

# CURSO 2011/2012



## ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA (EINA) UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

INGENIERO TÉCNICO INDUSTRIAL

### PROYECTO FIN DE CARRERA ESTUDIO DE NUEVOS MATERIALES TERMOELÉCTRICOS BASADOS EN ÓXIDOS CERÁMICOS

Director: **Sotelo Meig, Andrés; Madre Sediles, María Antonieta**

Autor: **Sánchez Miguel, Mario**

<b>1. ÍNDICE.....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETO DEL PROYECTO.....</b>	<b>4</b>
<b>3. MARCO DEL PROYECTO.....</b>	<b>6</b>
<b>4. INTRODUCCIÓN. TERMOELECTRICIDAD.....</b>	<b>7</b>
<b>4.1 THOMAS SEEBECK. EFECTO SEEBECK. COEFICIENTE DE SEEBECK.....</b>	<b>8</b>
<b>4.2 JEAN PELTIER. EFECTO PELTIER. COEFICIENTE DE PELTIER.....</b>	<b>11</b>
<b>4.3 WILLIAM THOMSON.EFECTO THOMSON. COEFICIENTE DE THOMSON.....</b>	<b>13</b>
<b>5. FIGURA DE MÉRITO.....</b>	<b>15</b>
<b>6. FACTOR DE POTENCIA.....</b>	<b>17</b>
<b>7. APLICACIONES DE LA TERMOELECTRICIDAD.....</b>	<b>18</b>
<b>7.1 REFRIGERACIÓN / CALEFACCIÓN. MÓDULO PELTIER.....</b>	<b>20</b>
<b>7.2 MÓDULOS SEGMENTADOS.....</b>	<b>26</b>
<b>7.3 GENERADORES.....</b>	<b>28</b>
<b>7.4 SENSORES TÉRMICOS.....</b>	<b>30</b>
<b>7.5 INDUSTRIA DEL AUTOMÓVIL.....</b>	<b>31</b>
<b>8. METODOLOGÍA DE LABORATORIO.....</b>	<b>34</b>
<b>8.1 COMPUESTOS EMPLEADOS.....</b>	<b>35</b>
<b>8.2 PROCESOS Y EQUIPOS EMPLEADOS.....</b>	<b>37</b>
<b>8.2.1 BÁSCULA DE PRECISIÓN.....</b>	<b>37</b>
<b>8.2.2 MOLIENDA. MORTERO.....</b>	<b>38</b>
<b>8.2.3 SECADO.....</b>	<b>38</b>

## *PROYECTO FIN DE CARRERA*

---

8.2.4 PRIMERA MOLIENDA.....	39
8.2.5 PRIMER RECOCIDO.....	40
8.2.6 SEGUNDO RECOCIDO.....	41
8.2.7 PENSADO. MATRIZ Y PRENSA.....	41
8.2.8 SINTERIZADO.....	43
8.2.9 DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES TERMOELÉCTRICAS.....	46
8.3 TRABAJO DE LABORATORIO.....	48
9. RESULTADOS.....	78
10. CONCLUSIONES.....	97
11. BIBLIOGRAFÍA.....	98



## **2. OBJETO DEL PROYECTO**

El objetivo que se busca con la elaboración del presente proyecto es comprobar cómo varían las propiedades termoeléctricas del material  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  al doparlo con distintos elementos como son el cromo y el cobre.

El material  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  es un material termoeléctrico con propiedades conocidas y con buenos resultados experimentales. Lo que se busca con el presente proyecto es añadir al compuesto inicial diferentes cantidades de elementos dopantes y comprobar cómo varían estas propiedades termoeléctricas. De manera que el compuesto final que se obtendrá será el siguiente:  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{A}_x\text{O}_9$ . Con A igual a Cr o Cu, en función de si se está dopando con cromo o con cobre respectivamente y x será la cantidad del elemento que se añade al compuesto. En el presente proyecto se han realizado varias probetas teniendo en cuenta las diferentes cantidades de material de aportación, es decir  $x = 0.01; 0.03; 0.05; 0.1; 0.3; 0.5; 1$ . Y las diferentes temperaturas de sinterizado, como se comprobará posteriormente en el apartado de trabajo de laboratorio.

Los materiales que se han utilizado para la elaboración del proyecto corresponden a la familia de los óxidos cerámicos. La razón principal para la utilización de este tipo de materiales es que pueden trabajar a temperaturas mucho mayores que el resto, aumentando así la eficiencia de los equipos.

Para mejorar las prestaciones de generación termoeléctrica utilizando óxidos es de vital importancia la fabricación de módulos. Sin embargo, han aparecido algunos problemas durante la fabricación de estos módulos ya que los óxidos tienen una resistencia mecánica muy baja una resistencia muy alta en el contacto entre óxidos y electrodos.

El principal motivo por el cual se ha llevado a cabo el presente proyecto es el bajo aprovechamiento que se obtiene de las máquinas térmicas. Las máquinas térmicas como las que se utilizan en centrales térmicas, en los automóviles, etc. Se caracterizan por tener un rendimiento muy bajo, en raras ocasiones se supera el 40%, por lo que una gran cantidad de energía se desperdicia en forma de calor. De esta forma, a través

de los materiales termoeléctricos se busca aumentar el rendimiento de estas máquinas térmicas.

Los materiales termoeléctricos son un tipo de materiales en los cuales, al aplicar un foco térmico, se produce una diferencia de potencial. Esta es la principal propiedad que se busca explotar en el camino de mejorar el rendimiento de las máquinas térmicas mencionadas anteriormente. De esta forma, los materiales termoeléctricos pueden utilizar el calor desperdiciado procedente de los tubos de escape de los automóviles o de las chimeneas de las centrales térmicas para generar electricidad.

Al aprovechar el calor evacuado en los procesos térmicos se consigue reducir el gasto de energía primaria consumida, por lo tanto se reducen también el consumo de materias primas y la emisión de sustancias nocivas para el medio ambiente.

Los materiales termoeléctricos tienen la capacidad de transformar directamente la energía térmica en electricidad, sin necesitar partes móviles que reducirían la fiabilidad y el rendimiento de los dispositivos. De este modo se consigue una reducción del mantenimiento de los equipos y una vida útil superior a la de otros dispositivos de generación de electricidad.

Pero no sólo el aprovechamiento del calor residual de los procesos es la principal función de los materiales termoeléctricos, sino que alcanzan también una tremenda importancia en procesos de refrigeración. La utilización de estos materiales en la refrigeración se debe principalmente a que no producen ruidos ni vibraciones y no se necesita la utilización de refrigerantes.

Para finalizar, el estudio y desarrollo de los materiales termoeléctricos puede tener una gran repercusión en la sociedad de un futuro no muy lejano, siempre con vistas al desarrollo sostenible y a la conservación del medio ambiente. Y éstas sí que son realmente los motivos principales para la elaboración del presente proyecto.

### **3. MARCO DEL PROYECTO**

El proyecto está enmarcado dentro de los proyectos de investigación liderados por personal docente perteneciente al Departamento de Ciencia y Tecnología de materiales y fluidos de la Escuela de Ingeniería y Arquitectura de Zaragoza.

#### **4. INTRODUCCIÓN. TERMOELECTRICIDAD**

La termoelectricidad es la ciencia que tiene como objetivo estudiar aquellos fenómenos donde intervienen el calor y la electricidad, por esta razón es considerada también como una rama de la termodinámica.

Uno de los fenómenos más conocidos es la generación de electricidad mediante la aplicación de calor en la unión de dos materiales diferentes. Este fenómeno fue observado por primera vez por Thomas Seebeck y es conocido comúnmente como efecto seebeck.

Otro de los pilares fundamentales de la termoelectricidad es Jean Peltier. El fenómeno que descubrió Peltier es el contrario al de Seebeck, es decir, descubrió la capacidad de generar calor mediante la aplicación de una corriente eléctrica a la unión de dos materiales diferentes.

Por último, otro de los fenómenos que darán explicación a la termoelectricidad es el efecto Thomson. En el efecto Thomson se relacionan el efecto Seebeck y el efecto Peltier. De tal forma que un material sometido a un gradiente de temperatura y recorrido por una corriente eléctrica intercambia calor con el medio exterior. La gran diferencia con los otros dos fenómenos es que no necesita dos materiales diferentes, sino que sólo requiere de un tipo de material.

En los siguientes párrafos se procede a explicar de forma detallada cada uno de los efectos citados anteriormente, y que darán sentido a las aplicaciones de los materiales termoeléctricos.

#### 4.1 THOMAS SEEBECK



Figura 4.1 Thomas Seebeck

Thomas Johann Seebeck nació en Reval, el 9 de abril de 1770 en el seno de una rica familia de mercaderes.

Se licenció en medicina en 1802 pero poco después dejó de ejercer la profesión para dedicarse íntegramente a la investigación de la física. Después de graduarse ingresó en la universidad de Jena, donde conoció a Goethe. Ambos trabajaron juntos en la teoría del color y del

efecto de la luz coloreada.

En 1806 descubrió los efectos del calor y productos químicos en diversos colores del espectro solar. En 1808 obtuvo la primera combinación química de amoníaco con óxido de mercurio.

A principios de 1820, Seebeck realizó variados experimentos en la búsqueda de una relación entre electricidad y calor. Poco después, en 1821 soldó dos alambres de metales diferentes (cobre y bismuto) en un lazo y descubrió por accidente que al calentar uno de los metales a alta temperatura manteniendo el otro a baja temperatura se producía un campo magnético. Seebeck no creyó que una corriente eléctrica era generada cuando se aplicaba calor a la soldadura de los metales, principalmente debido a la enemistad que mantenía con Oersted, quien descubrió en 1812 la relación existente entre una aguja imantada y un circuito eléctrico. Por esta razón bautizó como termomagnetismo a su descubrimiento.

Finalmente murió en Berlín en 1831.

## EFECTO SEBEECK

Como se ha comentado anteriormente, para producir este fenómeno es necesario partir de dos alambres de metales distintos y unidos por medio de soldadura. Si el conductor es calentado en un extremo los electrones de la unión caliente incrementarán su energía respecto a los que se encuentran en el otro extremo (unión fría), creando una situación de desequilibrio.



Los electrones de la unión caliente fluirán hasta la parte fría donde su energía disminuirá. De esta forma, la transmisión de calor a través del metal está acompañada por una acumulación de cargas negativas en la unión fría, a partir de la cual se crea

Figura 4.2 Efecto Seebeck

una diferencia de potencial entre ambos extremos del conductor.

Esta diferencia de potencial se mantiene hasta que se alcance un estado de equilibrio termodinámico entre los electrones que se encuentran desplazándose por el interior del material, es decir, la diferencia de potencial se mantendrá mientras se mantenga el desequilibrio.

## COEFICIENTE DE SEEBECK

El coeficiente de Seebeck entre dos materiales distintos, a y b, consiste en el cociente entre la diferencia de potencial eléctrico ( $\Delta V$ ) entre la unión de a y de b y la diferencia de temperatura  $\Delta T$ .

Normalmente se toma  $\alpha$  para designar el coeficiente de Seebeck, aunque es habitual emplear la letra S.

Por convenio el coeficiente de Seebeck se considera positivo cuando la corriente circula en el sentido de las agujas del reloj y negativo cuando circula en sentido contrario.

$$\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

Siendo:

$\Delta V$ : diferencia de potencial

$\Delta T$ : diferencia de temperaturas

El coeficiente de Seebeck también se denomina Poder Termoeléctrico y se mide en V/K o también en  $\mu\text{V/K}$ .

Los coeficientes de Seebeck de cada material por separado se relacionan con el coeficiente del conjunto de la siguiente manera:

$$\alpha = \alpha_a - \alpha_b$$

De la misma forma que al aplicar calor sobre los dos metales diferentes se puede obtener una diferencia de potencial existe el fenómeno inverso. Es decir, al aplicar una diferencia de potencial sobre dos metales diferentes se puede obtener una diferencia de temperatura. Este fenómeno fue descubierto en 1834 por el físico francés Jean Peltier y recibe el nombre de efecto Peltier.

## 4.2 JEAN PELTIER



Figura 4.3 Jean Peltier

Jean Charles Athanase Peltier nació en 1785 en Ham, Francia.

Ejerció la profesión de relojero pero abandonó su oficio cuando tenía treinta años para dedicarse plenamente a la investigación científica en el campo de la electricidad.

En 1834 descubrió que cuando circula una corriente eléctrica por un conductor formado por dos metales distintos unidos por una soldadura ésta se calienta o se enfría, según el sentido de la corriente. Dicho efecto tiene una gran importancia en el desarrollo de mecanismos de refrigeración no contaminantes como se podrá ver más adelante.

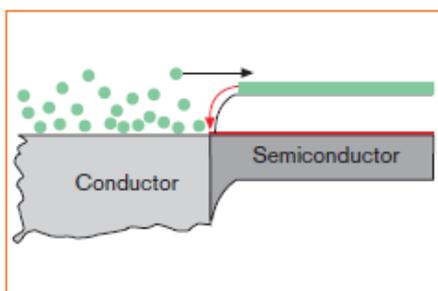
Murió en París en 1845.

### EFECTO PELTIER

El efecto Peltier es precisamente el efecto opuesto al Seebeck. Para realizar el experimento se parte igualmente que en el caso anterior de un circuito compuesto por dos materiales distintos, uno conductor y el otro semiconductor.

Si se hace pasar una corriente eléctrica por el circuito anterior manteniendo sus uniones a distinta temperatura se absorbe calor en una de las uniones y se desprende calor por la otra.

En este caso, los electrones fluyen de un material al otro a través de la unión hasta llegar a una situación de equilibrio. Sólo los electrones que alcancen una mayor energía en el conductor podrán saltar a través de la unión hasta el semiconductor, mientras que todos los electrones del semiconductor pueden saltar al conductor.



Los electrones del conductor que fluyen al semiconductor pueden transportar algo de energía térmica hacia afuera del material, pero es

Figura 4.4 Efecto Peltier

la misma ganada por los electrones del semiconductor que pasan al conductor.

Si ahora se considera un estado de desequilibrio, la situación cambia. Si la corriente eléctrica fluye del conductor al semiconductor, sigue existiendo ese transporte de energía térmica pero como esta vez el flujo de electrones es mucho mayor que los que pasan del semiconductor al conductor, aparece un transporte de energía neto hacia fuera del conductor, lo que hace que éste se enfríe. El semiconductor, al contrario que el anterior se calienta.

Si se invierte el sentido de la corriente eléctrica también cambiará el sentido de la corriente térmica.

### **COEFICIENTE DE PELTIER**

La relación entre la corriente y el calor, denominan el coeficiente de Peltier, que se expresa con la siguiente ecuación:

$$\Pi_{ab} = q / I$$

Siendo:

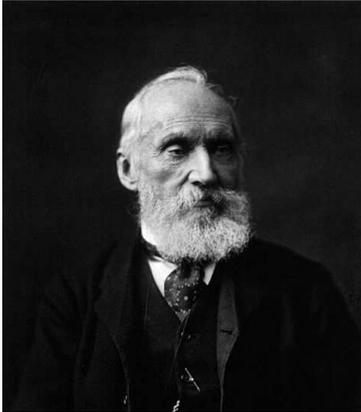
$\Pi_{ab}$ , coeficiente de Peltier

I, intensidad de la corriente que recorre el circuito

q, calor absorbido o cedido

El coeficiente de Peltier se mide en W/A o en su equivalente, en V

### 4.3 WILLIAM THOMSON



William Thomson, primer barón Kelvin nació en Belfast, Irlanda del Norte el 26 de junio de 1824.

Fue un físico y matemático británico. Kelvin se destacó por sus importantes trabajos en el campo de la termodinámica y la electrónica gracias a sus profundos conocimientos de análisis matemático.

Figura 4.5 William Thomson Es uno de los científicos que más hizo por llevar a la física a su forma moderna. Es especialmente famoso por haber desarrollado la escala de temperatura Kelvin. Recibió el título de barón Kelvin en honor a los logros alcanzados a lo largo de su carrera.

Murió en Netherhall en 1907.

### EFFECTO THOMSON

El efecto Thomson es una propiedad termoeléctrica donde se relacionan el efecto Seebeck y el efecto Peltier. De esta forma, un material sometido a un gradiente de temperatura y recorrido por una corriente eléctrica intercambia calor con el medio exterior.

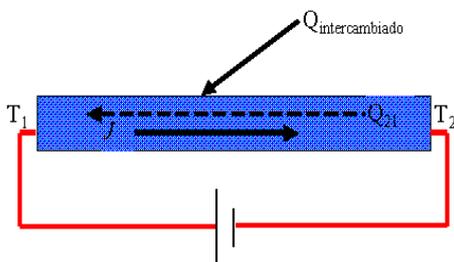


Figura 4.6 Efecto Thomson

De la misma manera, una corriente eléctrica es generada por el material sometido a un gradiente térmico y recorrido por un flujo de calor. La diferencia fundamental entre los efectos Seebeck y Peltier con respecto al efecto Thomson es que éste último existe para un solo

material y no necesita la existencia de una soldadura entre dos materiales diferentes.

### COEFICIENTE DE THOMSON

Si la diferencia de temperaturas es pequeña, la ecuación que describe el efecto Thomson es la siguiente:

$$Q = \tau I \Delta T$$

Siendo:

Q, calor que se genera

I, intensidad de la corriente que circula por el material termoeléctrico

$\Delta T$ , diferencia de temperaturas en el material termoeléctrico

$\tau$ , Coeficiente de Thomson

Los tres coeficientes están relacionados entre sí a través de las relaciones de Kelvin:

$$\Pi_{ab} = \alpha_{ab} T$$

$$\tau_a - \tau_b = T(d\alpha/dT)$$

## 5. FIGURA DE MÉRITO

La figura de mérito para dispositivos termoeléctricos se define como:

$$Z = \frac{\sigma S^2}{\kappa}$$

Donde  $\sigma$  es la conductividad eléctrica,  $\kappa$  es la conductividad térmica, y  $S$  es el coeficiente Seebeck o termopotencia (por convención en  $\mu\text{V}/\text{K}$ ). Es más común expresarla como la figura de mérito adimensional,  $ZT$ , multiplicándola con la temperatura promedio  $((T_1+T_2)/2)$ .

Mayores valores de  $ZT$  indican mayor eficiencia termodinámica.  $ZT$  es por lo tanto una figura muy conveniente para comparar la eficiencia del potencial de dispositivos usando materiales diferentes. Valores de  $ZT=1$  se consideran buenos, y valores de al menos en el rango de 3-4 se consideran esenciales para que la termoelectricidad compita con la generación mecánica y refrigeración en eficiencia. Hasta ahora, los mejores valores  $ZT$  reportados están en el rango de 2-3. Mucha de la investigación en materiales termoeléctricos se enfoca en aumentar el coeficiente Seebeck y reducir la conductividad térmica, especialmente manipulando la nanoestructura de los materiales. No hay que olvidar que para aumentar la eficiencia de este tipo de materiales se necesita una elevada conductividad eléctrica y una reducida conductividad térmica.

La figura 5.1 muestra la evolución del rendimiento de conversión de un sistema termoeléctrico en las condiciones ideales en función del factor de mérito  $ZT$ .

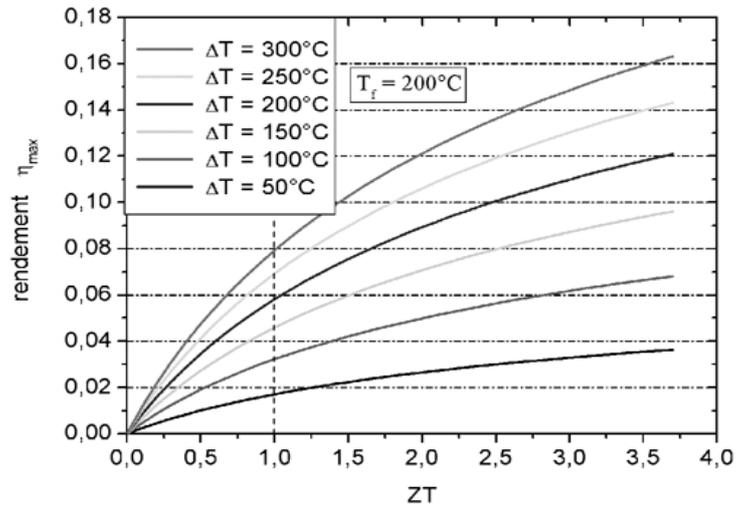


Figura 5.1 Rendimiento en función de ZT

Por ejemplo, si  $ZT=1$  y la diferencia de temperatura es de  $300^\circ\text{C}$ , el rendimiento de conversión será del 8%, lo que significa que según el caso considerado (generación de electricidad o refrigeración) que el 8% del calor que atraviesa el material será convertido en electricidad, o bien que el calor extraído por el elemento refrigerador corresponderá al 8% de la potencia eléctrica empleada.

## **6. FACTOR DE POTENCIA**

El factor de potencia se designa por las letras PF (Power Factor) y tiene un interés relevante, ya que cuanto mayor sea el factor de potencia mayor eficiencia se obtendrá en las propiedades termoeléctricas. El factor de potencia se obtiene a partir de la figura de mérito calculada anteriormente:

$$Z = \frac{\alpha^2}{\kappa\rho} \Rightarrow PF = \frac{\alpha^2}{\rho}$$

El factor de potencia se mide en  $W/K^2m$ . generalmente se considera que un material tiene propiedades termoeléctricas a partir de  $1 W/K^2m$  de factor de potencia.

## **7. APLICACIONES DE LA TERMOELECTRICIDAD**

Las aplicaciones actuales y potenciales de los materiales termoeléctricos se basan en dos aspectos del efecto Thomson:

Por un lado, cuando un material sometido a un gradiente de temperatura es atravesado por una corriente eléctrica se genera un flujo de calor, opuesto a la difusión térmica, esto permite pensar en aplicaciones de refrigeración termoeléctrica.

Esta solución alternativa a la refrigeración clásica, que utiliza ciclos de compresión-expansión no necesita de partes móviles, lo que incrementa su fiabilidad y elimina los ruidos y vibraciones.

Estas propiedades son fundamentales en aplicaciones en las que la temperatura debe ser regulada de forma muy precisa y fiable, como por ejemplo en los contenedores empleados en el transporte de órganos para trasplantes o en aquellas en las que las vibraciones son un inconveniente grave, como por ejemplo: los sistemas de guía que emplean láser, o los circuitos integrados. Además, la posibilidad de crear un flujo térmico a partir de una corriente eléctrica de manera directa hace inútil el empleo de gases como el freón, que resultan perjudiciales para la capa de ozono.

Por otra parte, la posibilidad de convertir un flujo de calor en corriente eléctrica permite aplicaciones de generación eléctrica mediante efecto termoeléctrico, sobre todo a partir de fuentes de calor residual como los tubos de escape de los automóviles, las chimeneas de los incineradores, los circuitos de refrigeración de las centrales nucleares. El uso de esta tecnología supondría en estos casos una mejora en el rendimiento energético del sistema completo de manera limpia. El calor residual es aprovechado para obtener un mayor aprovechamiento de la energía.

Las cualidades específicas que presentan este tipo de materiales son las siguientes:

- Pequeño peso y tamaño
- Capacidad de enfriar y calentar en el mismo módulo
- Control preciso de la temperatura ( $\pm 0,1$  °C)
- Alta confiabilidad (no hay partes móviles)
- Eléctricamente estable (no genera ruido)
- Opera en cualquier orientación (no le afecta la gravedad)

A continuación se muestran algunos de los productos que utilizan la termoelectricidad como principio de funcionamiento.

## 7.1 REFRIGERACIÓN/CALEFACCIÓN. MÓDULOS PELTIER

Las células convencionales refrigerantes (calefactoras si se invierte la polaridad), llamadas placas Peltier son las más utilizadas debido a que su coste en el mercado es cada vez menor, ya que sus aplicaciones se van incrementando día a día.

Los módulos termoeléctricos tienen una construcción muy robusta y convierten la energía directamente, es decir, no tienen partes móviles que puedan producir efectos adversos como vibraciones o ruidos.

Como se ha comentado anteriormente, para la fabricación de estos módulos se necesitan materiales diferentes. Los semiconductores más utilizados para su fabricación son los teluros de bismuto y los seleniuros de antimonio.

