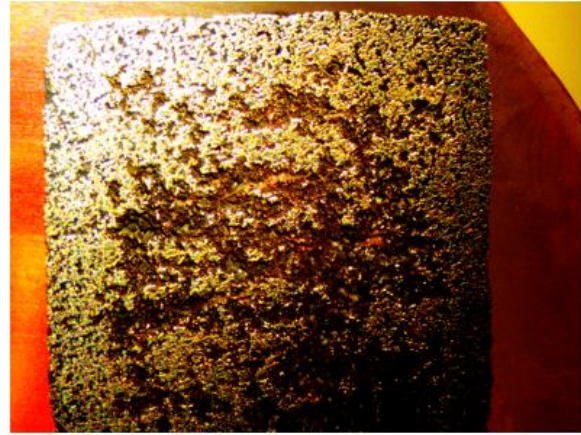
Figura 68: Muestra con 3% NPs-CeO₂ (CuNiAl+NaCl) compactada a 600 MPa en máquina universal.



Figura 69: Muestra con 5% NPs-CeO₂ (CuNiAl+NaCl) compactada a 600 MPa en máquina universal.

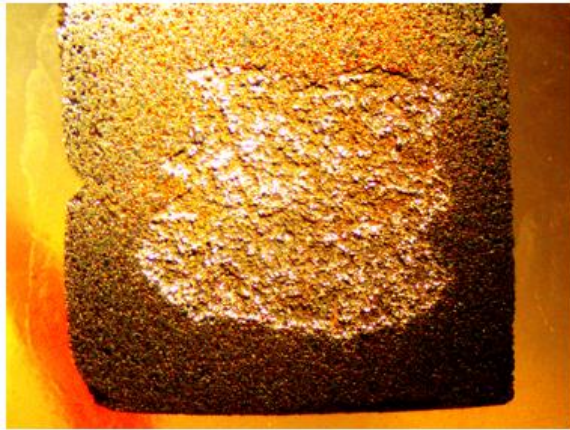


Inferior

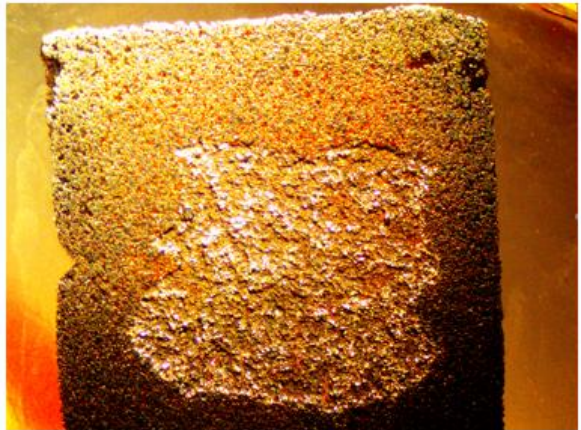


Superior

Figura 70: Muestra con 1% NPs-CeO₂ (CuNiAl+NaCl) compactada a 800 MPa en prensa manual.

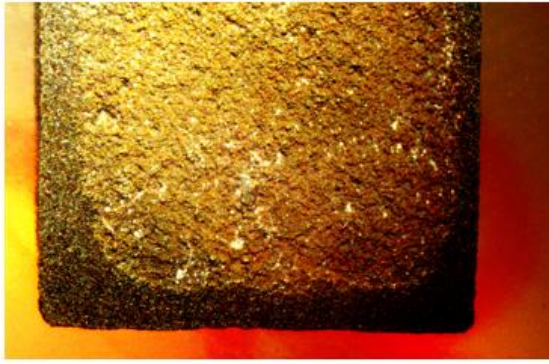


Inferior



Superior

Figura 71: Muestra con 3% NPs-CeO₂ (CuNiAl+NaCl) compactada a 800 MPa en prensa manual.

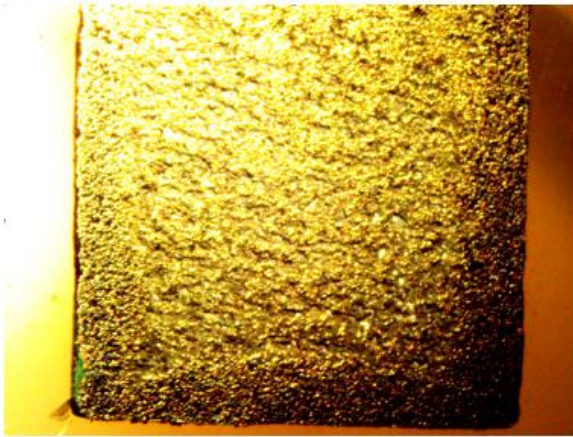


Inferior

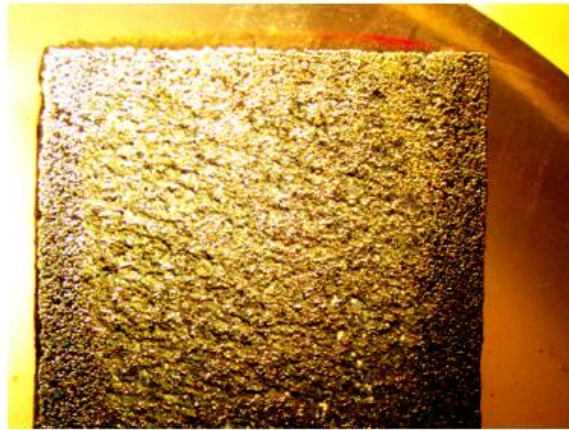


Superior

Figura 72: Muestra con 5% NPs-CeO₂ (CuNiAl+NaCl) compactada a 800 MPa en prensa manual.

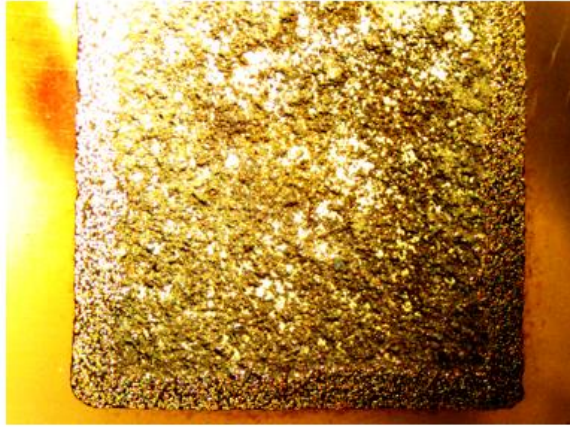


Inferior

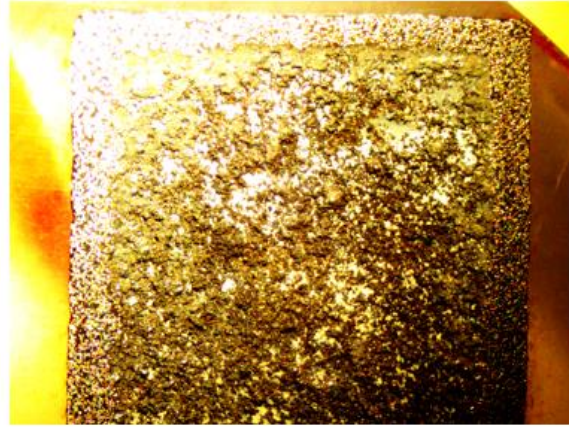


Superior

Figura 73: Muestra con 1% NPs-CeO₂ (CuNiAl+NaCl) compactada a 400 MPa en prensa manual.

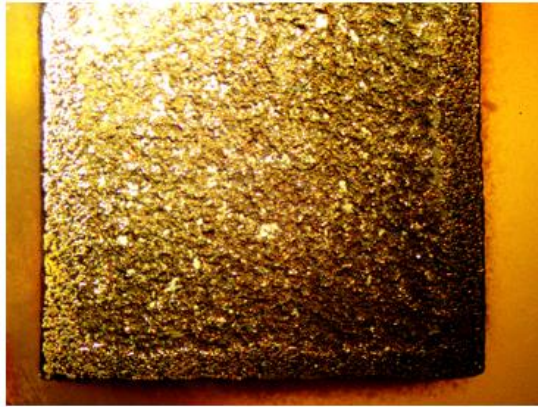


Inferior

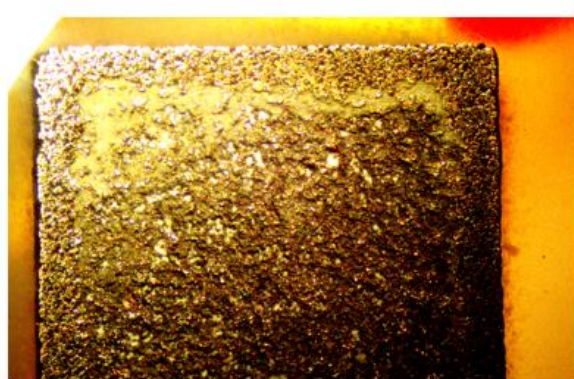


Superior

Figura 74: Muestra con 3% NPs-CeO₂ (CuNiAl+NaCl) compactada a 400 MPa en prensa manual.



Inferior



Superior

Figura 75: Muestra con 5% NPs-CeO₂ (CuNiAl+NaCl) compactada a 400 MPa en prensa manual.

MODIFICACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE ÁNODOS DE Cu-Ni-Al con NPs-CeO₂ PARA CELDAS DE CARBONATO FUNDIDO.

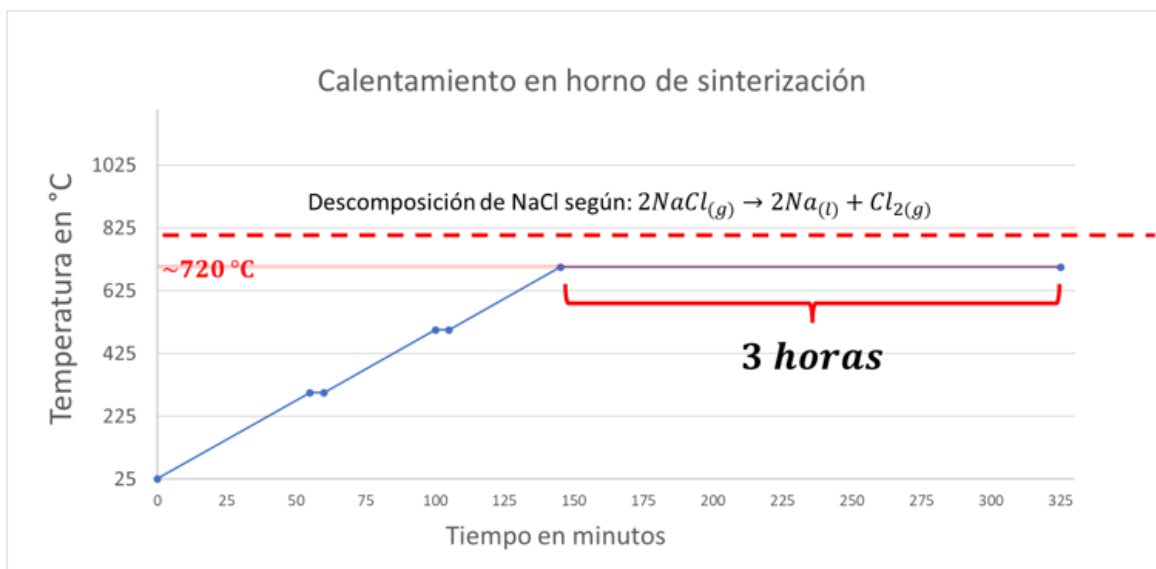


Figura 76: Prueba de sinterización (tercera) en muestras de Cu-50Ni con NaCl y adición de NPs-CeO₂.

Tabla 8: Datos muestras Cu-50Ni con NaCl y adición de NPs-CeO₂ sinterizadas con ciclo mostrado en figura 76.

Antes de sinterizar:

Muestra	Diámetro mm	Altura mm	Masa g
1Np	8,07	8,80	1,8800
3Np	8,06	8,94	1,8791
5Np	8,05	8,90	1,8811

Después de sinterizar:

Muestra	Diámetro mm	Altura mm	Masa g
1Np	8,18	9,14	1,8714
3Np	8,19	9,28	1,8698
5Np	8,23	9,23	1,8638

MODIFICACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE ÁNODOS DE Cu-Ni-Al con NPs-CeO₂ PARA CELDAS DE CARBONATO FUNDIDO.



Figura 77: Muestras post sinterización y eliminación (fallida) de espaciador (NaCl) remanente con ciclo de figura 76.



