# Capítulo 1: INTRODUCCIÓN

En los últimos años, las pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs) se han convertido en una alternativa a los sistemas actuales de generación de electricidad. Estos dispositivos se basan en la conversión de energía química en eléctrica de forma directa, por este motivo este tipo de dispositivos presentan grandes ventajas con respecto a los usados comúnmente en nuestra sociedad, como son: baja contaminación, alto rendimiento energético y la utilización de fuentes alternativas al petróleo como el hidrógeno, hidrocarburos (gas natural) o biocombustibles (etanol). **[1]**

## 1.1. PILA DE COMBUSTIBLE

### 1.1.1. Definición

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que permiten la conversión de la energía de una reacción química en energía eléctrica. En general, las pilas constan básicamente de un ánodo en el que el combustible es oxidado, un cátodo en el que el oxígeno es reducido y un electrolito. El electrolito puede ser sólido o líquido y separa los electrodos, los aísla eléctricamente y forma un puente iónico entre ellos como muestra la Fig. 1.1.

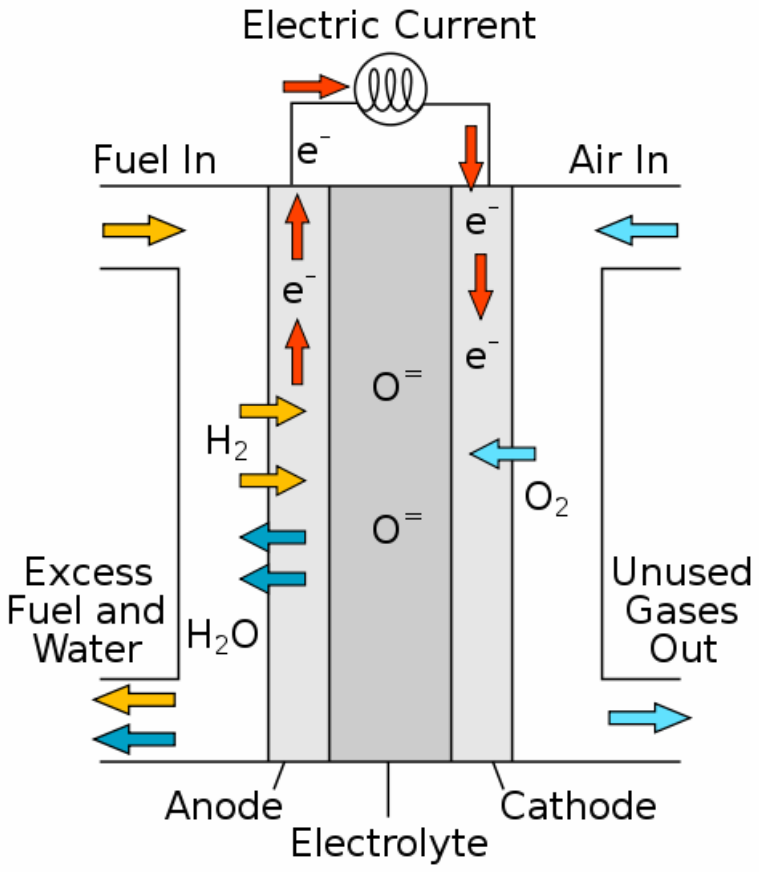


Fig. 1.1. Esquema de una pila SOFC [2]

En las SOFCs, que operan a temperaturas relativamente elevadas (500-900ºC), el electrolito es un cerámico que separa los electrodos, los aísla eléctricamente y forma un puente iónico entre ellos. Las
moléculas de oxígeno contenidas en el aire (oxidante), se reducen en el cátodo de la celda transformándose en iones $O^{2-}$, los cuales migran hacia el otro electrodo de la celda, el ánodo, a través del electrolito. Finalmente, en el ánodo, los iones $O^{2-}$ reaccionan con el combustible ($H_2$, hidrocarburo o alcohol) para producir agua y/o $CO_2$ así como corriente eléctrica.

A diferencia de las máquinas de combustión cuya eficiencia está regida por el ciclo de Carnot y limitada por la temperatura, la eficiencia teórica de las pilas de combustible está definida por las leyes de Faraday, que relacionan directamente la corriente producida en una reacción electroquímica con la cantidad de combustible. La mayor ventaja de las pilas de combustible es que no están limitadas por la temperatura, lo cual les permite alcanzar una alta eficiencia. Así, en teoría, cada molécula de hidrógeno producirá dos electrones libres y junto con un átomo de oxígeno reducido generará una molécula de agua. Tal reacción electroquímica es exotérmica, por lo que además el calor desprendido puede ser utilizado y así aumentar la eficiencia de las pilas de combustible **[1]**.

### 1.1.2. Características destacables

- Alta eficiencia durante la generación de electricidad: actualmente las pilas de combustible alcanzan eficiencias entre un 40 y un 60%, llegando al 85% usando la cogeneración.
- Reducida o nula emisión de elementos contaminantes como cenizas, aguas contaminadas, radiación o ruido.
- Adaptable a la fuente de combustible: también ofrecen la posibilidad de utilizar casi cualquier combustible que contenga hidrógeno, aunque hidrocarburos como el gas natural, metanol, etanol, biogás y propano, así como el diesel y la gasolina son los que mayor atención han recibido por razones de tipo práctico.
- Fácil implantación: Las celdas de combustible se pueden fabricar de cualquier tamaño y de forma modular, no tienen partes móviles por lo que no producen ruido, por lo tanto se pueden ubicar en zonas urbanas.

### 1.1.3. Descripción histórica

La primera pila de combustible fue construida en 1839 por Sir William Grove, un científico galés que demostró que la combinación de hidrógeno y oxígeno generaba electricidad además de agua y calor.

El termino "pila de combustible" se usó por primera vez en 1889 cuando L. Mond y C. Langer intentaron construir una unidad que utilizaba aire y gas de hulla industrial.

A finales del siglo XIX, el fisicoquímico alemán Walther H. Nernst investigó la conductividad de los sólidos a alta temperatura para poder ser utilizados en las lámparas incandescentes, de reciente aparición en aquella época. Descubrió que las sales fundidas se comportaban de forma contraria a los metales, aumentando considerablemente su conductividad a altas temperaturas. En 1900, Nernst y Wild, prepararon electrolitos con óxidos de zirconio, torio e itrio que eran capaces de emitir luz blanca casi pura. En ese mismo año, Nernst presentó el primer diseño práctico de una pila de combustible.

Unos años más tarde, en 1937, Baur y Preis desarrollaron una pila de combustible de óxido sólido para compararla con otra de electrolito fundido, utilizando un compuesto sólido desarrollado por Nernst unos años antes.

El verdadero interés en pilas de combustible como un generador práctico vino hacia comienzos de los años sesenta del siglo XX, cuando el programa espacial de los Estados

Unidos seleccionó las pilas de combustible para proporcionar electricidad y agua a las naves espaciales Gemini y Apolo. Hoy en día, la aplicación espacial ya no es la única de tipo práctico, puesto que las pilas de combustible están atravesando por un gran momento, al haber alcanzado una etapa tecnológica que les permite estar en posición de competir cada día más con las tecnologías convencionales de generación eléctrica, ofreciendo enormes ventajas sobre ellas **[3]**.

## 1.2. TIPOS DE PILA DE COMBUSTIBLE

Las pilas de combustible son en realidad una familia de tecnologías que usan diferentes electrolitos y que operan a diferentes temperaturas. Por ello se puede hablar de pilas de combustible de alta temperatura, las cuales operan a temperaturas mayores a 200ºC y las de baja temperatura, cuya operación puede llegar sólo hasta los 200ºC.

Una diferencia derivada de la temperatura de operación es el empleo de diferentes materiales, principalmente electrolitos ya que a diferentes temperaturas elevadas deben ser utilizados electrolitos no acuosos. La clasificación de alta y baja temperatura es quizá la más adecuada, debido a las aplicaciones que unas y otras pilas tienen. En general, las pilas de combustible de alta temperatura tienen como objetivo principal la generación de energía eléctrica para una potencia mayor a 1 MW, mientras que las de baja temperatura se están diseñando para salidas menores a 1 MW.

La razón principal por la que las pilas de combustible de alta temperatura están diseñadas para aplicaciones de generación de alta potencia es su mayor eficiencia, comparadas con las de baja temperatura. Ello se debe parcialmente a que las reacciones de oxidación y de reducción no requieren de materiales electrocatalizadores, ya que ocurren con mayor facilidad. Los electrocatalizadores son necesarios cuando las reacciones ocurren a baja temperatura y generalmente son materiales costosos basados en metales nobles como el platino. Por otra parte, la generación de vapor de alta temperatura con suficiente energía calorífica en las pilas de alta temperatura favorece la cogeneración mediante el empleo, por ejemplo, de turbinas de gas, ciclos convencionales de vapor o ambos, incrementando así la eficiencia **[3]**.

En la actualidad, el estado de la tecnología de las diferentes pilas de combustible se describirse en la tabla 1.1, la cual muestra algunas características y temperaturas de operación.

| Tipo de Pila | Tipo de electrolito | Aplicación inmediata | Potencia de salida ( MW ) | Eficiencia conv. eléctrico (cogenerac.) | Temperatura de operación aprox. ( ºC ) |
|---|---|---|---|---|---|
| PEM | Membrana de intercambio protónico | Generación distribuida, transporte y aplic. móviles | Hasta 0.25 | >70% | 800 |
| PAFC | Ácido fosfórico | Generación distribuida, transporte y cogeneración | Entre 0.2 y 10 | 80% | 200 |
| MCFC | Carbonato fundido (sal fundida) | Generación distribuida, cogeneración y poten. central | Entre 0.25 y 100 | 70% | 650 |
| SOFC | Óxido sólido (cerámico) | Generación distribuida, y poten. central | Entre 1 y 50 | 80% | 1000 |

Tabla 1.1.: Tipos de pilas de combustible y características principales.

### 1.2.1. Pila de combustible alcalina

Las pilas de combustible alcalinas (AFC) fueron de las primeras pilas de combustible que se desarrollaron, y el primer tipo usado de forma extensiva en el programa espacial de Estados Unidos para producir energía eléctrica y agua a bordo de las naves espaciales. Estas pilas de combustible utilizan una solución de hidróxido de potasio en agua como electrolito y pueden usar una gran variedad de metales no preciosos como catalizadores en el ánodo y el cátodo. Las pilas AFC de altas temperaturas pueden funcionar a temperaturas entre 100ºC y 250ºC. No obstante, diseños más modernos de estas pilas funcionan a temperaturas más bajas, entre 23ºC y 70ºC aproximadamente **[1]**.

**Ventajas:** las pilas AFC son de alto rendimiento debido a la velocidad a la que tienen lugar las reacciones que se producen en ellas. También son muy eficientes, alcanzando un 60% de rendimiento.

**Desventaja:** reside en su sensibilidad a la contaminación por dióxido de carbono ($CO_2$). De hecho, incluso una pequeña cantidad de $CO_2$ en el aire puede afectar el funcionamiento de la pila, haciendo necesario purificar tanto el hidrógeno como el oxígeno utilizados. Este proceso de purificación incrementa el coste de la pila, y además duran menos debido a la susceptibilidad que presentan a este tipo de contaminación.

### 1.2.2. Pila de combustible de carbonatos fundidos

Las pilas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC) funcionan a altas temperaturas que oscilan desde los 600ºC hasta los 1000ºC, se utilizan compuestos como los carbonatos de sodio, litio o potasio para el electrolito. El rendimiento de esta tecnología se encuentra actualmente en torno al 60%. Se han construido unidades con una salida

de hasta 2 megavatios (MW) y existen diseños para unidades de hasta 100 MW. El calor residual puede ser reciclado para obtener electricidad adicional **[1]**.

**Ventajas:** son más eficientes y cuestan menos que las pilas de ácido fosfórico. Debido a las altas temperaturas a las que operan las MCFC los combustibles se convierten en hidrógeno dentro de la propia pila mediante un proceso que se denomina conversión interna, lo que también reduce costes al evitar el uso de reformadores de combustible como en otros tipos de pila.
Las pilas de carbonato fundido no son propensas a la contaminación por monóxido o dióxido de carbono (pueden usar óxidos de carbono como combustible), permitiendo que se puedan usar en ellas como combustible gases fabricados del carbón.

**Desventajas:** la más importante es la baja longevidad de las MCFC. Por otro lado las altas temperaturas a las que operan estas pilas y el electrolito corrosivo que se utiliza en ellas, hace que sus componentes se deterioren, reduciendo la duración de la pila.