El modo de conexión de estos módulos se observa en la figura 7.1. La conexión eléctrica es en serie, es decir, hay que intercalar los elementos de manera que resulten n-p-n-p-n-p

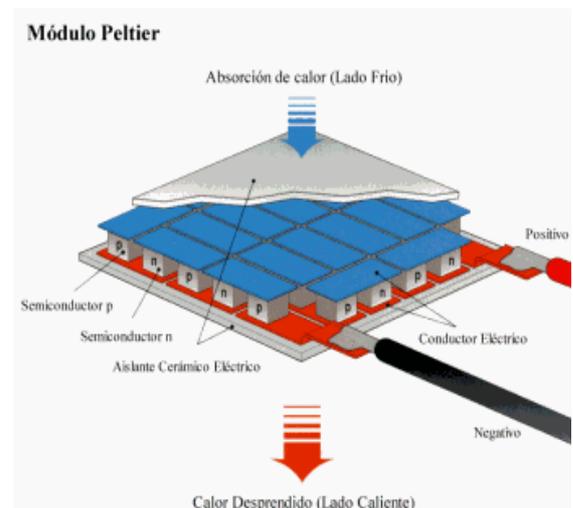


Figura 7.1 Módulo Peltier (esquema)

sucesivamente. Se dice que un semiconductor es de tipo p cuando el coeficiente de Seebeck es positivo, por el contrario, será de tipo n cuando el coeficiente de Seebeck sea negativo.

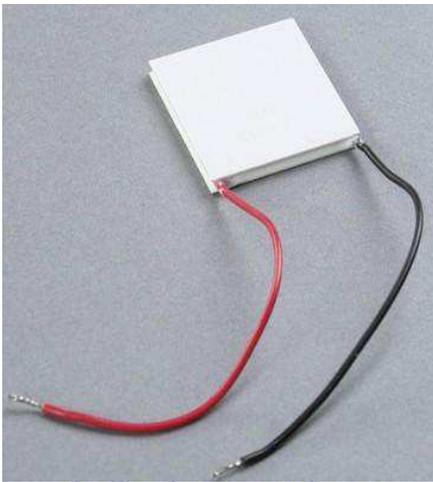
La conexión térmica se realiza en paralelo, esto quiere decir que todas las uniones donde la corriente va del elemento p al n, estén en contacto térmico con la misma cara del módulo donde se liberará calor, y todas las uniones donde la corriente va del elemento n al p, estén en contacto térmico con la otra cara, que absorberá calor.

Los elementos semiconductores se colocan entre dos placas cerámicas, de elevada conductividad térmica pero baja conductividad eléctrica. Todo este conjunto forma lo que se llama módulo termoeléctrico.

El tamaño de los módulos puede variar desde los 1,5 hasta los 50 mm<sup>2</sup> y su funcionamiento se basa en los efectos de Seebeck y Peltier, que se han comentado anteriormente.

A continuación se procede a explicar el funcionamiento de un módulo Peltier:

Cuando una corriente eléctrica continua circula a través del módulo, un flujo de calor se desplaza desde la una cara del dispositivo hasta la otra cara. La cara que está a menor temperatura se utiliza como refrigerador. Si se invierte el sentido de la corriente aplicada el módulo Peltier funcionará como calentador.



Generalmente, los módulos Peltier están formados de tres componentes.

**DISIPADOR DE CALOR:** En todo momento el calor es transferido desde la parte fría hasta la parte caliente, por lo tanto es necesario que ésta contenga un disipador de calor para expulsar hacia el medio ambiente el calor bombeado por el módulo.

Figura 7.2 Módulo Peltier

**FUENTE DE POTENCIA:** Los módulos Peltier pueden operar con una fuente no regulada DC (para un control de temperatura no muy preciso ( $\pm 1$  °C) o con un refinado control de temperatura Close loop (para mayor control de temperatura ( $\pm 0,1$  °C)).

**AISLANTE TÉRMICO:** Su objetivo es maximizar la eficiencia térmica.

En la figura 7.3 se muestra la variación de la corriente en función de la temperatura en los módulos termoeléctricos.

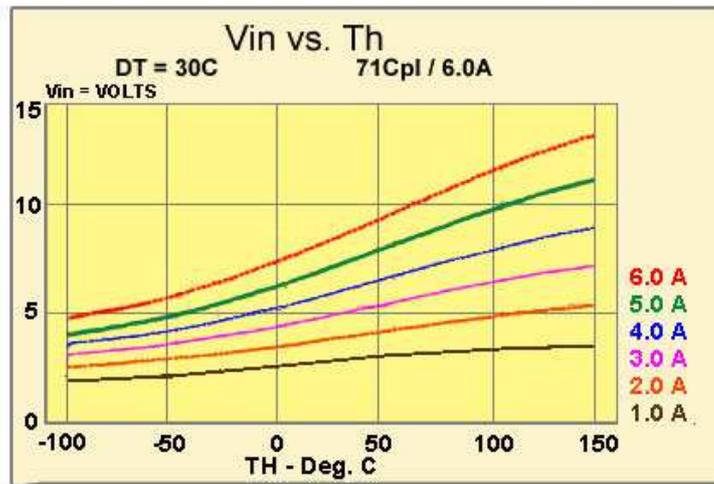


Figura 7.3 Variación de la corriente en función de la temperatura

Los módulos termoeléctricos actuales proporcionan una larga vida útil, con un rango entre las 100.000 y las 200.000 horas. Esta fiabilidad de los equipos es una de sus grandes ventajas y se debe principalmente a que carece de partes móviles y a que su fabricación se lleva a cabo mediante procesos de alta temperatura, lo que mejora su funcionamiento a estas temperaturas elevadas.

Si se quiere aumentar la diferencia de temperaturas se pueden montar varios módulos de manera superpuesta. De esta forma se consigue que la temperatura del lado frío del primer módulo sea mayor que la temperatura del lado frío del segundo módulo.



Figura 7.4 Módulos superpuestos

Este tipo de montaje se puede observar en la figura 7.4.

Pero no todo son ventajas en los módulos Peltier. Si el diseño es insuficiente o los ventiladores están instalados inadecuadamente puede ser peligroso. A continuación se muestran algunos de los peligros más característicos que puede suponer la incorrecta manipulación de estos módulos.

1. **SOBRECALENTAMIENTO:** Los enfriadores Peltier vienen con un disipador y un ventilador. Si el ventilador falla, el calor del módulo Peltier puede dañar el producto.
2. **PROBLEMAS ELÉCTRICOS:** Si se está utilizando en un ordenador, para refrigerarlo, el módulo Peltier consume una potencia eléctrica importante. Esto puede suponer un problema al arrancar el sistema. Cuando los discos duros alcanzan velocidad consumen mayor potencia. Si el módulo Peltier se inicia al mismo tiempo la potencia consumida puede ser excesiva y provocar un problema en la red. Por esta razón, los módulos Peltier utilizados para esta aplicación suelen iniciarse unos instantes después de que lo haya hecho el disco duro.

Para evitar estos inconvenientes es muy importante un montaje correcto de cada una de las partes del módulo Peltier. A continuación se muestra una imagen de un correcto montaje.

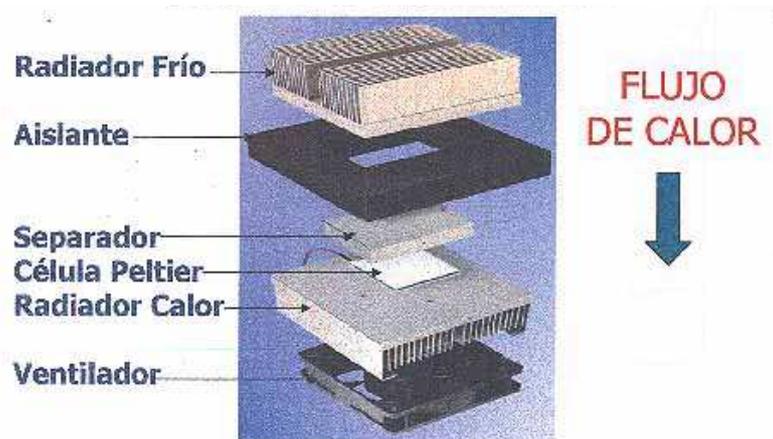


Figura 7.5 Montaje módulo Peltier

En primer lugar aparece el radiador de la cara fría. Esta parte es importante cuando se pretende enfriar el ambiente que se encuentra muy próximo al radiador, ya que se aumenta la superficie de contacto entre el aire y la parte fría del montaje.

Posteriormente se encuentra la capa aislante, que tiene una gran importancia para evitar la condensación. Es preciso destacar en este punto que el módulo quedaría seriamente dañado si entrase en contacto con el agua, de ahí la importancia de esta parte.

## PROYECTO FIN DE CARRERA

A continuación se encuentra el separador, que no es más que una pletina de cobre o aluminio de 1 mm de espesor aproximadamente. Esta parte es muy importante sobre todo cuando los módulos se utilizan como refrigerantes en ordenadores.

Después del separador aparece el módulo de Peltier propiamente dicho y a continuación se encuentra el radiador de la cara caliente. Esta parte se encarga de evacuar el calor que se genera en el módulo. Si no fuese así se correría el riesgo de quemar el dispositivo.

Por último se encuentra el ventilador que mejora la evacuación del calor del radiador a través de la circulación del aire.

De esta forma queda completamente definido el funcionamiento del módulo Peltier, sus ventajas y sus inconvenientes. Como puede observarse los inconvenientes que presenta son mínimos y se pueden solucionar de una manera sencilla con una correcta manipulación de los mismos.

El rendimiento de estos equipos refrigerantes suele ser muy bajo y muy sensible y depende en gran medida de su montaje. Para conseguir un aumento del rendimiento sería necesario que el material fuera muy buen conductor de la electricidad pero mal conductor del calor. Esta situación es muy compleja porque la gran mayoría de las veces estas dos propiedades varían en el mismo sentido. En la figura 7.6 se puede observar la variación del rendimiento de estos módulos termoeléctricos con la temperatura.

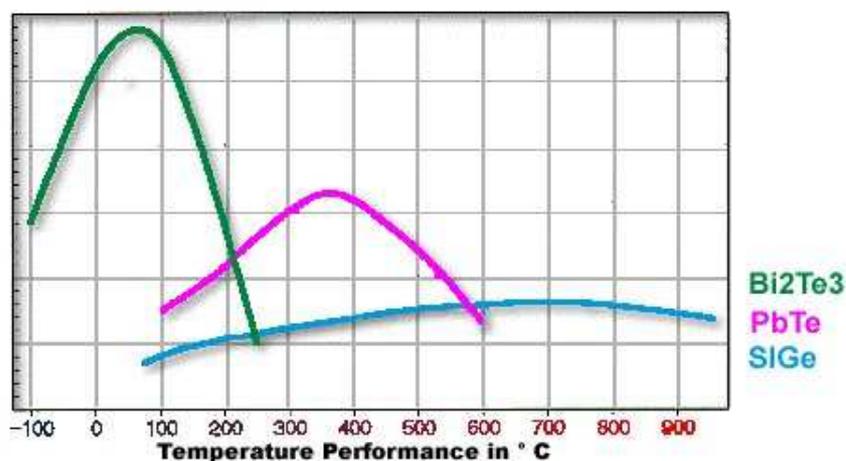


Figura 7.6 Rendimiento en función de la temperatura

Cuanto más baja se logre mantener la temperatura en el lado caliente, menores temperaturas se obtendrán en el lado frío debido a que el salto de temperaturas permanece aproximadamente constante.

Otro de los factores que influye en el rendimiento es la intensidad de funcionamiento óptima del conjunto. Conforme se va aumentando la intensidad, se obtendrá mayor capacidad refrigerante. Pero el calentamiento del conjunto debido al efecto Joule también aumenta.

Este nuevo dispositivo podría sustituir en numerosos casos a los sistemas de refrigeración clásicos por compresión, ya que requieren un excesivo volumen y gasto energético. De esta forma se eliminan también los clorofluorocarbonos (CFCs), que destruyen la capa de ozono, siendo una alternativa ecológica a estos.

También podrían aplicarse en la industria de la automoción, ya que no interfieren en el rendimiento de los motores.

En la industria de la petroquímica también se está observando un aumento de la demanda de estos dispositivos, ya que no producen ninguna chispa que pueda provocar detonaciones o deflagraciones.

Sin embargo, el bajo rendimiento de los dispositivos está frenando sus aplicaciones en la refrigeración de espacios y su uso como aire acondicionado. A pesar de las ventajas que presenta como puede ser la reversibilidad de los focos caliente y frío.

En la actualidad, la eficiencia de estos dispositivos se encuentra en torno al 6 por ciento. Una nueva generación de materiales, a los que se añado plomo y antimonio, han logrado alcanzar una eficiencia del 14 por ciento y se espera un aumento hasta el 20 por ciento.

## 7.2 MÓDULOS SEGMENTADOS

En general, los materiales empleados en la fabricación de módulos de conversión termoeléctrica sólo son eficaces en un determinado rango de temperaturas. Así, por ejemplo, la aleación SiGe usada para alimentar la sonda Voyager sólo es eficaz a temperaturas superiores a los 1000 K aproximadamente. En aplicaciones en las que el rango de temperaturas de trabajo es muy grande, resulta interesante usar varios materiales termoeléctricos en cada rama, cada uno de ellos con un intervalo de temperaturas en el que se maximiza su rendimiento. En estos casos se dice que el módulo termoeléctrico está segmentado.

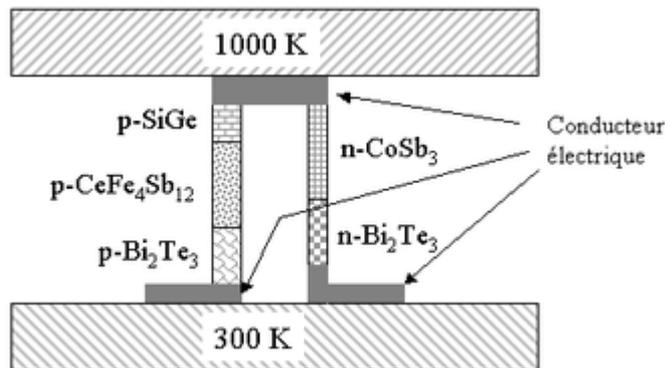


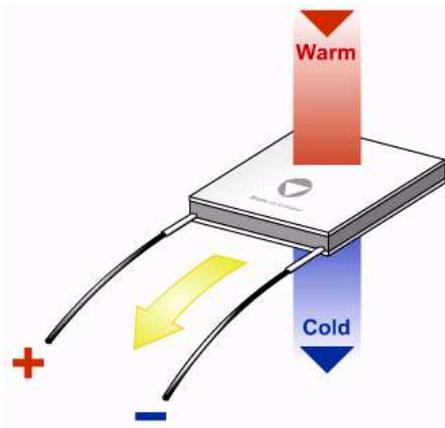
Figura 7.7 Módulo segmentado

La figura 7.7 muestra el concepto de módulo termoeléctrico segmentado. En este caso se tiene un gradiente de temperatura muy importante (700 K de diferencia entre la zona caliente y la fría), y ningún material conocido es eficaz en todo este rango de temperatura. Cada una de las dos ramas del par está entonces formada por varios materiales (en el caso representado dos para la rama N y tres para la rama P). La longitud de cada uno de estos materiales se elige de forma que sean utilizados en el rango de temperaturas en el que sean más eficaces. Por lo tanto, un módulo construido de esta manera permitiría lograr un rendimiento de conversión, una potencia eléctrica o una extracción de calor, más elevada que si cada rama estuviera compuesta de un único material. De esta forma, los mejores rendimientos logrados en laboratorio con este tipo de módulos son actualmente próximos al 15% (lo que significa que el 15% del calor que recorre el material es convertido en potencia

eléctrica). Sin embargo, los módulos segmentados resultan mucho más caros que los módulos "simples", lo que restringe su empleo a aplicaciones en las que el coste no resulta un factor decisivo a la hora de la elección.

### 7.3 GENERADORES

Las células basadas en el efecto Seebeck se consideran de gama alta y por lo tanto, de mayor precio.



Su principal aplicación es la de recuperar la energía perdida en los focos calientes como pueden ser tubos de escape o turbinas de cogeneración.

El conjunto de células Seebeck se sitúa entre la fuente de calor y el foco de pérdidas de ésta. La diferencia de temperaturas genera la energía eléctrica.

Figura 7.8 Generador

La generación termoeléctrica es un campo donde mayores esfuerzos se dedican en la investigación de los materiales termoeléctricos, ya que existe una gran cantidad de energía térmica que se desperdicia en la mayoría de los procesos.

La construcción de los módulos de generación termoeléctrica es muy similar a los módulos Peltier comentados anteriormente. Consisten en parejas de elementos de material semiconductor tipo p y tipo n, formando termopares.

Cualquier fuente de calor puede ser apropiada para generar electricidad. La primera aplicación de estos generadores termoeléctricos se remonta a los años 70, por parte del Jet Propulsion Laboratory de la NASA para la exploración espacial.

Estos generadores denominados RTG (Radioisotope Thermoelectric Generators o Generadores Termoeléctricos de Radioisótopos) fueron usados en múltiples misiones espaciales como Apollo, Pioneer, Viking, Voyager, Galileo y Cassini.

Las primeras aplicaciones comerciales de estos dispositivos fueron en sectores de productos químicos, extracción y refinerías de petróleo, empresas con tecnologías de biomasa y más recientemente en el mundo de la automoción por la gran presencia de

ciclos diesel, turbinas de cogeneración y procesos con gran desaprovechamiento de energía térmica.

Pero de la misma forma que las anteriores, sus aplicaciones se han visto frenadas por su baja eficacia.

## 7.4 SENSORES TÉRMICOS

Los dispositivos termoelectricos de los semiconductores no son más que asociaciones de termopares, una de las formas más precisas de medir la temperatura.

Un termopar es un transductor formado por la unión de dos metales distintos que produce un voltaje como consecuencia de la diferencia de temperaturas entre los extremos del conductor.

Existen numerosos tipos de termopares en función de los materiales que lo componen

- TIPO K (Cromo/Aluminio)
- TIPO E (Cromo /Constantán)
- TIPO J (Hierro/Constantán)
- TIPO T (Cobre/Constantán)
- TIPO N (Nicrosil/Nisil)
- TIPO B (Platino/Rodio)
- TIPO R (Platino /Rodio)
- TIPO S (Platino/Rodio)

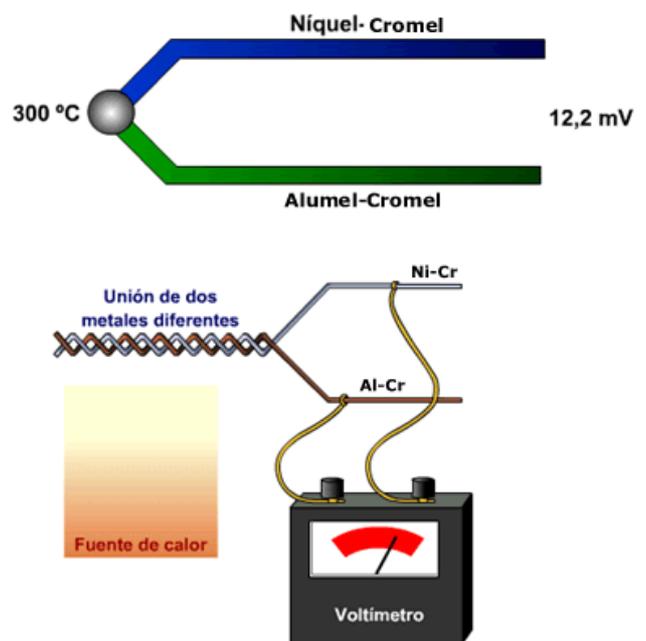


Figura 7.9 Termopar

Los diferentes tipos de termopares se diferencian principalmente por el rango de temperaturas al que pueden trabajar.

Como ejemplos de algunas aplicaciones en este campo se pueden encontrar en sensores de flujo de calor a temperaturas criogénicas, sensores ultrasónicos asociados a la intensidad, sensores de temperatura sin contacto por infrarrojos, sensores de flujos de fluido e incluso en la detección del punto de rocío o condensación del agua atmosférica.

## **7.5 INDUSTRIA DEL AUTOMÓVIL**

Los automóviles son máquinas que utilizan la energía térmica de la combustión del motor para transformarla en energía cinética de rotación y permitir así el avance del vehículo. No obstante, una vez que se ha producido la combustión en el motor todo el resto de energía térmica no se utiliza y se pierde en el ambiente. Lo que se intenta a través de los materiales termoeléctricos es aprovechar esta energía térmica residual de los procesos y convertirla en energía eléctrica para otras aplicaciones. De esta forma se aumentaría de un modo considerable el rendimiento de los motores de combustión que se caracteriza por ser bastante bajo.

De esta forma, el principal objetivo es producir potencia a partir del calor procedente de los gases de escape y de la refrigeración del motor.

El sistema consiste en colocar dos generadores termoeléctricos, uno en el sistema de refrigeración del motor y el otro en el tubo de escape. La energía generada por estos dispositivos se almacena en la batería. El generador termoeléctrico se utiliza para convertir el calor de los gases del tubo de escape directamente en electricidad, reduciendo el consumo de combustible.

De esta forma se puede reemplazar el alternador del vehículo y producir la electricidad por medio de estos generadores termoeléctricos.

Los motores térmicos se caracterizan por tener rendimientos muy bajos, cercanos al 30% de manera que se tiene un 70% de energía que se disipa en forma de calor. Si se consigue aprovechar parte de esta energía disipada se aumentará considerablemente el rendimiento de estos motores. Esta es el principal objetivo de los generadores termoeléctricos en vehículos.

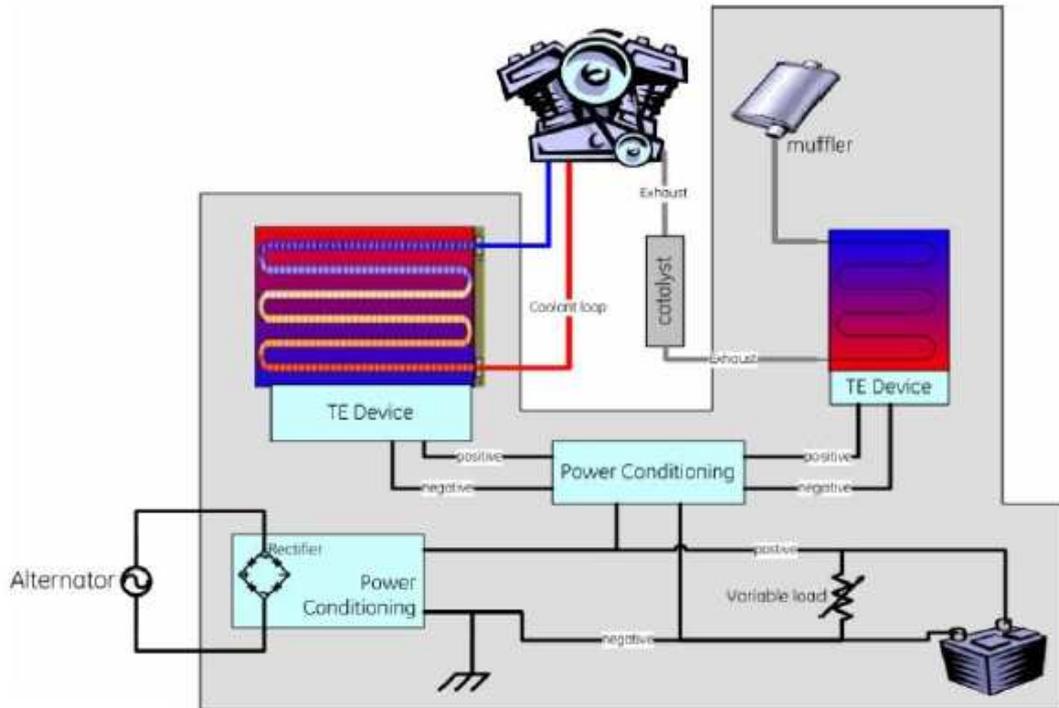


Figura 7.10 Esquema de motor con dispositivos termoeléctricos

En la figura 7.10 se puede observar un ejemplo de la instalación de los dispositivos termoeléctricos en un vehículo.

Además de vehículos, esta técnica se puede extender a otros procesos donde se produce una gran cantidad de energía térmica residual como pueden ser las centrales térmicas. En estas centrales se pueden colocar diferentes dispositivos termoeléctricos en función del rango de temperaturas de funcionamiento de los mismos. Aquellos dispositivos termoeléctricos que aseguren un funcionamiento a temperaturas comprendidas entre 1000 y 1200 K se colocarán en las zonas del quemador y de la caldera mientras que para la chimenea será suficiente con dispositivos que soporten los 500 K.

El intercambio de calor entre las diferentes secciones de la central térmica y el dispositivo termoeléctrico se puede llevar a cabo de dos formas distintas:

La primera consiste en un intercambio directo desde el gas hasta el módulo termoeléctrico, por convección o radiación.