Se compactan muestras a máxima carga en máquina de ensayos universales (3 ton correspondientes a 600 MPa).

	MPa	mm	mm	g		g/cc	%
Muestra	Carga	Altura	Diámetro	Masa	PRENSA	D. Geo.	Porosidad geo
1% Np	600	9,46	8,06	1,8763	M. Univ.	3,8873	45,00784898
1% Np	600	9,22	8,05	1,8525	M. Univ.	3,9477	45,70700177
3% Np	600	9,34	8,09	1,8772	M. Univ.	3,91	45,27034718
3% Np	600	9,61	8,09	1,9675	M. Univ.	3,9829	46,11492527
5% Np	600	9,33	8,09	1,8904	M. Univ.	3,9417	45,63753938
0% Np	600	9,4	8,06	1,8603	M. Univ.	3,8788	44,90888245

Figura 78: Muestras en verde usando un cuarto ciclo de sinterización.

	MPa	mm	mm	g		g/cc	%
Muestra	Carga	Altura	Diámetro	Masa	PRENSA	D. Geo.	Porosidad geo
1% Np	600	8,51	7,22	1,3307	M. Univ.	3,8193	44,22047473
1% Np	600	8,35	7,25	1,3133	M. Univ.	3,8099	44,11117788
3% Np	600	8,58	7,33	1,3264	M. Univ.	3,6634	42,41568402
3% Np	600	8,58	7,33	1,3886	M. Univ.	3,8352	44,40471866
5% Np	600	8,68	7,38	1,3526	M. Univ.	3,6429	42,17782041
0% Np	600	8,36	7,13	1,3526	M. Univ.	4,0522	46,91710918

Figura 79: Muestras sinterizadas usando el cuarto ciclo de sinterización propuesto.

MODIFICACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE ÁNODOS DE Cu-Ni-Al con NPs-CeO₂ PARA CELDAS DE CARBONATO FUNDIDO.

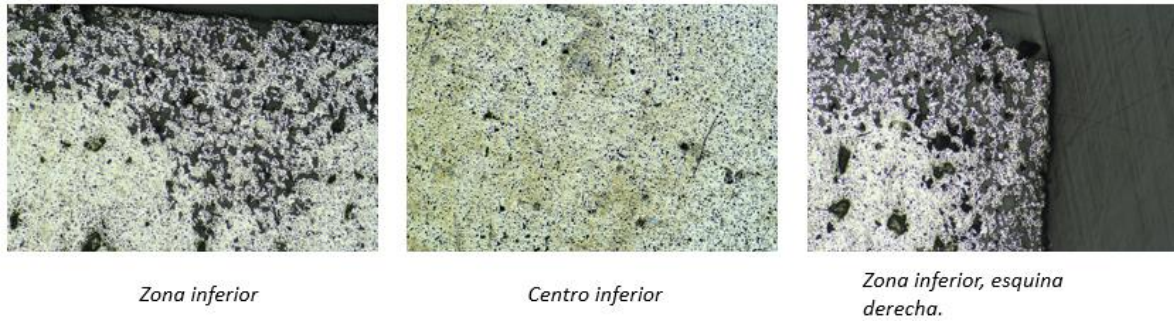


Figura 80: Muestra con 3% NPs-CeO₂ (CuNiAl+NaCl) compactada a 600 MPa en máquina universal usando el ciclo propuesto en la figura 78.

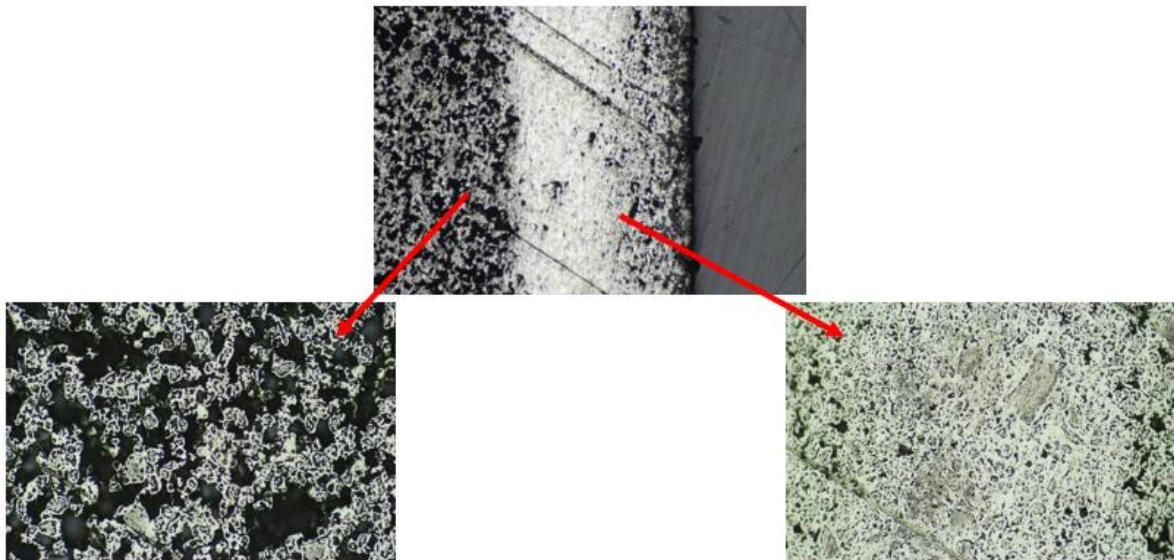


Figura 81: Muestra con 5% NPs-CeO₂ (CuNiAl+NaCl) compactada a 600 MPa en máquina universal usando el ciclo propuesto en la figura 77. Imagen a 100X (arriba) y 200X (ambas abajo).

MODIFICACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE ÁNODOS DE Cu-Ni-Al con NPs-CeO₂ PARA CELDAS DE CARBONATO FUNDIDO.

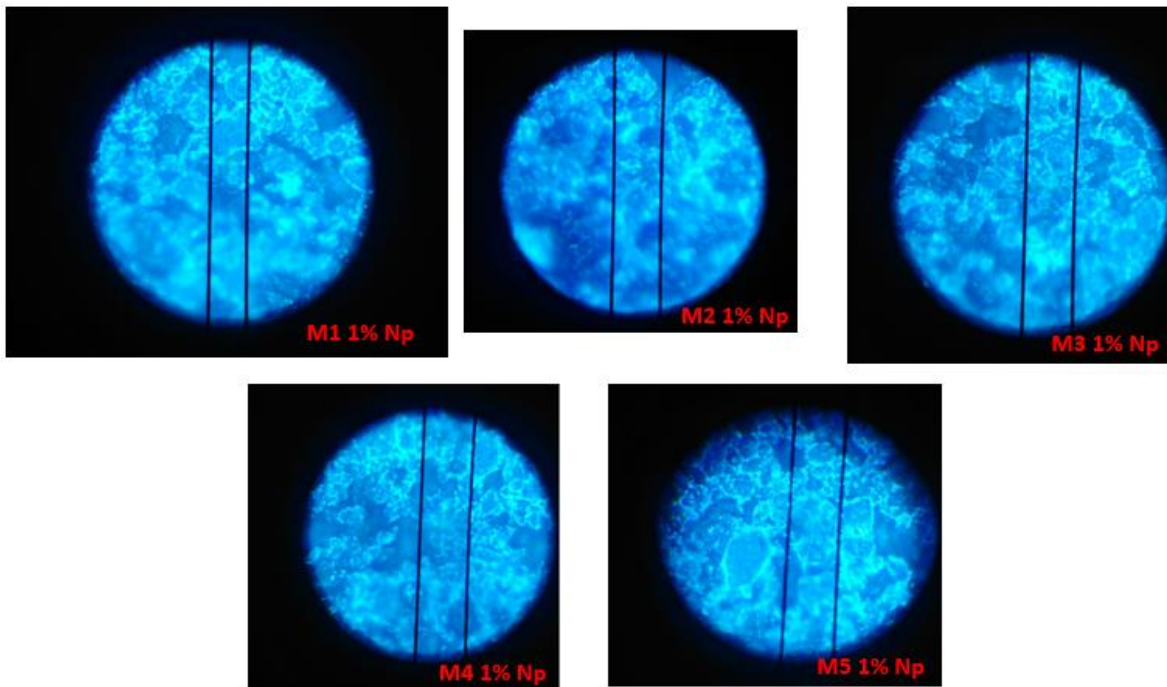


Figura 82: Mediciones de microdureza en muestra con 1% NPs-CeO₂.



Figura 83: Muestras de Ni-5Al y CuNiAl con 3% y 5% de adición de NPs-CeO₂ sinterizadas utilizando el cuarto ciclo de sinterización (muestras con sinterización parcial).

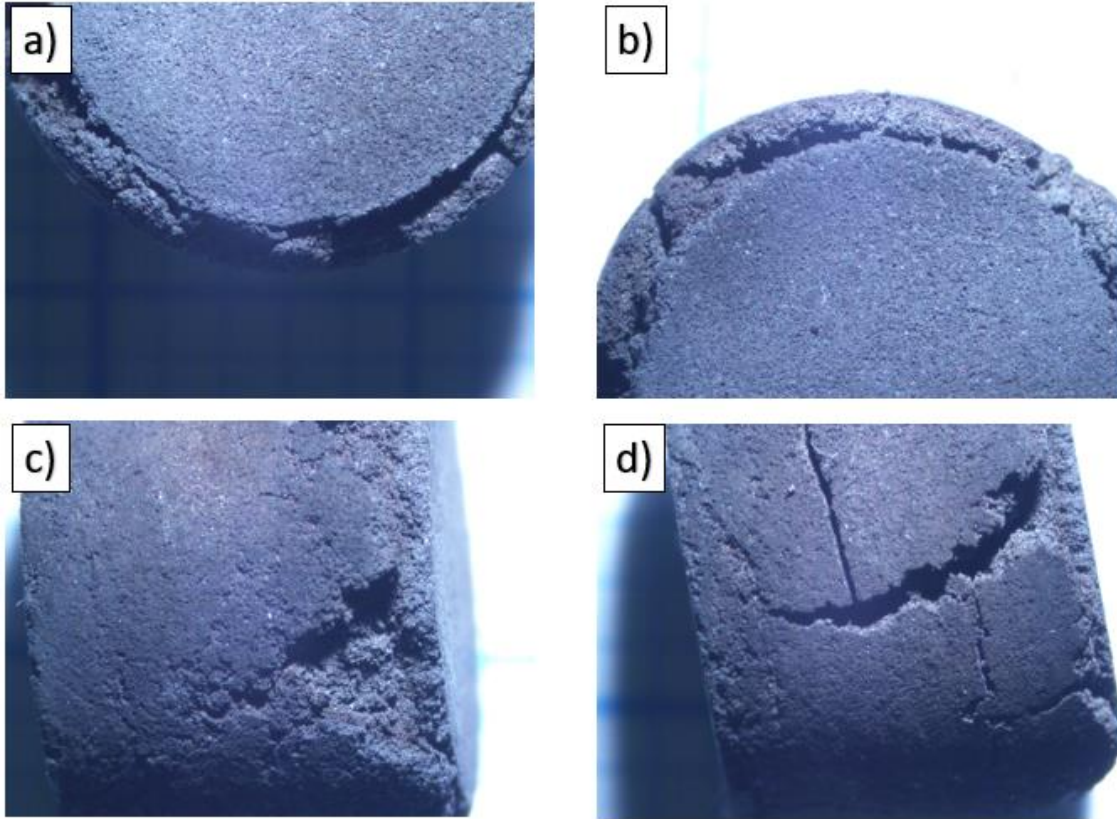


Figura 84: Muestra de CuNiAl+NaCl luego de ensayo de compresión a 25°C.