### 1.2.3. Membrana de Cambio de Protón (PEM)

Las pilas de membrana polimérica (PEM), también llamadas pilas de combustible de membrana de intercambio de protones, usan como electrolito un polímero sólido y electrodos porosos de carbono que contienen un catalizador de platino. Necesitan hidrógeno, oxígeno y agua, y no requieren el uso de fluidos corrosivos como otras pilas de combustible. Normalmente usan hidrógeno puro como combustible almacenado en depósitos o convertidores incorporados.
Este tipo de pilas operan a temperaturas relativamente bajas (80ºC). Esto permite que arranquen rápidamente al necesitar menos tiempo de calentamiento. Las PEM operan con un catalizador de platino que es extremadamente sensible a la contaminación por CO **[1]**.

**Ventajas:** este tipo de pila se usan fundamentalmente para aplicaciones en el transporte e instalaciones estacionarias. Debido a su rapidez para el arranque, baja sensibilidad a la orientación, y su relación favorable entre peso y energía producida, las pilas de combustible PEM son especialmente adecuadas para su uso en vehículos de pasajeros, como por ejemplo coches y autobuses.

**Desventajas:** un obstáculo importante para el uso de estas pilas en vehículos es el almacenamiento del hidrógeno. la mayoría de los vehículos que funcionan con hidrógeno deben almacenarlo en el propio vehículo en forma de gas comprimido dentro de depósitos presurizados. Debido a la baja densidad energética del hidrógeno, es difícil almacenar suficiente hidrógeno a bordo para conseguir que los vehículos tengan la misma autonomía que los que usan gasolina (entre 200 y 250 Km.). Combustibles líquidos de alta densidad tales como metanol, etanol, gas natural, gas de petróleo licuado y gasolina, pueden usarse como combustible, pero entones los vehículos deben de contar con un procesador de combustible a bordo para convertir el metanol en hidrógeno. esto incrementa los costes y la necesidades de mantenimiento.

### 1.2.4. Óxido sólido (SOFC)

Las pilas de óxido sólido usan como electrolito un cerámico, a base de cerámica de metal (como calcio o circonio) y óxidos. Al ser el electrolito un sólido, las pilas no se tienen que construir con una configuración laminar, como ocurre en las otras pilas. Las SOFC entre el 50 y el 60%. En aplicaciones cuya finalidad es captar y utilizar el calor que desprende el sistema (cogeneración), el rendimiento total del combustible puede llegar hasta el 80-85%.
Las pilas de óxido sólido operan a temperaturas muy elevadas (alrededor de los 1000ºC). Las elevadas temperaturas hacen que no sea necesario utilizar metales nobles como catalizadores, reduciendo el coste. También permite a la pila SOFC convertir los

combustibles internamente, lo que supone la oportunidad de usar diferentes combustibles y reduce el coste asociado que supone añadir un convertidor al sistema **[1]**.

**Ventajas:** Alta resistencia al sulfuro y no se contaminan con monóxido de carbono (CO), que puede ser incluso utilizado como combustible. Esto permite el uso en estas pilas de gases procedentes del carbón. Tienen la posibilidad de presentar diferentes morfologías (planas, tubulares), tienen la capacidad de poder utilizar hidrocarburos sin la necesidad previa de conversión a hidrógeno.
Tienen una elevada eficiencia de generación de potencia y un bajo coste de fabricación.

**Desventajas:** a causa de las elevadas temperaturas su arranque es lento y necesitan abundante protección para evitar que el calor se escape para proteger al personal que trabaja en ellas, lo que puede ser inaceptable para algún tipo de aplicación, como para el transporte o aparatos portátiles. Las altas temperaturas afectan también a la duración de los materiales.

### 1.2.5. Pila de combustible de ácido fosfórico (PAFC)

Estas pilas utilizan ácido fosfórico líquido como electrolito (concentrado al 100%) y electrodos de carbono poroso que contienen un catalizador de platino. Las PAFC funcionan a temperaturas que oscilan de 150 a 220°C. A temperaturas más bajas, el ácido fosfórico es un conductor iónico pobre, y el envenenamiento de CO del electro-catalítico en la punta del ánodo llega a ser severo. La estabilidad relativa del ácido fosfórico concentrado se compara a otros ácidos comunes; por lo tanto la PAFC es capaz de funcionar en las partes altas del rango de temperaturas ácidas (100 hasta 220°C). Además, el uso del ácido concentrado reduce al mínimo la presión de vapor de agua **[1]**.

**Ventajas**: Las pilas PAFC son menos sensibles a la contaminación del CO que otros tipos. Presentan una eficacia del 85% cuando se utilizan como generadores de energía eléctrica y calórica.

**Desventajas**: Son menos eficaces cuando generan sólo energía eléctrica (entre el 37 y el 42%). La diferencia en su eficacia con las plantas energéticas de combustión (33 a 35%) es muy pequeña. Las pilas PAFC también producen menos energía que otras pilas a igualdad de peso y volumen. Por este motivo, estas pilas normalmente presentan gran tamaño y peso y son más caras. Estas pilas necesitan un catalizador de platino, lo que esto hace incrementar su coste.

### 1.2.6. Pila de combustible de electrolito polimérico (PEFC)

El electrolito en esta pila de combustible es una membrana de intercambio iónico (un polímero) que es un conductor excelente de protones. El único líquido en esta pila de combustible es el agua; así que los problemas de corrosión son mínimos. Normalmente, los electrodos de carbón se utilizan para el ánodo y el cátodo, y ambos interconectan con el carbón y el metal.
El manejo del agua en la membrana es crítico para su funcionamiento, la pila de combustible debe funcionar bajo condiciones donde el subproducto de agua no se evapore más rápido de lo que se produce porque la membrana debe estar hidratada **[1]**.

**Ventajas:** El electrolito sólido proporciona una resistencia excelente a los gases. La baja temperatura de funcionamiento del PEFC permite un arranque rápido, Los ensayos han demostrado que las PEFC son capaces de proporcionar altas densidades de corriente. Las PEFC se prestan particularmente a las situaciones donde el hidrógeno puro se puede utilizar como combustible.

**Desventajas:** La bajas temperaturas de funcionamiento hacen difícil el manejo termal, especialmente en las densidades de corriente de gran intensidad, y dificulta el uso del calor rechazado para el reaprovechamiento por cogeneración.
Las PEFC son bastante sensibles a la contaminación por CO, sulfuro, y amoníaco.

# 1.3. PILAS DE COMBUSTIBLE DE OXIDO SÓLIDO

Las SOFC utilizan electrolitos y electrodos en estado sólido y presentan otra ventaja de tipo técnico con respecto a otros tipos de pila: la versatilidad en la elección de combustible y oxidante.
Un sistema de óxido sólido utiliza un material cerámico en lugar de un electrolito líquido, permitiendo que la temperatura de operación alcance los 1000ºC. La eficiencia en la generación de potencia puede alcanzar un 60% y alcanzar el 80% por cogeneración.
Aunque la temperatura de funcionamiento de les SOFC es relativamente elevada, lo cual encarece los costes, ofrece una serie de ventajas para la producción de energía en stacks con capacidad para varios mega wattios.
Entre las ventajas se encuentran:

- La posibilidad de aprovechar el calor que desprende el dispositivo por evaporación de agua, que a su vez puede transformarse en electricidad (sistema de cogeneración).
- La versatilidad en la elección de combustible permite la presencia de elementos como el CO, considerado un elemento nocivo para otras pilas de combustible como en el caso de las poliméricas (PEMFC), e incluso presentan la posibilidad de utilizar hidrocarburos como combustible.

## 1.3.1. Funcionamiento

Una pila de combustible de óxido sólido se compone de cuatro capas, tres de las cuales son de cerámica. Una célula está compuesta de cuatro de estas capas apiladas, normalmente de unos pocos milímetros de espesor. Cientos de estas células se conectan en serie para formar una "pila SOFC." La cerámicas utilizadas en las pilas SOFC no se activan eléctricamente e ionicamente hasta que llegan a muy alta temperatura y, en consecuencia, las pilas deben operar a temperaturas que van desde 600 a 1.000 º C. La reducción de oxígeno en iones de oxígeno se produce en el cátodo. Estos iones pueden viajar a través del electrolito de óxido sólido hacia el ánodo, de este modo se oxida electroquímicamente el combustible. En esta reacción, se despide un subproducto de agua así como dos electrones. Estos electrones fluyen a través de un circuito externo del que se podrá extraer el trabajo **[1]**.

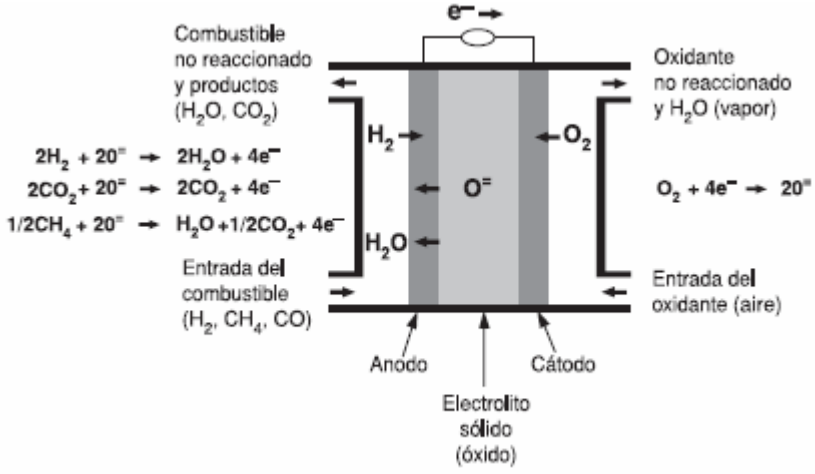


Fig. 1.2. Reacciones electrolíticas en el interior de una SOFC.

En la pila se oxida el combustible (el hidrógeno) de acuerdo con la siguiente reacción:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

**Reacciones en ánodo y cátodo:**

En el material catalíticamente activo (ánodo), que constituye uno de los electrodos, se oxida el hidrógeno cediendo electrones. Estos electrones circulan por el circuito externo hacia el cátodo, desarrollando trabajo.

$$H_2 \rightarrow 2H$$
$$2H + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$$
reacción anódica

En el cátodo, situado a una cierta distancia, se reduce el oxígeno con incorporación de los electrones cedidos por el ánodo.

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$
reacción catódica

### 1.3.2. Materiales utilizados

Una pila de combustible de óxido sólido consta de dos electrodos porosos que se encuentran separados por el electrolito por donde se realiza la conducción de iones de oxígeno. Para la elección del material de los diferentes componentes de la pila hay que regirse por los siguientes criterios **[3]**:

- Los componentes de la pila deben tener propiedades que permitan una perfecta conducción eléctrica para el funcionamiento de la célula.
- Los materiales de las pilas deben contar con la adecuada estabilidad química y estructural ya que el proceso de fabricación de las pilas se realiza a elevadas temperaturas.
- Los diferentes componentes de la pila deben tener una mínima reactividad e interdifusión entre ellos.
- El comportamiento de la expansión térmica de los diferentes componentes deben tener una estrecha y adecuada correspondencia con el fin de evitar el estrés térmico.

### 1.3.3. Ánodo

El ánodo es una capa cerámica muy porosa para permitir que el combustible fluya hacia el electrolito. Al igual que el cátodo debe permitir que fluyan los electrones, con una conductividad iónica activa. El material más utilizado para las SOFC normalmente es YSZ (Circona estabilizada con Itria). El ánodo es comúnmente la capa más gruesa y más fuerte en cada pila, ya que es la de menor polarización, y es a menudo la capa que proporciona el soporte mecánico.
Electroquímicamente, el trabajo del ánodo es utilizar los iones de oxígeno de la difusión del electrolito para oxidar el combustible de hidrógeno. La reacción de oxidación entre los iones de oxígeno y el hidrógeno produce agua y electricidad.

Los materiales utilizados en el ánodo deben cumplir los siguientes requisitos:

- El ánodo debe ser químicamente, morfológicamente y dimensionalmente estable durante todo el rango de temperaturas a los que está expuesto durante el proceso de fabricación.
- El ánodo debe de tener alta conductividad iónica y electrónica para reducir al mínimo las pérdidas óhmicas y para optimizar el flujo de electrones.
- El ánodo debe ser física y químicamente compatibles con otros componentes de la pila en todo el rango de temperatura.

- Un desajuste de la expansión térmica entre el ánodo y otros componentes de la pila daría lugar a la pérdida de integridad mecánica, y por tanto, deben reducirse al mínimo en la fabricación y en el rango de temperaturas de servicio. Asimismo, es necesario que el coeficiente térmico de expansión del ánodo no se modifique durante las condiciones de servicio.
- El ánodo debe tener la suficiente porosidad para permitir el transporte de gas a los sitios de la reacción.
- Las propiedades catalíticas del ánodo se requieren para la oxidación del combustible con los iones de óxido que vienen a través del electrolito.