La segunda consiste en instalar un conducto secundario que transporte el calor de los gases de combustión mediante aire o un fluido orgánico. En este caso el sistema termoeléctrico puede ser instalado de manera independiente a las calderas y evitar cualquier peligro sobre estos dispositivos.

## **8. METODOLOGÍA DE LABORATORIO**

En el siguiente apartado se va a determinar cómo varían las propiedades termoeléctricas de un material tras ser dopado con distintos elementos.

Primero se parte de un material termoeléctrico denominado  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ , más conocido como 349. Este material ha dado muy buenos resultados en fases experimentales y el objetivo de este proyecto es introducir al compuesto inicial diferentes cantidades de otros elementos, como son cobre y cromo, de manera que el compuesto resultante quedará de la siguiente forma:



$$\text{Y } x = 0; 0.01; 0.03; 0.05; 0.1; 0.3; 0.5; 1$$

Para poder obtener el compuesto final se dispone de diferentes compuestos, de los cuales es necesario determinar la cantidad necesaria para la mezcla.

Los compuestos de partida son los siguientes:

- $\text{CaCO}_3$  (Carbonato de calcio)
- $\text{CoO}$  (Óxido de cobalto)
- $\text{CuO}$  (Óxido de cobre)
- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Óxido de cromo)

## 8.1 COMPUESTOS EMPLEADOS

El material de partida del presente proyecto es el  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ , más conocido como 349. Se trata de un material con propiedades termoeléctricas conocidas y que ha dado muy buenos resultados en experimentos anteriores. Este compuesto posee una estructura constituida por dos capas, una conductora ( $\text{CoO}_2$ ), y otra aislante ( $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$ ) ubicadas alternativamente tal y como se muestra en la figura 8.1. El comportamiento eléctrico de cada capa puede deberse principalmente al tipo de enlace entre los átomos que componen cada una de las capas. Para el caso de la capa aislante, el enlace entre los átomos de calcio y oxígeno presenta un fuerte carácter iónico del 79%. En contraste con un enlace covalente de un 85% entre el cobalto y el calcio. Las capas conductoras, por el contrario, presentan un enlace de carácter iónico del 51% entre el cobalto y el oxígeno, lo que explica el carácter conductor de las mismas.

El objetivo de este proyecto es dopar el material de partida 349 con otros elementos como son el cobre y el cromo para intentar aumentar su rendimiento termoeléctrico.

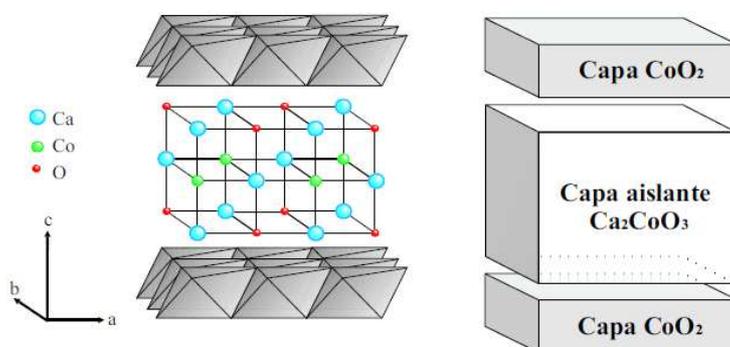


Figura 8.1 Estructura cristalina del compuesto  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

La finalidad es transformar el compuesto inicial en otro compuesto como es el  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{A}_x\text{O}_9$ , donde A será el elemento dopante que se añade en cada caso (cobre o cromo). La variable x corresponde a las diferentes cantidades de dopante que se van a añadir al material inicial como se verá posteriormente en las operaciones de cálculo necesarias.

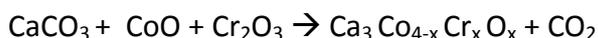
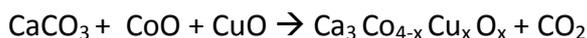
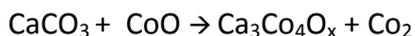
En el experimento, primero se utilizará el cobre como elemento dopante y se obtendrán todas las mezclas necesarias, en función de los valores de x que sean

necesarios. Posteriormente se utilizará el cromo como elemento dopante y se volverán a fabricar todas las mezclas necesarias.

Para la fabricación de la primera muestra, material 349 sin ningún tipo de dopante, se tendrá que partir de los compuestos con los que cuenta el laboratorio. Para este caso se utilizará carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) y óxido de cobalto ( $\text{CoO}$ ).

Cuando sea necesario añadir los elementos dopantes también se dispone en el laboratorio de óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ), cuando sea necesario añadir cobre y óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) cuando el material de aportación sea el cromo.

Cuando se añadan las cantidades necesarias de cada material se podrán llevar a cabo las diferentes reacciones químicas:



De esta forma se obtendrán todos los compuestos necesarios para los experimentos.

Los materiales que se han utilizado en la elaboración del presente proyecto pertenecen a la familia de los óxidos cerámicos. Estos materiales se consideran promisorios en la termoelectricidad por el hecho de que tienen una gran estabilidad química y unas propiedades térmicas y eléctricas muy interesantes. Algunas de las razones por las que se utilizan este tipo de materiales y no otros es porque son materiales que se pueden utilizar a temperatura ambiente, incluso a temperaturas inferiores, un rango de temperatura en el cual, los semiconductores convencionales presentan dificultades en su desempeño.

En definitiva, lo que se busca en los materiales termoeléctricos es una propuesta hecha por Slack, según la cual se debe sintetizar un compuesto cuya conductividad térmica sea tan baja como la de los vidrios pero con propiedades eléctricas similares a las de los cristales puros, por esta razón se utilizan los óxidos cerámicos ya que tiene una estructura tipo perovskita.

## **8.2 PROCESOS. EQUIPOS EMPLEADOS**

En el siguiente apartado se busca dar una breve descripción de los equipos que se han utilizado durante la elaboración del proyecto, así como cada uno de los pasos necesarios para conseguir los objetivos marcados.

### **8.2.1 BÁSCULA DE PRECISIÓN**

La primera operación del proyecto consiste en elaborar las mezclas con las cantidades exactas que aparecen en las tablas anteriores. Para ello es imprescindible utilizar una báscula de precisión, ya que se necesita que las cantidades sean lo más exactas posibles por tratarse de cálculos estequiométricos.

Se parte de los compuestos indicados anteriormente que se encuentran en el laboratorio. Posteriormente se añade la cantidad especificada en la tabla utilizando una báscula de precisión como la de la figura 8.2. Se intentará ajustar la medida hasta el cuarto decimal, permitiendo en éste un error de  $\pm 5$  unidades.



Figura 8.2 báscula de precisión

### **8.2.2 MOLIENDA. MORTERO**

Una vez que se han obtenido las cantidades necesarias se introduce toda la mezcla en un molino de bolas como el que aparece a continuación, en la figura 8.3. Se llena el



Figura 8.3 molino de bolas

molino con la mezcla y se rellena con acetona hasta cubrir la totalidad del material. Posteriormente se introduce en el molino para que todos los materiales se mezclen. La mezcla permanecerá en el molino un tiempo de 30 minutos, a 300 revoluciones por minuto y con el molino girando en un único sentido. De esta

forma se asegurará una mezcla completamente homogénea.

Antes de moler la mezcla será necesario determinar cuántos discos es necesario colocar en el molino. Este paso es muy importante porque si el número de discos que se introducen en el molino no es el adecuado puede que la mezcla no sea completamente homogénea y se pierdan las propiedades del material. Para determinarlos se seguirá una sencilla ecuación experimental:

$$(\text{Peso molino} - 500)/122 = y;$$

Siendo  $y$  el número de discos necesarios. En todos los casos se han utilizado 19 discos en el molino, ya que todas las mezclas tenían prácticamente el mismo peso.

### **8.2.3 SECADO**

Transcurridos los 30 minutos que la mezcla debe estar en el molino, se recoge la muestra y se deposita en un recipiente. En este recipiente se tendrá el material final pero con un exceso de acetona que es necesario eliminar. Por ello, se coloca el recipiente en el interior de la campana donde será sometido a una luz infrarroja. Esta luz producirá la evaporación de la acetona de una manera rápida, entre 15 y 20 minutos aproximadamente. Es importante encender el extractor de la campana para recoger los vapores que se puedan generar durante la evaporación de la acetona.

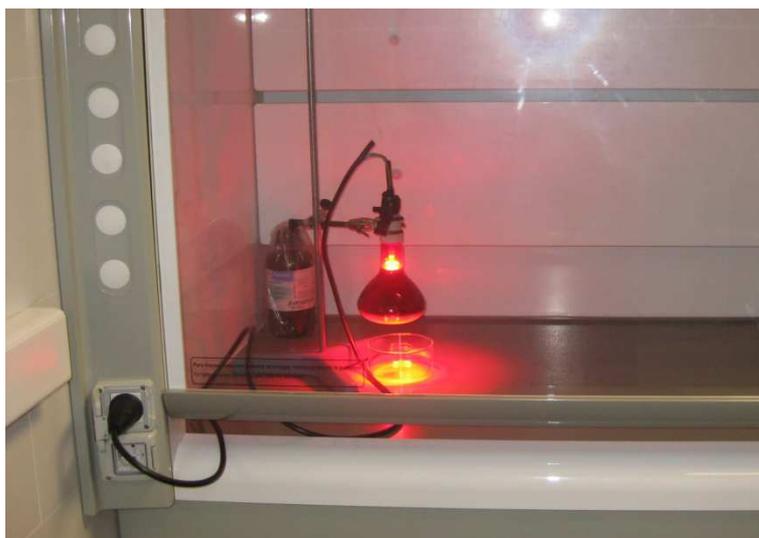


Figura 8.4 Lámpara infrarroja

Cuando la mezcla esté completamente seca se puede retirar el recipiente de la campana. Es bastante fácil saber cuándo está la mezcla seca porque se producen unas grietas en la superficie del material muy características.

#### **8.2.4 PRIMERA MOLIENDA**

Después de extraer el material del recipiente, se verterá sobre un mortero de ágata como el que se muestra en la figura 8.5.



Figura 8.5 Mortero de Ágata

Lo que se busca en este paso es reducir el tamaño de grano de la mezcla y evitar aglomeraciones del material. En este punto no es imprescindible que el tamaño de grano sea muy reducido, porque posteriormente todas las muestras serán introducidas en el horno para recocerse, por lo tanto, se producirá un incremento del tamaño de grano, pero es conveniente que no queden grumos en la mezcla para que el recocido se lleve a cabo de manera satisfactoria.

Una vez que se ha realizado todo el proceso para cada una de las mezclas que van a ser ensayadas se pueden colocar estas muestras en unos crisoles de alúmina como los de la figura 8.6 para posteriormente ser introducidos en el horno.



Figura 8.6 Crisoles de alúmina

### **8.2.5 PRIMER RECOCIDO**

Todas las muestras serán sometidas a un primer recocido. Para ello se introducirán los crisoles cerámicos anteriores en el horno como el que aparece en la figura 8.7 y se elevará la temperatura hasta los 750 °C durante un periodo de 12 horas. Posteriormente se dejará enfriar en el interior del horno hasta la temperatura ambiente.



Figura 8.7 Horno

Transcurrido este tiempo, se dejará enfriar todas las muestras y se volverán a moler mediante el mortero de ágata. Durante el recocido es muy probable que se produzca

un aumento del tamaño de grano de las partículas, por lo que en este momento sí que será necesario moler todas las muestras con el objetivo de reducir el tamaño de grano al máximo

#### **8.2.6 SEGUNDO RECOCIDO**

Una vez que se han molido de nuevo todas las mezclas, se volverán a introducir en el horno. Esta vez el recocido será a una temperatura de 800°C durante un tiempo de 12 horas. De la misma forma que en el caso anterior, las muestras se dejarán enfriar en el interior del horno hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Cuando las muestras salen del horno después de este segundo recocido se repetirá el mismo paso que en el caso anterior y se volverán a moler todas las muestras para reducir el tamaño de grano.

#### **8.2.7 PRENSADO. MATRIZ Y PRENSA**

Después de los dos recocidos de las muestras será necesario obtener las probetas de las cuales se obtendrán finalmente los resultados de los ensayos.



Figura 8.8 Matriz

Para obtenerlas, primero será necesario introducir la cantidad de material necesario en el interior de una matriz como la de la figura 8.8.

El material de las muestras anteriores se introducirá en cada una de las ranuras habilitadas para ello. Posteriormente se introducirá la matriz en la prensa

donde se compactará toda la muestra quedando lo que se llama preforma en verde. Se trata de una primera materia prima que todavía no ha sido sinterizada.

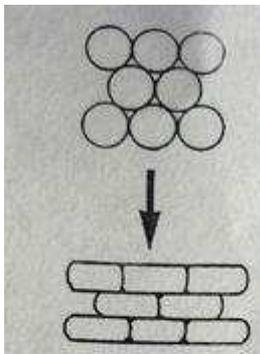
Como se ha comentado anteriormente, la matriz se introducirá en el interior de la prensa como la que aparece en la figura 8.9



Figura 8.9 Prensa uniaxial

Se trata de una prensa neumática que funciona mediante el movimiento de una manivela. Esta manivela hace que la prensa acumule la energía necesaria para aplicarla después sobre la matriz. La carga de prensado será de 5 toneladas y se aplicará durante 30 segundos sobre la matriz. De esta forma se alcanzará la densidad necesaria para el compuesto.

Cuanto mayor sea la presión aplicada sobre la matriz y el tiempo de prensado, mayor será la deformación que sufrirán los granos del compuesto, de esta forma se consigue



una pieza sólida y compacta denominada preforma en verde. Esta preforma tiene la rigidez suficiente como para ser manipulada sin perder su forma inicial pero si se quiere obtener una mayor rigidez será necesario someterla después a un proceso de sinterizado.

En la figura 8.10 se muestra el esquema de la deformación que sufren los granos tras el proceso de prensado.

Figura 8.10 Deformación de los granos

La prensa que se ha utilizado para el proyecto es una prensa uniaxial. Este tipo de prensas provocan la compresión del compuesto en una única dirección. Frente a las prensas isostáticas, que ejercen una presión uniforme sobre todas las caras del compuesto. A continuación, en la figura 8.11 se puede observar de forma esquematizada el funcionamiento de la prensa uniaxial.

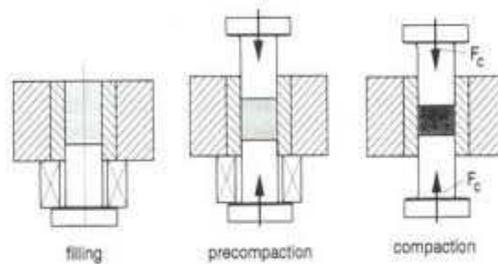


Figura 8.11 Prensado

### **8.2.8 SINTERIZADO**

Una vez que se ha obtenido la preforma en verde se aplica el tratamiento de sinterizado. El sinterizado es un tratamiento isotérmico que se aplica a la preforma en verde durante un tiempo y a una temperatura determinadas. Generalmente esta temperatura se encuentra por debajo de la temperatura de fusión del material, para que, por difusión, se vaya produciendo la unión entre las partículas. Aunque si la pieza está formada por dos materiales distintos se puede aplicar un sinterizado a una temperatura por encima de la temperatura de fusión de uno de los componentes, de manera que este componente pasa a fase líquida y cubre la mayor parte de los poros que se puedan generar. Este proceso se conoce como sinterizado en fase líquida y proporciona una porosidad muy baja, ya que la presencia de porosidad modifica las propiedades y el comportamiento de piezas.

El objetivo de este tratamiento es proporcionar a la pieza una resistencia mecánica superior a la inicial (preforma en verde) y formar las fases que son estables a esa temperatura. El proceso de sinterizado se ve favorecido por los bordes de grano, es decir, cuanto menor sea el tamaño de grano de las partículas menor será el tiempo de sinterizado necesario para obtener la pieza.

En el presente proyecto se ha llevado a cabo una sinterización en fase sólida, es decir, no se ha producido la fusión de ninguno de los componentes de la pieza. El proceso de sinterizado se pueden distinguir tres etapas, que quedan reflejadas en la figura 8.12

La primera consiste en la formación de cuellos de botella, es decir, las partículas adquieren formas redondeadas y se va produciendo la unión entre ellas, disminuyéndose de este modo la energía superficial del sistema.

En la segunda etapa se forman redes de partículas con poros interconectados en forma de canales.

Por último, en la tercera etapa, como consecuencia del aumento de densidad los poros quedan aislados en las conexiones de las partículas.

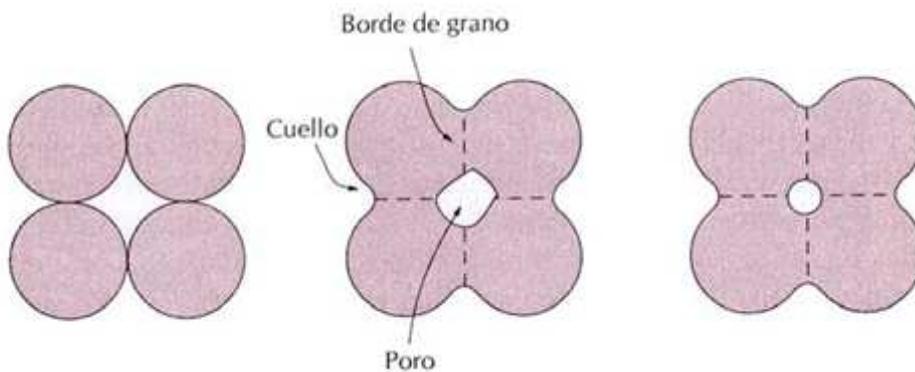


Figura 8.12 Proceso de sinterizado

Existen diferentes mecanismos de sinterización como los que se van a comentar a continuación:

Por un lado aparece la etapa inicial, donde la fuerza impulsora para el proceso de sinterización es la misma para todos los sistemas.

Por otro lado aparece la evaporación-condensación, donde las partículas que forman el sistema presentan diferencias en la curvatura de sus superficies. Como consecuencia de estas diferencias aparecen también diferencias en las correspondientes presiones de vapor. Son finalmente estas diferencias en las presiones de vapor las responsables de la transferencia del material desde una región del sistema a otra.

A continuación se produce el sinterizado en fase sólida que se ha comentado anteriormente, siempre que la temperatura a la que es sometido el sistema esté por debajo de la temperatura de fusión de los materiales que lo componen.

Para finalizar se produce la etapa intermedia y la etapa final. En la etapa intermedia los poros son todavía bastante grandes y tanto estos poros como el material sólido forman una red continua. Los poros están ubicados en los bordes de grano formados entre las partículas originales. Durante la etapa intermedia el tamaño de los poros se reduce y disminuye hasta que la densidad del material es aproximadamente el 92% o el 95% de la densidad final.

En la etapa final los poros pueden describirse como esferas discretas. Durante esta etapa se produce el crecimiento de grano que puede llevar a un crecimiento de los poros debido a la coalescencia de los mismos. En la figura 8.13 se aprecia la unión mediante sinterizado.

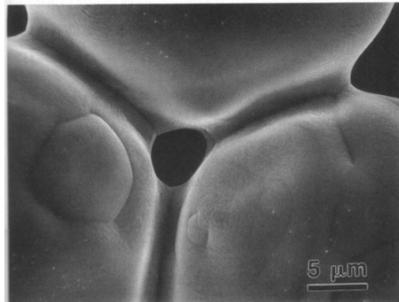


Figura 8.13 Unión por sinterizado

El proceso de sinterizado en fase sólida es el mejor y el más utilizado para la fabricación de cerámicas, por esta razón ha sido el método utilizado en la elaboración del presente proyecto.

Como se ha comentado anteriormente, el proceso de sinterizado es un proceso térmico, por lo que será necesario disponer de un horno para llevarlo a cabo. En la figura 8.14 aparece el horno que se ha utilizado en el proceso.



Figura 8.14 Horno

### **8.2.9 DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES TERMOELÉCTRICAS**

Como se ha explicado anteriormente, propiedades como el coeficiente de Seebeck, factor de potencia o figura de mérito son un indicativo de las propiedades termoeléctricas del material, es decir, de la capacidad que tiene el material para producir una diferencia de potencial al ser sometido a una diferencia de temperaturas.

Para medir estas propiedades se emplea un equipo llamado sistema de medidas simultáneas de resistividad y coeficiente de Seebeck por la técnica de cuatro puntos. Esta técnica se denomina cuatro puntas porque se contacta la probeta en cuatro puntos distintos.

Las probetas que se van a emplear para efectuar las medidas deben cumplir con unas condiciones geométricas determinadas. Deben poseer una forma cilíndrica o prismática, con una longitud de entre 5 y 22 mm y entre 2 y 4 mm de lado si se trata de un prisma rectangular o de diámetro si se trata de un cilindro.

El método de las cuatro puntas fue usado por primera vez en 1916 para medir la resistividad del suelo y se conoce en los textos geofísicos como el método de Werner. Actualmente es la técnica más usada en la industria de los semiconductores. El método no es destructivo, aunque los contactos pueden dañar ciertos materiales cuando se aplica una presión en las puntas excesiva.

Todos los electrodos, tanto los de corriente como los de potencial son contactos puntuales, normalmente montados sobre portamuestras especiales. Esta colocación suele permitir un test rápido de la resistividad mediante una aplicación simple de las cuatro puntas sobre la muestra.

La geometría usual es colocar los cuatro electrodos en línea. La intensidad pasa a través de las dos sotas exteriores y el potencial se mide entre las interiores. Para el caso de muestras con geometría complicada puede utilizarse el método de Van der Pauw. En el cual los electrodos no están los cuatro alineados.

El método de las cuatro puntas hace uso de dos circuitos vinculados como se observa en la figura 8.15. Por un circuito se hace circular la corriente (circuito exterior de la figura)

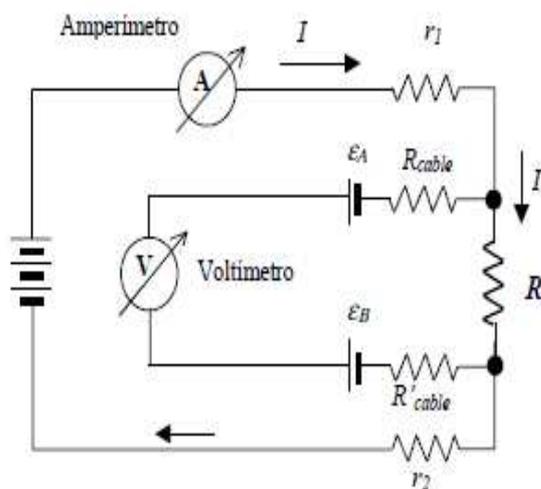


Figura 8.15 método de las cuatro puntas contacto.

Como los voltímetros tienen altas resistencias internas, por el circuito de medición de la tensión (circuito interno de la figura) prácticamente no circula corriente.

El método de las cuatro puntas permite eliminar simultáneamente el efecto de las resistencias de los cables y contactos, así como los potenciales de

### 8.3 TRABAJO DE LABORATORIO

Tal y como se ha comentado de una forma resumida en el apartado anterior, el primer paso es realizar las mezclas con las cantidades necesarias de cada compuesto, por lo tanto, será necesario calcular cuáles son estas cantidades.

Para poder determinar las diferentes cantidades que es necesario añadir de cada compuesto se debe conocer el número de moles que tendrá el material final. Este número de moles será función del peso total de la muestra (10 gr) y del peso molecular.

Finalmente, para determinar el peso molecular del material es necesario conocer el peso molecular de cada uno de los elementos que lo componen. En la siguiente tabla aparecen los pesos moleculares de los elementos que se van a utilizar:

Elemento	Ca	Co	O	Cu	Cr	C
Pm (gr/mol)	40.08	58.93	16	63.55	52	12

Tabla 8.1 Pesos moleculares

Primero se considerará el compuesto inicial sin añadir ningún tipo de elemento, esto es,  $x=0$ .

**Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>** (El peso del oxígeno se desprecia).

Para determinar el peso molecular del compuesto será necesario multiplicar cada elemento por su peso molecular:

$$3 \times 40.08 + 4 \times 58.93 = 355.96 \text{ gr/mol}$$

Como se van a preparar 10 gr de material, el número de moles será:

$$\frac{10 \text{ gr}}{355.96 \text{ gr/mol}} = 0.0281 \cong 0.03 \text{ mol}$$

Una vez determinado el número de moles se determinará la cantidad de cada compuesto necesaria para obtener el material:

## PROYECTO FIN DE CARRERA

- $\text{CaCO}_3 \rightarrow 0.03(\text{mol}) \times 3 \times 100.08 (\text{gr/mol}) = \mathbf{9.0072 \text{ gr}}$
- $\text{CoO} \rightarrow 0.03 (\text{mol}) \times 4 \times 74.93(\text{gr/mol}) = \mathbf{8.9916 \text{ gr}}$

De esta forma queda correctamente definida la cantidad necesaria de cada compuesto para obtener el material resultante, esta vez sin dopaje.