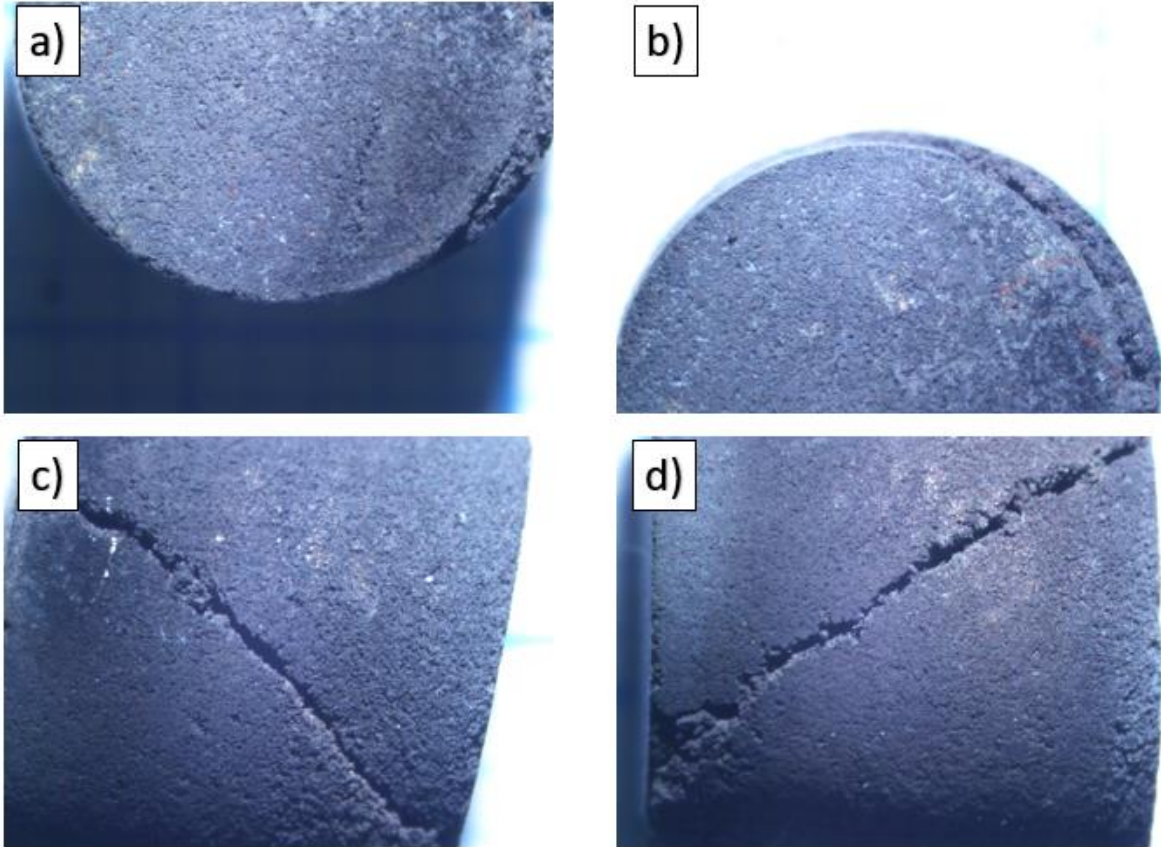


Figura 85: Muestra de CuNiAl+NaCl luego de ensayo de compresión a 200°C.

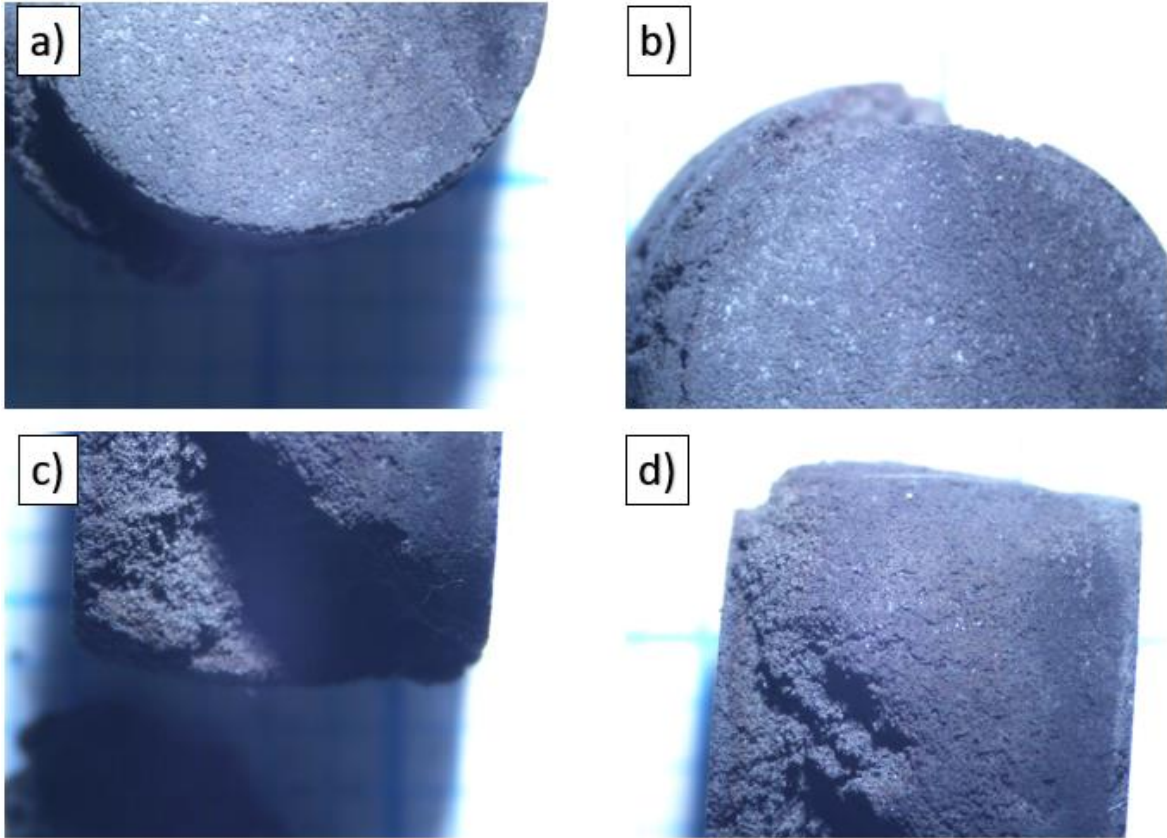


Figura 86: Muestra de CuNiAl+NaCl luego de ensayo de compresión a 400°C.

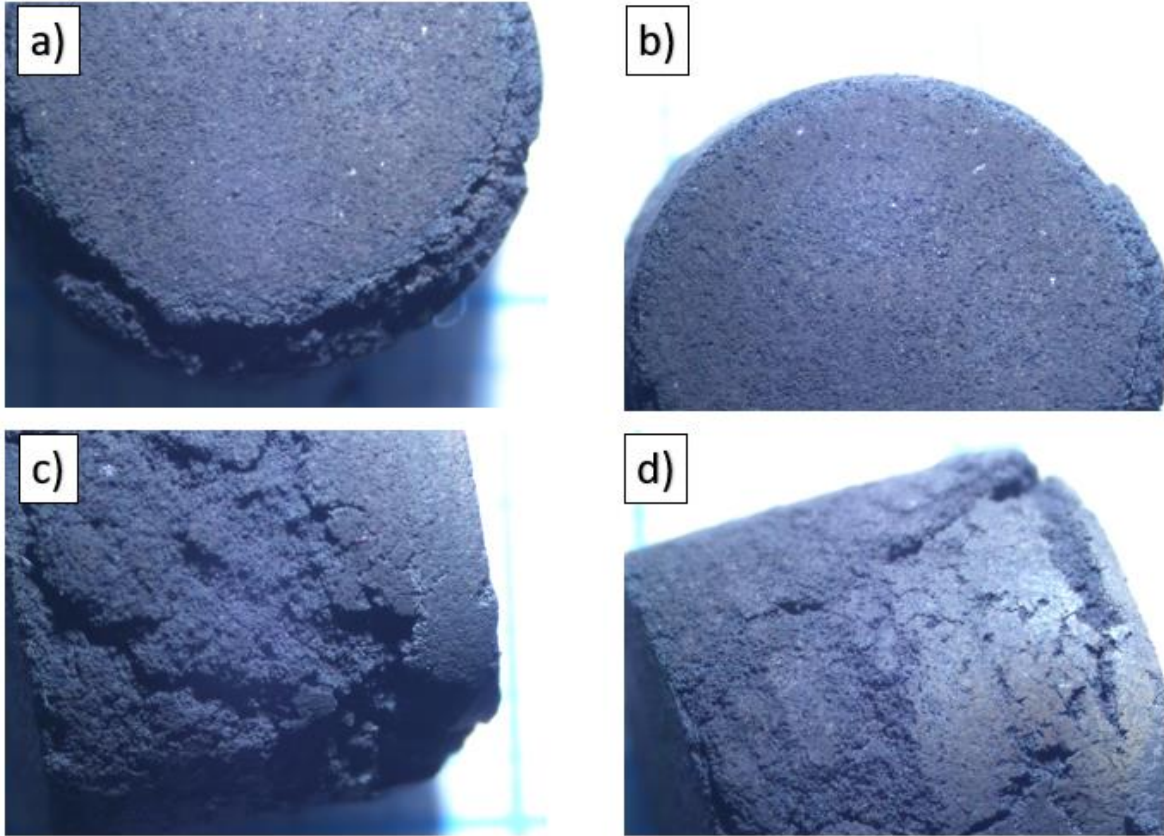


Figura 87: Muestra de CuNiAl+NaCl luego de ensayo de compresión a 650°C.

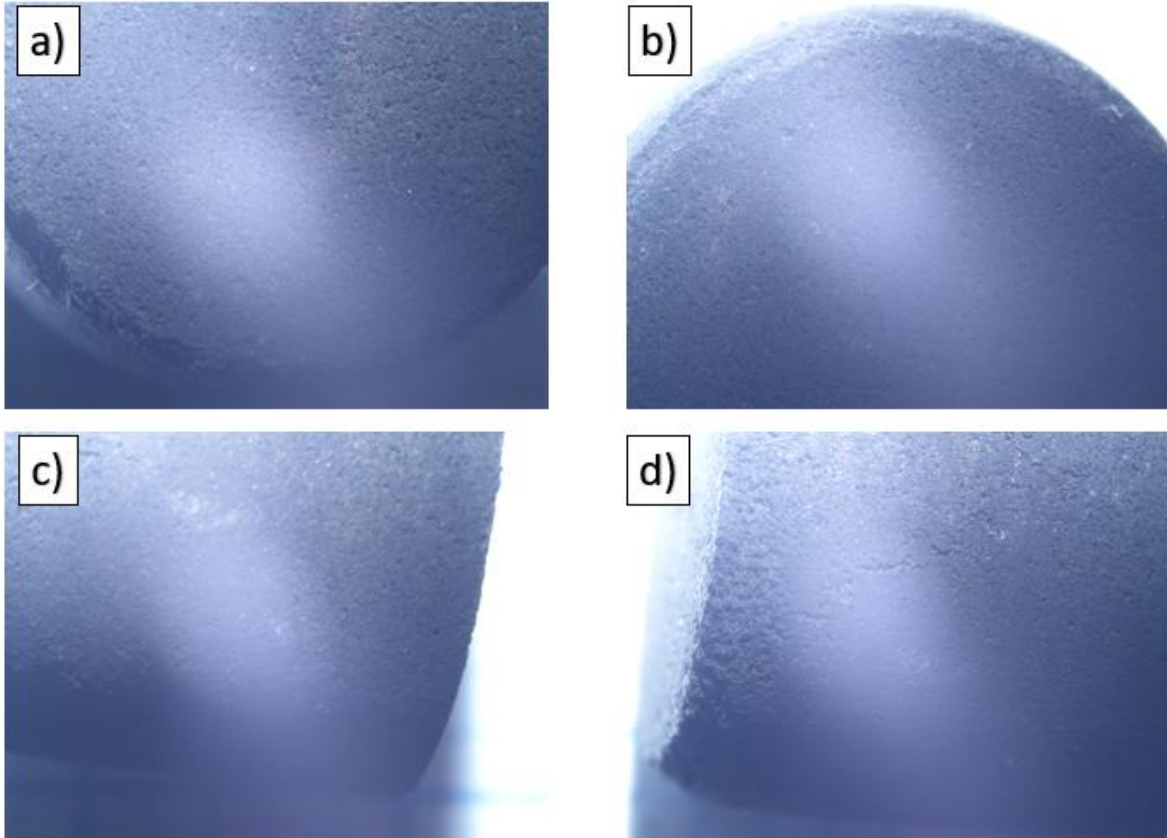


Figura 88: Muestra de CuNiAl+NaCl+1% NPs-CeO₂ luego de ensayo de compresión a 25°C.