### 1.3.4. Cátodo

El cátodo es una fina capa porosa situada en la parte del electrolito donde se lleva a cabo la reducción del oxígeno. El material que compone el cátodo debe ser conductivo eléctricamente, Actualmente el lantano manganeso estroncio (LSM) es el material empleado para el uso comercial debido a su compatibilidad con electrolitos de Circona, mecánicamente este material tiene un coeficiente de dilatación similar al de la Circona. Además el LSM tiene bajos niveles de reacción química con YSZ lo cual alarga la vida útil del material. Lamentablemente, LSM es un pobre conductor iónico, por lo que la reacción electroquímica se limita a la fase de triple frontera (TPB). El LSM cumple como cátodo a altas temperaturas, pero su rendimiento cae rápidamente cuando la temperatura de funcionamiento se reduce por debajo de los 800 °C.
Los materiales utilizados en el ánodo deben cumplir con los siguientes requisitos:

- El material del cátodo debe ser químicamente, morfológicamente y dimensionalmente estables en ambientes de alta oxidación debido a la alta temperatura.
- El cátodo debe tener suficiente conductividad electrónica para apoyar al flujo de electrones en el medio oxidante y la conductividad iónica que permiten el paso de iones del óxido hacia el electrolito.
- Los materiales del cátodo deben ser químicamente compatibles con los demás componentes de la pila para evitar la aparición de fases secundarias en el interfaz que puede llevar a la degradación en el funcionamiento de la pila.
- Debe haber un cierto desajuste de la expansión térmica entre el cátodo y otros componentes de la pila con el fin de evitar grietas y desprendimientos durante la fabricación de la pila.
- El cátodo debe de tener suficiente porosidad para permitir la difusión interna del oxidante y para proporcionar bastantes límites triples de la fase para proporcionar los sitios electroquímicos para la reducción del oxidante. También, el cátodo debe tener suficiente actividad catalítica y así bajo la polarización hacia la reducción electroquímica del oxidante.

Otros requisitos incluyen tratamiento, coste de la fabricación de alta resistencia y dureza.

### 1.3.5. Electrolito

El electrolito es una capa conductora de iones de oxígeno, se trata de un compuesto cerámico (como calcio o circonio). Su conductividad eléctrica debe ser lo más baja posible para evitar las pérdidas por fuga de corriente. Las altas temperaturas de funcionamiento de las SOFC permiten obtener un buen rendimiento en el transporte de los iones de oxígeno. Sin embargo cuando la temperatura de funcionamiento se aproxima a los 600ºC, es decir al límite inferior, el electrolito comienza a presentar grandes resistencias en el transporte iónico, lo que repercute en el rendimiento.
Los requisitos principales del electrolito en las SOFC son las siguientes:

- El electrolito debe ser químicamente, microestructuralmente y dimensionalmente estables en la doble atmósfera (atmósfera oxidante en el lado del cátodo y la reducción de la atmósfera en el lado del ánodo).
- El electrolito debe de tener una suficiente conductividad iónica en la doble atmósfera, pero con una baja conductividad electrónica para reducir al mínimo las pérdidas óhmicas y las de voltaje respectivamente.
- El electrolito debe ser compatible con otros componentes de la pila para tener una mínima o nula difusión química en la interacción con otros componentes de la pila.
- Debe haber mínimo desajuste entre la expansión térmica del electrolito y otros componentes de la pila en la fabricación y servicio en el rango de temperaturas para evitar agrietamiento. Asimismo, el CTE del electrolito no debe cambiar a pesar de variaciones en la presión parcial del oxígeno del combustible y del oxidante.

### 1.3.6. Interconector

El interconector se encuentra dentro de cada pila y puede ser metálico o cerámico. Su objetivo es conectar cada una de las pilas en serie, de modo que la electricidad que genera cada pila se pueda combinar. Debido a las altas temperaturas de operación, el interconector se encuentra expuesto a oxidación y reducción, por ello debe ser un elemento muy estable. Por este motivo los materiales cerámicos han tenido más éxito como interconectores que los metales, pero con la desventajas que los cerámicos tienen un coste más elevado que los metálicos. Las aleaciones de níquel son cada vez más prometedoras para un descenso de las temperaturas en el desarrollo de las SOFC. Hoy en día el material más utilizado en los interconectores es el lantano dopado con cromo. Otros materiales que han demostrado una estabilidad térmica a altas temperaturas y una excelente conductividad térmica son los compuestos de metal-cerámica denominados cermet.
Los requisitos típicos que tienen que cumplir los interconectores son los siguientes:

- Muy alta conductividad electrónica y una baja conductividad iónica son los principales requisitos que deben cumplir.
- Debe poseer buena conductividad térmica.
- La interconexión debe tener estabilidad química en atmósferas de oxidación y de reducción puesto que en un lateral (en contacto con el ánodo) se expone al combustible y en el otro lado (en contacto con el cátodo) está en contacto con el oxidante a temperaturas muy elevadas.
- Debe haber un buen desajuste para la expansión térmica con el ánodo y el cátodo con los diferentes materiales en contacto con el fin de evitar cualquier tipo de grietas en el proceso de fabricación.
- La interconexión debe ser químicamente estable con los otros componentes de la pila, tales como el cátodo, el ánodo y con los materiales eléctricos para evitar cualquier interrupción en el paso de electrones.
- Debe presentar una baja permeabilidad para el oxidante y el combustible, con el fin de reducir al mínimo la combinación directa de estos dos.
- Debe tener una alta resistencia mecánica.

### 1.3.7. Diseño

El uso de un electrolito sólido facilita el diseño ya que se pueden fabricar distintas configuraciones geométricas para la pila, existen dos configuraciones básicas para las SOFC: plana y tubular.

**Configuración plana**
La configuración plana (fig. 1.3) presenta la ventaja de que la conexión en serie entre pilas es interna a éstas mientras que en el caso de configuración tubular esta conexión es externa, lo que genera más pérdidas de carga, el sellado del gas por compresión de los elementos que forman la pila es complicado y suele llevar asociada una degradación de las superficies en contacto por lo que el grado de desarrollo se encuentra un paso por detrás del de las pilas tubulares.

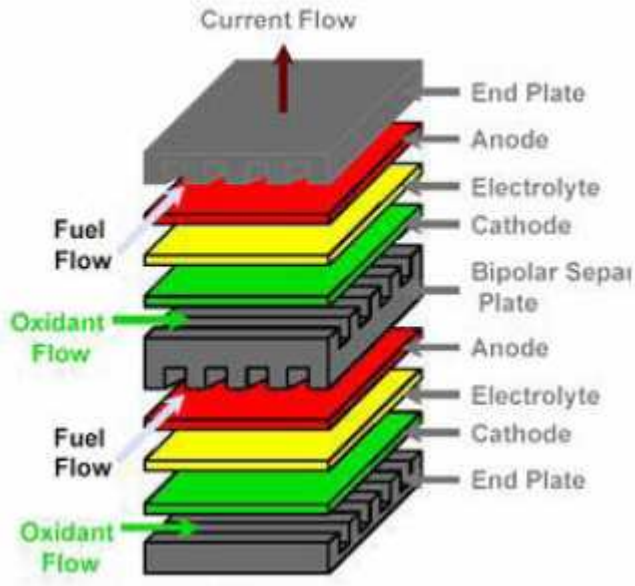


Fig. 1.3. Configuración plana

**Configuración tubular**
Originalmente, la configuración planteada fue plana, sin embargo, los problemas de sellado del gas entre las finas láminas que componían las pilas motivó la adopción de un modelo tubular (fig. 1.4). En este diseño dos cilindros huecos cuyas paredes están formadas por los dos electrodos y el electrolito entre ellos, garantiza la estanqueidad de los conductos por los que circula el gas tal y como se representa en la siguiente figura.

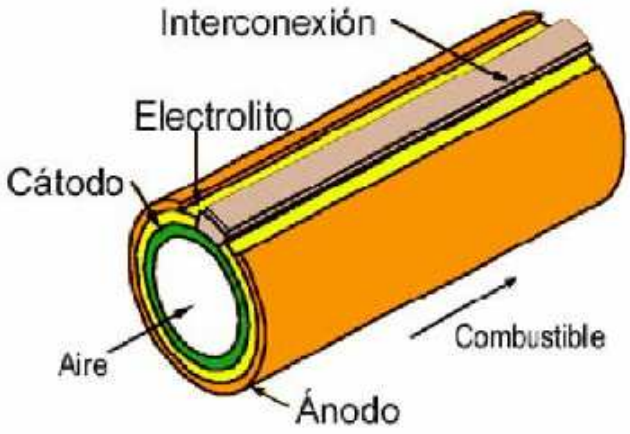


Fig. 1.4. Configuración tubular

Estos tubos se agrupan posteriormente mediante conexiones externas. La figura 1.5. representa un acoplamiento de varias unidades. En cada extremo de estos agrupamientos se disponen unas placas o bandejas metálicas que actúan de colectores que recogen la corriente generada por los tubos.

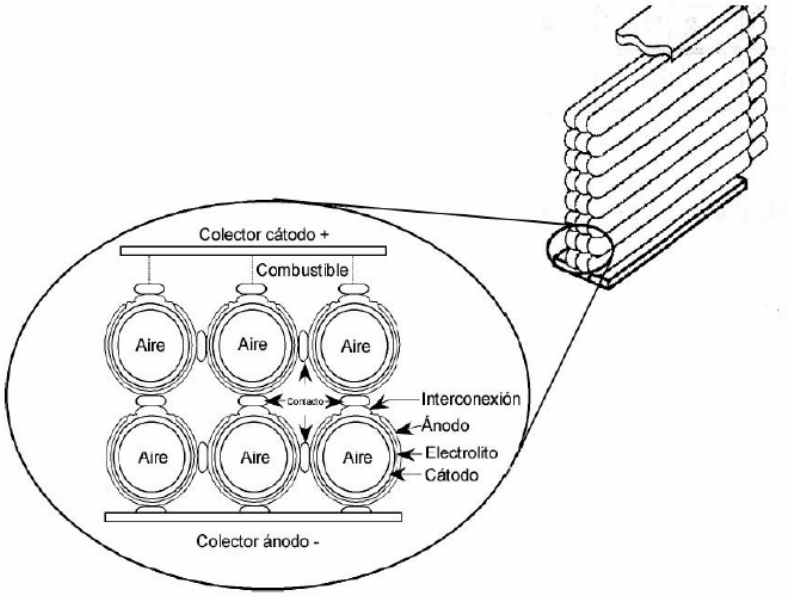


Fig. 1.5. Acoplamiento de unidades en la configuración tubular

# 1.4. APLICACIONES DE LAS SOFC

## 1.4.1. Consideraciones previas sobre el combustible

Antes de entrar en detalles de las aplicaciones de las pilas de combustible es muy importante determinar el tipo de combustible a emplear. Es cierto que el combustible preferido para las pilas es el Hidrógeno ($H_2$), el cual se obtiene fundamentalmente de la reformación de combustibles que contienen átomos de hidrógeno ($CH_4$, gasolinas, metanol, queroseno y Diesel) o a partir de la electrólisis del agua. Sin embargo, para el uso del $H_2$ se requiere una infraestructura de distribución y suministro, la cual no existe y cuyo desarrollo necesita una inversión importante de capital y tiempo.

## 1.4.2. Transporte terrestre

Las pilas de combustible del tipo SPFC han mostrado un gran potencial para vehículos terrestres. Sin embargo, no se descarta el uso de las pilas de alta temperatura del tipo SOFC. En el año 2003 BMW y Delphi anunciaron el desarrollo de un programa para incorporar este tipo de pilas en aplicaciones vehiculares.

Fig. 1.6. Prototipo vehicular de Delphi [5].

Este tipo de pilas es una buena opción para eliminar las complicaciones del reformador a bordo, ya que podría estar funcionando al mismo tiempo como reformador, sin la necesidad de utilizar $H_2$ de alta pureza e inclusive se podrían estar empleando combustibles diferentes al $H_2$.
Prácticamente todas las compañías automotrices invierten grandes sumas de dinero para ser las primeras en comercializar vehículos con pilas de combustible. La comercialización masiva de este tipo de vehículos se prevé comenzará a partir del período 2015-2016. Finalmente, podemos afirmar que las pilas de combustible representan una gran ventaja desde el punto de vista de eficiencia y emisiones en vehículos terrestres para aplicaciones particulares y para el transporte público.

Fig. 1.7. Mercedes-Benz Clase A de hidrógeno, se producirán 200 unidades en 2010 [5].

Fig. 1.8. Honda comienza a fabricar su automóvil híbrido de cero emisiones FCX Clarity en 2009 [5].