### **DOPADO CON COBRE**

Para obtener la cantidad de material necesario añadir a la composición para obtener el material final dopado con cobre se siguen los mismos pasos que en el caso anterior. La diferencia es que esta vez  $x$  no es 0, sino que irá tomando cada uno de los valores indicados al inicio.

#### **X=0.01**

Para obtener el peso molecular se parte de la ecuación del material final:



$$3 \times 40.08 + 3.99 \times 58.93 + 0.01 \times 63.55 = 356.0062 \text{ gr/mol}$$

$$\frac{10 \text{ gr}}{356.0062 \text{ gr/mol}} = 0.028089 \text{ mol}$$

Cantidad necesaria de cada compuesto:

- $\text{CaCO}_3 \rightarrow 0.028(\text{mol}) \times 3 \times 100.08 (\text{gr/mol}) = \mathbf{8.4334 \text{ gr}}$
- $\text{CoO} \rightarrow 0.028 (\text{mol}) \times 3.99 \times 74.93(\text{gr/mol}) = \mathbf{8.3977 \text{ gr}}$
- $\text{CuO} \rightarrow 0.028(\text{mol}) \times 0.01 \times 79.55 (\text{gr/mol}) = \mathbf{0.0223 \text{ gr}}$

Este mismo procedimiento se repite para cada una de las diferentes cantidades de dopante que se añaden. Los resultados quedan recogidos en la siguiente tabla:

X	0	0.01	0.03	0.05	0.1	0.5	1
CaCO <sub>3</sub> (gr)	9.0072	8.4334	8.4313	8.4291	8.4237	8.3802	8.3265
CoO(gr)	8.9916	8.3977	8.3536	8.3079	8.1987	7.3195	6.2334
CuO(gr)		0.0223	0.0370	0.1116	0.2231	1.1101	2.2059

Tabla 8.2 cantidades dopado con cobre

**DOPADO CON CROMO**

Si dopamos el material inicial con cromo, el procedimiento será exactamente igual que en el caso anterior, sólo se verá sustituido el peso molecular del cobre por el del cromo.

Se muestra el cálculo para una proporción de  $x=0.01$  y de la misma forma que en el caso anterior el resto de cálculos se realizará de forma idéntica.



$$3 \times 40.08 + 3.99 \times 58.93 + 0.01 \times 52 = 355.89 \text{ gr/mol}$$

$$\frac{10 \text{ gr}}{355.89 \text{ gr/mol}} = 0.0281 \text{ mol}$$

Cantidad necesaria de cada compuesto:

- $\text{CaCO}_3 \rightarrow 0.0281 \text{ (mol)} \times 3 \times 100.08 \text{ (gr/mol)} = \mathbf{8.4367 \text{ gr}}$
- $\text{CoO} \rightarrow 0.0281 \text{ (mol)} \times 3.99 \times 74.93 \text{ (gr/mol)} = \mathbf{8.4010 \text{ gr}}$
- $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow 0.0281 \text{ (mol)} \times 0.01 \times 76 \text{ (gr/mol)} = \mathbf{0.02135 \text{ gr}}$

Este mismo procedimiento se repite para cada una de las diferentes cantidades de dopante que se añaden. Los resultados quedan recogidos en la siguiente tabla:

X	0	0.01	0.03	0.05	0.1	0.5	1
CaCO <sub>3</sub> (gr)	9.0072	8.4367	8.4395	8.4428	8.4511	8.5175	8.6021
CoO (gr)	8.9916	8.4010	8.3619	8.3227	8.2232	7.4401	6.4402
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (gr)		0.0213	0.0641	0.1068	0.2138	1.0780	2.1774

Tabla 8.3 Cantidades dopado con cromo

Para conseguir las cantidades anteriores será necesario utilizar una báscula de precisión como la que se ha comentado en el apartado 8.2.1.

Una vez elaboradas todas las mezclas con las distintas cantidades de elemento dopante se debe obtener una mezcla homogénea. La forma más sencilla de obtener una mezcla homogénea es introducir todo el material en el molino de bolas, junto con acetona y mantenerlo a 300 rpm durante un periodo de tiempo de 30 minutos.

Transcurrido este periodo de tiempo será necesario eliminar el exceso de acetona que ha quedado en la mezcla, para ello se utilizará una lámpara de luz infrarroja que evaporará la acetona en un corto periodo de tiempo.

El siguiente paso es moler el compuesto una vez que se ha secado por completo, para molerlo se utilizará el mortero de ágata que se ha comentado anteriormente. Finalmente se introducirán todos los compuestos en unos crisoles cerámicos y se procederá a realizar los tratamientos térmicos necesarios. Todas las muestras van a estar sometidas a los mismos procesos, por lo tanto, la explicación que se da a continuación es extensible para todos los compuestos.

El primer tratamiento térmico es un recocido a 750°C durante 12 horas aproximadamente. Lo que se busca con este tratamiento es conseguir la reacción química de los óxidos que se han mezclado al inicio del proceso para dar como resultado el producto final, que será el material 349 o el material 349 dopado con los elementos correspondientes

Posteriormente todos los compuestos serán sometidos de nuevo a otro recocido. Esta vez será una temperatura de 800 °C y durante 12 horas. Al igual que en el caso anterior, con este segundo recocido se busca asegurarse de que las reacciones se han llevado a cabo por completo y se obtiene el material deseado. A continuación se muestran los diagramas tiempo-temperatura que esquematizan el proceso del tratamiento térmico.

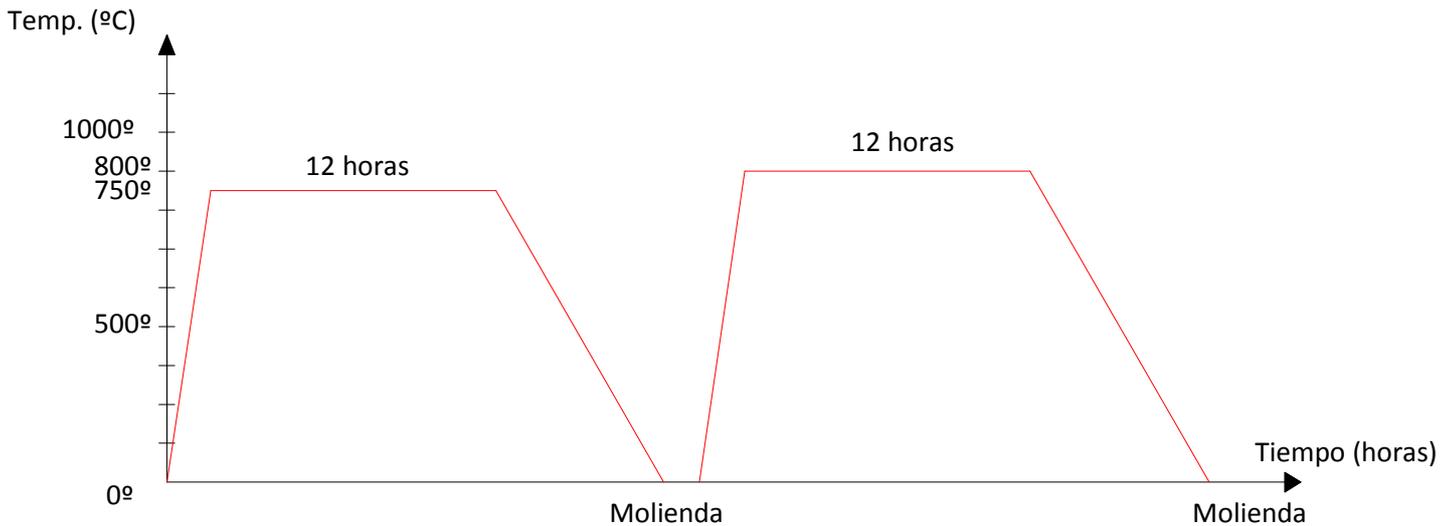


Figura 8.16 Recocido

Después de cada recocido será necesario dejar enfriar los compuestos y molerlos en el mortero de ágata con el objetivo de reducir el incremento de tamaño de grano que se ha podido producir con los tratamientos térmicos.

Una vez finalizados todos los tratamientos se pasa a la fase de prensado.

En esta fase se tomará una cantidad de 0.3 gramos de cada muestra y se introducirá en la matriz, tal y como aparece en la figura 8.17.



Figura 8.17 Llenado de la matriz

Es muy importante que tanto la matriz, como todos los elementos que la componen estén completamente limpios a la hora de prensar las muestras, ya que cualquier impureza que pueda contener puede provocar variaciones considerables en los resultados.

Además se aplicará a todas partes que van a estar en contacto con la muestra una solución de alcohol y ácido esteárico con el objetivo de facilitar la extracción de las probetas y evitar que se rompan.

En la etapa de prensado será necesario añadir los 0.3 gramos de polvos en cada una de las cuatro ranuras que tiene la matriz. Posteriormente se introducirá la matriz en la prensa y se le aplicará una fuerza de 5 toneladas durante un periodo de tiempo de 30 segundos tal y como se muestra en la figura 8.18. Como se ha comentado anteriormente, la matriz tiene cuatro ranuras. Generalmente sólo se utilizan dos probetas para realizar los ensayos necesarios pero es muy probable que alguna de las probetas se rompa al extraerla de la matriz, por eso es preferible hacer cuatro probetas de cada muestra y tener alguna probeta de reserva por si sucede algún imprevisto.



Figura 8.18 Proceso de prensado

Después del prensado se extraerán las probetas de la matriz. Es muy importante extraer las probetas sin romperlas, ya que esto provocaría que la probeta dañada quedara inservible y sería necesario repetir todo el proceso de prensado de nuevo. Las probetas extraídas de la matriz se depositan en un crisol cerámico como el de la figura 8.19 para someterlas posteriormente a los tratamientos térmicos necesarios.



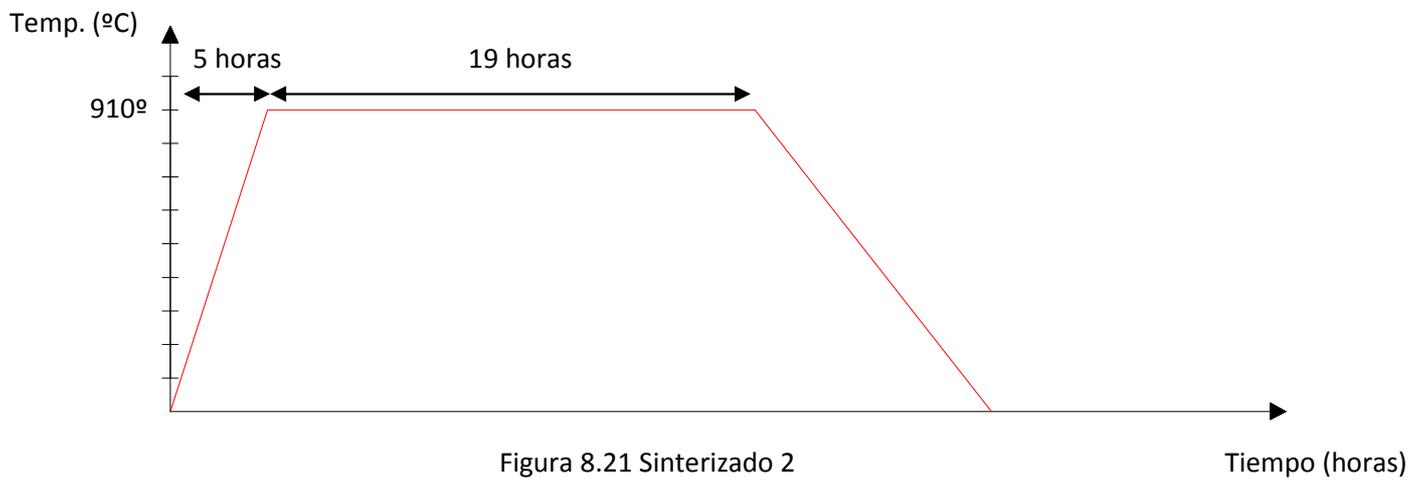
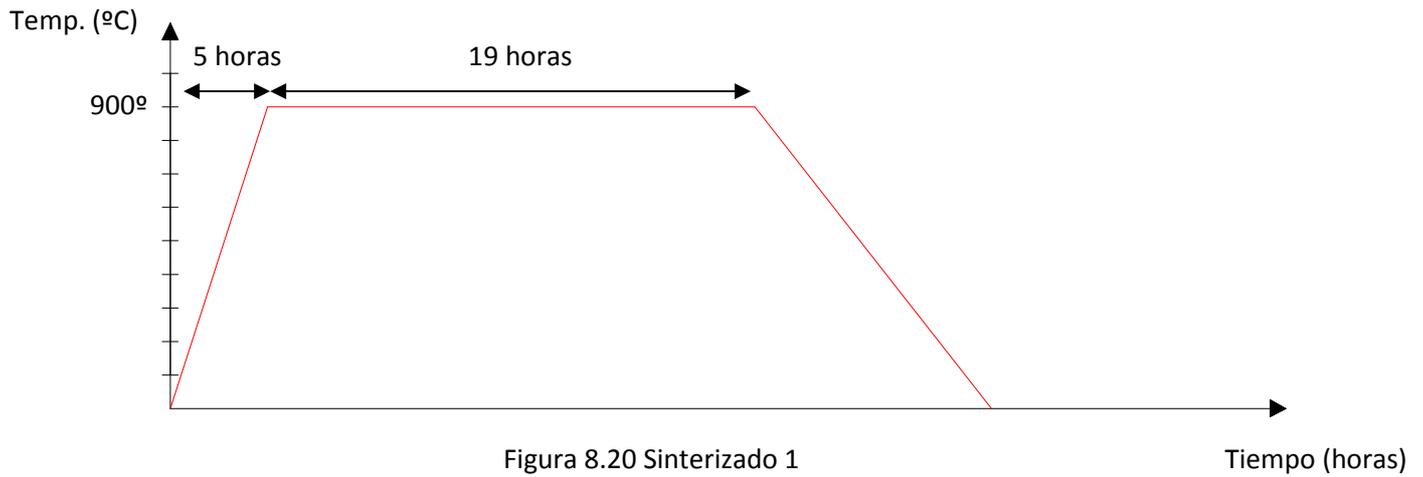
Figura 8.19 Preforma en verde

El siguiente paso del proyecto consiste en aplicar un tratamiento térmico de sinterizado a los compuestos. Se van a proponer dos temperaturas distintas de sinterizado, por lo que será necesario repetir todo el proceso de prensado de las probetas para realizar así los dos sinterizados.

El primer sinterizado se realizará a una temperatura de 900°C y un periodo de tiempo de 24 horas. El calentamiento se llevará a cabo de tal forma que se alcancen los 900°C en 5 horas. Con este proceso se busca aumentar la rigidez de las probetas y obtener la microestructura deseada. En la figura 8.20 aparece el esquema tiempo-temperatura del tratamiento.

El segundo tratamiento se efectuará de la misma manera que en el caso anterior pero esta vez la temperatura de sinterizado será de 910°C. El periodo de tiempo será el mismo, 24 horas y la rampa de subida de temperatura también será la misma, es decir, los 910°C se alcanzarán en 5 horas.

En los dos casos el enfriamiento se realiza en el interior del horno, por lo que pasarán varias horas hasta que las probetas alcancen la temperatura ambiente.



Para finalizar se realizará una observación de las muestras en el microscopio electrónico de barrido (SEM). Este microscopio utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo y también una alta resolución. El inconveniente de este microscopio es que necesita que las muestras sean conductoras para proceder a su observación. A continuación se muestra un esquema del principio de funcionamiento de este tipo de microscopio.

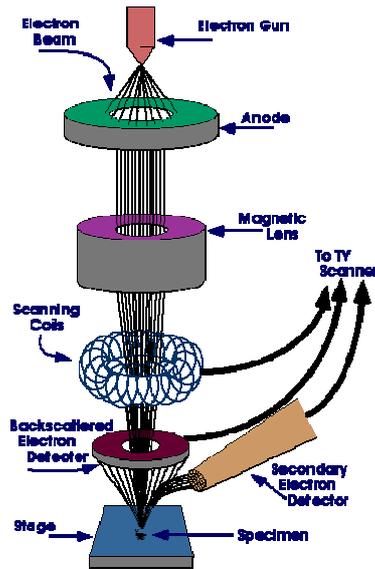


Figura 8.22 Microscopio electrónico de barrido

Como se ha mencionado anteriormente, es necesario que las muestras que se van a observar sean conductoras, para ello se debe realizar el empastillado. El proceso de empastillado consiste en lo siguiente: Primero se escoge una probeta de cada una de las que se han fabricado. Se introducen estas probetas en el interior de un recipiente polimérico como el de la figura 8.23. Posteriormente se rellena el recipiente con una resina de metacrilato modificada con carbón conductor.



Figura 8.23 Probetas con resina de metacrilato

Es muy importante tener bien localizadas cada una de las probetas dentro del molde para posteriormente saber en cada momento cuál es la probeta que se está observando en el microscopio, ya que hay probetas con distintas cantidades de elemento dopante.

Finalmente se dejará que polimerice la disolución durante 15 minutos

aproximadamente y se extraerá la pastilla del molde.

Una vez que se ha extraído la pastilla del interior del molde es necesario llevar a cabo un desbaste y un pulido de la superficie para garantizar que la observación en el microscopio sea satisfactoria.

Primero se procederá al desbaste de la pastilla, para ello se utilizarán diferentes tipos de lijas. Primero se utilizará la de 600, posteriormente la de 800 y para finalizar la de 1200. El número es un indicativo del número de granos por unidad de superficie. Por lo que la lija de 600 tendrá un tamaño de grano mayor que la de 1200. Para evitar un sobrecalentamiento de la pastilla se utilizará un aceite acrílico, ya que el agua puede modificar la composición de las probetas. Las hojas de lija se colocarán en la máquina que las hace girar y, manualmente, se ejercerá la presión entre la superficie de la pastilla y la lija para llevar a cabo el desbaste.

Luego se llevará a cabo el pulido. Para este caso se van a realizar dos pulidos. El primero será un pulido manual, en la misma máquina que la utilizada para llevar a cabo el desbaste, para ello se utilizará suspensión de diamante de 1 mm de diámetro.

Para el segundo pulido se utilizará un proceso automático, se introducirá la pastilla en una máquina como la de la figura 8.24, que produce vibración. Se introducirá también suspensión de diamante, igual que en el caso anterior pero esta vez con una dimensión de 1/4 mm de diámetro. Una vez llevado a cabo este segundo pulido la pastilla estará lista para la observación en el microscopio electrónico de barrido.



Figura 8.24 Pulidora automática

## *PROYECTO FIN DE CARRERA*

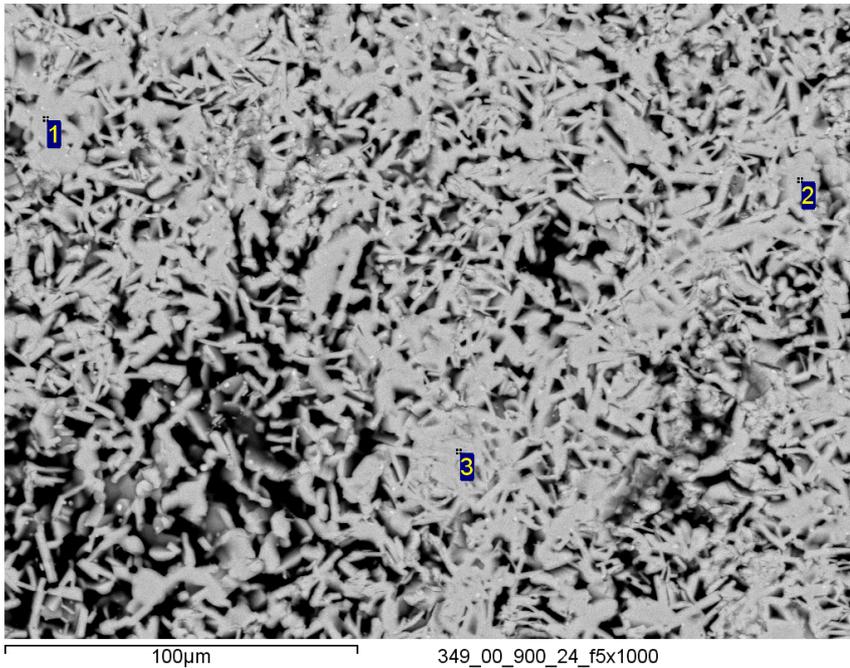
---

Una vez que se han realizado todas las preparaciones previas se pasa a la observación en el microscopio. Se van a estudiar las micrografías a 500 aumentos para poder ver las fases presentes (mediante análisis con EDX) y posteriormente se estudiarán a 3000 aumentos para ver la morfología y el tamaño de los granos de todas las sustituciones. La muestra correspondiente a 0.3, tanto de cobre como de cromo no se observará ya que da unos resultados muy similares a la muestra dopada con 0.1 de cobre o cromo.

**349 DOPADO CON CROMO**

En este apartado se van a estudiar las micrográficas a 500 aumentos para ver las fases presentes (mediante análisis con EDX) y posteriormente a 3000 aumentos para ver la morfología y el tamaño de los granos de todas las sustituciones.

**349 sin dopar**



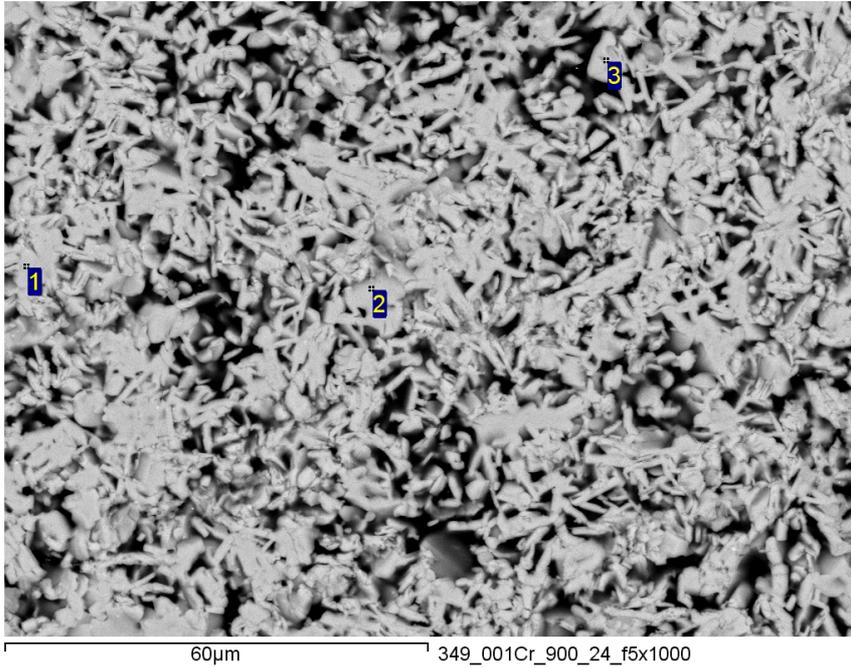
**Fases:**

Una sola fase  
349.