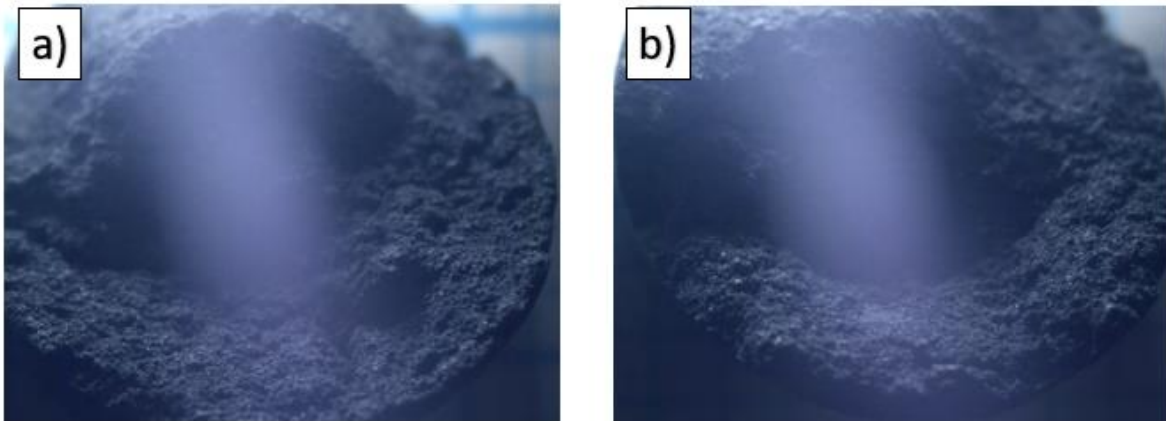


Figura 89: Muestra de CuNiAl+NaCl+1% NPs-CeO₂ luego de ensayo de compresión a 200°C.

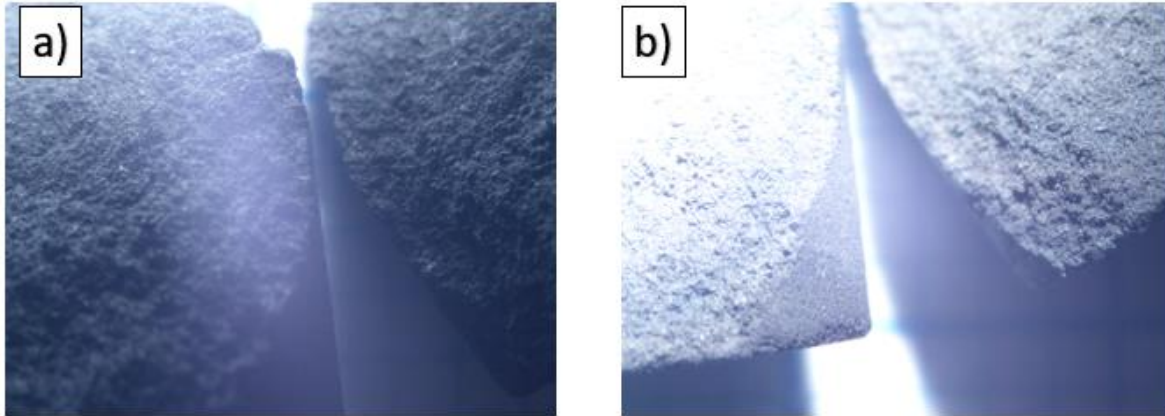


Figura 90: Muestra de CuNiAl+NaCl+1% NPs-CeO₂ luego de ensayo de compresión a 400°C.

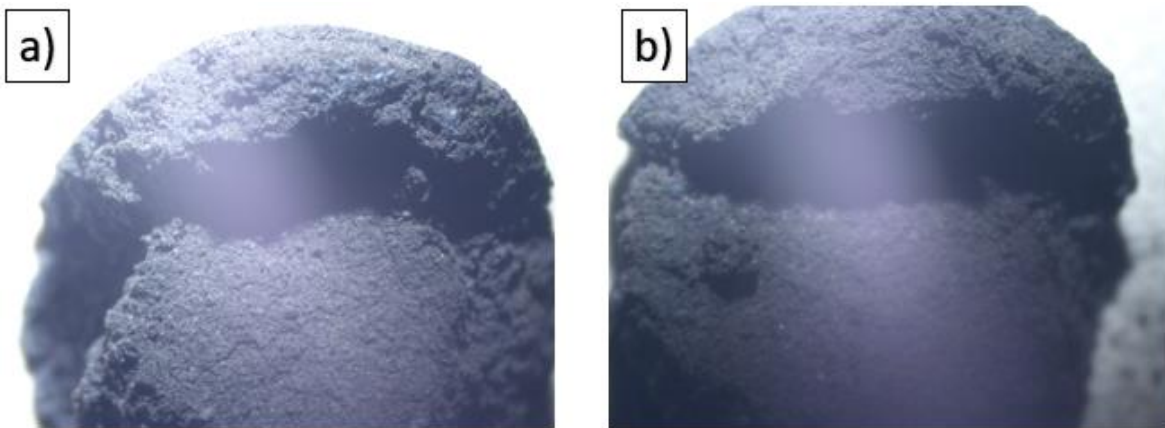


Figura 91: Muestra de CuNiAl+NaCl+1% NPs-CeO₂ luego de ensayo de compresión a 650°C.

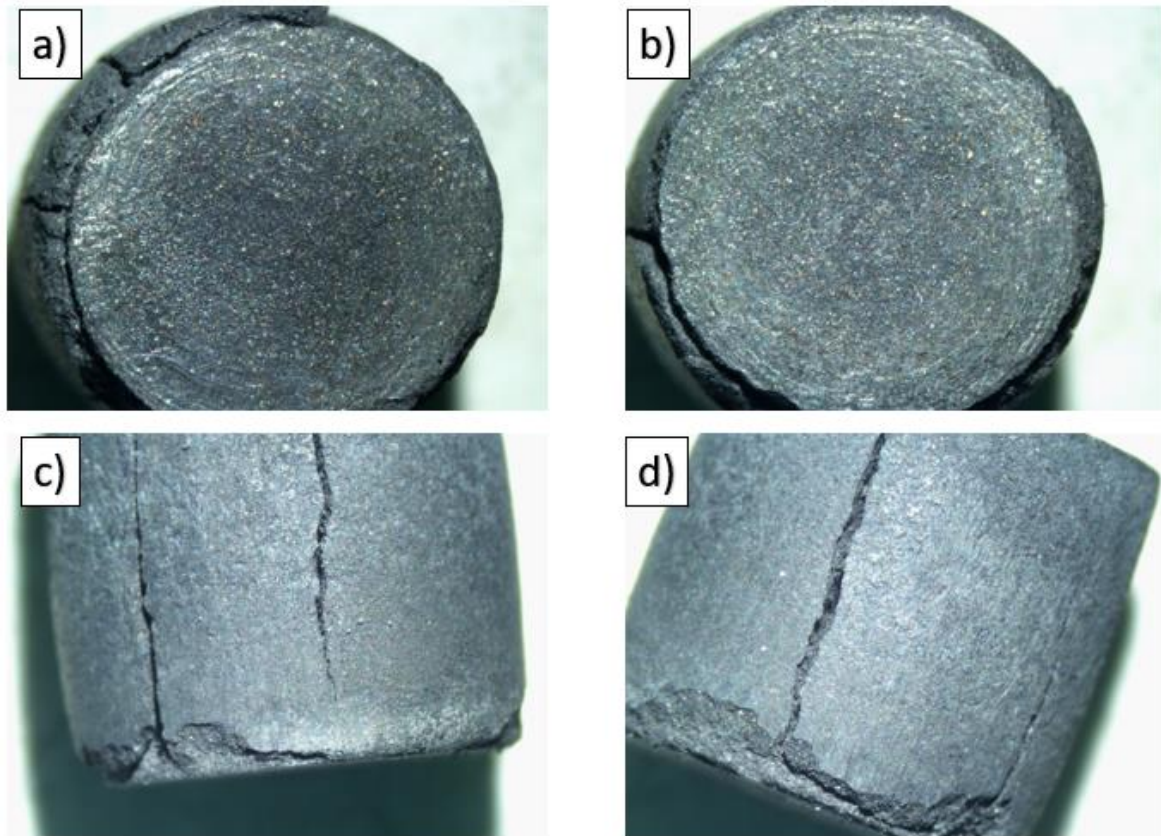


Figura 92: Muestra de CuNiAl+NaCl+3% NPs-CeO₂ luego de ensayo de compresión a 25°C.

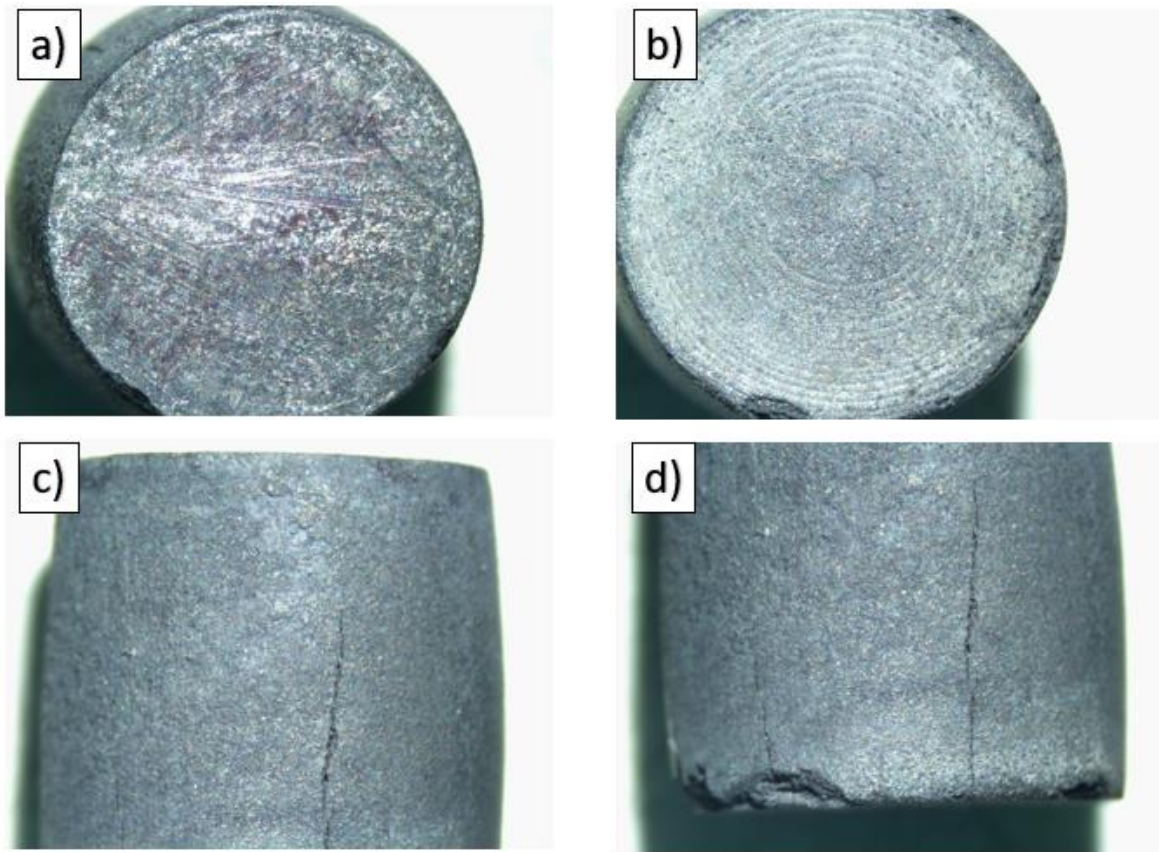


Figura 93: Muestra de CuNiAl+NaCl+3% NPs-CeO₂ luego de ensayo de compresión a 200°C.