Fig. 1.9. Ford presenta los resultados de sus Focus con pila de combustible en 2008 [5].

Fig. 1.10. Hyundai comenzará a vender automóviles de hidrógeno en el 2012 [5].

Fig. 1.11. Mazda comienza a probar su motor Wankel de hidrógeno en carreteras de Noruega en 2008 [5].

### 1.4.3. Estaciones generadoras de potencia

Las características de las pilas de combustible las convierten en dispositivos altamente ventajosos en la producción combinada de potencia y calor para aplicaciones estacionarias. La selección de la pila apropiada dependerá de los niveles de potencia y calor que se requieran. Para aplicaciones residenciales, donde los requerimientos de un hogar en horas pico son de 5KW de potencia, las pilas del tipo SPFC, PAFC y SOFC se visualizan como ideales para suministrar electricidad, agua caliente y el calor necesario para satisfacer los requerimientos generales de una residencia, restaurantes y algunos hoteles (2-50KW) con eficiencias totales de hasta un 90%.

Para aplicaciones a gran escala, las pilas SOFC, son ideales para aplicaciones industriales donde se necesiten altas temperaturas de calentamiento. En general, se observa que las pilas de combustible compiten bastante bien con las tecnologías de máquina Diesel y turbina a gas para aplicaciones comerciales a gran escala y con turbinas a gas para aplicaciones industriales.

Para las pilas del tipo SOFC integradas con sistemas de turbinas de ciclo combinado de gas y vapor la eficiencia eléctrica alcanzaría valores superiores al 80%.

### 1.4.4. Baterías portátiles y sensores de hidrógeno

A diferencia de las baterías, las pilas de combustible poseen altas densidades de potencia y largos tiempos de duración, estas características convierten a las pilas de combustible en potenciales fuente de energía para dispositivos portátiles.
Las pilas del tipo SOFC han mostrado cierto interés para ciertas aplicaciones móviles como pueden ser los sensores de hidrógeno. Para la implantación de dispositivos portátiles empleando pilas de combustible se requiere aún de mayores progresos particularmente en el almacenaje del combustible, reducción de costos y una mayor demostración de estos sistemas.

## 1.5. CIRCONA

### 1.5.1. Definición

El oxido de zirconio $ZrO_2$, circona, es un material que tiene muchas propiedades interesantes como su dureza, su módulo elástico, un bajo coeficiente de fricción, un alta temperatura de fusión, la estabilidad en medios químicamente agresivos, una resistencia a altas temperaturas y resistencia a la abrasión. Además, tiene una tenacidad alta comparada con otros materiales cerámicos. Estas propiedades hacen de éste un material atractivo.

### 1.5.2. Fases polimórficas

La circona puede encontrarse en tres formas polimórficas: monoclínica, tetragonal y cúbica. Dependen de la temperatura.

La **fase cúbica** es estable a temperatura elevada (de 2370°C hasta la temperatura de fusión ~2680°C) con una estructura cúbica de tipo fluorita. Cada ión $Zr^{4+}$ está coordinado con ocho iones de oxígeno equidistantes y cada ión oxígeno está coordinado tetraédricamente con cuatro iones de circonio, similar a una estructura tipo fluorita con los iones circonio formando una subred cúbica FCC y los iones oxígeno formando una subred cúbica simple.

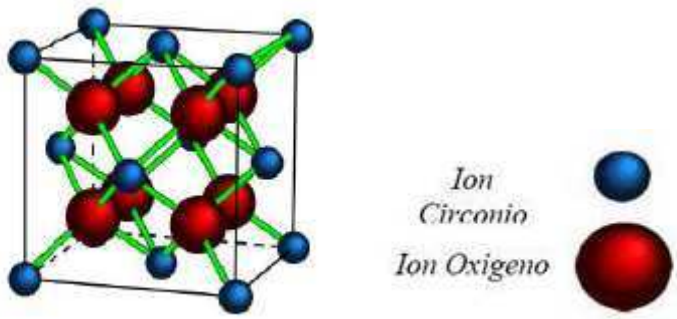


Fig. 1.12. Estructura cristalográfica de la fase cúbica de la circona

La **fase tetragonal** es estable para temperaturas intermedias (de 1200 a 2370ºC) y su estructura corresponde a una distorsión de la fluorita. Posee una estructura en donde cada ión $Zr^{4+}$ está rodeado por ocho iones de oxígeno, cuatro de ellos a una distancia de 2.455Å y los otros cuatros a una distancia de 2.065Å.

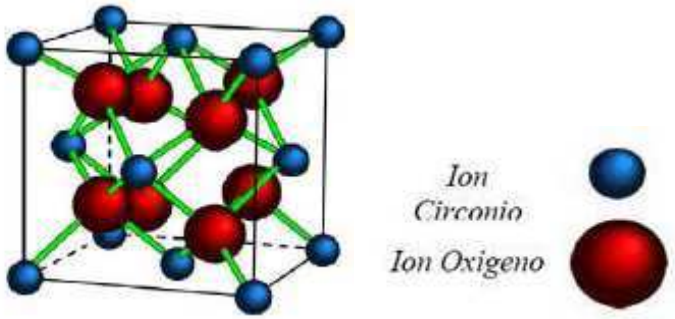


Fig. 1.13. Estructura cristalográfica de la fase tetragonal de la circona

La **fase monoclínica**, estable por debajo de 1170°C, también tiene una estructura que es una distorsión de la fluorita. Posee una estructura cristalográfica, en donde los cationes ($Zr^{4+}$) están situados en planos paralelos al (001) y separados por los planos de aniones ($O^{2-}$). Cada ión de circonio está rodeado por siete iones de oxígeno, de tal forma que está coordinado triangularmente con los iones de oxígeno de un plano $O_I$, y tetraédricamente con los iones de oxígeno de un segundo plano $O_{II}$.
Presenta generalmente maclas como resultado de los cambios de forma y de volumen originados por la transformación de la fase tetragonal.

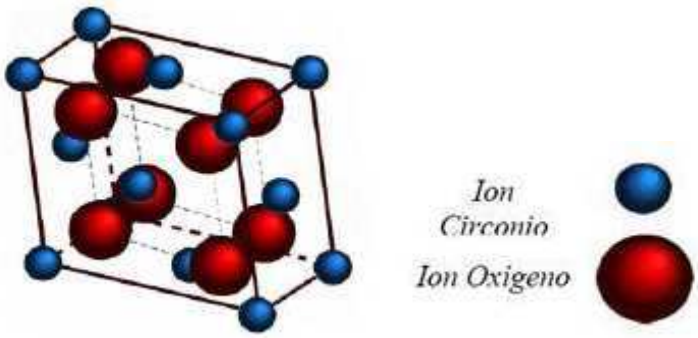


Fig. 1.14. Estructura cristalográfica de la fase monoclínica de la circona

La tabla siguiente enseña las diferentes características de cada fase de la circona.

| Fase | Rango de estabilidad (ºC) | Densidad ($g/cm^3$) | Parámetros reticulares | | | | Posiciones atómicas | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | a (A) | b (A) | c (A) | Beta(º) | Átomo | x | y | z |
| Cúbica | 2680-2370 | 5.83 | 5.117 | 5.117 | 5.117 | 90.00 | Zr | 0 | 0 | 0 |
| | | | | | | | O | 0.2500 | 0.2500 | 0.2500 |
| Tetragonal | 2370-1170 | 6.10 | 5.074 | 5.074 | 5.188 | 90.00 | Zr | 0 | 0 | 0 |
| | | | | | | | O | 0.2500 | 0.2500 | 0.2040 |
| Monoclínica | Hasta 1170 | 6.09 | 5.151 | 5.203 | 5.316 | 99.19 | Zr | 0.2754 | 0.0395 | 0.2083 |
| | | | | | | | O1 | 0.0700 | 0.3317 | 0.3477 |
| | | | | | | | O2 | 0.4416 | 0.7569 | 0.4792 |

### 1.5.3. Circona reforzada con Itria

En el diagrama de fases se puede ver que la región de coexistencia de las fases tetragonal y monoclínica está comprendida entre 1200 ºC (circona pura) hasta un valor un poco menor de 600 ºC, según la cantidad de estabilizante. En este sistema, además de las fases mencionadas, puede aparecer una fase tetragonal no transformable t', cuyas características son una elevada proporción de estabilizante en solución sólida. Esta fase se forma por transformación difusiva de la $ZrO_2$ cúbica y se ha encontrado en compuestos con elevada proporción de estabilizante (4-5 % molar).

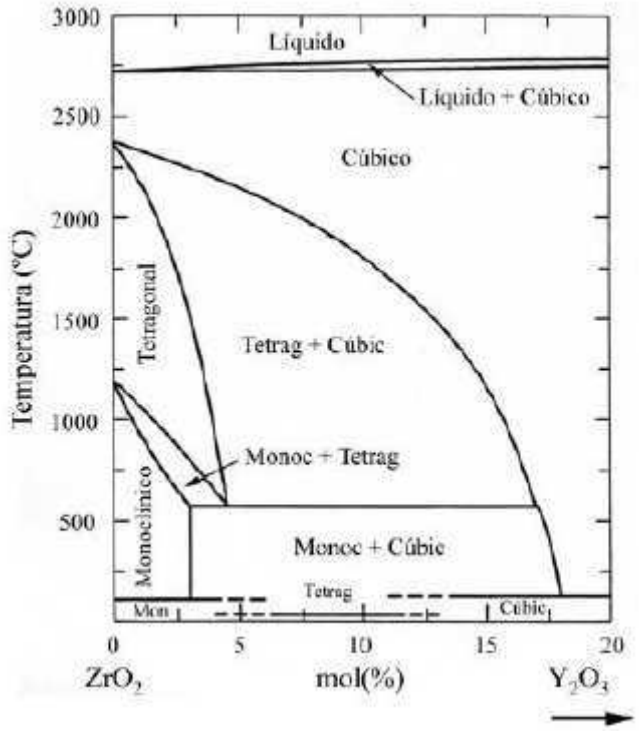


Fig. 1.15. Diagrama de fases de la circona.

Hay que tener en cuenta que los límites de la zona de existencia de las fases cúbica y tetragonal no son conocidos con exactitud: existe una incertidumbre de por lo menos un 3% en la proporción de fases presentes.

La máxima proporción de itria compatible con una máxima estabilización del sistema en fase tetragonal, es una concentración en torno al 2.5 mol% de itria. El material presenta diferentes estructuras según la temperatura de trabajo. Para temperaturas elevadas se obtiene una zona en el diagrama de fases con el material en fase tetragonal transformable a monoclínico en el proceso de enfriamiento. Para valores intermedios de la temperatura existe una región de coexistencia de fase monoclínica y tetragonal, llegando a una región en fase monoclínica pura cuando desciende la temperatura y la concentración.

### 1.5.4. Transformaciones de fase

Estas transformaciones son muy importantes para los tratamientos y las propiedades mecánicas de la circona **[6]**.

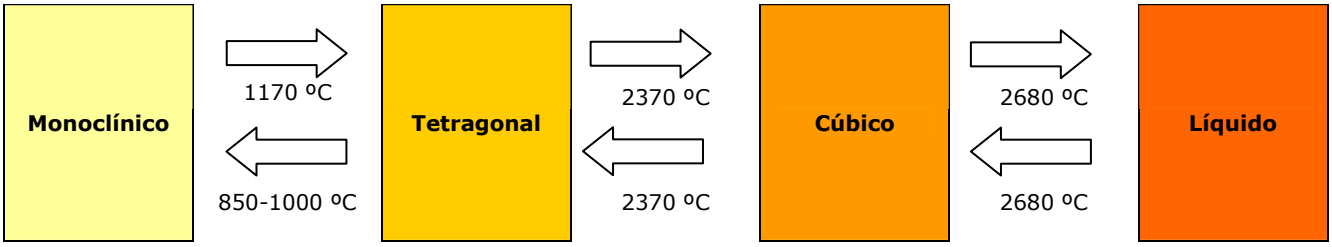


Fig. 1.16. Transformaciones de fase de la circona pura

**Monoclínico ↔ Tetragonal (m ↔ t)**
Es la transformación de fase más importante de este material. La transformación ocurre vía un proceso de cizalladura adifusional. Es una transformación martensítica y es reversible; está asociada a una gran histéresis de temperatura (cerca de 200K). La transformación directa ocurre a 1170 ºC, mientras que la inversa tiene lugar entre 850 y 1000 ºC.
Una característica es el cambio abrupto en los parámetros reticulares que hace que el material sufra un aumento de 4% de volumen al enfriarse (desde la fase tetragonal a la monoclínica). Esta transformación de fase puede ocurrir también a temperatura ambiente activada por la acción de un esfuerzo aplicado. Esto puede ocurrir de forma localizada delante de una grieta siendo en este caso la transformación activada por el campo de tensiones delante de una grieta.
Entonces se genera un campo de tensiones de compresión debido a la expansión del material transformado alrededor de una grieta. Esta compresión se opone a la propagación de la fisura (aumento de la resistencia a propagación de grietas) e induce una tenacidad adicional a la intrínseca del material.