Figura 8.25 349\_00\_x500

Spectrum	Analizado	O	Ca	Co	Cr
1	Si	52.57	21.09	26.34	
2	Si	53.53	20.65	25.82	
3	Si	53.39	20.61	26.00	
<b>Media</b>		53.16	20.78	26.05	
<b>Std. Desviac.</b>		0.52	0.26	0.27	
<b>Máximo</b>		53.53	21.09	26.34	
<b>Mínimo</b>		52.57	20.61	25.82	

349 con 0.01 Cr



**Fases:**

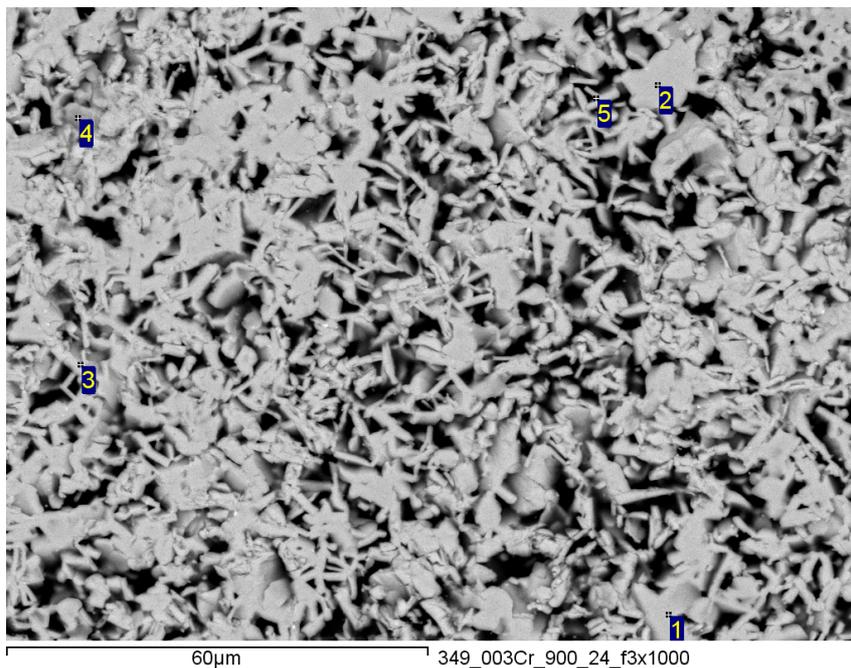
Una sola fase: 349

No se detecta Cr  
en el análisis EDX

Figura 8.26 349\_0.01Cr\_x500

Spectrum	Analizado	O	Ca	Co	Cr
1	Si	50.01	21.80	28.14	0.05
2	Si	55.46	19.92	24.55	0.07
3	Si	52.75	20.76	26.43	0.05
<b>Media</b>		52.74	20.83	26.37	0.06
<b>Std. Desviac.</b>		2.73	0.94	1.80	0.01
<b>Máximo</b>		55.46	21.80	28.14	0.07
<b>Mínimo</b>		50.01	19.92	24.55	0.05

349 con 0.03 Cr



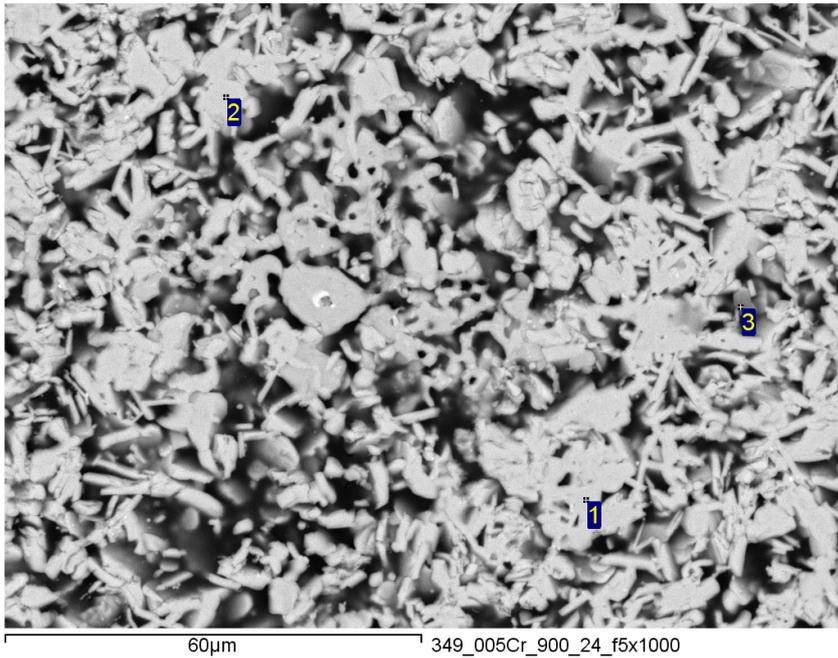
**Fases:**

Una sola fase:  
 $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cr}_x\text{O}_9$  con  
 $x=0.03$

Figura 8.27 349\_0.03Cr\_x500

Spectrum	Analizado	O	Ca	Co	Cr
1	Si	53.85	20.02	25.94	0.18
2	Si	51.70	21.14	26.85	0.31
3	Si	57.65	18.68	23.49	0.18
4	Si	30.65	30.42	38.57	0.36
5	Si	54.05	19.75	26.13	0.08
<b>Media</b>		49.58	22.00	28.20	0.22
<b>Std. Desviac.</b>		10.80	4.79	5.94	0.11
<b>Máximo</b>		57.65	30.42	38.57	0.36
<b>Mínimo</b>		30.65	16.68	0.08	23.49

349 con 0.05 Cr



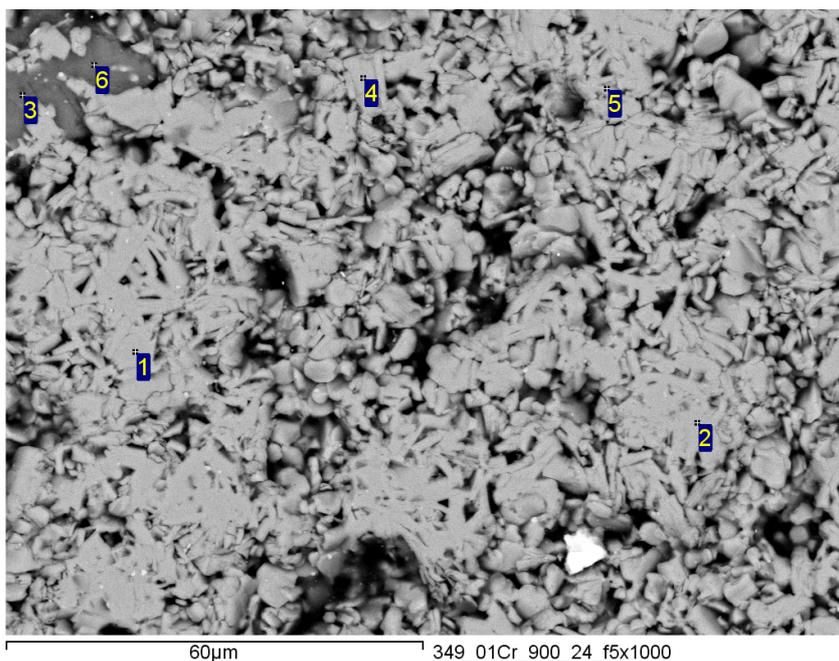
Fases:

Una sola fase:  
 $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cr}_x\text{O}_9$  con  
 $x=0.06$

Figura 8.28 349\_0.01\_x500

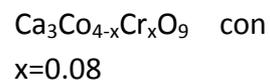
Spectrum	Analizado	O	Ca	Co	Cr
1	Si	54.13	20.66	24.80	0.41
2	Si	54.04	20.12	25.38	0.46
3	Si	54.20	20.62	0.39	24.79
<b>Media</b>		54.12	20.47	24.99	0.42
<b>Std. Desviac.</b>		0.08	0.30	0.34	0.04
<b>Máximo</b>		54.20	20.66	25.38	0.46
<b>Mínimo</b>		54.04	20.12	24.79	0.39

349 con 0.1 Cr



Fases:

1, 2, 3, 4 y 6:

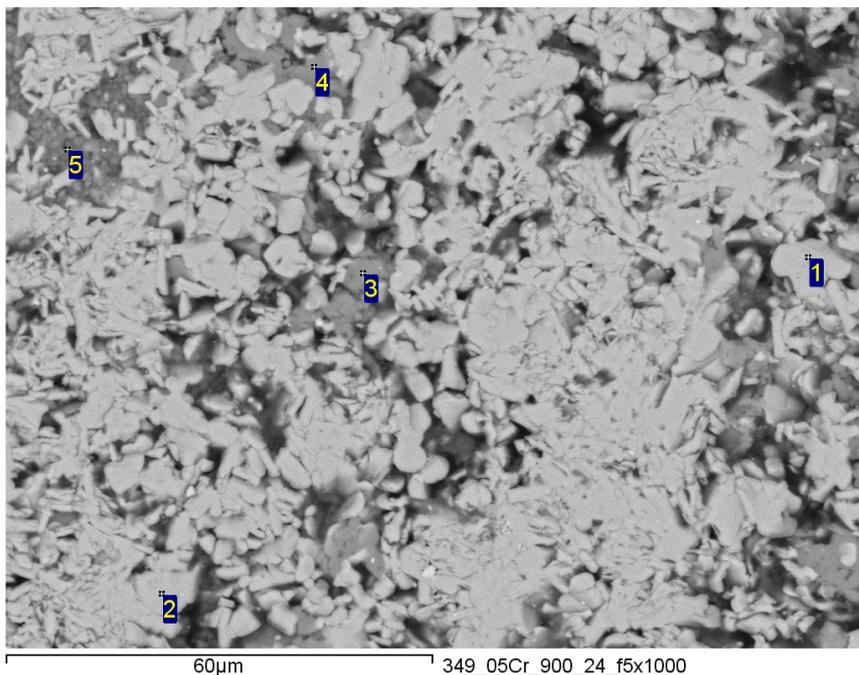


3 y 6: fase rica en Ca

Figura 8.29 349\_0.1Cr\_x500

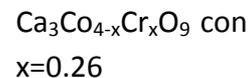
Spectrum	Analizado	O	Ca	Co	Cr
1	Si	55.79	19.86	23.81	0.54
2	Si	56.46	16.69	0.52	23.33
3	Si	69.99	28.00	0.94	1.07
4	Si	53.21	20.57	25.51	0.71
5	Si	49.16	22.59	27.54	0.71
6	Si	66.95	26.70	0.63	5.73
<b>Media</b>		58.59	22.90	16.96	1.55
<b>Std. Desviac.</b>		8.12	3.62	12.62	2.06
<b>Máximo</b>		69.99	28.00	27.54	5.73
<b>Mínimo</b>		49.16	19.69	0.52	0.63

349 con 0.5 Cr



Fases:

1 y 2:



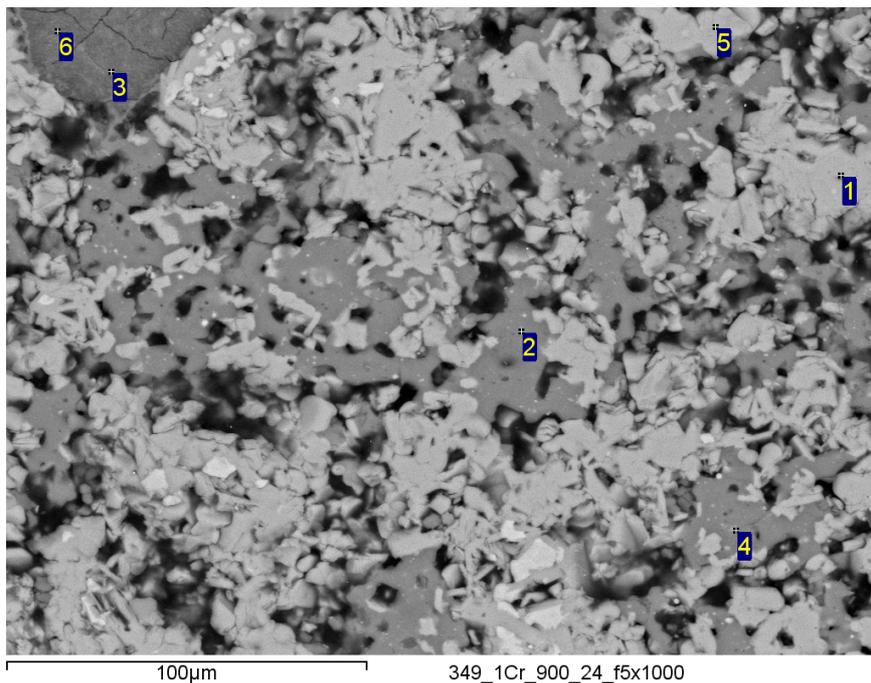
3 y 4:  $\approx \text{Ca}(\text{Co}+\text{Cr})$

5:  $\text{Ca}_3(\text{Co}+\text{Cr})_2\text{O}_6$

Figura 8.30 349\_0.5Cr\_x500

Spectrum	Analizado	O	Ca	Co	Cr
1	Si	58.26	18.79	21.00	1.94
2	Si	53.75	20.42	24.33	1.49
3	Si	64.16	18.43	1.61	15.80
4	Si	62.38	18.73	2.86	16.04
5	Si	62.79	23.13	3.57	10.51
<b>Media</b>		60.27	19.90	10.67	9.16
<b>Std. Desviac.</b>		4.25	1.97	11.04	7.14
<b>Máximo</b>		64.16	23.13	24.33	16.04
<b>Mínimo</b>		53.75	18.43	1.61	1.49

349 con 1 Cr



**Fases:**

1 y 5:

$\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cr}_x\text{O}_9$  con  $x=0.36$

2 y 4:  $\approx \text{Ca}(\text{Co}+\text{Cr})$

3 y 6: fase rica en Ca

Figura 8.31 349\_1Cr\_x500

Spectrum	Analizado	O	Ca	Co	Cr
1	Si	48.08	23.03	27.01	1.89
2	Si	61.29	18.93	4.87	14.91
3	Si	60.19	27.12	0.65	12.04
4	Si	63.37	18.13	1.13	17.37
5	Si	57.60	19.09	20.89	2.42
6	Si	66.68	23.46	0.47	9.39
<b>Media</b>		59.53	21.63	9.17	9.67
<b>Std. Desviac.</b>		6.39	3.51	11.72	6.41
<b>Máximo</b>		66.68	27.12	27.01	17.34
<b>Mínimo</b>		48.08	18.13	0.47	1.89

En todos los casos la fase mayoritaria es la 349, con defecto en Co.

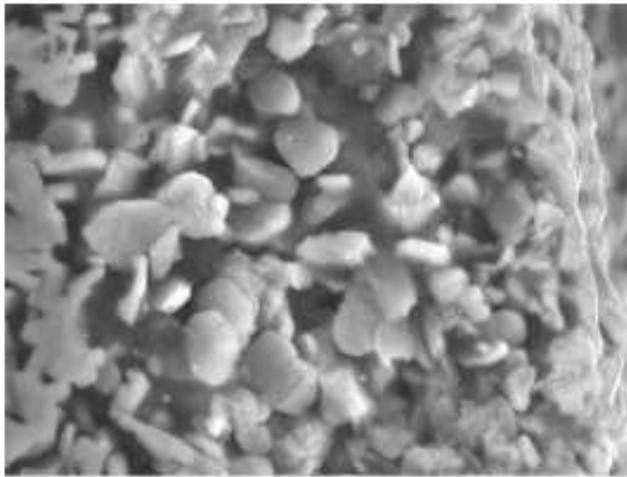
Con sustituciones de hasta 0.05 Cr solo se detecta una fase, el Cr comienza a aparecer en el detector en la muestra con 0.03 Cr y se aprecia cómo va aumentando la cantidad de Cr en la fase en función de la composición inicial.

En la muestra con 0.1 Cr comienzan a aparecer unas fases oscuras, al analizarse se aprecia que son fases ricas en Ca.

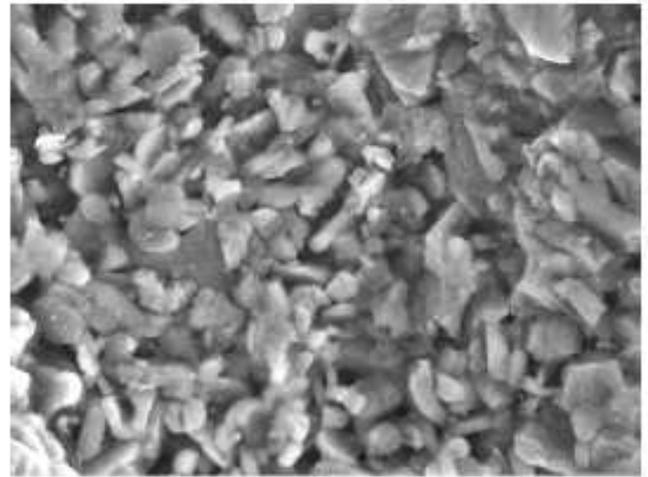
En la muestra con 0.5 Cr aparecen fases secundarias algo más oscuras que la fase principal, con una composición cercana a  $\text{Ca}(\text{Co}+\text{Cr})\text{O}_x$  y  $\text{Ca}_3(\text{Co}+\text{Cr})_2\text{O}_y$ .

En la muestra con 1.0 Cr se detectan dos fases secundarias, la indicada en la composición anterior,  $\text{Ca}(\text{Co}+\text{Cr})\text{O}_x$  y una rica en Ca.

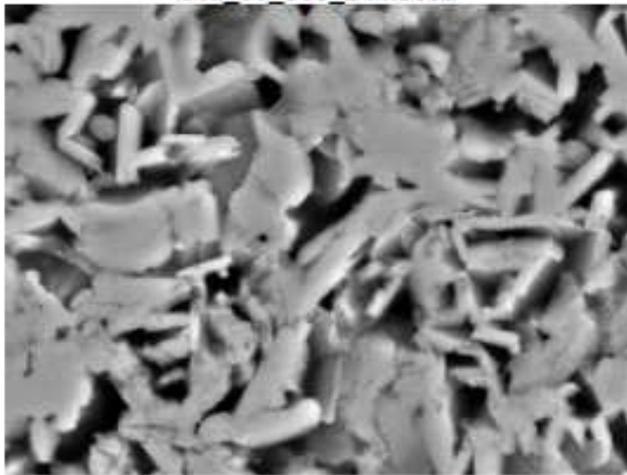
A continuación aparecen unas micrografías realizadas con electrones secundarios, a 3000 aumentos para observar la morfología y el tamaño de los granos.



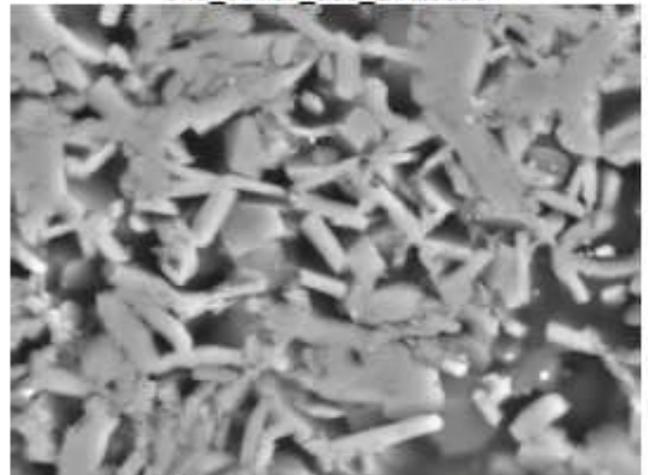
20µm  
349\_00\_900\_24 x3000



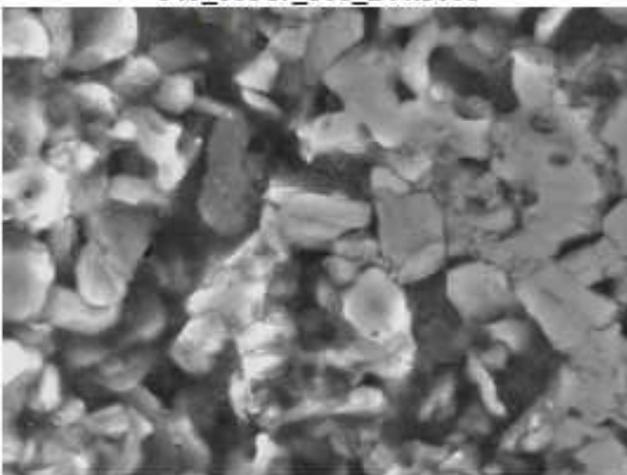
20µm  
349\_001Cr\_900\_24 x3000



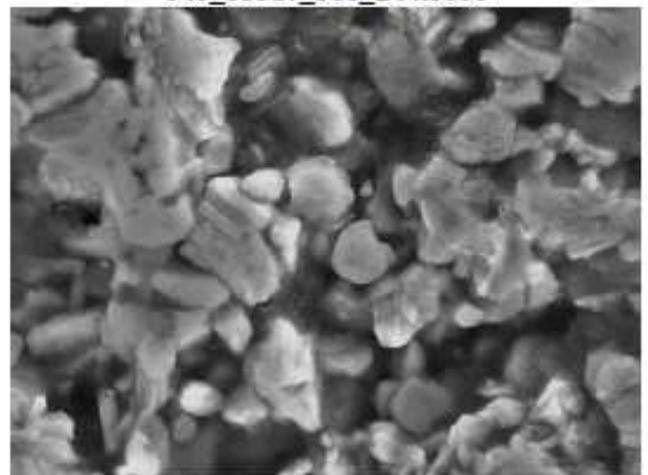
20µm  
349\_003Cr\_900\_24 x3000



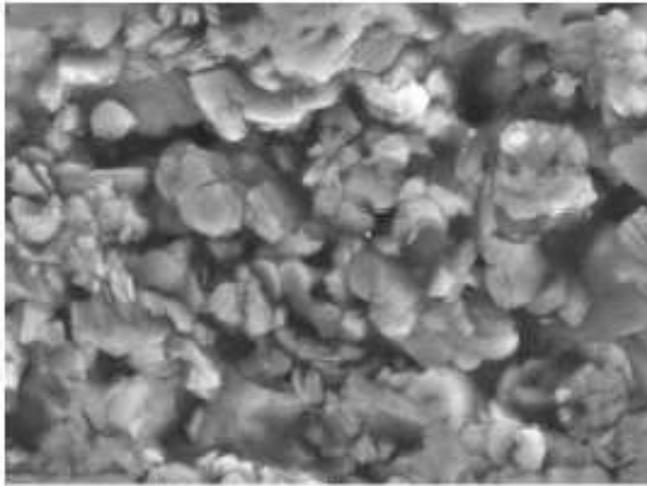
20µm  
349\_005Cr\_900\_24 x3000



20µm  
349\_01Cr\_900\_24 x3000



20µm  
349\_05Cr\_900\_24 x3000



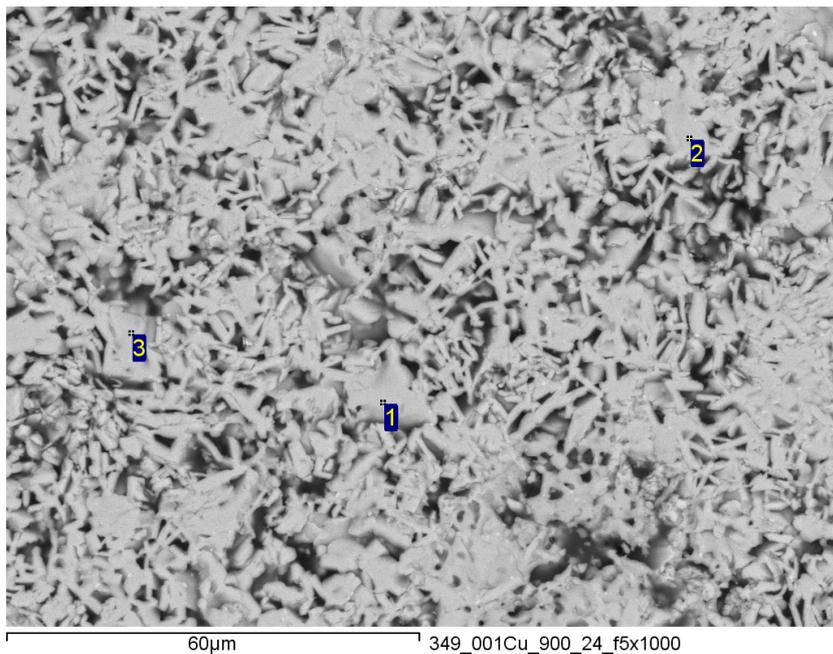
349\_1Cr\_900\_24 x3000

Al sustituir el Co por Cr no se aprecia diferencia en el tamaño de los granos.

**349 DOPADO CON COBRE**

A continuación aparecen las imágenes de las muestras a 500 aumentos, para determinar la composición de las fases. Las micrografías han sido realizadas con electrones retrodispersados.