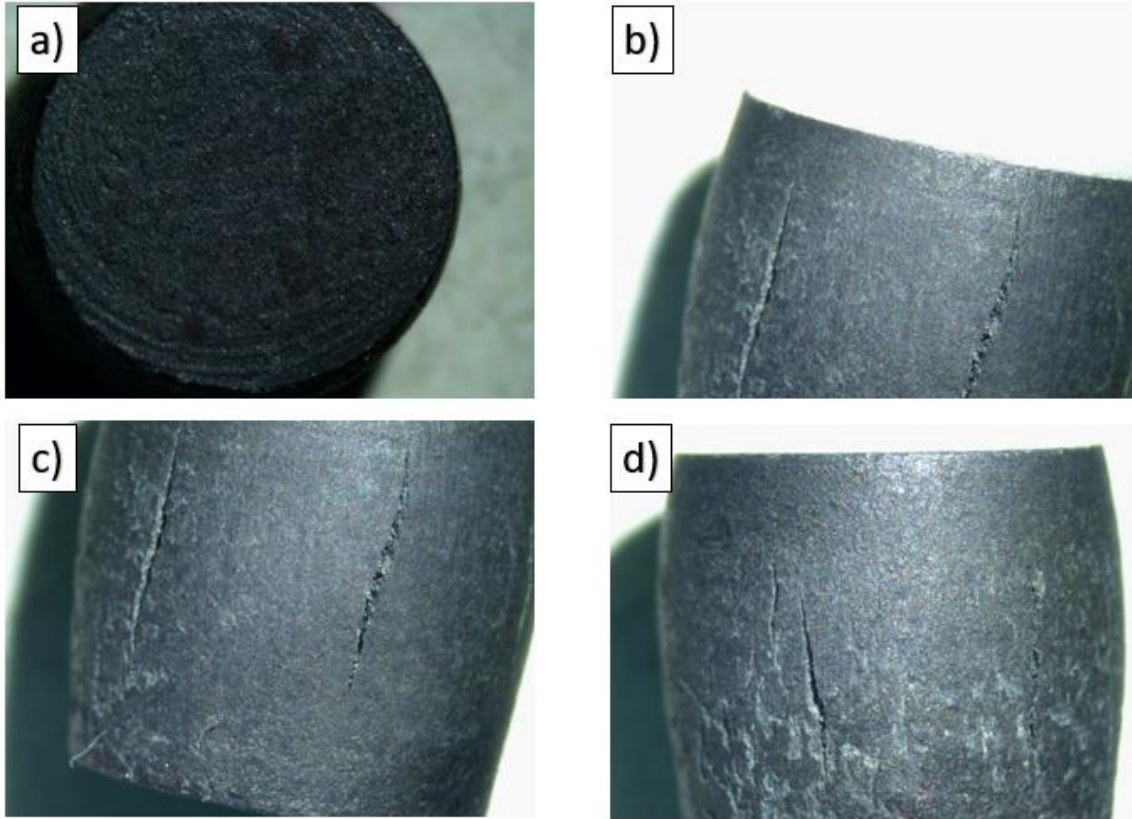


Figura 94: Muestra de CuNiAl+NaCl+3% NPs-CeO₂ luego de ensayo de compresión a 400°C.

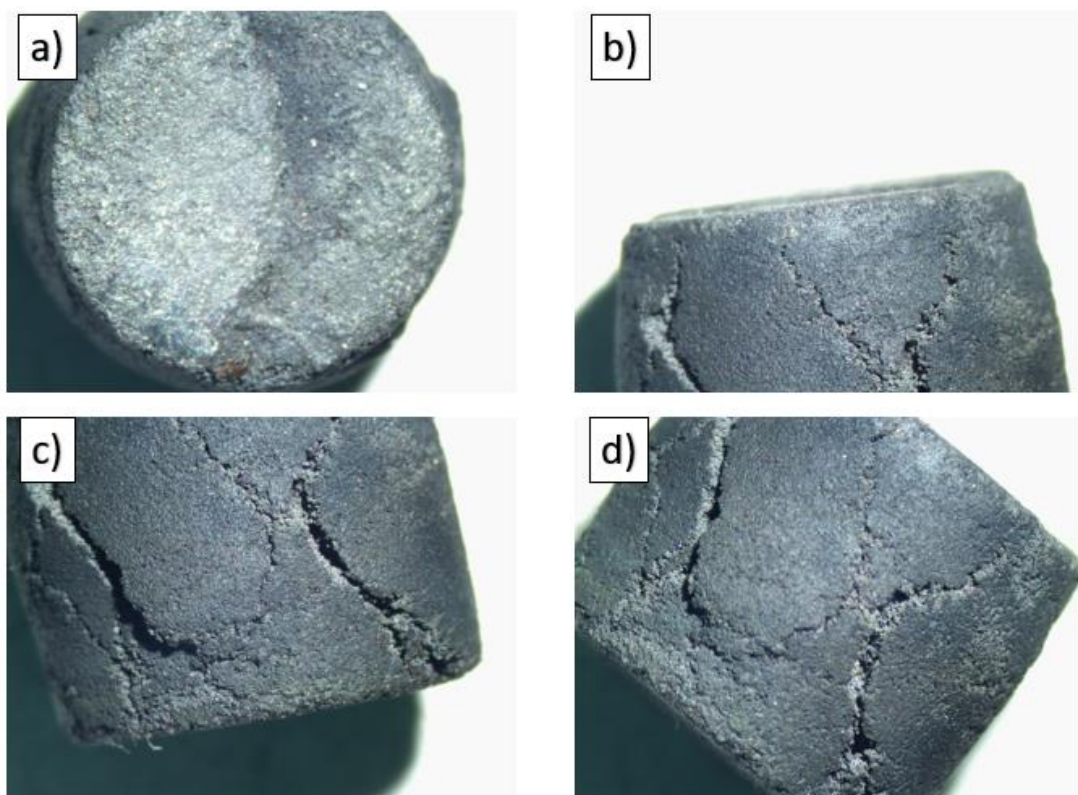


Figura 95: Muestra de CuNiAl+NaCl+3% NPs-CeO₂ luego de ensayo de compresión a 650°C.

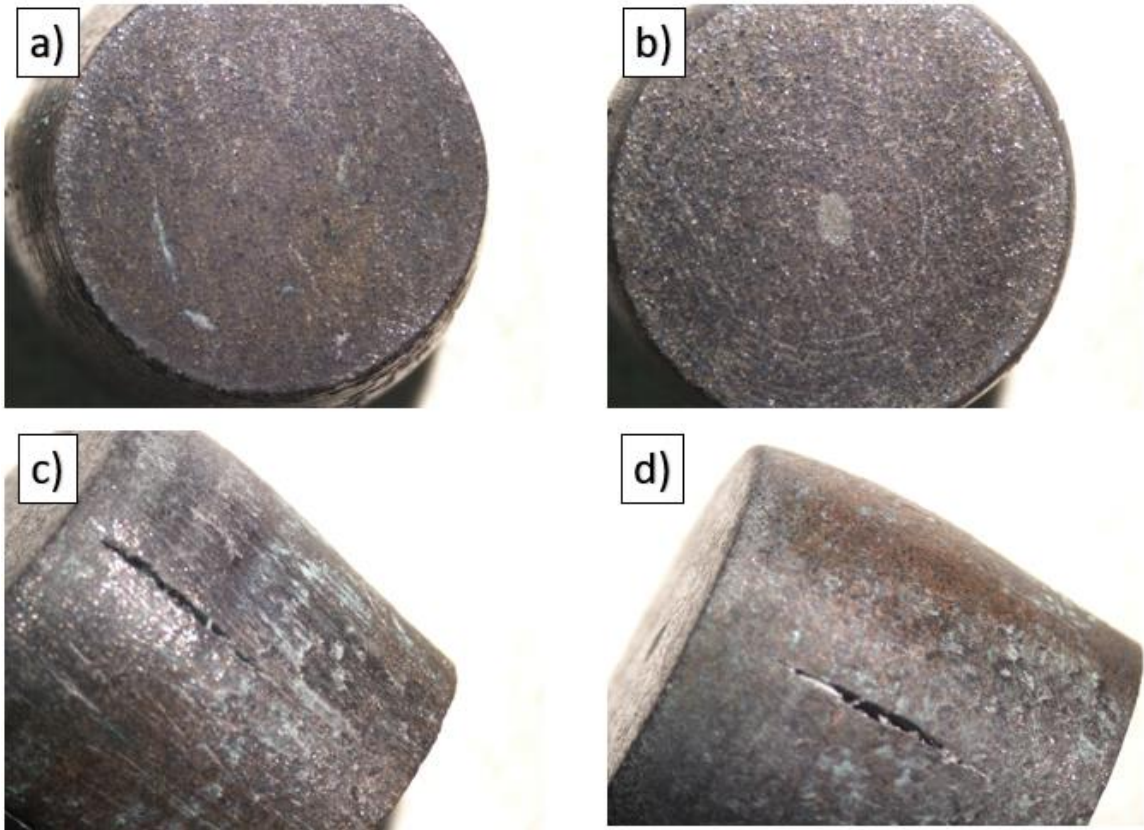


Figura 96: Muestra de CuNiAl+NaCl+5% NPs-CeO₂ luego de ensayo de compresión a 25°C.

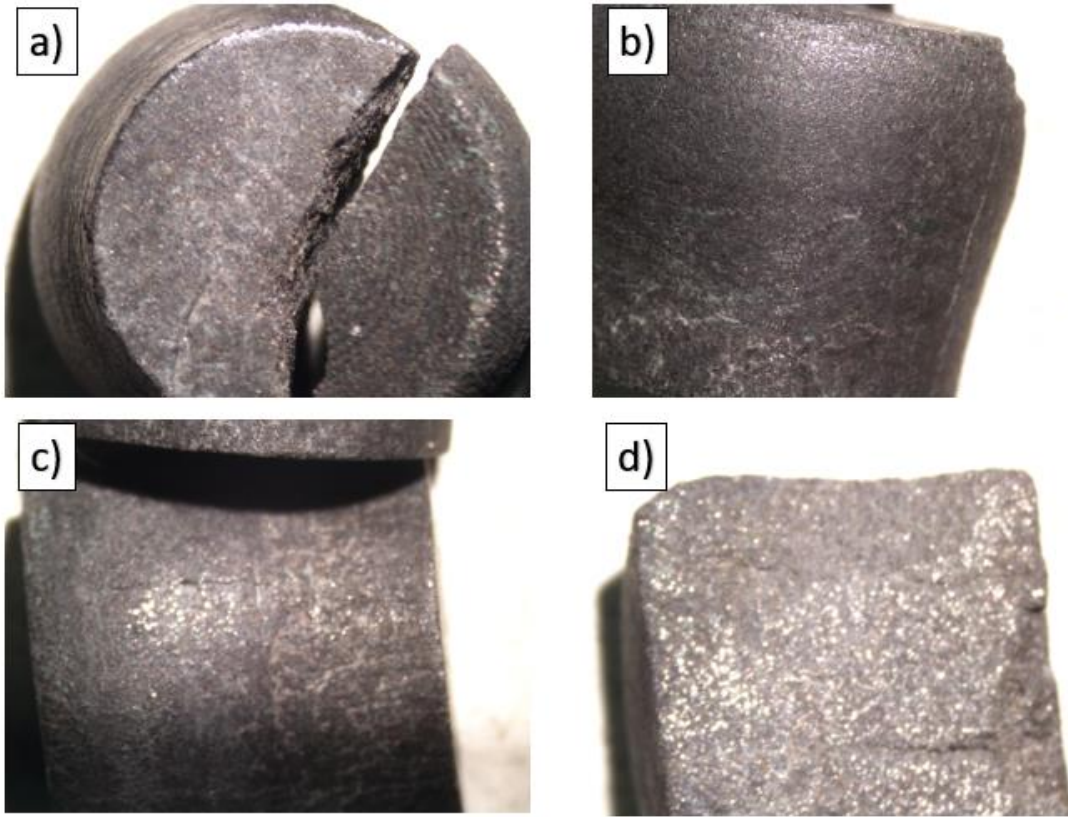


Figura 97: Muestra de CuNiAl+NaCl+5% NPs-CeO₂ luego de ensayo de compresión a 200°C.

MODIFICACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE ÁNODOS DE Cu-Ni-Al con NPs-CeO₂ PARA CELDAS DE CARBONATO FUNDIDO.