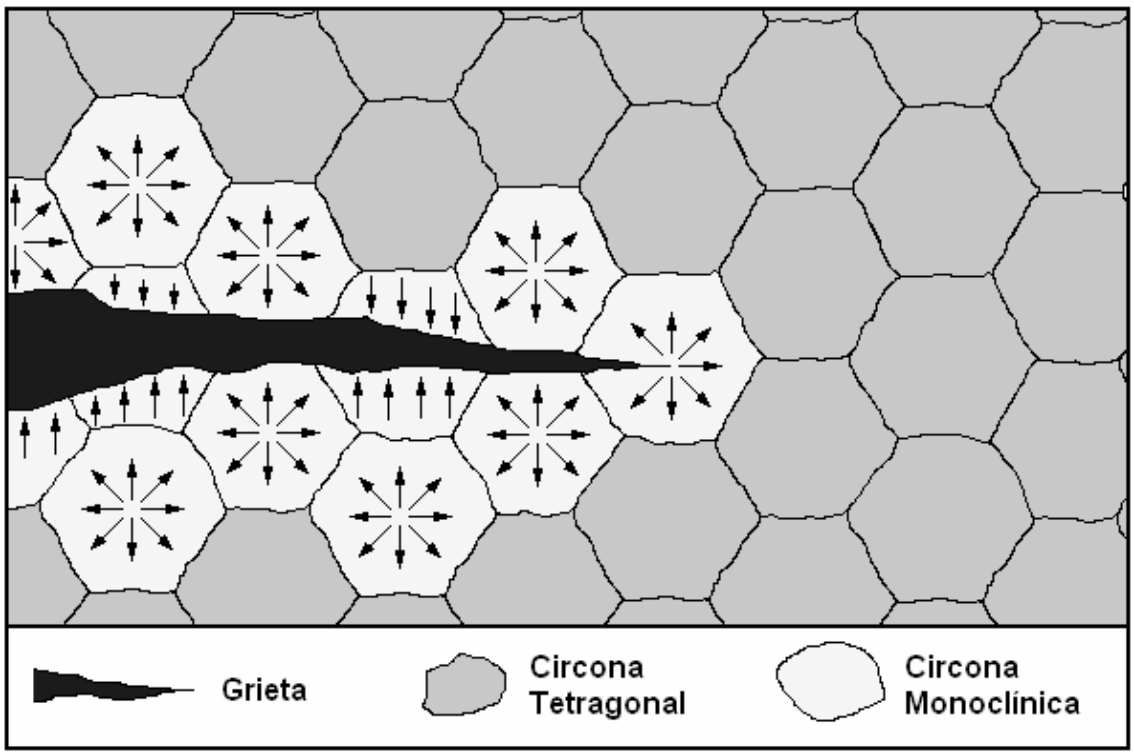


Fig.1.16. Esquema del aumento de tenacidad por transformación t → m

**Tetragonal ←→ Cúbica (t ←→ c)**
Es la transformación que ocurre a una alta temperatura de 2370 ºC mediante procesos difusionales, en donde uno de los ejes de la pila unidad cúbica sufre una dilatación **[7]**.

### 1.5.5. Estabilización del oxido de zirconio

La expansión volumétrica, asociada a la transformación t ←→ m, del 4% produce fracturas catastróficas en el material. La solución es el uso de determinados óxidos divalentes y trivalentes para estabilizar las fases (tetragonal y cúbica) de la circona en un amplio rango de temperaturas. Así, para conservar la fase tetragonal a temperatura ambiente, lo cual se consigue mediante la adición de los siguientes óxidos metálicos: MgO, CaO, $Y_2O_3$ y CeO2. La cantidad de estabilizante determina la transformabilidad de la microestructura, y también el consecuente aumento de tenacidad.

### 1.5.6. Las circonas Y-TZP

El nombre Y-TZP significa Tetragonal Circona Polycristal; es un material con casi un 100% de fase tetragonal, estabilizada por adición de itria $Y_20_3$. Estas cerámicas son densas, con tamaño de grano pequeño (típicamente dentro de la gama 0.2-1µm) y con una alta tenacidad.

Los materiales de circona Y-TZP comerciales contienen entre 1,75 y 3,5 % molar de itria $Y_20_3$. La sinterización se realiza entre 1400 y 1500 ºC, lo que permite obtener unas cerámicas de grano muy fino que presentan una alta resistencia mecánica (>1 GPa).

Su microestructura consiste principalmente en granos tetragonales de pequeñas dimensiones (0,2-1µm). La morfología de los granos cambia según la cantidad de fase vítrea intergranular. Las cerámicas Y-TZP se caracterizan por ser densas y por una alta tenacidad, llegando a soportar tensiones de fracturas de 600-700 MPa.

La fase vítrea se encuentra siempre en los bordes de grano, los cuales siempre son ricos en $Y_20_3$ Esta fase presenta algunas ventajas en la etapa de densificación, proporcionando un medio idóneo para el transporte y la rápida homogeneización química, y de otra parte limita el crecimiento de grano. Sin embargo, al aumentar el contenido de esta fase vítrea intergranular se reduce la tenacidad. Los valores máximos de resistencia a flexión se obtienen para una proporción de $Y_2O_3$ entre 2 y 3% molar. Los valores de tenacidad (4-5 $MPa \cdot m^{1/2}$) dependen de la cantidad de estabilizante y del tamaño de los granos tetragonales.

### 1.5.7. Influencia del tamaño de grano

Esta bien establecido que un crecimiento del tamaño de grano lleva un crecimiento de la transformabilidad (t→m), cual contribuya a una mejora tenacidad. Pero no hay una modificación de la dureza del material Y-TZP.

Ensayos de rayado hechos con una carga han enseñado que una circona con granos finos (0.3µm) presenta una superficie más lisa sin micro grietamiento, lo que indica la deformación plástica. Con granos más gordos, se observa más desgaste y micro grietamiento alrededor de la ralladura. Cuando el tamaño aumenta, el daño inducido por el rayado en Y-TZP cambia de deformación plástica hasta micro grietamiento. Se observa también un aumento de la velocidad de desgaste del material con granos gordos.

Así, el daño de una ralladura y las propiedades del material dependen mucho del tamaño de grano.

# Capítulo 2: PROCESO EXPERIMENTAL

## 2.1. Material estudiado

El material con el que se ha trabajado parte de la base de un polvo de circona reforzada con Itria al 8% ($ZrO_2$ + 8%$Y_2O_3$), su composición se especifica en la tabla 2.1.

| Elemento | Resultados Análisis |
|---|---|
| Y2O3 | 13,59 % |
| Al2O3 | 0,005 % |
| SiO3 | 0,003 % |
| Fe2O3 | 0,004 % |
| Na2O | 0,078 % |

Tabla 2.1. Composición de la circona.

A este material se le ha realizado un proceso de compactación y posteriormente de sinterización para obtener las barras, de las cuales a través de un proceso de corte las hemos dividido en una serie de muestras para cada condición.

### 2.1.1. Compactación

Para realizar el proceso de compactación de una barra de circona con el 8% de Itria se deben realizar los siguientes pasos:

- Preparar un vaso de precipitado en el cual se introduce el molde de silicona con el orificio de entrada hacia abajo y se le vierte agua hasta que aproximadamente cubra tres cuartas partes del molde; es importante que el líquido utilizado no sea ningún tipo de disolvente ya que esto produciría una degradación de la silicona.
- Una vez sumergido el molde en agua se introduce en una máquina de vibración por ultrasonidos aproximadamente 15 minutos (figura 2.1.), lo cual permite eliminar todo tipo de impurezas que se hayan podido quedar retenidas en las paredes del orificio del molde, la cual cosa crearía una mala compactación de la barra.

Fig. 2.1. Molde en vibración por ultrasonidos.

Como sucede en el molde, el émbolo que hace de tapón en el orificio también tiene que limpiarse por ultrasonidos aproximadamente 15 minutos para conseguir una perfecta estanqueidad con la pared del orificio del molde.
Una vez terminados los ultrasonidos del molde y el émbolo, se secarán con aire a presión.

- Un vaso de precipitado totalmente limpio se introduce en una báscula de precisión (figura 2.2.) y se ajusta tarándolo. Se comienza a introducir polvo de $ZrO_2$ + 8%$Y_2O_3$ (figura 2.3.) hasta obtener aproximadamente 40 gramos (39,8gr – 39,9gr).

Fig. 2.2. Báscula de precisión y polvo de ZrO2 + 8%Y2O3 .

Fig. 2.3. Polvo de ZrO2 + 8%Y2O3 .

- Introducir los 40 gramos de polvo de $ZrO_2$ + 8%$Y_2O_3$ en el molde con la ayuda de un embudo para evitar vertidos y agitando el molde mientras se realiza el proceso para que el polvo se homogenice.
- Una vez acabado este proceso se introduce el molde lleno en un vaso de precipitado con agua (figura 2.4.) para proceder a la vibración por ultrasonidos durante 15 minutos y así conseguir una homogenización perfecta.

Fig. 2.4. Homogenización de los polvos en ultrasonidos.

- Una vez extraído el molde de la máquina de ultrasonidos se introduce el émbolo en el orificio hasta que haga tope con el polvo de $ZrO_2$ + 8%$Y_2O_3$; y es apretado por una brida para que el molde obtenga una perfecta estanqueidad (figura 2.5.).

Fig. 2.5. Estanqueidad del molde por mediación de brida y émbolo.

- Se introduce el molde en la compactadora manual hidrostática (figura 2.7.) para proceder a la compactación del polvo, proceso debido a la inmersión del molde en un cilindro estanco, al cual se le aplica una presión ascendente de 200 MPa durante una hora, fraccionada en una serie de intervalos:
  - ¼ h. hasta 50 MPa
  - ¼ h. hasta 100 MPa
  - ¼ h. hasta 150 MPa
  - ¼ h. hasta 200 MPa

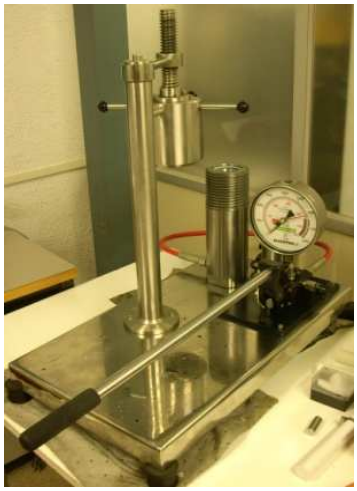

Fig. 2.7. Compactadora manual hidrostática.

- Se extrae la barra ya compactada del molde retirando la brida y el émbolo, proceso que debe realizarse con mucha precaución ya que puede fracturar la barra sinterizada (figura 2.8.).

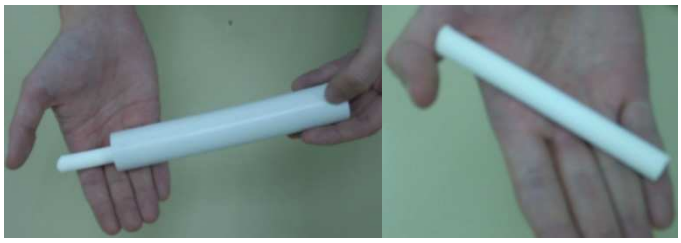

Figura 2.8. Extracción barra compactada del molde.

### 2.1.2. Sinterización

El proceso de sinterización es un tratamiento térmico de un polvo o compactado cerámico de $ZrO_2$ + 8%$Y_2O_3$ a una temperatura que es inferior a la de fusión de la mezcla, para incrementar la fuerza y la resistencia de la pieza creando enlaces fuertes entre las partículas, estas se cohesionan por difusión atómica con el fin de que resulten químicamente unidas.
Para el objetivo de este proyecto se han sinterizado las barras a 1500°C para tres condiciones diferentes de sinterización:

2 horas a 1500 °C
4 horas a 1500 °C
6 horas a 1500 °C

Este proceso se realiza en un horno tubular (figura 2.9.) introduciendo las barras una por una según cada condición.

Fig. 2.9. Horno tubular.

## 2.2. Preparación metalográfica

Para la preparación metalográfica se efectúan una serie de pasos para obtener un perfecto acabado superficial que asegure una buena respuesta tanto en el ataque térmico como en los ensayos de dureza y tenacidad.
Los pasos son: corte, desbaste, pulido y ataque térmico.