**349 con 0.01 Cu**



**Fases:**

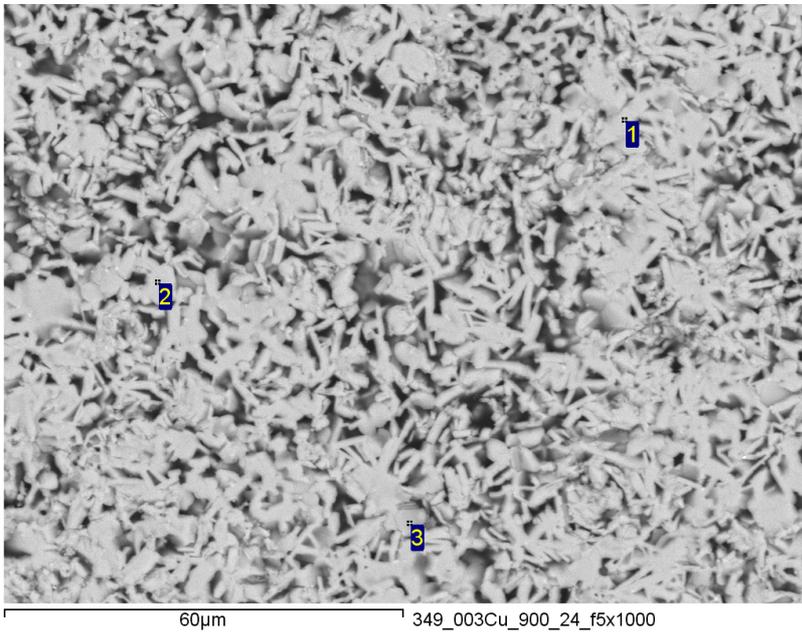
Una sola fase: 349

No se detecta Cu en el análisis EDX

Figura 8.32 349\_0.01Cu\_x500

Spectrum	Analizado	O	Ca	Co	Cu
1	Si	50.26	22.37	27.38	
2	Si	50.10	22.45	27.45	
3	Si	57.95	19.30	22.75	
<b>Media</b>		52.77	21.37	25.86	
<b>Std. Desviac.</b>		4.49	1.80	2.69	
<b>Máximo</b>		57.95	22.45	27.45	
<b>Mínimo</b>		50.10	19.30	22.75	

349 con 0.03 Cu



Fases:

Una sola fase:

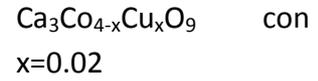
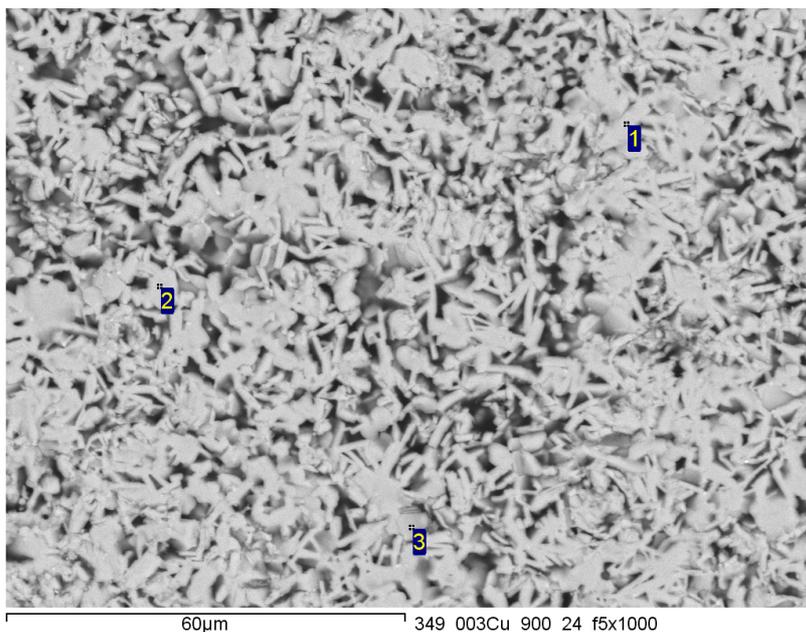


Figura 8.33 349\_0.03Cu\_x500

Spectrum	Analizado	O	Ca	Co	Cu
1	Si	52.71	20.92	26.24	0.13
2	Si	55.71	19.83	24.24	0.22
3	Si	55.70	19.82	54.39	0.09
<b>Media</b>		54.71	20.19	24.96	0.15
<b>Std. Desviac.</b>		1.73	0.63	1.11	0.07
<b>Máximo</b>		55.71	20.92	26.24	0.22
<b>Mínimo</b>		52.71	19.82	24.24	0.09

349 con 0.05 Cu



Fases:

Una sola fase:

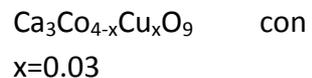
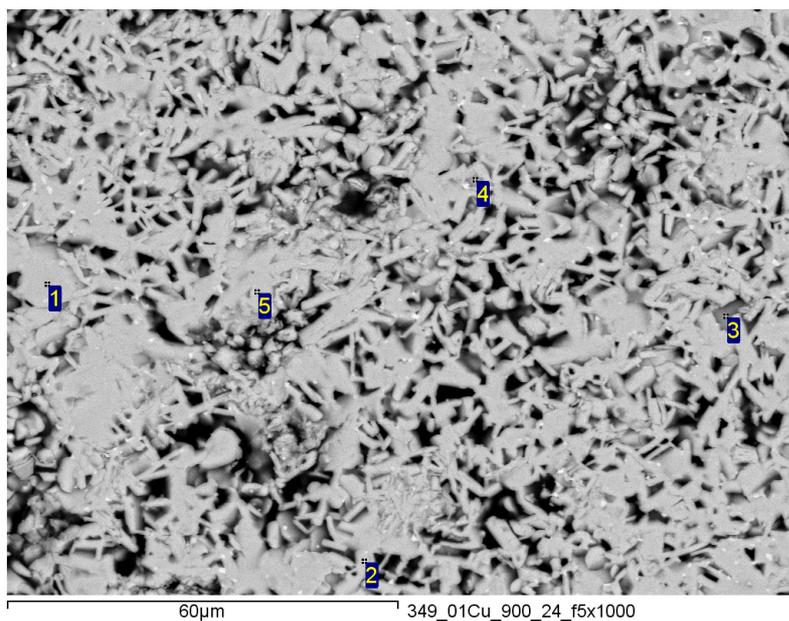


Figura 8.34 349\_0.05Cu\_x500

Spectrum	Analizado	O	Ca	Co	Cu
1	Si	52.14	21.70	25.87	0.28
2	Si	58.19	19.25	22.25	0.31
3	Si	43.32	25.44	31.04	0.20
4	Si	54.23	20.49	24.86	0.41
5	Si	42.39	26.55	30.94	0.12
<b>Media</b>		50.05	22.69	26.99	0.26
<b>Std. Desviac.</b>		6.93	3.17	3.88	0.11
<b>Máximo</b>		58.19	26.55	31.04	0.41
<b>Mínimo</b>		42.39	19.25	22.25	0.12

349 con 0.1 Cu



Fases:

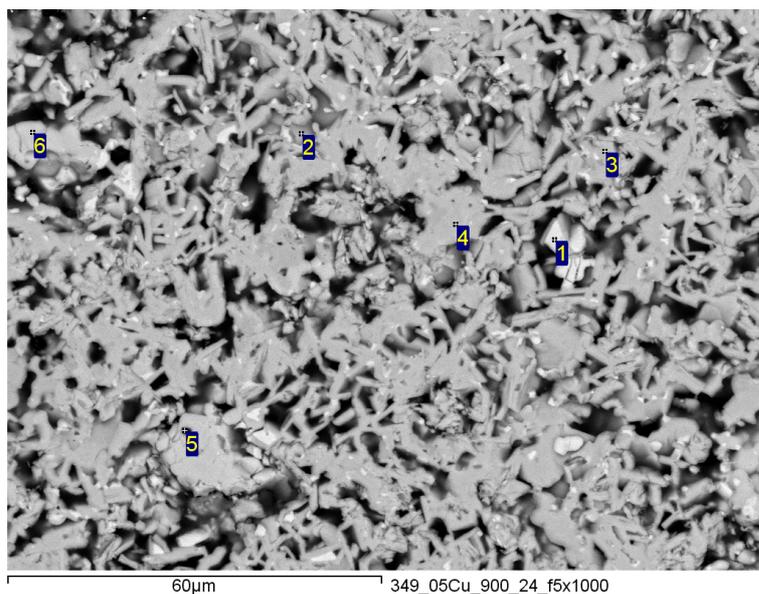
$\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_9$  con  $x=0.09$

Pequeñas fases claras que no es posible identificar.

Figura 8.35 349\_0.1Cu\_x500

Spectrum	Analizado	O	Ca	Co	Cu
1	Si	53.82	21.19	24.44	0.55
2	Si	56.82	19.60	23.07	0.52
3	Si	50.48	21.30	26.95	1.27
4	Si	48.84	23.30	27.38	0.48
5	Si	54.29	20.80	24.47	0.44
<b>Media</b>		52.85	21.24	25.26	0.65
<b>Std. Desviac.</b>		3.18	1.34	1.83	0.35
<b>Máximo</b>		56.82	23.30	27.38	1.27
<b>Mínimo</b>		48.84	19.60	23.07	0.44

349 con 0.5 Cu



**Fases:**

1: fase rica en Co

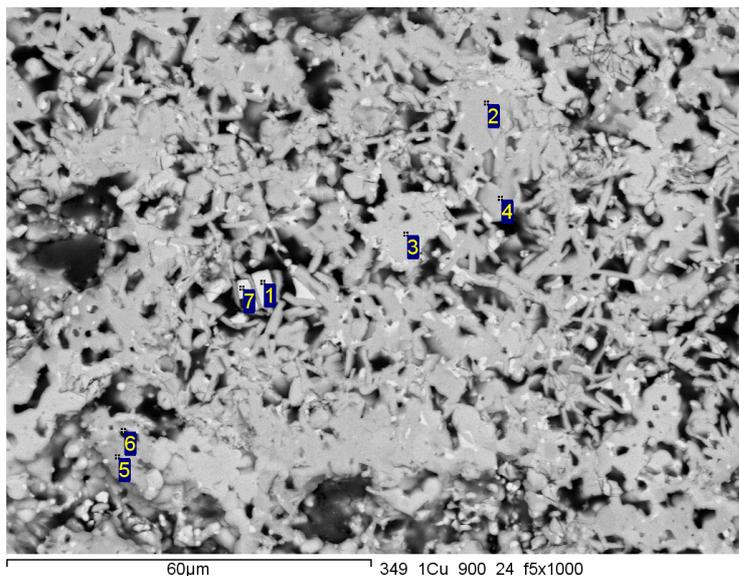
2, 3 y 4:  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_9$  con  $x=0.12$

5 y 6:  $\approx \text{Ca} (\text{Co}+\text{Cu})$

Figura 8.36 349\_0.5Cu\_x500

Spectrum	Analizado	O	Ca	Co	Cu
1	Si	49.66	3.56	35.53	11.25
2	Si	54.50	20.81	24.17	0.51
3	Si	55.68	19.53	24.07	0.71
4	Si	53.26	20.37	25.18	1.20
5	Si	51.95	21.99	10.42	15.64
6	Si	53.05	22.16	9.97	14.82
<b>Media</b>		53.02	18.07	21.56	7.35
<b>Std. Desviac.</b>		2.09	7.18	9.80	7.32
<b>Máximo</b>		55.68	22.16	35.53	15.64
<b>Mínimo</b>		49.66	3.56	9.97	0.51

349 con 1 Cu



Fases:

1 y 7: fase rica en Co

2 y 4:  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_9$  con  $x=0.10$

5 y 6:  $\approx \text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$

Figura 8.37 349\_1Cu\_x500

Spectrum	Analizado	O	Ca	Co	Cu
1	Si	50.16	2.57	36.06	11.20
2	Si	49.22	22.67	27.26	0.85
3	Si	47.46	24.19	11.25	17.10
4	Si	52.91	20.82	25.60	0.67
5	Si	44.85	30.57	22.70	1.88
6	43.27	30.61	23.50	2.61	14.82
7	Si	48.30	14.43	32.80	4.48
<b>Media</b>		48.02	20.84	25.60	5.54
<b>Std. Desviac.</b>		3.24	9.83	7.99	6.25
<b>Máximo</b>		52.91	30.61	36.06	17.10
<b>Mínimo</b>		43.27	2.57	11.25	0.67

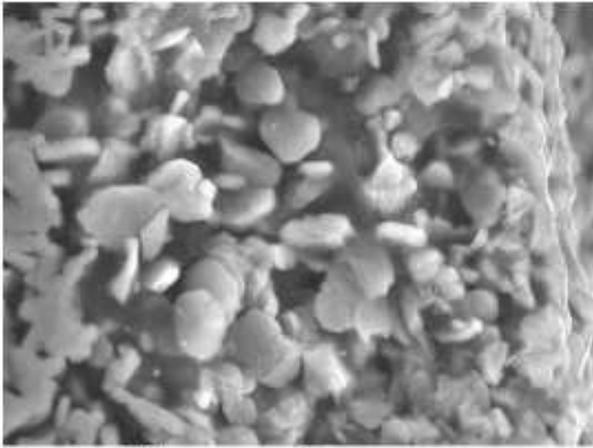
En todos los casos la fase mayoritaria es la 349, con defecto en Co.

Con sustituciones de hasta 0.1 Cu sólo se detecta una fase, el Cu comienza a verse en la muestra con 0.03 Cu y se aprecia cómo va aumentando la cantidad de Cu en la fase en función de la composición inicial.

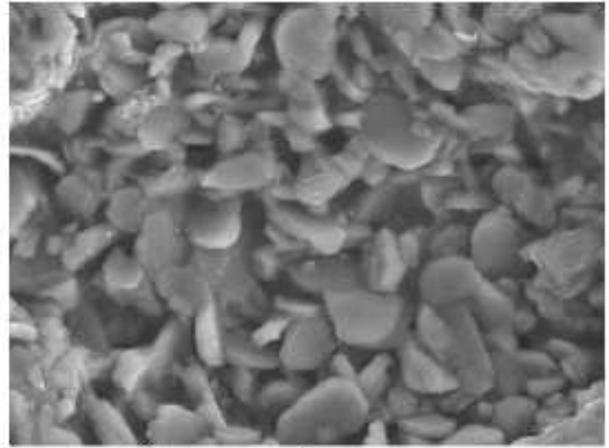
En la muestra con 0.1 Cu comienzan a aparecer unas fases claras, pero tienen un tamaño tan pequeño que no es posible obtener se composición es estas micrografías. Al aumentar el contenido en Cu aumenta la cantidad y tamaño de estas fases claras, al analizarse se aprecia que son fases ricas en Co.

La muestra con 0.5 Cu tiene 3 fases secundarias, las dos indicadas en la composición anterior, una con un tono gris algo más oscuro y tiene una composición, aproximadamente, de  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ .

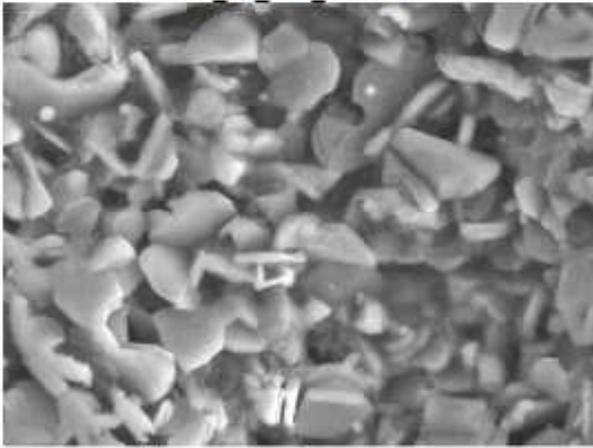
A continuación se muestran unas micrografías realizadas con electrones secundarios a 3000 aumentos para ver la morfología y el tamaño de los granos.



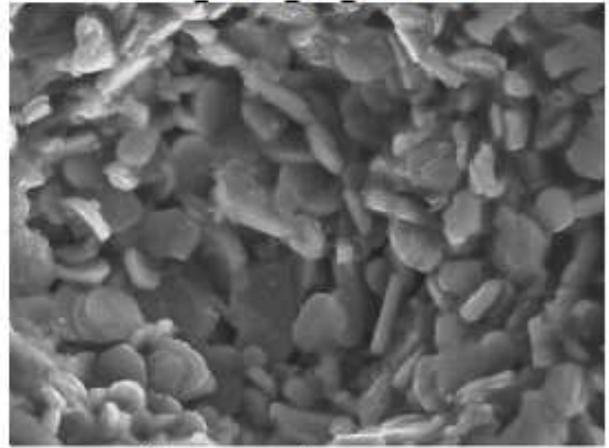
349\_00\_900\_24 x3000



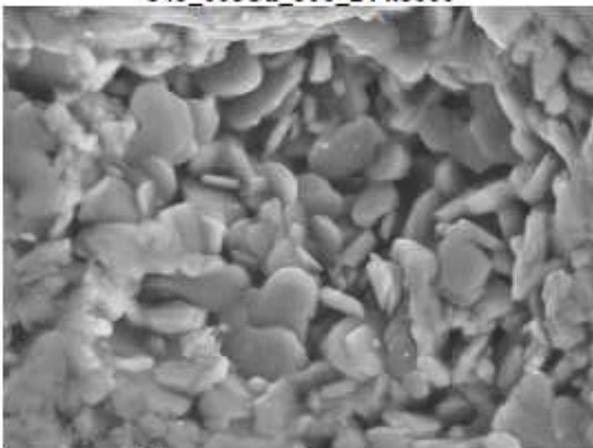
349\_001Cu\_900\_24 x3000



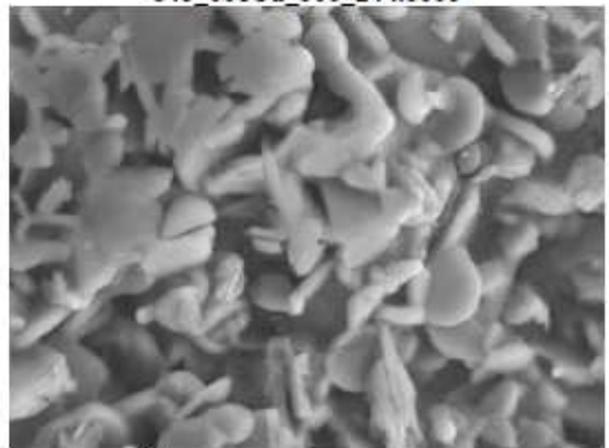
349\_003Cu\_900\_24 x3000



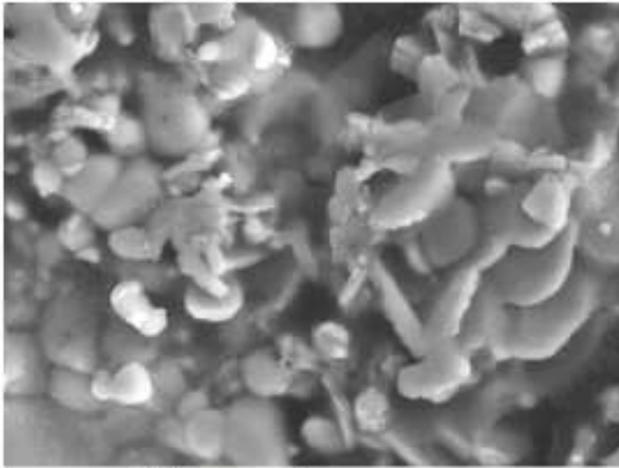
349\_005Cu\_900\_24 x3000



349\_01Cu\_900\_24 x3000



349\_05Cu\_900\_24 x3000



349\_1Cu\_900\_24 x3000

Al sustituir el Co por Cu, no se aprecia la diferencia en la forma o tamaño de los granos, aunque el tamaño de grano es más irregular para las muestras con mayor sustitución de Cu.

## **9. RESULTADOS**

Después de efectuar todo el trabajo de laboratorio se procede a comentar los resultados que se han obtenido. Como se ha comentado a lo largo del proyecto, para medir las propiedades termoeléctricas de las probetas se ha utilizado el método de los cuatro puntos. Este método aporta información acerca de la resistividad y el coeficiente de Seebeck de las probetas. Aunque realmente, la propiedad final que se desea obtener y la que es un claro indicativo de las propiedades termoeléctricas del material es el factor de potencia o Power Factor. Como es conocido ya, este Power Factor puede ser expresado como:

$$PF = \frac{\alpha^2}{\rho}$$

Siendo:

$\alpha$ , coeficiente de Seebeck

$\rho$ , resistividad

Por lo tanto, una vez que se ha obtenido el coeficiente de Seebeck y la resistividad del material, el Power Factor se puede obtener directamente de la ecuación anterior. Como se ha llevado a cabo el mismo experimento para materiales dopados con cromo y con cobre se van a comentar los resultados por separado, primero se observarán los resultados del material dopado con cromo y más adelante se discutirán los resultados del material dopado con cobre. En ambos casos, tanto la temperatura de sinterizado como el tiempo que han permanecido las probetas en el horno es el mismo. Primero se analizarán las probetas que han sido sinterizadas a 900°C durante 24 horas y posteriormente se analizarán las probetas sinterizadas a 910°C y durante 24 horas.

349 DOPADO CON CROMO (900°C; 24 horas)

La primera gráfica que se observa es la figura 9.1, donde se puede determinar la variación del Power Factor con la temperatura para cada una de las probetas analizadas.

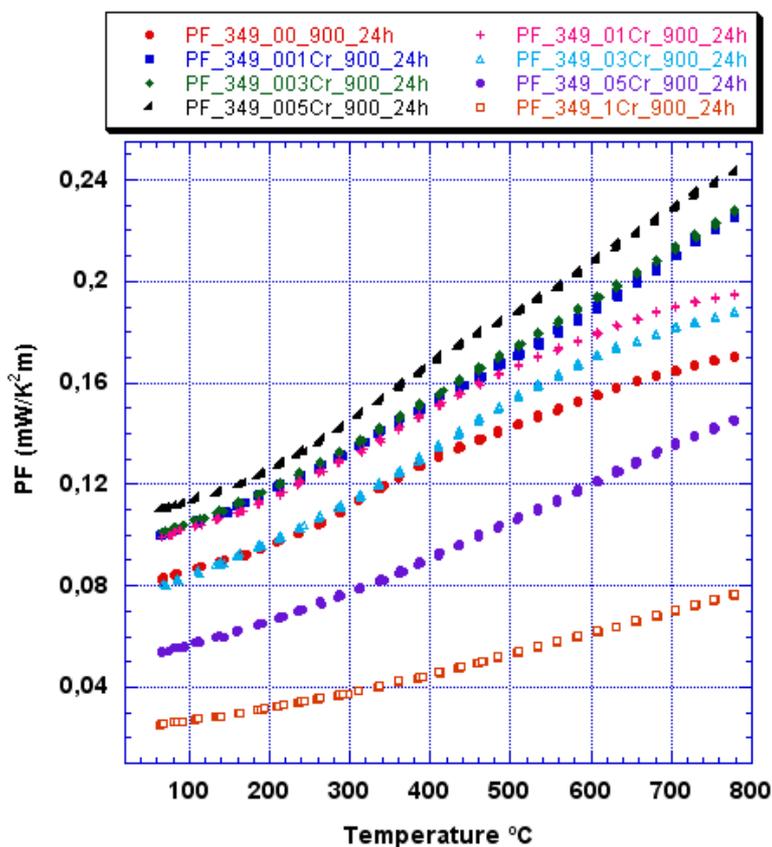


Figura 9.1 Power Factor-Temperatura

Como se aprecia en la figura, cuando las cantidades del elemento dopante son bajas, hasta 0.3 de cromo, se consigue un aumento del Power Factor respecto del material 349 sin dopar. Pero conforme se aumenta la cantidad de elemento dopante hasta 0.5 y 1 de cromo se observa cómo el Power Factor disminuye considerablemente respecto del material inicial. Además, este Power Factor aumenta con la temperatura en todas las composiciones, lo que indica que cuanto mayor sea la temperatura a la que el material es sometido, mejores serán sus propiedades termoeléctricas. A continuación se muestran las gráficas de resistividad y coeficiente de Seebeck que ayudarán a la

comprensión del Power Factor de cada probeta, teniendo siempre en cuenta la

ecuación con la que se ha iniciado este apartado  $\left( PF = \frac{\alpha^2}{\rho} \right)$

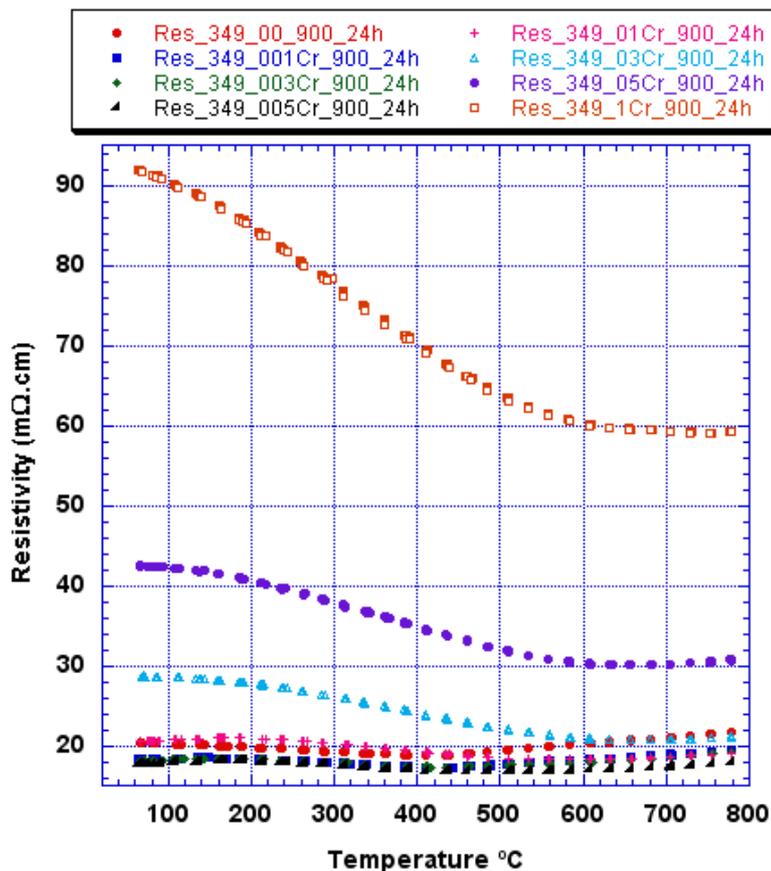


Figura 9.2 Resistividad-Temperatura

En la figura 9.2 se puede observar la variación de la resistividad de cada una de las probetas con la temperatura. Según la ecuación anterior, cuanto menor sea la resistividad del material, mayor será el Power Factor. Efectivamente se puede comprobar cómo cuanto mayor es la cantidad de elemento dopante en el material, mayor es la resistividad del mismo. Para valores de 1, 0.5 y 0.3 la resistividad es muy elevada, por lo tanto tiene sentido que el Power Factor sea más bajo. Sin embargo, para valores de 0.01, 0.03, 0.05 y 0.1 la resistividad es menor que la del material 349 original.