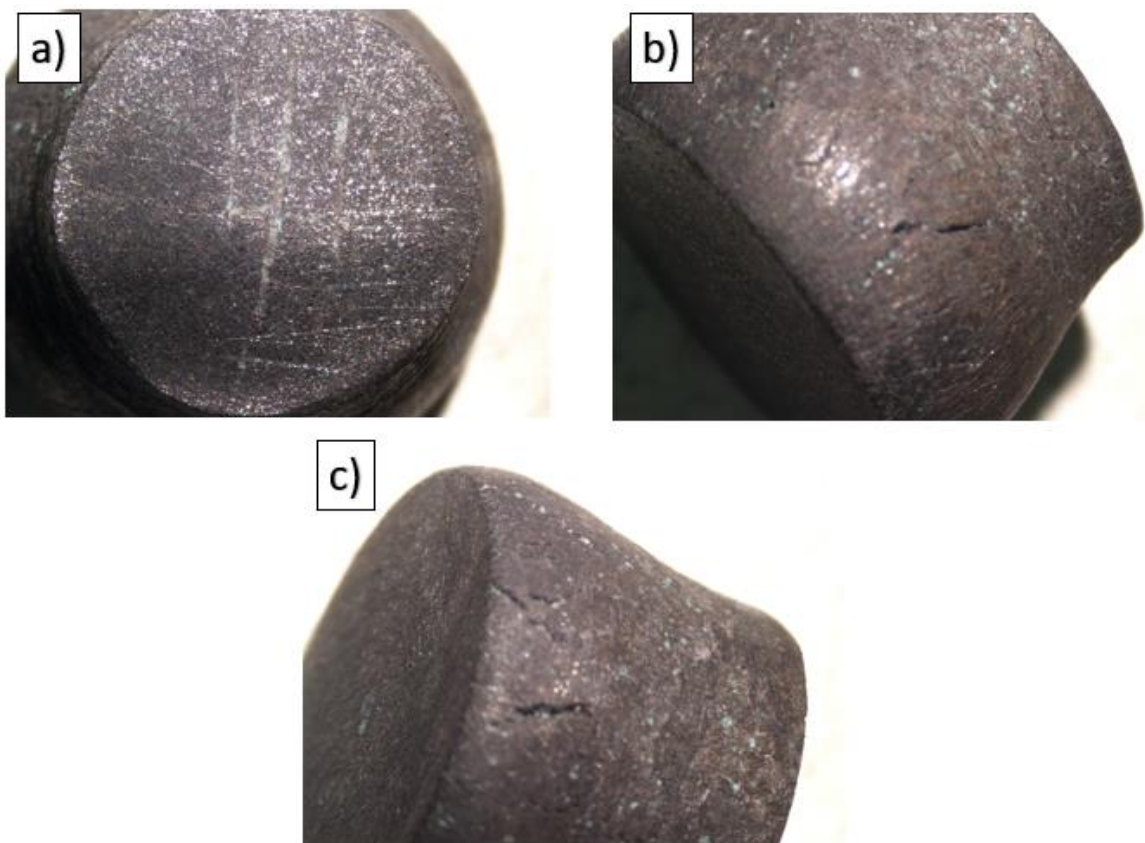


Figura 98: Muestra de CuNiAl+NaCl+5% NPs-CeO₂ luego de ensayo de compresión a 400°C.

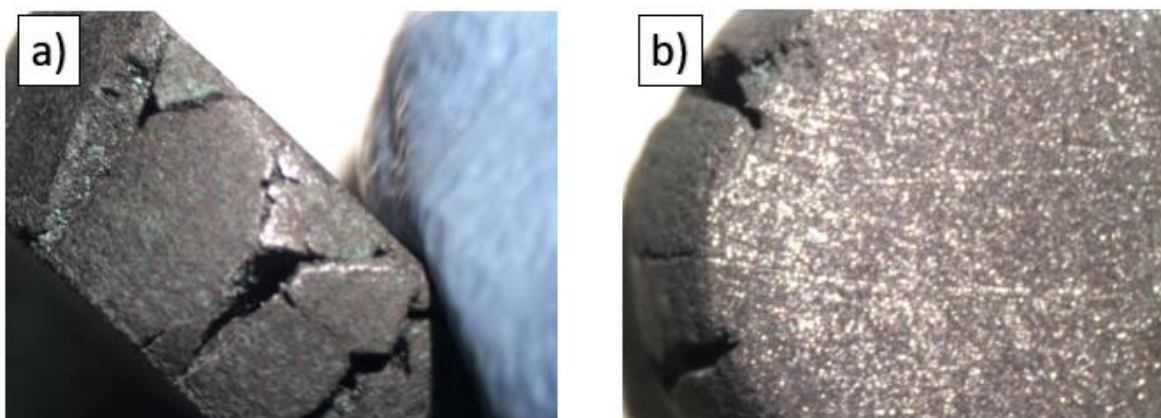


Figura 99: Muestra de CuNiAl+NaCl+5% NPs-CeO₂ luego de ensayo de compresión a 650°C.

Tabla 9: Mediciones de muestras antes de sinterizar usando el ciclo propuesto en figura 16.

A. de sint.	MPa	mm	mm	g		g/cc	%	
Muestra	Carga	Altura	Diámetro	Masa	PRENSA	D. Geo.	Porosidad geo	Código
Ni-5Al (1)	600	9,5	8,05	1,8652	M. Univ.	3,857626349	55,09166067	-

MODIFICACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE ÁNODOS DE Cu-Ni-Al con NPs-CeO₂ PARA CELDAS DE CARBONATO FUNDIDO.

Ni-5Al (2)	60 0	9,14	8,04	1,886 8	M. Univ.	4,0660966 08	52,664765 92	-
Ni-5Al (3)	60 0	9,45	8,04	1,874	M. Univ.	3,9060320 2	54,528148 77	-
Ni-5Al (4)	60 0	9,06	8,06	1,88	M. Univ.	4,0669579 92	52,654738 15	-
Ni-5Al (5)	60 0	8,62	8,05	1,833 9	M. Univ.	4,1801006 84	51,337593 89	-
Ni-5Al (6)	60 0	8,53	8,05	1,824 3	M. Univ.	4,2020922 74	51,081580 05	-
Ni-5Al (7)	60 0	8,82	8,05	1,884 1	M. Univ.	4,1971425 76	51,139201 68	-
Ni-5Al (8)	60 0	7,57	8,05	1,635	M. Univ.	4,2436566 21	50,597711 04	-
Cu-Ni-Al (1)	60 0	8,99	8,04	1,819 5	M. Univ.	3,9864873 41	53,844073 86	C01
Cu-Ni-Al (2)	60 0	9,06	8,04	1,840 1	M. Univ.	4,0004721 27	53,682156 69	C02
Cu-Ni-Al (3)	60 0	9,24	8,04	1,865 8	M. Univ.	3,9773255 37	53,950150 09	C03
Cu-Ni-Al (4)	60 0	9,26	8,05	1,861 3	M. Univ.	3,9493329 49	54,274250 91	C04
Cu-Ni-Al (5)	60 0	8,71	8,03	1,759 7	M. Univ.	3,9893258 13	53,811209 76	C05
Cu-Ni-Al (6)	60 0	9,19	8,05	1,851 9	M. Univ.	3,9593179 44	54,158643 69	C06
Cu-Ni-Al (7)	60 0	9,03	8,03	1,851 1	M. Univ.	4,0478196 9	53,133962 15	C07
Cu-Ni-Al 1%NPs CeO2 (1)	60 0	9,09	8,05	1,888	M. Univ.	4,0809048 1	52,750899 51	C11
Cu-Ni-Al 1%NPs CeO2 (2)	60 0	9,15	8,04	1,887 5	M. Univ.	4,0631596 54	52,956354 6	C12
Cu-Ni-Al 1%NPs CeO2 (3)	60 0	9,21	8,04	1,892 8	M. Univ.	4,0480243 68	53,131592 35	C13
Cu-Ni-Al 1%NPs CeO2 (4)	60 0	9,17	8,05	1,886 8	M. Univ.	4,0427314 2	53,192874 61	C14
Cu-Ni-Al 1%NPs CeO2 (5)	60 0	9,25	8,05	1,889 4	M. Univ.	4,0132899 37	53,533750 87	C15
Cu-Ni-Al 1%NPs CeO2 (6)	60 0	9,24	8,04	1,890 1	M. Univ.	4,0291258 43	53,350401 27	C16
Cu-Ni-Al 1%NPs CeO2 (7)	60 0	9,26	8,05	1,887 2	M. Univ.	4,0042879 4	53,637976 85	C17
Cu-Ni-Al 3%NPs CeO2 (8)	60 0	9,01	8,04	1,871 2	M. Univ.	4,0906605 17	50,891841 24	C38
Cu-Ni-Al A	60 0	9,4	8,06	1,860 3	M. Univ.	3,8787801 78	54,845399 56	0

MODIFICACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE ÁNODOS DE Cu-Ni-Al con NPs-CeO₂ PARA CELDAS DE CARBONATO FUNDIDO.

Cu-Ni-Al 1%NPs CeO2 A	60 0	9,46	8,06	1,870 3	M. Univ.	3,8748970 86	54,890604 36	1.1
Cu-Ni-Al 1%NPs CeO2 B	60 0	9,22	8,05	1,852 5	M. Univ.	3,9477137 43	54,042913 36	1.2
Cu-Ni-Al 3%NPs CeO2 A	60 0	9,34	8,09	1,876 9	M. Univ.	3,9093750 19	54,489231 44	3.1
Cu-Ni-Al 3%NPs CeO2 B	60 0	9,61	8,05	1,967 5	M. Univ.	4,0226265 09	53,170820 62	3.2
Cu-Ni-Al 5%NPs CeO2 A	60 0	9,33	8,09	1,890 4	M. Univ.	3,9417142 76	54,112755 81	5
Cu-Ni-Al 3%NPs CeO2 (10)	60 0	9,7	8,05	1,888 1	M. Univ.	3,8244731 46	55,477611 8	C310
Cu-Ni-Al 3%NPs CeO2 (11)	60 0	9,98	8,01	1,801 7	M. Univ.	3,5825892 94	58,293489 01	C311
Cu-Ni-Al 3%NPs CeO2 (12)	60 0	10,04	8,02	1,869 6	M. Univ.	3,6861785 59	57,087560 43	C312
Cu-Ni-Al 3%NPs CeO2 (13)	60 0	9,43	8,06	1,739 9	M. Univ.	3,6162015 7	57,902193 6	C313
Cu-Ni-Al 5%NPs CeO2 (9)	60 0	9,76	8,04	1,885 2	M. Univ.	3,8045704 86	55,709307 5	C59
Cu-Ni-Al 5%NPs CeO2 (10)	60 0	9,8	8,04	1,889 6	M. Univ.	3,7978851 36	55,787134 62	C510
Cu-Ni-Al 5%NPs CeO2 (11)	60 0	9,92	8,04	1,901 2	M. Univ.	3,7749756 5	56,053834 11	C511
Cu-Ni-Al 5%NPs CeO2 (12)	60 0	9,85	8,04	1,886 7	M. Univ.	3,7728074 42	56,079075 18	C512
Cu-Ni-Al 5%NPs CeO2 (13)	60 0	8,43	8,04	1,712 3	M. Univ.	4,0008318 89	51,827386 58	C513

Tabla 10: Mediciones de muestras después de sinterizar usando el ciclo propuesto en figura 16.

D. de sint.	MPa	mm	mm	g		g/cc	%		
Muestra	Carga	Altura	Diámetro	Masa	PRENSA	D. Geo.	Porosidad geo	Estado	Código
Ni-5Al (1)	600	8,8	7,95	1,237 6	M. Univ.	2,833175 58	67,017746 45	Fallida	-
Ni-5Al (2)	600	8,83	7,99	1,346 2	M. Univ.	3,040643 07	64,602525 4	Fallida	-
Ni-5Al (3)	600	9,04	7,95	1,304 3	M. Univ.	2,906597 7	66,163007 02	Fallida	-
Ni-5Al (4)	600	8,78	7,9	1,328 3	M. Univ.	3,086438 25	64,069403 35	Fallida	-

MODIFICACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE ÁNODOS DE Cu-Ni-Al con NPs-CeO₂ PARA CELDAS DE CARBONATO FUNDIDO.

Ni-5Al (5)	600	8,63	8,07	1,321 9	M. Univ	2,994682 99	65,137567 03	Fallida	-
Ni-5Al (6)	600	8,39	8,03	1,344 8	M. Univ	3,165007 68	63,154741 84	Fallida	-
Ni-5Al (7)	600	8,83	8,05	1,381 2	M. Univ	3,073365 59	64,221588 05	Fallida	-
Ni-5Al (8)	600	7,54	8,03	1,206 9	M. Univ	3,160668 66	63,205254 31	Fallida	-
Cu-Ni-Al (1)	600	8,36	7,13	1,310 9	M. Univ	3,927302 42	53,062000 5	OK	C01
Cu-Ni-Al (2)	600	8,8	7,46	1,308 2	M. Univ	3,401135 52	59,350597 41	OK	C02
Cu-Ni-Al (3)	600	8,97	7,56	1,325 1	M. Univ	3,290961 02	60,667371 55	OK	C03
Cu-Ni-Al (4)	600	8,98	7,34	1,323 8	M. Univ	3,483886 83	58,361577 28	OK	C04
Cu-Ni-Al (5)	600	8,46	7,35	1,247	M. Univ	3,474013 73	58,479577 71	OK	C05
Cu-Ni-Al (6)	600	8,89	7,28	1,308 8	M. Univ	3,536868 27	57,728358 15	OK	C06
Cu-Ni-Al (7)	600	8,77	7,41	1,313 4	M. Univ	3,472730 82	58,494910 73	OK	C07
Cu-Ni-Al 1%NPs CeO2 (1)	600	8,98	7,46	1,369 8	M. Univ	3,489902 46	58,229773 07	OK	C11
Cu-Ni-Al 1%NPs CeO2 (2)	600	9,06	7,52	1,355 1	M. Univ	3,367577 39	59,693867 26	OK	C12
Cu-Ni-Al 1%NPs CeO2 (3)	600	9,09	7,32	1,362 6	M. Univ	3,561988 05	57,366989 25	OK	C13
Cu-Ni-Al 1%NPs CeO2 (4)	600	9,16	7,19	1,369 2	M. Univ	3,681491 1	55,936671 48	OK	C14

MODIFICACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE ÁNODOS DE Cu-Ni-Al con NPs-CeO₂ PARA CELDAS DE CARBONATO FUNDIDO.