### 2.2.1. Corte

Una vez se le ha realizado el proceso de sinterización a las barras, se procede al corte de estas para obtener muestras con las siguientes condiciones de medida, D de diámetro, que es un parámetro que depende del diámetro de molde y 2,5mm de espesor para dar un margen al proceso de desbaste y pulido.

Para la realización del corte se ha utilizado un disco de diamante (figura 2.10.) montado en una cortadora automática (figura 2.11.). Esta herramienta es la más recomendada para materiales cerámicos

Fig. 2.10. Disco de diamante y Fig. 2.11. Cortadora automática.

Una vez obtenidas las muestras cortadas se han introducido en un vaso de precipitados con etanol, y este en la máquina de ultrasonidos para eliminar cualquier impureza debida al corte y así evitar un rayado superficial en el proceso de desbaste.

### 2.2.2. Desbaste

El proceso de desbaste se ha realizado en una pulidora manual (figura 2.12.) con un disco magnético de 220µm (figura 2.13.), con el fin de eliminar rebabas del proceso de corte y evitar cualquier tipo de inclinación de cualquiera de sus superficies ya que esto crearía problemas a la hora de realizar los ensayos posteriores.
Con este proceso se obtiene una superficie ideal para el proceso de pulido.

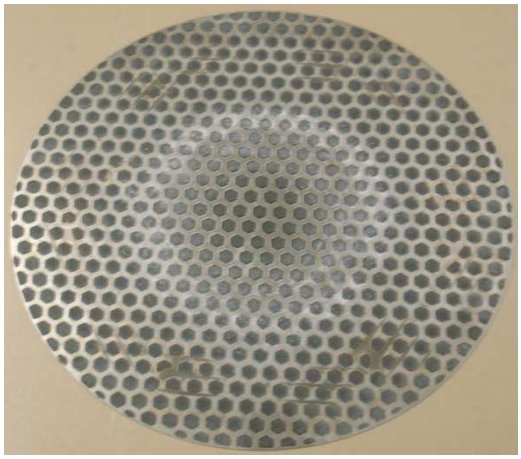

Fig. 2.12. Pulidora manual y Fig. 2.13. disco de desbaste.

### 2.2.3. Pulido

Para la obtención de una superficie ideal para realizar los ataques térmicos y los ensayos de dureza se ha realizado un proceso de pulido manual en varias fases, disminuyendo la rugosidad superficial de las muestras con el uso de distintos discos de pulido (figura 2.14.):

Disco de 30 µm durante 15 min.
Disco de 30 µm durante 15 min.
Disco de 15 µm durante 15 min.
Disco de 6 µm durante 15 min.

Disco de 3 μm durante 15 min.

Fig. 2.14. Discos de pulido.

Estos discos magnéticos han sido impregnados de pasta de diamante de 30μm, 15μm y 6μm para sus respectivos discos y silica para el disco de 3μm, igualmente se han acompañado de un lubricante para cada uno de los procesos (figura 2.15.).

Fig. 2.15. Lubricante y pastas de diamante.

Una vez finalizadas todas las fases se han introducido las muestras en un vaso de precipitados con etanol y se han puesto en la máquina de ultrasonidos para eliminar cualquier impureza del proceso de pulido.

### 2.2.4. Ataque térmico

Se ha realizado un ataque térmico a 1400°C en un horno isotérmico (figura 2.15) a una muestra de cada condición durante una hora. Esta temperatura está por debajo de la aplicada para la sinterización, para obtener un revelado de la microestructura del material. Las tres muestras se han observado mediante análisis de imagen para poder determinar la distribución y el tamaño de grano.

Fig. 2.15. Horno isotérmico.

## 2.3. Densidad

### 2.3.1. Preparación de muestras

Para la determinación de la densidad se ha seleccionado una muestra de cada una las tres condiciones: 2, 4 y 6 horas de sinterización a 1500°C, aplicando el principio de Arquímedes, que afirma que todo cuerpo sumergido en un líquido pierde tanto peso como la cantidad de líquido que desplaza.
El proceso se ha realizado en una báscula de precisión Mettler Toledo siguiendo las instrucciones que acompañan al accesorio, se realiza una primera pesada de la muestra y una segunda con la misma muestra sumergida en el líquido auxiliar (agua destilada).
El instrumento realiza el cálculo de la densidad con las formulas (1 y 2) incorporadas en su software a partir de los valores de las pesadas.

(1) $$\rho = \frac{A \cdot \rho_0}{A - B}$$

(2) $$V = \frac{A - B}{\rho_0}$$

Donde:
ρ = Densidad de la muestra
A = Peso de la muestra en el aire
B = Peso de la muestra en el líquido auxiliar
V = Volumen de la muestra
$\rho_0$ = Densidad del líquido auxiliar

Una vez obtenidos los valores de la densidad de la muestra y con el valor de densidad teórica que es de 5,958 g/cm$^3$ se obtiene el porcentaje de la densidad relativa aplicando la siguiente fórmula (3):

(3) $\rho_{relativa} = \frac{d_{exp}}{d_{teorica}} \cdot 100$

# 2.4. Porosidad

## 2.4.1. Preparación de muestras, medición y obtención de resultados

Para cuantificar la porosidad se han medido diversas propiedades, para ello se seleccionan las muestras que se han utilizado para determinar la densidad de las tres condiciones de las barras sinterizadas a 1500°C; las cuales se han introducido en un horno isotérmico durante una hora a 130°C para evaporar los restos de agua que se hayan podido quedar retenidos en el anterior ensayo, una vez finalizado este proceso se han dejado enfriar a temperatura ambiente (24,5°C) y seguidamente se han pesado en la báscula de precisión obteniendo el peso en seco (D).
Para el proceso de saturación se han introducido las muestras en un vaso de precipitados cubiertos con agua destilada y colocando una malla metálica entre el fondo del vaso y de las muestras para evitar el contacto entre ambas superficies. Se han puesto a temperatura de ebullición mediante una resistencia eléctrica durante dos horas; después de este periodo se han dejado enfriar las muestras a temperatura ambiente mientras todavía están cubiertos de agua y se han dejado reposar durante doce horas para proceder a pesarlos y obtener el peso suspendido (S) estando sumergidos en el agua habiendo tarado el vaso de precipitado con agua antes de todo el proceso.
Posteriormente se han extraído las muestras del agua y se han secado con un tejido suave o de algodón para quitar las gotas que hayan quedado suspendidas en la superficie y así poder determinar el peso de saturación (W).
Con estos valores obtenidos se han calculado los siguientes grados de porosidad:

- Volumen exterior

(4) $V\ [cm^3] = W - S$

- Volumen de poros abiertos

(5) $Volumen\ de\ poros\ abiertos\ [cm^3] = W - D$

- Volumen de porciones

(6) $Volumen\ de\ porciones\ [cm^3] = D - S$

- Porosidad aparente: expresa como porcentaje la relación del volumen de poros abiertos y el volumen exterior.

(7) $P\ [\%] = \left[\frac{W - D}{V}\right] \cdot 100$

# 2.5. Difracción

## 2.5.1. Definición

La difracción por rayos X es un método no destructivo para el análisis de una gran variedad de materiales.
Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda. Cuando el haz incide en un material sólido, parte de este se dispersa en todas las direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que se encuentra por el trayecto. El resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X, que se crea si se tiene una disposición ordenada de los átomos y si se cumplen las condiciones de la ley de Bragg. Esta ley relaciona la longitud de onda y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado.
Se ha utilizado esta técnica para observar las variaciones de la estructura cristalográfica, con una variación del ángulo 2θ que va desde los 20° hasta los 80°, con filamento de cobre y con una longitud de onda (λ) de 0,1154 nm. El equipo utilizado es un Brucker D8 Advance.

# 2.6. Caracterización microestructural

## 2.6.1. Obtención y tratamientos de imagen

Una vez realizado el ataque térmico a 1400°C durante una hora para poder determinar el tamaño de grano y la distribución, se ha recurrido a la técnica de microscopia electrónica de rastreo (SEM) (figura 2.16.).
Este sistema para la investigación de la microestructura es muy utilizado en los diferentes tipos de materiales debido a su profundidad de campo, ya que se caracteriza por la utilización de electrones para formar las imágenes, en vez de luz.
El funcionamiento de este microscopio se basa en la generación de electrones por emisión termoiónica o por un campo eléctrico. Estos campos son acelerados electroestáticamente y por mediación de unas lentes es direccionado hacia el elemento a analizar. La función de estas lentes condensadoras es la de modificar el diámetro del haz de electrones, a menor diámetro se obtiene mejor resolución. Finalmente este haz de electrones obtenido, enfocado sobre la muestra, va formando la imagen deseada.
El microscopio utilizado es un JMS 6400 de JEOL con un espectrómetro de dispersión de energía de R-X incorporado que ha permitido determinar la microestructura tratada a 1500°C con su respectivo ataque térmico para los tres tipos de condición.

Fig. 2.16. Microscopio electrónico de rastreo.

## 2.7. Tratamientos térmicos de oxidación

El procedimiento experimental emplea dos tipos de tratamiento térmico: cíclico e isotérmico. Cada ensayo se ha realizado con una muestra de cada condición (2, 4 y 6 horas), y se han introducido en sus hornos respectivos sobre unas placas de alúmina.
Antes de introducir las muestras para realizar los tratamientos térmicos se ha tomado una medida del peso de cada una de ellas (tres pesadas por muestra) en la báscula de precisión, dicho procedimiento se ha repetido una vez retiradas las muestras del horno y se han dejado enfriar a temperatura ambiente para verificar si ha habido variaciones significantes en las medidas de peso durante el tratamiento térmico.

### 2.7.1. Mantenimiento cíclico

Para este tratamiento se ha utilizado un horno elevador (figura 2.17.) que ha permitido realizar ciclos térmicos. En la figura 2.18, se detalla el esquema en el que se basa el tratamiento.
Cada ciclo consiste en el mantenimiento durante una hora a una temperatura constante de 800°C y seguidamente durante doce minutos realiza un enfriamiento a temperatura ambiente, formando un ciclo térmico de una hora y doce minutos. Este procedimiento se ha realizado para tratamientos térmicos de 100, 200, 300 y 600 horas a 800°C.

Fig. 2.17. Horno elevador.

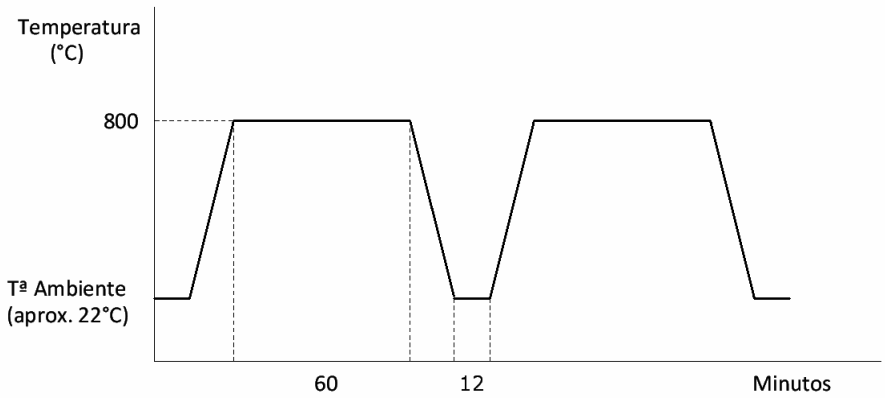


Fig. 2.18. Esquema funcionamiento horno elevador.

### 2.7.2. Mantenimiento isotérmico

Las muestras se introducen en un horno isotérmico cuando éste alcanza la temperatura de 800°C, en la figura 2.19 se puede apreciar el esquema de su funcionamiento. Se han

realizado diferentes tratamientos a temperatura constante, pero con una variación en el número de horas del proceso, que son 100, 200, 300 y 600 horas. Una vez finalizado el proceso las muestras se han dejado enfriar a temperatura ambiente.

Fig. 2.19. Esquema funcionamiento horno isotérmico.

## 2.8. Medidas de dureza

Para la medida de durezas se ha utilizado un durómetro Frank 532 (figura 2.20.) y un indentador Vickers, aplicando una fuerza de 1 Kp/mm2 obteniendo una huella sobre el material. Para este proceso se han tomado como mínimo tres indentaciones aceptables según la normativa ASTM Internacional con referencia C 1327 – 03, "Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics". Las indentaciones se han realizado para las muestras con los siguientes tratamientos:

1500°C para las condiciones de 2, 4 y 6 horas.
100h a 800°C para las condiciones de 2, 4 y 6 horas.
200h a 800°C para las condiciones de 2, 4 y 6 horas.
300h a 800°C para las condiciones de 2, 4 y 6 horas.