Como hay una gran diferencia entre los valores de resistividad de probetas con alta cantidad de elemento dopante y aquellas que tienen muy poco elemento dopante, en la gráfica no se puede observar con mucha nitidez cuál es el comportamiento de estos

materiales que tienen poca cantidad de elemento dopante. Por esta razón se ha considerado conveniente eliminar de la gráfica las tres probetas que tienen mayor cantidad de cromo (1, 0.5, 0.3) y volver a obtener la gráfica a una nueva escala para poder observar el comportamiento del resto de las probetas. El resultado se puede observar en la figura 9.3.

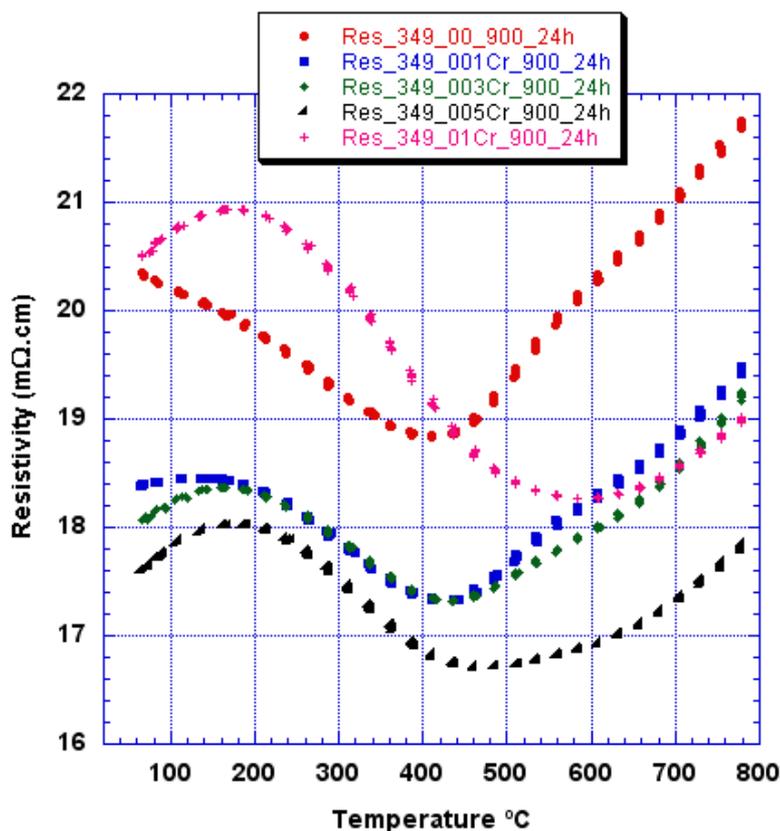


Figura 9.3 Resistividad-Temperatura

En este caso se muestra la variación de la resistividad para probetas con bajo contenido de cromo (0.01, 0.03, 0.05, 0.1). De nuevo se observa que para cantidades bajas de cromo (0.01, 0.03, 0.05) la resistividad es considerablemente inferior a la del material 349 original, siendo la de 0.05 de cromo la que presenta menor resistividad. Por esta razón se había conseguido ya para estas probetas un Power Factor superior a la del material original. Sin embargo, cuando se aumenta la cantidad de cromo (0.1) se observa cómo la resistividad es ligeramente superior a la del material 349 sin dopar hasta aproximadamente los 420°C de temperatura, a partir de esta temperatura disminuye la resistividad respecto del material 349.

Cabe destacar de la gráfica, que la resistividad de los materiales disminuye conforme aumenta la temperatura hasta alcanzar un mínimo, que se encuentra entre los 400 y los 500 °C, para luego aumentar progresivamente con la temperatura.

Por último, se procede a analizar el último de los factores que intervienen en la ecuación, se trata del coeficiente de Seebeck. Como este factor se encuentra en el numerador de la ecuación, conforme mayor sea, mayor será el Power Factor. Como se ha ido observando a lo largo del análisis, cabe esperar que las probetas con bajo contenido de cromo tengan un coeficiente de Seebeck elevado.

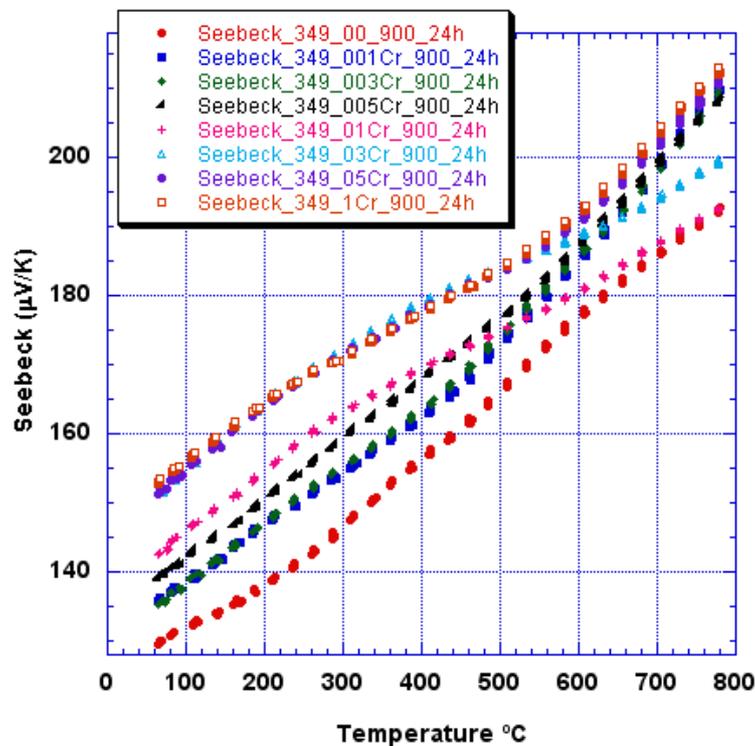


Figura 9.4 Seebeck-Temperatura

En la figura 9.3 se observa cómo todas las probetas fabricadas tienen un coeficiente de Seebeck mayor que el material 349 sin dopar. Paradójicamente, las probetas con mayor contenido de cromo tienen un coeficiente de Seebeck mayor que el resto, pero sin embargo, como el valor de la resistividad también era muy elevado, el Power Factor era el menor de todos los casos analizados. Las probetas con bajo contenido de

cromo (0.01, 0.03, 0.05) también tienen un coeficiente de Seebeck mayor que el material 349, además, los valores de resistividad eran muy bajos por lo que se obtenía un Power Factor muy elevado. Destacar también en esta gráfica que el coeficiente de Seebeck aumenta con la temperatura, por lo que este tipo de materiales estaría bien diseñado para trabajar a temperaturas elevadas.

## **CONCLUSIONES**

A la vista de los resultados, se puede observar que de todas las probetas analizadas, la que se corresponde al material inicial, 349 sin dopar se encuentra en una situación intermedia. Es decir, conforme se comienza a dopar con pequeñas cantidades de cromo se observa una mejora de las propiedades termoeléctricas, siendo la composición correspondiente a 0.05 de cromo la que mayor Power Factor presenta. El material con mayor poder termoeléctrico responderá a la fórmula  $\text{Ca}_3 \text{Co}_{4-0.05} \text{Cr}_{0.05} \text{O}_9$ , pero a medida que se aumenta la cantidad de cromo en el material se va produciendo una disminución de las propiedades termoeléctricas, siendo la muestra que contiene 1 de cromo la de menor Power Factor. De esta forma, el material 349 dopado con una cantidad de 0.05 de cromo presenta un Power Factor de un 37.5 % mayor que el material 349 sin dopar. Este proyecto nos indica que hay un material con mejores propiedades termoeléctricas que el material 349 original.

**349 DOPADO CON COBRE (900°C; 24 horas)**

A continuación se muestran los resultados de las probetas que han sido dopadas con cobre. Al igual que en el caso anterior, se inicia el análisis de resultados con la gráfica correspondiente al Power Factor, representada en la figura 9.5.

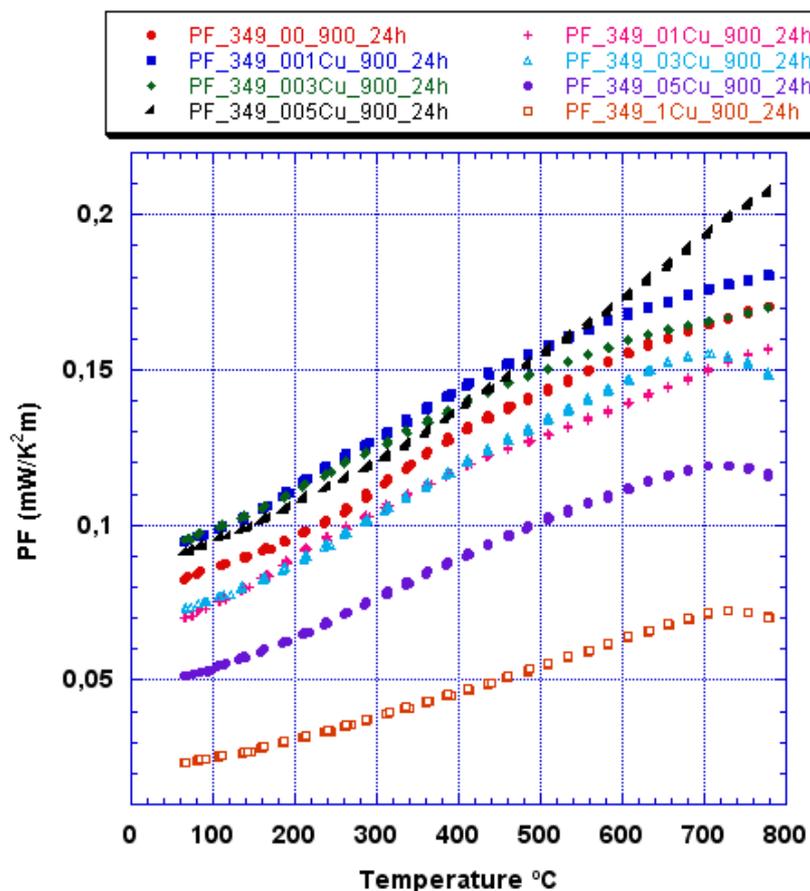


Figura 9.5 Seebeck-Temperatura

Se puede observar que los resultados son muy parecidos a los del material 349 dopado con cromo. Cuando el material es dopado con pequeñas cantidades de cobre se produce un aumento del Power Factor hasta la cantidad de 0.05 de cobre. A partir de esta cantidad, conforme se va aumentando la cantidad de cobre en el material se produce un descenso del Power Factor. Además, al igual que sucedía en el caso anterior, el Power Factor de cada una de las muestras aumenta con la temperatura, la gran diferencia es que a partir de los 700°C aproximadamente, se produce un descenso del Power Factor en la mayoría de las muestras.

A continuación se muestran las gráficas de la resistividad y del coeficiente de Seebeck, los dos factores que influyen en el Power Factor del material.

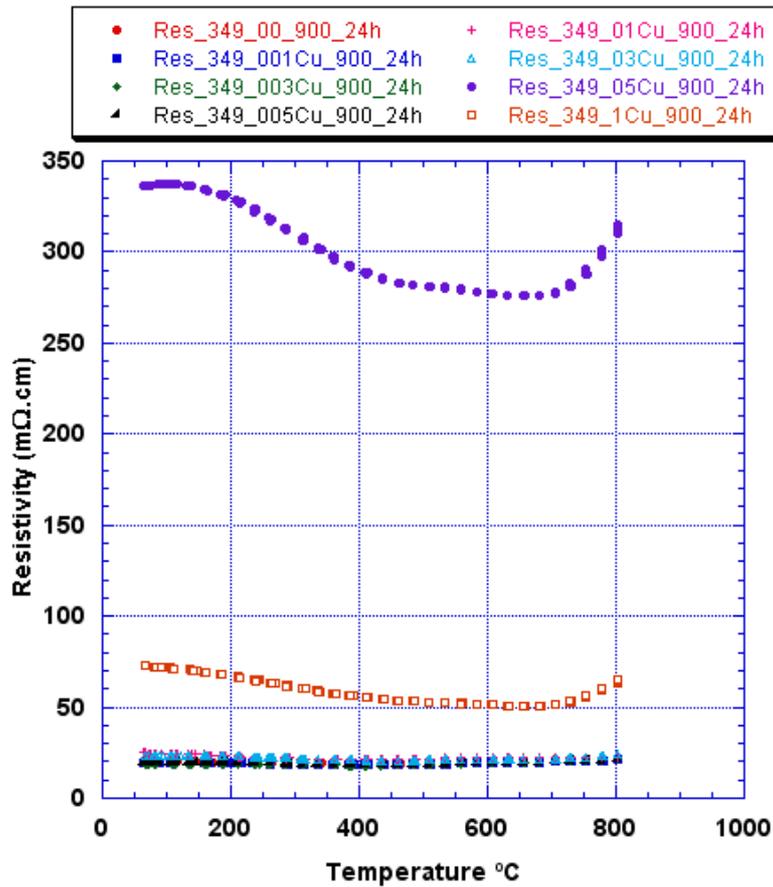


Figura 9.6 Resistividad-Temperatura

En la figura 9.6 aparece la gráfica que indica la variación de la resistividad con la temperatura. Como puede observarse, para altos contenidos de cromo se produce una resistividad muy elevada, lo que hace disminuir el Power Factor. Concretamente es la muestra con una cantidad de 0.5 de cobre la que mayor resistividad presenta, seguida de la de 1 de cobre. Al igual que se ha hecho en el caso anterior, en la figura 9.7 se eliminan de la gráfica las dos muestras que tienen mayor resistividad para reducir la escala y poder observar el comportamiento del resto de las muestras.

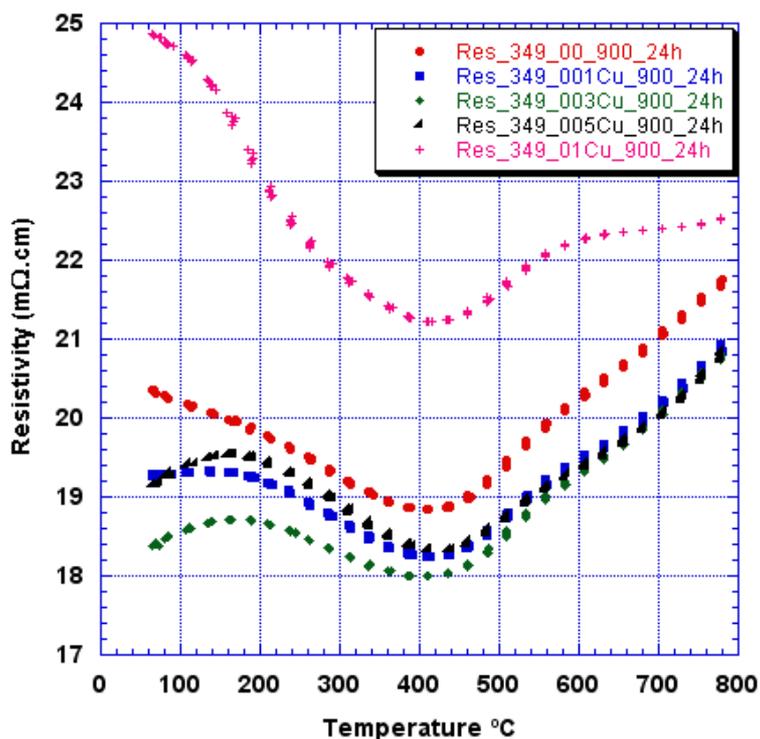


Figura 9.7 Resistividad-Temperatura

Al reducir la escala se puede observar cómo las probetas con bajo contenido en cobre (0.01, 0.03, 0.05) tienen una resistividad menor que el material 349 sin dopar, mientras que al aumentar el contenido en cobre se produce también un aumento de la resistividad. De la misma forma que en el caso anterior, la resistividad alcanza un valor mínimo en todas las probetas que se da a una temperatura de 400°C aproximadamente. Como era de esperar, las probetas con poca cantidad de dopante tienen una baja resistividad, siendo la de 0.03 de cobre la de menor resistividad, lo que provoca que el factor de potencia sea más elevado en estas probetas.

Por último se analiza la variación del coeficiente de Seebeck con la temperatura en la figura 9.8.

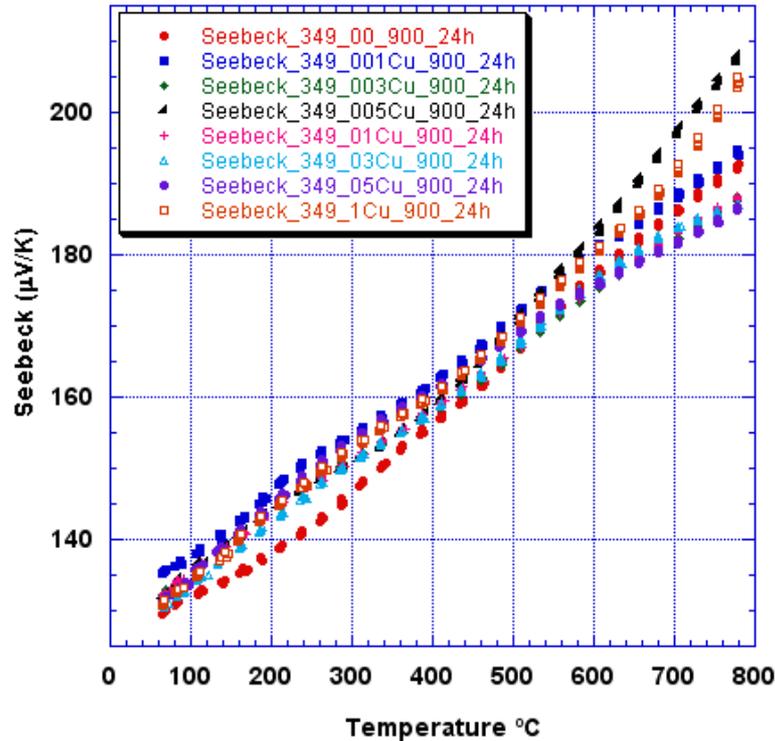


Figura 9.8 Seebeck-Temperatura

Como se observa en la figura 9.8, no existen grandes diferencias del coeficiente de Seebeck entre todas las probetas. A temperaturas bajas todas las probetas tienen un coeficiente de Seebeck mayor que la del material 349 sin dopar, siendo las de bajo contenido en cobre (0.01 y 0.05) las de mayor coeficiente de Seebeck. A medida que aumenta la temperatura, a partir de los 500°C aproximadamente, las probetas que tienen alto contenido en cobre (1, 0.5 y 0.3) alcanzan un coeficiente de Seebeck inferior al del material 349 sin dopar, mientras que las de bajo contenido en cobre (0.05, 0.03, 0.01) mantienen un coeficiente de Seebeck por encima del material 349 sin dopar. Si se consulta la fórmula con la que se inicia este apartado se podrá observar que cuanto mayor sea el coeficiente de Seebeck mayor será el Power Factor del material.

## CONCLUSIONES

Una vez analizados todos los resultados se puede destacar que conforme se aumenta el contenido de cobre en el material 349 se produce un aumento del Power Factor hasta alcanzar un máximo para la composición de 0.05 de cobre (en altas

temperaturas). Esto se debe a que las composiciones con bajo contenido de cobre tienen un coeficiente de Seebeck más elevado y una resistividad más baja que el resto de las probetas. Por otra parte, al seguir aumentando el contenido en cobre en la composición se reduce el Power Factor de las probetas. De esta forma, el mejor resultado se ha obtenido para la probeta con una cantidad de 0.05 de cobre, con un Power Factor un 18.75% superior al del material 349 sin dopar. Así pues, el poder termoeléctrico más elevado es el correspondiente a la fórmula  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_9$ .

### 349 DOPADO CON CROMO (910°C; 24 horas)

A continuación aparecen los resultados de las muestras del material 349 que ha sido dopado con cromo y que ha sido sinterizado a una temperatura de 910°C. El tiempo de sinterizado, al igual que en el resto de los casos es de 24 horas. El análisis de los resultados comienza con la figura 9.9, donde aparece la variación del Power Factor con la temperatura.

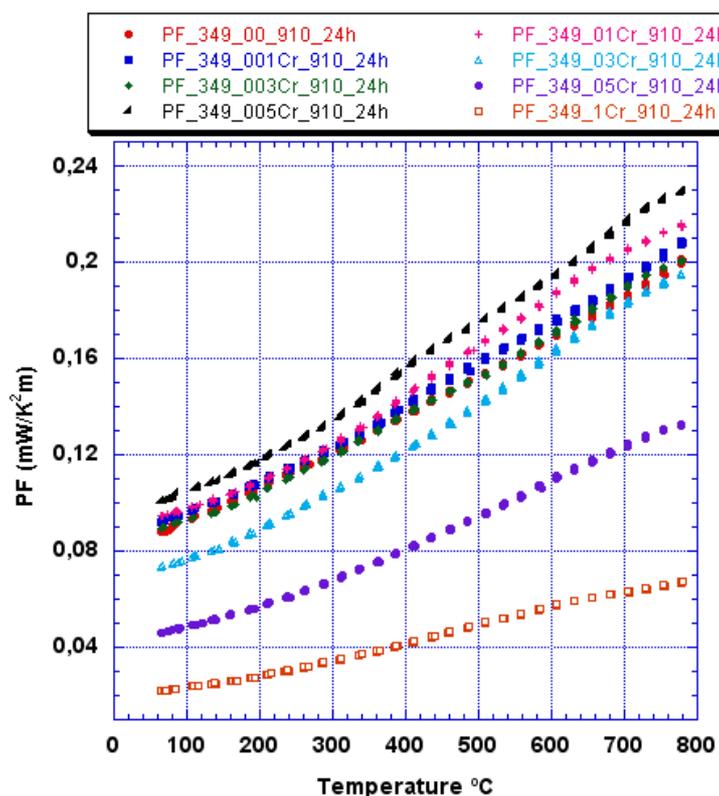


Figura 9.9 Power Factor-Temperatura

Tal y como aparece en la gráfica, conforme aumenta el contenido de cromo en el material se produce un aumento del Power Factor, hasta la probeta con 0.05 de cromo. Esta es la probeta que mejores resultados proporciona, pero a medida que se sigue aumentando la cantidad del elemento dopante, 0.3, 0.5 y 1 de cromo se produce un descenso muy significativo del Power Factor, siendo la probeta con mayor cantidad de cromo (1 de cromo) la que presenta peores resultados.

A continuación se mostrarán las gráficas de las propiedades que influyen en el Power Factor, como son la resistividad y el coeficiente de Seebeck.