Cu-Ni-Al 1%NPs CeO2 (5)	600	8,51	7,22	1,330 7	M. Univ .	3,819322 4	54,286985 01	OK	C15
Cu-Ni-Al 1%NPs CeO2 (6)	600	9,15	7,46	1,369 1	M. Univ .	3,423312 45	59,026780 92	OK	C16
Cu-Ni-Al 1%NPs CeO2 (7)	600	9,19	7,51	1,380 2	M. Univ .	3,390445 41	59,420162 64	OK	C17
Cu-Ni-Al 3%NPs CeO2 (8)	600	8,58	7,59	1,326 4	M. Univ .	3,416754 63	58,982044 99	OK	C38
Cu-Ni-Al	600	8,36	7,67	1,321 2	M. Univ .	3,420437 65	59,119903 78	OK	0
Cu-Ni-Al 1%NPs CeO2 A	600	8,51	7,5	1,356 7	M. Univ .	3,608625 86	56,808786 86	OK	1.1
Cu-Ni-Al 1%NPs CeO2 B	600	8,35	7,25	1,313 3	M. Univ .	3,809882 43	54,399970 88	OK	1.2
Cu-Ni-Al 3%NPs CeO2 A	600	8,58	7,78	1,326 4	M. Univ .	3,251907 25	60,961028 97	OK	3.1
Cu-Ni-Al 3%NPs CeO2 B	600	8,88	7,81	1,388 6	M. Univ .	3,264166 07	60,813862 48	OK	3.2
Cu-Ni-Al 5%NPs CeO2 A	600	8,68	7,77	1,352 6	M. Univ .	3,286379 7	60,429854 82	Fallida	5
Cu-Ni-Al 3%NPs CeO2 (10)	600	9,11	8,05	1,394 3	M. Univ .	3,007157 73	63,899233 71	OK	C31 0
Cu-Ni-Al 3%NPs CeO2 (11)	600	9,21	8,01	1,285 1	M. Univ .	2,768996 33	66,758348 5	OK	C31 1
Cu-Ni-Al 3%NPs CeO2 (12)	600	9,32	8,02	1,335 2	M. Univ .	2,835905 75	65,955104 49	OK	C31 2
Cu-Ni-Al 3%NPs CeO2 (13)	600	9,25	8,06	1,349 8	M. Univ .	2,860011 15	65,665720 49	OK	C31 3
Cu-Ni-Al 5%NPs CeO2 (9)	600	9,45	8,04	1,661 5	M. Univ .	3,463112 17	58,301881 14	Fallida	C59

MODIFICACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE ÁNODOS DE Cu-Ni-Al con NPs-CeO₂ PARA CELDAS DE CARBONATO FUNDIDO.

Cu-Ni-Al 5%NPs CeO2 (10)	600	9,33	8,04	1,575 1	M. Univ .	3,325251 58	59,961812 08	Fallida	C51 0
Cu-Ni-Al 5%NPs CeO2 (11)	600	9,47	8,04	1,642 4	M. Univ .	3,416071 71	58,868278 82	Fallida	C51 1
Cu-Ni-Al 5%NPs CeO2 (12)	600	9,53	8,04	1,684 1	M. Univ .	3,480751 32	58,089494 31	Fallida	C51 2
Cu-Ni-Al 5%NPs CeO2 (12)	600	8,03	8,01	1,552 3	M. Univ .	3,836234 96	53,809240 49	Fallida	C51 3

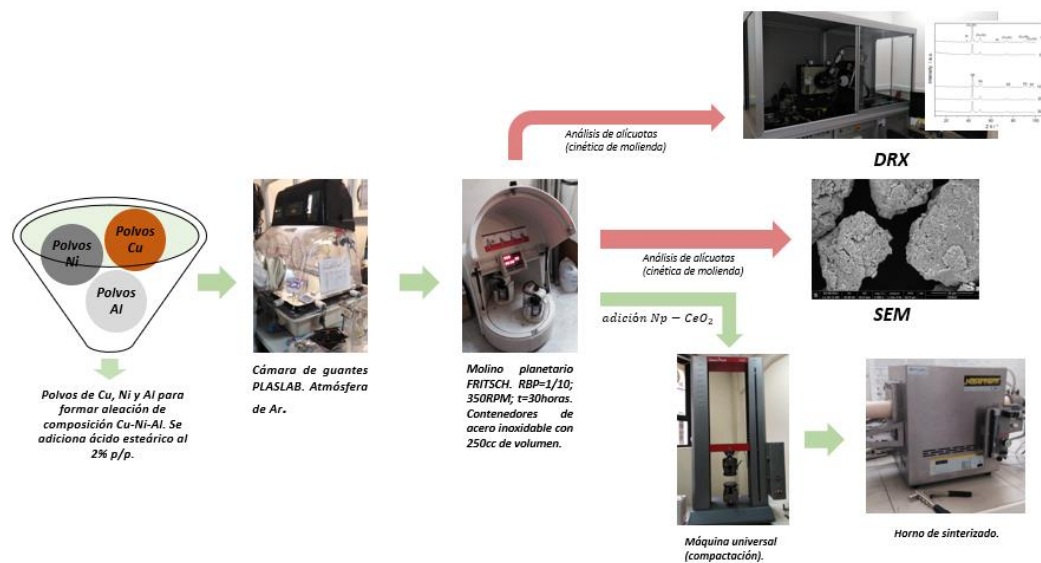


Figura 100: Equipos utilizados (en laboratorio DIMM-UTFSM) y metodología experimental planteada para obtener muestras sinterizadas.

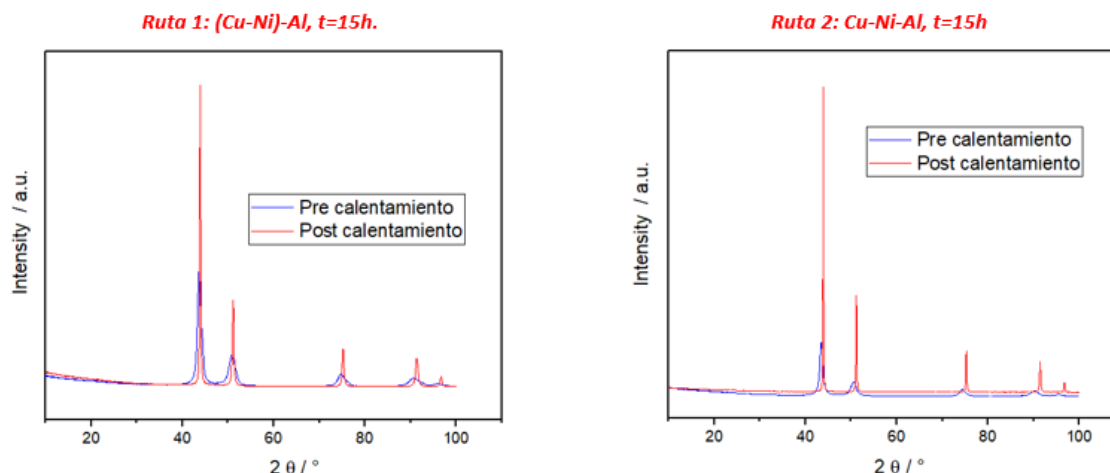


Figura 101: Resultados de DRX en polvos a 15h de molienda antes y después de aumentar temperatura.

REFERENCIAS

- [1] ONG Manos Unidas. Calentamiento global 2023. <https://www.manosunidas.org/observatorio/cambio-climatico/calentamiento-global2/3>.
- [2] Kulkarni A, Giddey S. Materials issues and recent developments in molten carbonate fuel cells. Journal of Solid State Electrochemistry 2012;16:3123–46. <https://doi.org/10.1007/s10008-012-1771-y>.
- [3] Hilmi A, Yuh C-Y, Farooque M. Carbonate Fuel Cell Anode: A Review. ECS Trans 2014;61:245–53. <https://doi.org/10.1149/06101.0245ecst>.
- [4] Tseung ACC. Inhibition of sintering in molten carbonate fuel cell anodes. J Appl Electrochem 1971;1:279–81.
- [5] Yuh C, Johnsen R, Farooque M, Maru H. Status of carbonate fuel cell materials. J Power Sources 1995;56:1–10.
- [6] Quaino P, Juarez F, Santos E, Schmickler W. Volcano plots in hydrogen electrocatalysis-uses and abuses. Beilstein Journal of Nanotechnology 2014;5:846–54. <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.96>.
- [7] Trading Economics. Commodities, Metals 2023. <https://tradingeconomics.com/commodities>.
- [8] Accardo G, Frattini D, Yoon SP, Ham HC, Nam SW. Performance and properties of anodes reinforced with metal oxide nanoparticles for molten carbonate fuel cells. J Power Sources 2017;370:52–60. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.10.015>.

- [9] The National Aeronautics and Space Administration. Climate change causes 2023. <https://science.nasa.gov/climate-change/causes/>.
- [10] Loeb NG, Johnson GC, Thorsen TJ, Lyman JM, Rose FG, Kato S. Increase in Earth's Heating Rate. *Geophys Res Lett* 2021;48. <https://doi.org/10.1029/2021GL093047>.
- [11] Ma Q. National Aeronautics and Space Administration Goddard Institute for Space Studies Science Briefs Greenhouse Gases: Refining the Role of Carbon Dioxide. 1998.
- [12] United Nations. Causes and Effects of Climate Change 2023. <https://www.un.org/en/climatechange/science/causes-effects-climate-change>.
- [13] Black R. Las cicatrices del calentamiento global desde la revolución industrial 2013.
- [14] Europa Press. El cambio climático 2023. <https://www.epdata.es/datos/cambio-climatico-datos-graficos/447> (accessed May 6, 2024).
- [15] Databank. World Development Indicators 2023. https://databank.worldbank.org/country/CHN/556d8fa6/Popular_countries (accessed May 6, 2024).
- [16] Ministerio de Energía. Estrategia Nacional de Hidrógeno Verde. 2020.
- [17] Registro de emisiones y transferencia de contaminantes. Emisiones al aire 2022. <https://retc.mma.gob.cl/indicadores/emisiones-al-aire/> (accessed May 6, 2024).
- [18] Alcántara KS. Un poco de todo sobre el hidrógeno. *Ciencia* 2019;72–80.
- [19] Bockris JOM. The hydrogen economy: Its history. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:2579–88. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.026>.
- [20] Gondal IA, Masood SA, Khan R. Green hydrogen production potential for developing a hydrogen economy in Pakistan. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:6011–39. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.113>.
- [21] Ministerio de Energía de Chile. ¿Qué es el hidrógeno verde? 2023. <https://energia.gob.cl/h2/Qu%C3%A9-es-el-hidr%C3%B3geno-verde>.
- [22] International Energy Association (IEA). Global Hydrogen Review 2023, Hydrogen production projects interactive map En línea: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/hydrogen-production-projects-interactive-map>. 2023.
- [23] International Energy Association. Global Hydrogen Review 2023, Levelised Cost of Hydrogen Maps. En línea: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/levelised-cost-of-hydrogen-maps>. 2023.