Figura 2.20. Durómetro.

Posteriormente se han medido las diagonales de las huellas y se ha realizado una media aritmética de las tres huellas seleccionadas. A partir de los valores obtenidos se han calculado los resultados de dureza Vickers mediante la fórmula (7).

(8) $$HV = \frac{1{,}8544 \cdot P}{d^2}$$

Donde:
HV = Dureza Vickers
P = Carga
d = diagonal huella

## 2.9. Tenacidad a la fractura

Para obtener la tenacidad a la rotura se han medido las grietas propagadas de las huellas escogidas para la obtención del valor de dureza.
Se ha realizado una media aritmética de las grietas según cada condición, y se ha determinado el valor de tenacidad a partir de la ecuación (8) de Niihara para materiales cerámicos.

(9) $$K_{IC} = 0{,}0089 \cdot \left(\frac{E}{H_V}\right)^{0{,}4} \cdot \left(\frac{P}{d_{media}}\right) \cdot \sqrt{l_{media} + \frac{d_{media}}{2}}$$

Donde:
$K_{IC}$ = Tenacidad a la fractura (MPa $\cdot \sqrt{m}$)
E = Módulo de Young (N/m2)
HV = Dureza Vickers (GPa)
P = Carga (N)
d = diagonal huella (µm)
l = longitud grieta (µm)

# Capítulo 3: RESULTADOS

## 3.1. Material base sinterizado a 1500°C durante 2, 4 y 6 horas.

### 3.1.1. Valores de densidad obtenidos.

| Condición | Densidad experimento [g/cm$^3$] |
|---|---|
| 2h | 5,9352 ± 0,0001 |
| 4h | 5,9357 ± 0,0001 |
| 6h | 5,9485 ± 0,0001 |

Tabla 3.1. Densidades.

Aplicando la ecuación 3 con una densidad teórica de 5,958 g/cm3 se han obtenido el porcentaje de densidad relativa que indica la tabla 3.2.

| Condición | Densidad relativa [%] |
|---|---|
| 2h | 99,61 |
| 4h | 99,63 |
| 6h | 99,84 |

Tabla 3.2. Densidades relativas expresadas en porcentaje.

La densidad de las diferentes condiciones de sinterizado se mantiene prácticamente constante.

### 3.1.2. Porosidad

Para la determinación de la porosidad y las diversas propiedades de las muestras se han tomado los valores del peso en seco (D) de la tabla 3.3, el peso suspendido (S) de la tabla 3.4 y el peso de saturación (W) de la tabla 3.5.

| Condición | Peso en seco (D) [g] |
|---|---|
| 2h | 5,0477 |
| 4h | 13,2451 |
| 6h | 8,1194 |

Tabla 3.3. Peso en seco.

| **Condición** | **Peso suspendido (S)** [g] |
|---|---|
| 2h | 4,2018 |
| 4h | 11,0222 |
| 6h | 6,7898 |

Tabla 3.4. Peso en seco.

| **Condición** | **Peso de saturación (W)** [g] |
|---|---|
| 2h | 5,0479 |
| 4h | 13,2455 |
| 6h | 8,1205 |

Tabla 3.5. Peso en seco.

Una vez obtenidos los pesos se ha procedido al cálculo de las siguientes propiedades:

- Con la aplicación de la (ecuación 4) se ha obtenido el volumen exterior (tabla 3.6).

| **Condición** | **V** [$cm^3$] |
|---|---|
| 2h | 0,8459 |
| 4h | 2,2229 |
| 6h | 1,3296 |

Tabla 3.6. Volumen exterior.

Con la aplicación de la (ecuación 5) se ha obtenido el volumen de poros abiertos (tabla 3.7).

| **Condición** | **Volumen de poros abiertos** [$cm^3$] |
|---|---|
| 2h | 0.0002 |
| 4h | 0,0004 |
| 6h | 0.0007 |

Tabla 3.7. Volumen de poros abiertos.

- Con la aplicación de la (ecuación 6) se ha obtenido el volumen de porciones (tabla 3.8).

| **Condición** | **Volumen de porciones** [$cm^3$] |
|---|---|
| 2h | 0,9459 |
| 4h | 2,2229 |
| 6h | 1,3296 |

Tabla 3.8. Volumen de porciones.

- Con la aplicación de la (ecuación 7) se ha obtenido la porosidad aparente (tabla 3.9).

| Condición | P [%] |
|---|---|
| 2h | 0,023 |
| 4h | 0,018 |
| 6h | 0,053 |

Tabla 3.9. Porosidad aparente.

Se observa que no existe ningún tipo de porosidad en las distintas condiciones del material.

### 3.1.3. Caracterización microestructural

Se ha estudiado la microestructura del material de las muestras en sus tres condiciones de sinterizado, cada muestra analizada en su parte interior y exterior como muestra la figura 3.1, se les aplicó un ataque térmico de 1400 °C durante una hora y se determinó el tamaño de grano.

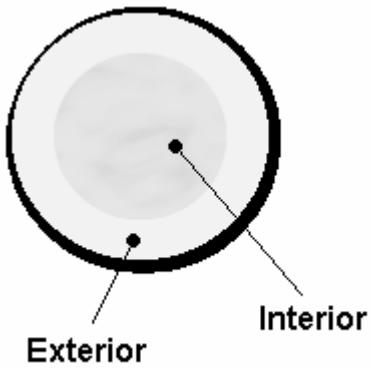


Fig. 3.1. Zona interior y zona exterior de las muestras.

En las primeras barras cortadas se observa una diferencia entre el contorno y el interior de las muestras, el interior presenta una tonalidad gris y el exterior blanco.
Posteriormente se han cortado nuevas barras, sinterizadas en una hornada distinta de las primeras, y se observa que las nuevas muestras no presentan ninguna diferencia en la tonalidad del color superficial.

**Material atacado térmicamente a 1400 °C**
En la figura 3.2 se muestra la microestructura del material obtenido por microscopia óptica después del ataque térmico. Como se puede observar con el ataque térmico es posible revelar el límite de grano para cada una de las condiciones:
Mediante el software de análisis de imagen se ha podido determinar el tamaño de grano y los valores del diámetro circular. Las figuras 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7 y 3.8 muestran la distribución de población de los distintos tamaños de granos (en función de su frecuencia).

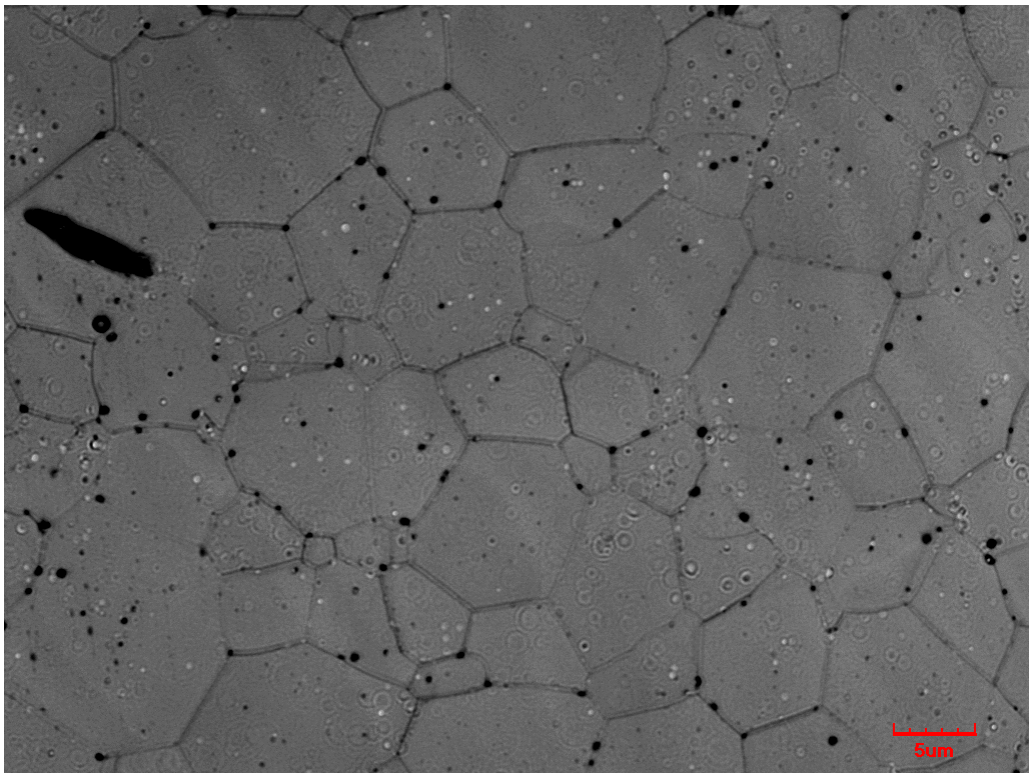


Fig. 3.2 Microestructura del material.

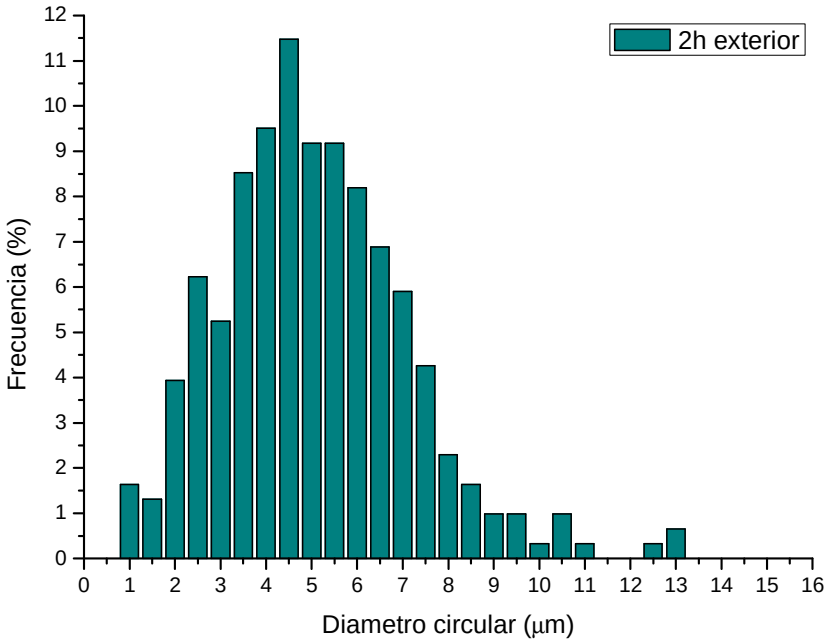


Fig. 3.3. Distribución de población en la parte exterior de la muestra.

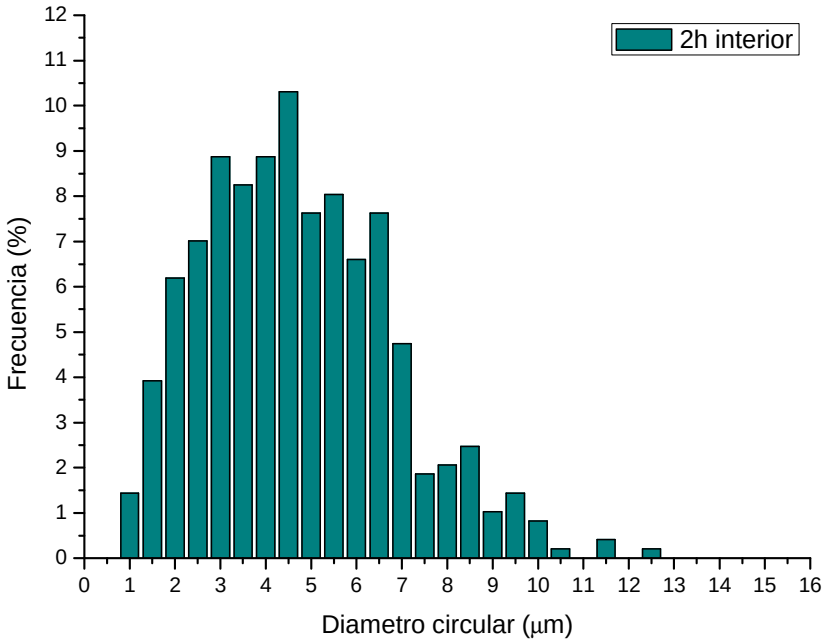


Fig. 3.4. Distribución de población en la parte interior de la muestra.

La condición de 2 horas presenta una media de tamaño circular de 4,8 μm en el exterior y 4,5 μm en el interior.