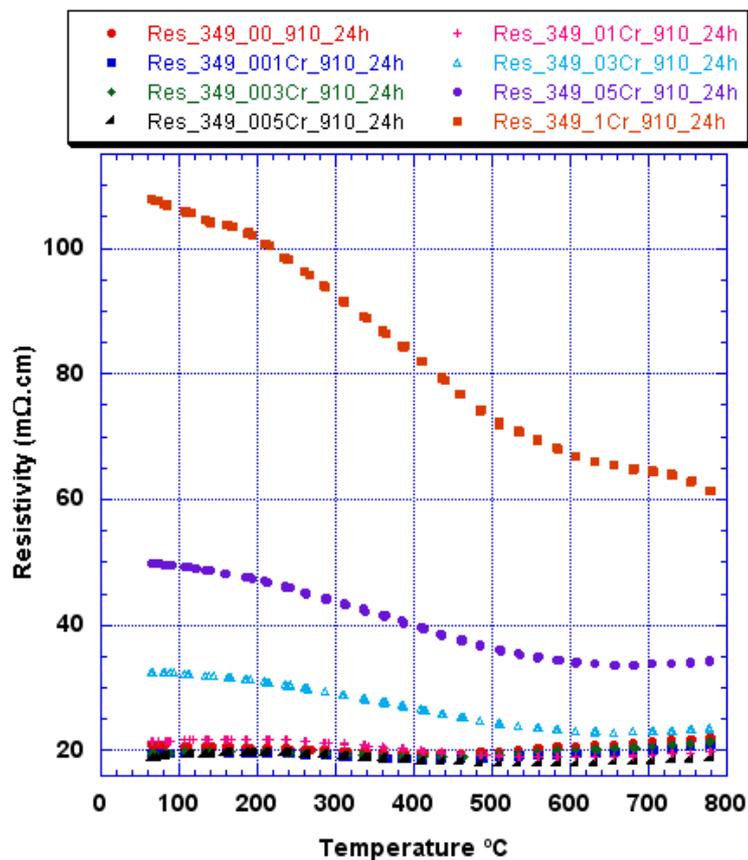


Figura 9.10 Resistividad-Temperatura

Como ha sucedido en la mayoría de las probetas ensayadas, se observa cómo cuanto mayor es el contenido en cromo, mayor es la resistividad del material. En la gráfica se aprecia claramente que la probeta con 1 de cromo tiene una resistividad muy superior al resto, mientras que las probetas con 0.01, 0.03, 0.05 y 0.1 tienen una resistividad muy similar a la del material 349 sin dopar y no se puede apreciar la diferencia entre ellas con la escala utilizada. Por esta razón se considera importante eliminar las tres

probetas con mayor resistividad (0.5, 0.3 y 1 de cromo) para poder determinar la variación de la resistividad con la temperatura en el resto de las probetas.

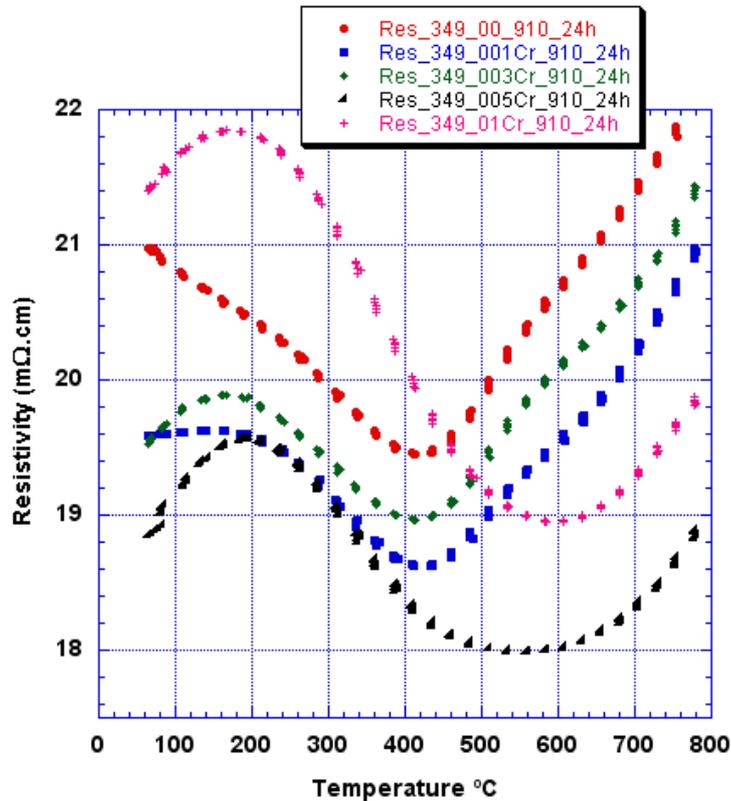


Figura 9.11 Resistividad-Temperatura

Una vez eliminadas las muestras con mayor cantidad de elemento dopante se puede observar que únicamente la probeta con 0.1 de cromo tiene una resistividad superior a la del material 349 sin dopar. Además se aprecia cómo esta probeta tiene una resistividad muy variable con la temperatura, alcanzando un mínimo de resistividad a unos 600°C aproximadamente. Para el resto de probetas se observa que todas tienen un comportamiento muy similar, siendo la de 0.05 de cromo la que menor resistividad presenta.

Finalmente se analizará la variación del coeficiente de Seebeck con la temperatura.

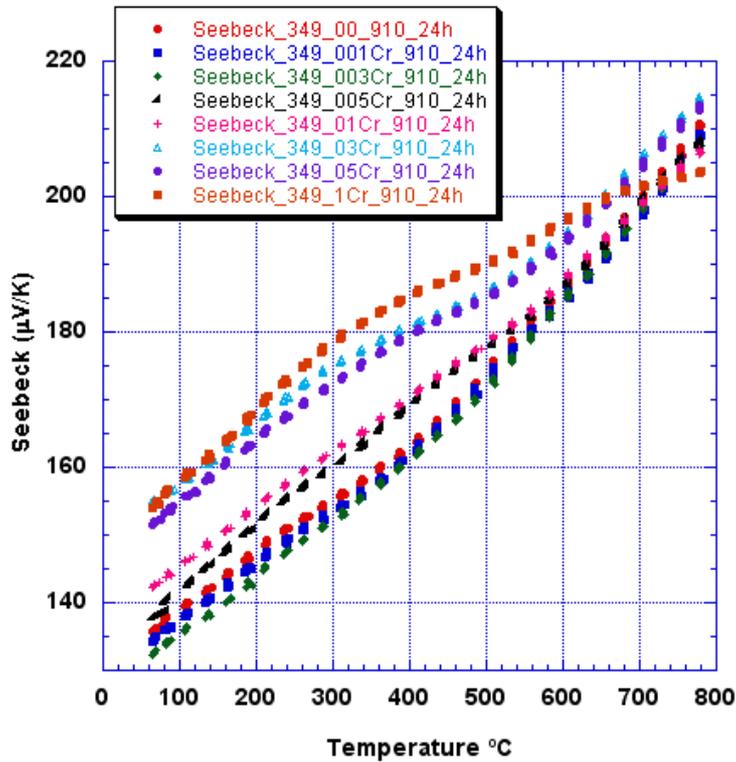


Figura 9.12 Seebeck-Temperatura

En la figura 9.12 se observa la variación del coeficiente de Seebeck con la temperatura. En este caso son las probetas con mayor cantidad de cromo (1, 0.5, 0.3 de cromo) las que mayor coeficiente de Seebeck presentan, mientras que las de menor contenido en cromo (0.03 y 0.01 de cromo) alcanzan un coeficiente de Seebeck inferior al del material 349 sin dopar.

## CONCLUSIONES

Una vez analizados todos los resultados se puede observar que conforme se aumenta el contenido en cromo en las probetas (0.01, 0.03, 0.05) se consiguen unas propiedades termoeléctricas superiores a las del material 349 sin dopar. Siendo la muestra con una cantidad de 0.05 de cromo la que mejores propiedades presenta. Sin embargo, si se sigue aumentando el contenido en cromo en las probetas (0.1, 0.3, 0.5 y 1 de cromo) se produce un descenso muy significativo de las propiedades termoeléctricas, siendo la probeta con una cantidad de 1 de cromo la que peores propiedades presenta.

**349 DOPADO CON COBRE (910°C; 24 horas)**

En el siguiente apartado se muestran los resultados de las muestras dopadas con cobre y que han sido sinterizadas a 910°C durante 24 horas. Al igual que se ha hecho en los apartados anteriores, los resultados comienzan con la gráfica 9.13, la cual muestra la variación del Power Factor con la temperatura.

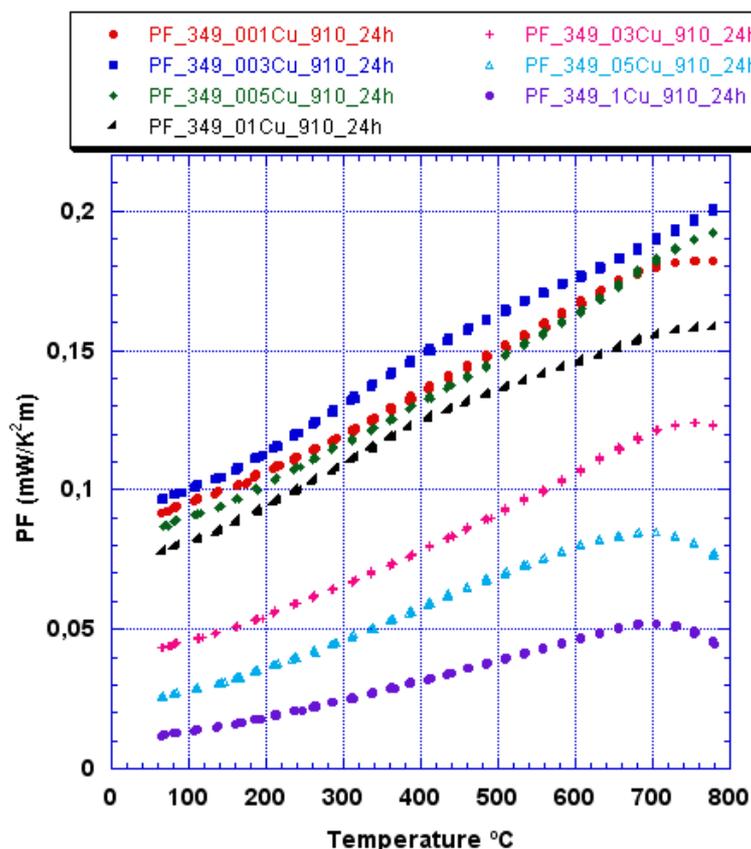


Figura 9.13 Power Factor-Temperatura

En la figura 9.13 no aparece la muestra de 349 sin dopar, pero si se compara con el resto de las gráficas anteriores donde sí que aparece esta muestra se puede comprobar que para bajos contenidos de cobre (0.01, 0.03, 0.05) se consigue un Power Factor superior al del material 349 sin dopar, siendo la correspondiente a 0.03 de cobre la que mejor resultado obtiene. Mientras que conforme aumenta el contenido en cobre, se produce una disminución de las propiedades termoeléctricas. Además, al igual que ha sucedido con el resto de las muestras ensayadas, el Power Factor aumenta con la temperatura.

A continuación se muestran el resto de las gráficas que dan significado al Power Factor de cada una de las probetas.

En la figura 9.14 se observa la variación de la resistividad con la temperatura.

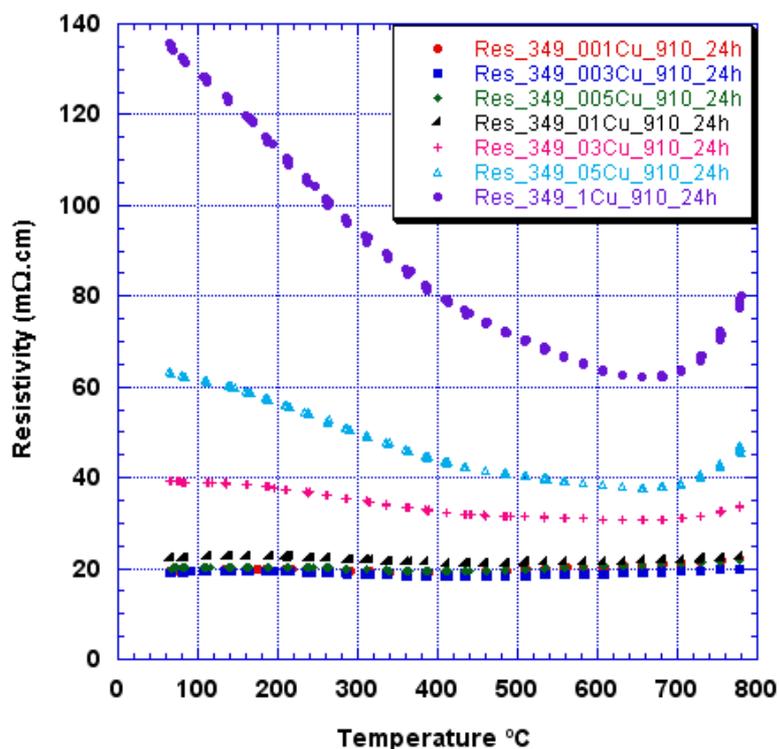


Figura 9.14 Resistividad-Temperatura

Tal y como sucedía en el resto de los casos, conforme mayor es el contenido de elemento dopante en la muestra, mayor es la resistividad del material. De esta forma, la muestra correspondiente a 1 de cobre tiene la resistividad más elevada de todas las muestras, mientras que las muestras con bajo contenido en elemento dopante (0.01, 0.03, 0.05, 0.1) tienen una resistividad similar a la del material 349 sin dopar. Como la diferencia de resistividad entre las muestras es tan elevada, es muy complejo determinar el comportamiento de las muestras con bajo contenido de elemento dopante, de manera que se considera necesario retirar de la gráfica las tres muestras con mayor resistividad para reducir así la escala y poder observar el comportamiento del resto de las probetas.

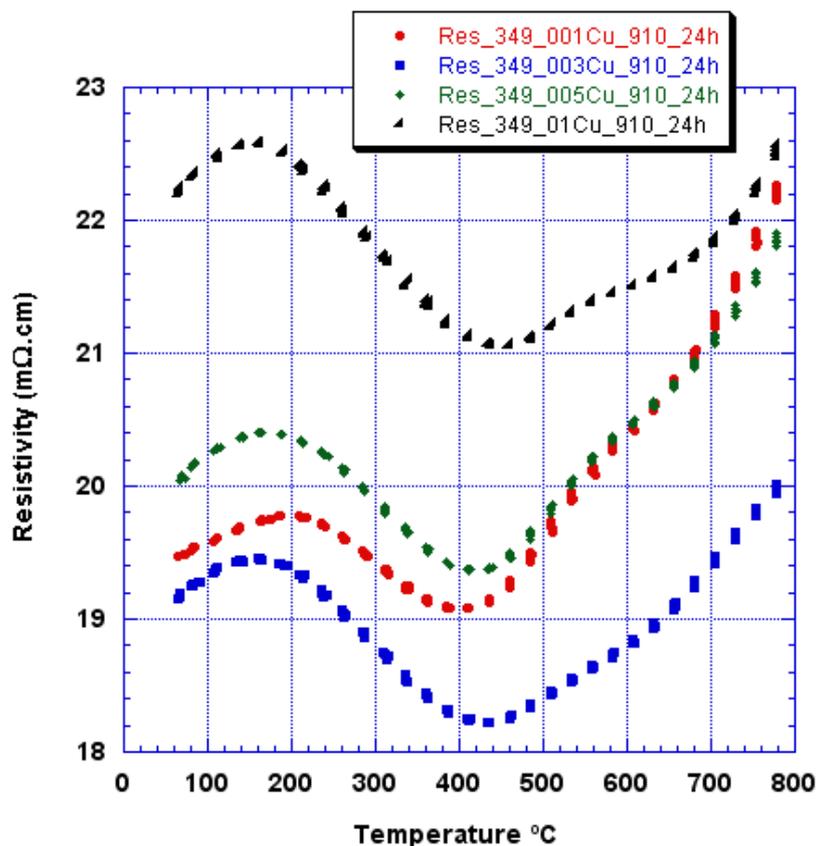


Figura 9.15 Resistividad-Temperatura

En la figura 9.15 se han retirado las composiciones de 0.3, 0.5 y 1 de cobre, de manera que es más sencilla la observación del resto de probetas. Como era de esperar, la muestra de 0.03 de cobre es la que presenta menor resistividad, esto provoca que el Power Factor sea uno de los más elevados. Cuanto mayor es la cantidad de elemento dopante que se añade al material, mayor es la resistividad del mismo, como puede observarse en la figura. Todas las probetas tienen un comportamiento similar, produciéndose un descenso de la resistividad con la temperatura hasta alcanzar un mínimo entre los 400 y los 500°C para luego aumentar progresivamente con la temperatura.

Para finalizar el análisis es necesario observar la gráfica 9.16, que indica la variación del coeficiente de Seebeck con la temperatura. Como ya es conocido, este coeficiente de Seebeck es directamente proporcional al Power Factor, por lo que altos valores en el coeficiente de Seebeck irán asociados generalmente a buenas propiedades termoeléctricas.

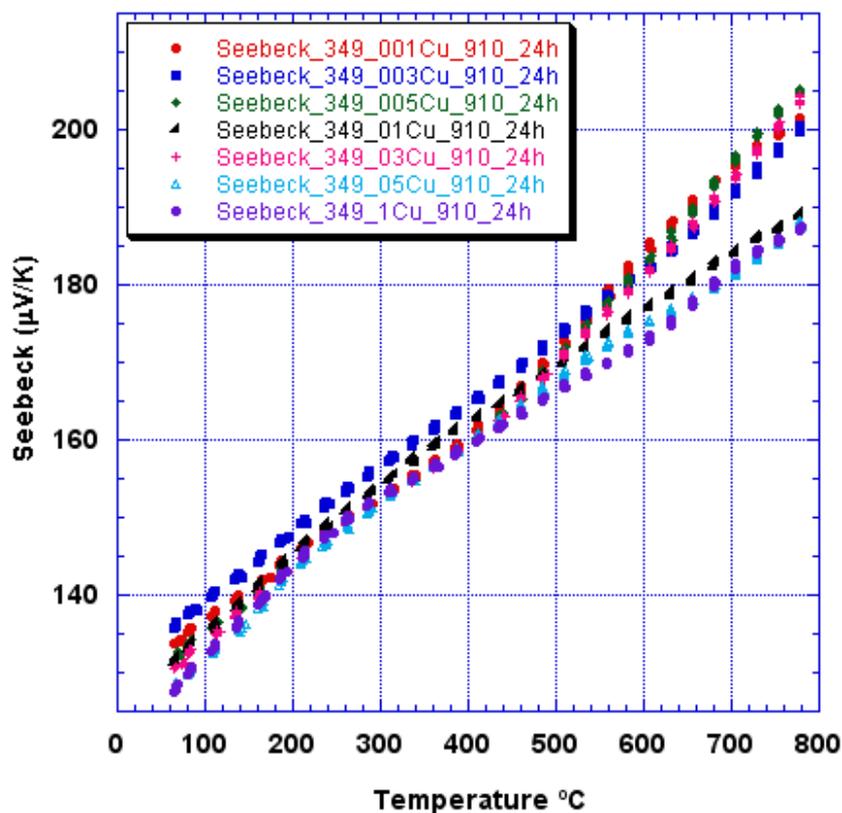


Figura 9.16 Seebeck-Temperatura

Tal y como ha sucedido en el resto de los casos, el coeficiente de Seebeck es muy similar en todas las probetas. Este coeficiente tiene un comportamiento creciente con la temperatura en todos los casos y presenta su valor más alto para la composición correspondiente a 0.03 de cobre. Mientras que para valores altos de elemento de aleación (1 de cobre) se obtienen los valores más bajos del coeficiente de Seebeck.

## CONCLUSIONES

A la vista de los resultados obtenidos se puede afirmar que conforme aumenta el contenido de cobre en el material 349 original se produce un aumento de las propiedades termoeléctricas, alcanzando un máximo para la composición de 0.03 de cobre, siendo  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-0.03}\text{Cu}_{0.03}\text{O}_9$  la fórmula que presenta mejores propiedades termoeléctricas. Para esta composición se ha obtenido el mayor coeficiente de Seebeck y la menor resistividad, de ahí su buen comportamiento termoeléctrico. Conforme se va aumentando el contenido en cobre en el material se van

## *PROYECTO FIN DE CARRERA*

---

disminuyendo estas propiedades termoeléctricas, siendo la composición correspondiente a 1 de cobre la que peores resultados ha obtenido.

## **10. CONCLUSIONES**

Tras analizar con detenimiento cada uno de los resultados que se han obtenido, se pueden determinar las conclusiones del proyecto:

- La temperatura de recocido prácticamente no afecta las propiedades termoeléctricas de las muestras con Cu y Cr.
- Al aumentar el contenido del elemento dopante en el material 349 se produce una progresiva mejora en las propiedades termoeléctricas, hasta, aproximadamente el 0.05 del elemento dopante. Mayores cantidades producen una disminución de las propiedades termoeléctricas. Este efecto es debido, principalmente a las variaciones en los valores de resistividad.
- La variación en la resistividad eléctrica se deba a la aparición de fases secundarias cuando se produce el dopado con cantidades mayores del 0.1.
- Para el material 349 dopado con Cr el mejor resultado se obtiene con 0.05 de sustitución y sinterizado a 900°C durante 24 horas ( $\text{Ca}_3 \text{Co}_{4-0.05}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_9$ ), con un Power Factor de 0.11 mW/K<sup>2</sup>m a temperatura ambiente y de 0.245 mW/K<sup>2</sup>m a 800°C, esto es un 37.5% y un 53.125% superior al material 349 a estas temperaturas respectivamente.
- Para el material 349 dopado con Cu el mejor resultado se obtiene con 0.05 de sustitución y sinterizado a 900°C durante 24 horas ( $\text{Ca}_3 \text{Co}_{4-0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_9$ ), con un Power Factor de 0.09 mW/K<sup>2</sup>m a temperatura ambiente y de 0.16 mW/K<sup>2</sup>m a 800°C. En este caso se consigue un Power Factor superior al del material 349 un 12.5% y un 31.25%, a temperatura ambiente y a 800°C respectivamente

## **11. BIBLIOGRAFÍA**

- [1] Thermoelectric handbook. Macro to Nano. D. M. Rowe
- [2] Artículo Técnica Industrial
- [3] <http://www.hardside.com.ar/utills/peltier.htm>
- [4] <http://customthermoelectric.com/>
- [5] <http://es.wikipedia.org/wiki/Termoelectricidad>
- [6] [http://www.auxilab.es/es/catalogo/porcelana-agata\\_agata.aspx](http://www.auxilab.es/es/catalogo/porcelana-agata_agata.aspx)
- [7] <http://www.sistelec.com.ar/termoelectricidad.htm>
- [8] <http://www.lairdtech.com/Products/Thermal-Management-Solutions/Thermoelectric-Modules/>
- [9] <http://www.kelk.co.jp/english/>
- [10] <http://biociencias.wikispaces.com/COMPRESI%C3%93N+Y+COMPACTACI%C3%93N+DE+POLVO>
- [11] <http://materiales.eia.edu.co/ciencia%20de%20los%20materiales/articulo-metalurgia%20de%20polvos.htm>
- [12] [http://www.rmateriales.com.ar/index.php?option=com\\_content&view=article&id=109:sinterizado&catid=40:n6&Itemid=65](http://www.rmateriales.com.ar/index.php?option=com_content&view=article&id=109:sinterizado&catid=40:n6&Itemid=65)
- [13] <http://cipem.uniandes.edu.co/Investigacion1/ConSinte.htm>
- [14] [http://es.wikipedia.org/wiki/Microscopio\\_electr%C3%B3nico\\_de\\_barrido](http://es.wikipedia.org/wiki/Microscopio_electr%C3%B3nico_de_barrido)
- [15] <http://www.kelk.co.jp/english>
- [16] <http://www.electracool.com/>
- [17] <http://www.ferrotec.com/>
- [18] <http://www.marlow.com>

[19] <http://www.sctbnord.com>

[20] <http://www.hardside.com.ar>

[21] <http://tegpower.com>

[22] <http://business.highbeam.com/435518/article-1G1-184374465/los-oxidos-ceramicos-como-materiales-termoelectricos>

[23] [http://www.accefyn.org.co/revista/Vol\\_31/121/545-555.pdf](http://www.accefyn.org.co/revista/Vol_31/121/545-555.pdf)

[24] [http://en.wikipedia.org/wiki/Thermoelectric\\_materials](http://en.wikipedia.org/wiki/Thermoelectric_materials)