- [24] Grove WR. On a Gaseous Voltaic Battery. *Philosophical Magazine* 2012;92:3753–6. <https://doi.org/10.1080/14786435.2012.742293>.
- [25] Larminie James, Dicks Andrew. *Fuel Cell Systems Explained* (Second edition). Fuel Cells, J. Wiley; 2003.
- [26] Gondal IA, Masood SA, Khan R. Green hydrogen production potential for developing a hydrogen economy in Pakistan. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:6011–39. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.113>.
- [27] *Fuel Cell Handbook* (Sixth Edition). 2002.
- [28] Dicks AL. Fuel Cells: Molten Carbonate fuel cells. *Curr Opin Solid State Mater Sci* 2004;8:379–83. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2004.12.005>.
- [29] Dicks AL. Molten Carbonate Fuel Cells: Overview. *Fuel Cells*, 2009, p. 446–53.
- [30] Chen C, Tran T, Olivares R, Wright S, Sun S. Coupled experimental study and thermodynamic modeling of melting point and thermal stability of Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃ based salts. *Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME* 2014;136. <https://doi.org/10.1115/1.4027264>.
- [31] Kojima T, Miyazaki Y, Nomura K, Tanimoto K. Density, Surface Tension, and Electrical Conductivity of Ternary Molten Carbonate System Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃ and Methods for Their Estimation. *J Electrochem Soc* 2008;155:F150. <https://doi.org/10.1149/1.2917212>.
- [32] Tomczyk P. MCFC versus other fuel cells-Characteristics, technologies and prospects. *J Power Sources* 2006;160:858–62. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.04.071>.
- [33] Zhou L, Lin H, Yi B. Sintering behavior of porous α -lithium aluminate matrices in molten carbonate fuel cells at high temperature. *J Power Sources* 2007;164:24–32. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.043>.
- [34] Huijsmans J, Kraaij G, Makkus R, Rietveld G, Sitters E, Reijers Ht. An analysis of endurance issues for MCFC. *J Power Sources* 2000;86:117–21.
- [35] Dicks AL. Molten Carbonate Fuel Cells: Overview. *Fuel Cells*, 2009, p. 446–53.
- [36] Kudo T, Hisamitsu Y, Kihara K, Mohamedi M, Uchida I. Electrochemical behaviour of Ni + Al alloy as an alternative material for molten carbonate fuel cell cathodes. *J Appl Electrochem* 2002;32:179–84.
- [37] Wee JH, Lee KY. Overview of the effects of rare-earth elements used as additive materials in molten carbonate fuel cell systems. *J Mater Sci* 2006;41:3585–92. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-5551-2>.

- [38] Bove R, Moreno A, Mcphail S. International Status of Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) Technology. 2008.
- [39] Quaino P, Juarez F, Santos E, Schmickler W. Volcano plots in hydrogen electrocatalysis-uses and abuses. Beilstein Journal of Nanotechnology 2014;5:846–54. <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.96>.
- [40] Roine A. HSC Chemistry software references 2023;170.
- [41] Yuh C, Farooque M. Molten Carbonate Fuel Cells: Materials and Life Considerations. Fuel Cells, 2009, p. 498–507.
- [42] Kawase M, Mugikura Y, Watanabe T. The Effects of H₂S on Electrolyte Distribution and Cell Performance in the Molten Carbonate Fuel Cell. J Electrochem Soc 2000;147:1240–4.
- [43] Guo Boyun, Ghalambor Ali. Natural Gas Engineering Handbook (Second Edition). Gulf Pub. Company; 2012.
- [44] Weaver D, Winnick J. Sulfation of the Molten Carbonate Fuel Cell Anode. n.d.
- [45] Devianto H, Simonetti E, McPhail SJ, Zaza F, Cigolotti V, Paoletti C, et al. Electrochemical impedance study of the poisoning behaviour of Ni-based anodes at low concentrations of H₂S in an MCFC. Int J Hydrogen Energy 2012;37:19312–8. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.03.110>.
- [46] Yuh C, Farooque M. Materials and Life Considerations. n.d.
- [47] Yuh C, Johnsen R, Farooque M, Maru H. Status of carbonate fuel cell materials. J Power Sources 1995;56:1–10.
- [48] Shewmon PG. Transformation in Metals. 2007.
- [49] Lynn Johnson D, Project Manager Arnold Pickett EP. Influence of Dispersed Refractory Oxides in Retarding Catalyst Sintering. 1978.
- [50] Tikkanen MH, Rosell BO, Wiberg O. Sintering of metal powder compacts containing ceramic oxides. Powder Metallurgy 1962;5:49–60. <https://doi.org/10.1179/POM.1962.5.10.004>.
- [51] Iacovangelo CD. Stability of Molten Carbonate Fuel Cell Nickel Anodes. Journal of Electrochemistry Society: Solid State Science and Technology 1986;24:11–6.
- [52] Shimada Toru, Takehisa Fukui, Kazuhito Hato, Seiji Terada. New Materials for Molten Carbonate Fuel Cell. 1995.
- [53] Kim G, Moon Y, Lee D. Preparation of creep-resistant Ni-5 wt.% Al anodes for molten carbonate fuel cells. J Power Sources 2002;104:181–9.

- [54] Kim YS, Lim JH, Chun HS. Creep mechanism of porous MCFC Ni anodes strengthened by Ni₃Al. *AIChE Journal* 2006;52:359–65. <https://doi.org/10.1002/aic.10630>.
- [55] Frattini D, Accardo G, Moreno A, Yoon SP, Han JH, Nam SW. Strengthening mechanism and electrochemical characterization of ZrO₂ nanoparticles in Nickel–Aluminum alloy for Molten Carbonate Fuel Cells. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2017;56:285–91. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.07.021>.
- [56] Du Y, Li AB, Zhang XX, Tan ZB, Su RZ, Pu F, et al. Enhancement of the mechanical strength of aluminum foams by SiC nanoparticles. *Mater Lett* 2015;148:79–81. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.02.066>.
- [57] Dong X, Wang A, Xie J, Zhu P. Effect of CeO₂ content on microstructure and properties of SiCp/Al-Si composites prepared by powder metallurgy. *Materials* 2021;14. <https://doi.org/10.3390/ma14164685>.
- [58] Wee JH. Creep and sintering resistance of a Ce added anode electrode for molten carbonate fuel cell. *Mater Chem Phys* 2006;98:273–8. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.09.018>.
- [59] Wee JH. Effect of cerium addition to Ni-Cr anode electrode for molten carbonate fuel cells: Surface fractal dimensions, wettability and cell performance. *Mater Chem Phys* 2007;101:322–8. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2006.06.006>.
- [60] Wang W, Chen HL, Larsson H, Mao H. Thermodynamic constitution of the Al–Cu–Ni system modeled by CALPHAD and ab initio methodology for designing high entropy alloys. *CALPHAD* 2019;65:346–69. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.03.011>.
- [61] Williamson GK, Hall WH. X-ray Line Broadening from filed Aluminum and Wolfram. *Acta Metallurgica* 1953;1:22–31.
- [62] Ungár T, Borbély A. The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening: A new approach to line profile analysis. *Appl Phys Lett* 1996;69:3173–5. <https://doi.org/10.1063/1.117951>.
- [63] Rietveld HM. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J Appl Crystallogr* 1969;2:65.
- [64] Young R A. *The Rietveld Method*. Oxford Science Publications; 1995.
- [65] Toby BH. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? . *Powder Diffr* 2006;21:67–70. <https://doi.org/10.1154/1.2179804>.
- [66] L. Lutterotti. *Maud - Materials Analysis Using Diffraction*. University of Trento 2003. www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/lutterotti/~luttero/maud/.

- [67] Miyajima Y, Ueda T, Adachi H, Fujii T, Onaka S, Kato M. Dislocation density of FCC metals processed by ARB. IOP Conf Ser Mater Sci Eng, vol. 63, Institute of Physics Publishing; 2014. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/63/1/012138>.
- [68] Murty BS, Rao MM, Ranganathanf S. Milling Maps and Amorphization during Mechanical Alloying. Acta Metallurgica 1995;43:2443–50.
- [69] Weeber AW, Bakker H. Amoriphization by Ball Milling: A Review. Physica B 1988;153:93–135.
- [70] Bakker H, Zhou G F, Yang H. Mechanically Driven Disorder and Phase Transformation in Alloys. Prog Mater Sci 1995;30:159–241.
- [71] Suryanarayana C. Mechanical Alloying and Milling. Marcel Dekker; 2004.
- [72] International Standard. ISO 13314: Mechanical testing of metals - Ductility testing - Compression test for Porous and Cellulars metals (First edition), 2011.
- [73] Abramoff M D. Image Processing with ImageJ. Biophotonics International 2004.
- [74] ASTM International. D2845-08: Standard Test Method for Laboratory Determination of Pulse Velocities and Ultrasonic Elastic Constants of Rock, 2008. <https://doi.org/10.1520/D2845-08>.
- [75] Wang D, Wang J, Bao X, Chen G, Chu H. Evaporation heat transfer characteristics of composite porous wick with spherical-dendritic powders. Appl Therm Eng 2019;152:825–34. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.02.126>.
- [76] Nouri A, Sola A. Metal particle shape: A practical perspective. Metal Powder Report 2018;73:276–82. <https://doi.org/10.1016/j.mprp.2018.04.001>.
- [77] Bor A, Jargalsaikhan B, Uranchimeg K, Lee J, Choi H. Particle morphology control of metal powder with various experimental conditions using ball milling. Powder Technol 2021;394:181–90. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.08.053>.
- [78] El-Eskandarany MS. Controlling the powder milling process. Mechanical Alloying 2015:48–83. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-7752-5.00003-6>.
- [79] Ungár T, Borbély A. The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening: A new approach to line profile analysis. Appl Phys Lett 1998;69:3173. <https://doi.org/10.1063/1.117951>.
- [80] Aguilar C, Pío E, Medina A, Parra C, Mangalaraja R, Martin P, et al. Effect of Sn on synthesis of nanocrystalline Ti-based alloy with fcc structure. Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition) 2020;30:2119–31. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(20\)65365-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65365-1).
- [81] Huang SJ, Muneeb A, Abbas A, Sankar R. The effect of Mg content and milling time on the solid solubility and microstructure of Ti–Mg alloys processed by mechanical milling. Journal

- of Materials Research and Technology 2021;11:1424–33. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2021.01.097>.
- [82] Liu GF, Chen TJ. Effect of ball-milling time on microstructures and mechanical properties of heterogeneity-improved heterostructured 2024Al alloys fabricated through powder thixoforming. Mater Chem Phys 2022;291:126684. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2022.126684>.
- [83] Zaara K, Chemingui M, Optasanu V, Khitouni M. Solid solution evolution during mechanical alloying in Cu-Nb-Al compounds. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials 2019;26:1129–39. <https://doi.org/10.1007/S12613-019-1820-Y>.
- [84] Han L, Liu J, Tang H, Yan Z. Study of Zr addition on the composition, crystallite size, microstructure and properties of high-performance nano Cu alloys prepared by mechanical alloying. Mater Chem Phys 2022;290. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126630>.
- [85] Khereddine A, Hadj-Larbi F, Djebala L, Azzeddine H, Alili B, Bradai D. X-ray diffraction analysis of cold-worked Cu-Ni-Si and Cu-Ni-Si-Cr alloys by Rietveld method. Transactions of Nonferrous Metals Society of China 2011;21:482–7. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)60740-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)60740-1).
- [86] Sahu P, Pradhan SK, De M. X-ray diffraction studies of the decomposition and microstructural characterization of cold-worked powders of Cu-15Ni-Sn alloys by Rietveld analysis. J Alloys Compd 2004;377:103–16. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.10.019>.
- [87] Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. Prog Mater Sci 2001;46:1–184.
- [88] Christensen RM. Yield functions/failure criteria for isotropic materials. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 1997;453:1473–91. <https://doi.org/10.1098/rspa.1997.0079>.
- [89] Kováčik J, Marsavina L, Adamčíková A, Simančík F, Florek R, Nosko M, et al. Uniaxial compression tests of metallic foams: A recipe. Key Eng Mater, vol. 601, Trans Tech Publications Ltd; 2014, p. 237–41. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.601.237>.
- [90] Kováčik J, Orovčík Ľ, Jerz J. High-temperature compression of closed cell aluminium foams. Kovove Materials 2016;54:429–40. <https://doi.org/10.4149/km>.
- [91] Gubicza J, Jenei P, Nam K, Kádár C, Jo H, Choe H. Compressive behavior of Cu-Ni alloy foams: Effects of grain size, porosity, pore directionality, and chemical composition. Materials Science and Engineering: A 2018;725:160–70. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.04.018>.
- [92] Ochiai S, Nakano S, Fukazawa Y, Aly MS, Okuda H, Kato K, et al. Change of young's modulus with increasing applied tensile strain in open cell nickel and copper foams. Mater Trans 2010;51:925–32. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2009384>.

- [93] García Martínez J, Abellán G, Carrillo AI, Linares N. Nanomateriales para aplicaciones avanzadas. Actas, Universidad de Alicante 2006.
- [94] AlYousef Z, Almobarky M, Schechter D. Enhancing the Stability of Foam by the Use of Nanoparticles. Energy and Fuels 2017;31:10620–7. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01697>.