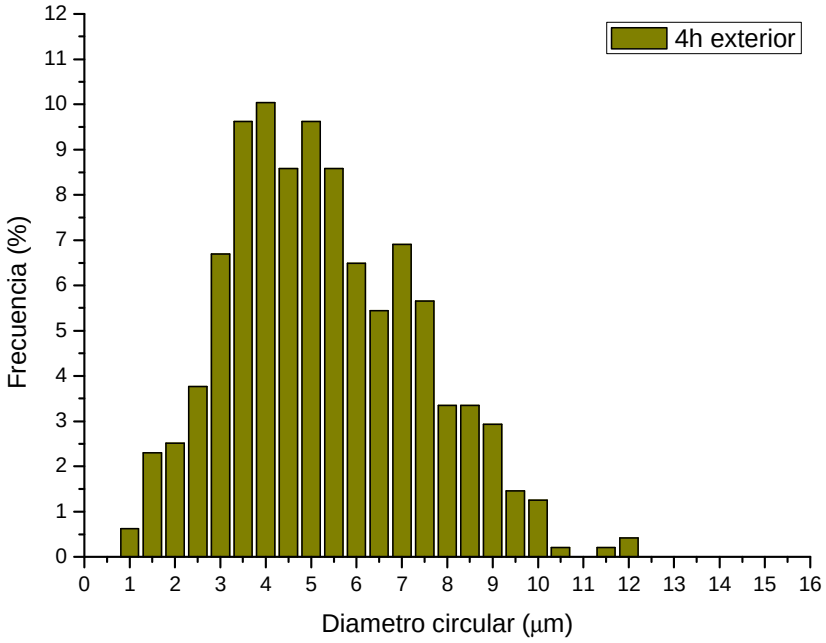


Fig. 3.5. Distribución de población en la parte exterior de la muestra.

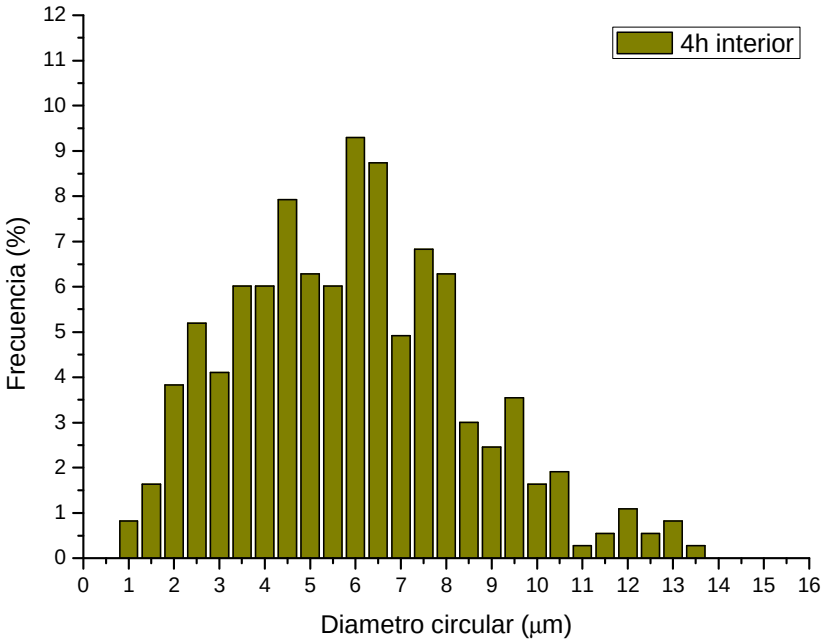


Fig. 3.6. Distribución de población en la parte interior de la muestra.

La condición 4 horas presenta una media de tamaño circular de 5,0 μm en el exterior y 5,6 μm en el interior.

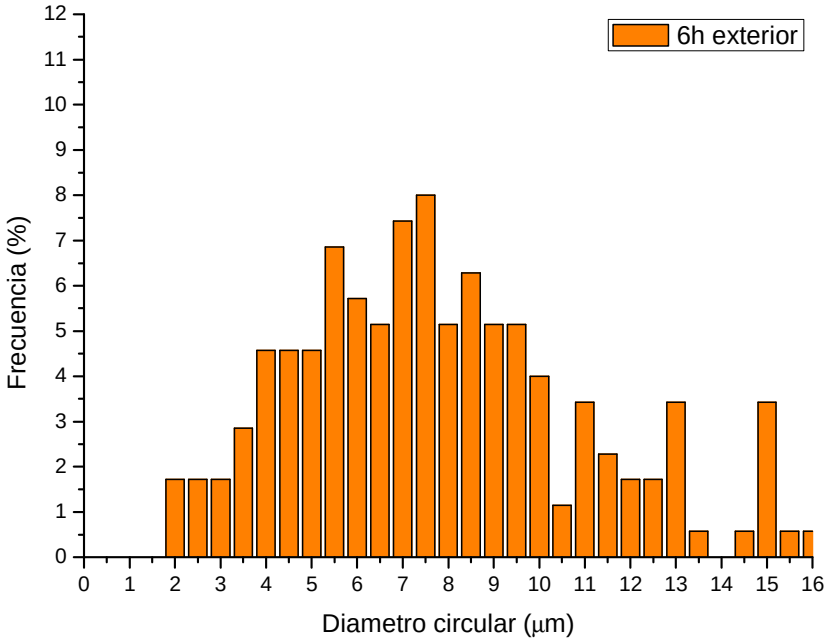


Fig. 3.7. Distribución de población en la parte exterior de la muestra.

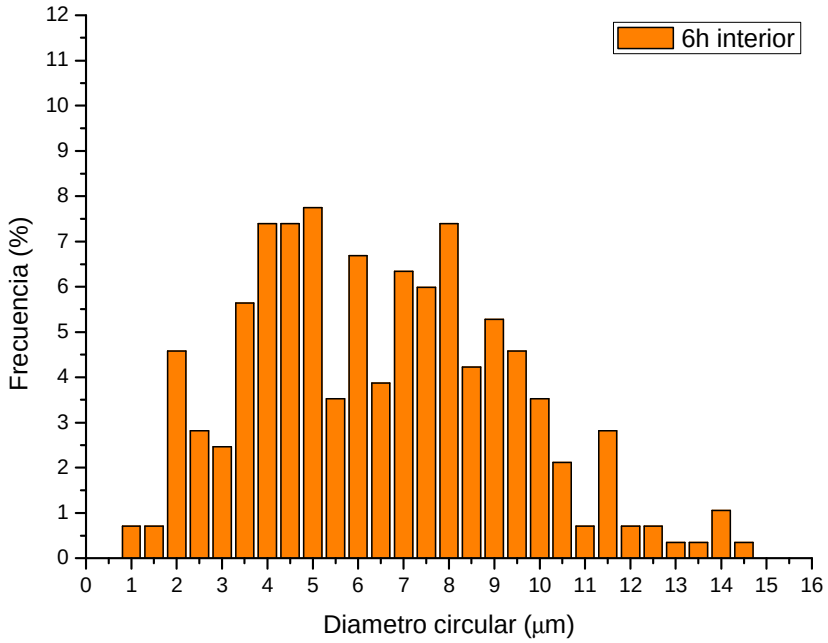


Fig. 3.8. Distribución de población en la parte interior de la muestra.

La condición 6 horas presenta una media de tamaño circular de 7,5 μm en el exterior y 6,3 μm en el interior.

En la tabla 3.10 se indica los valores medios de tamaño circular para cada condición:

| Condición | Tamaño exterior [μm] | Tamaño interior [μm] |
|---|---|---|
| 2h | 4,8 | 4,5 |
| 4h | 5,0 | 5,6 |
| 6h | 7,5 | 6,3 |

Tabla 3.10. Valores medios de tamaño circular.

Se puede observar que:

- Mayor tiempo de sinterizado en horno implica mayores tamaños de grano.
- No hay una tendencia clara entre exterior e interior en cuanto a tamaño de grano.

### 3.1.4. Difracción

En la figura 3.9 se observa el espectro correspondiente a la muestra sinterizada a 1500°C durante 2 horas, la cual tiene una estructura cristalográfica de fase cúbica como las condiciones de 4 y 6 horas (figuras 3.10 y 3.11) sin que exista ningún tipo de variación entre ellas.

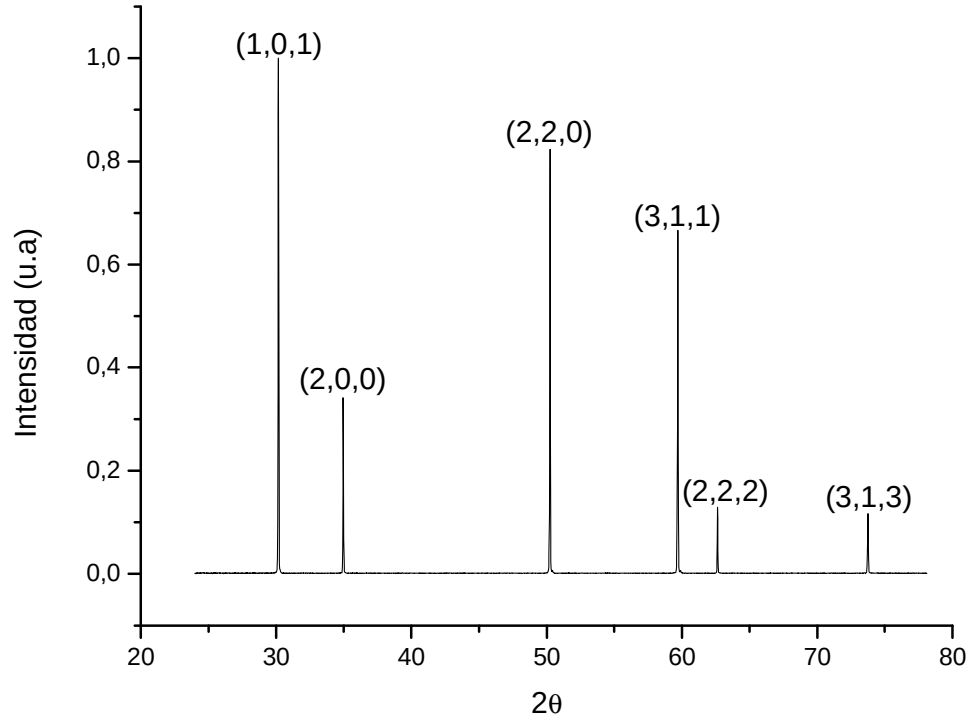


Fig. 3.9. Espectro de la muestra sinterizada a 1500°C durante 2 horas.

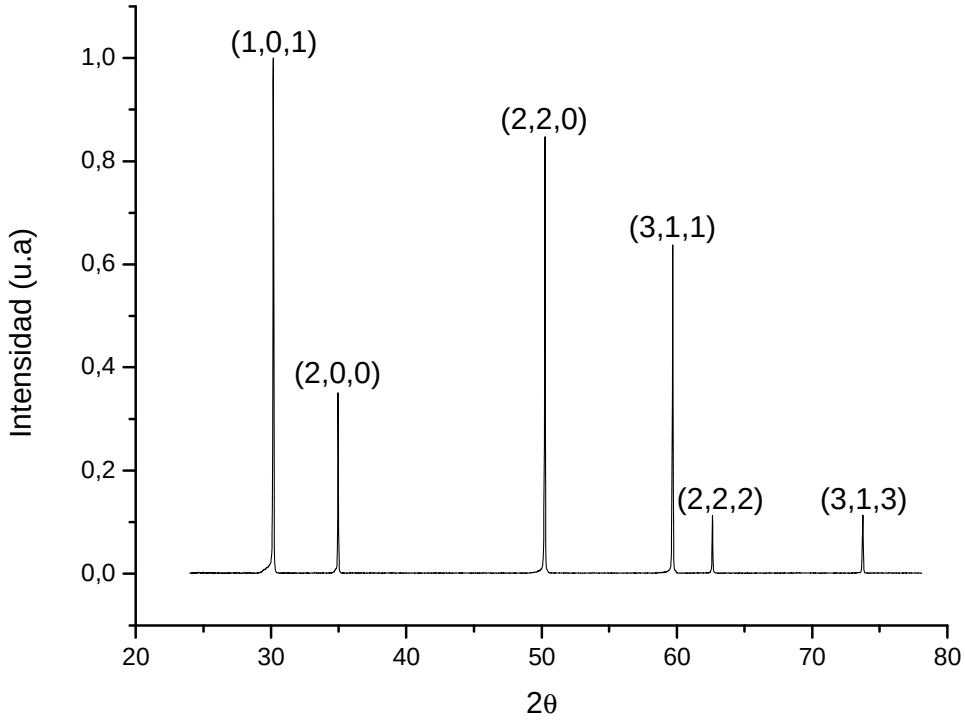


Fig. 3.10. Espectro de la muestra sinterizada a 1500°C durante 4 horas.

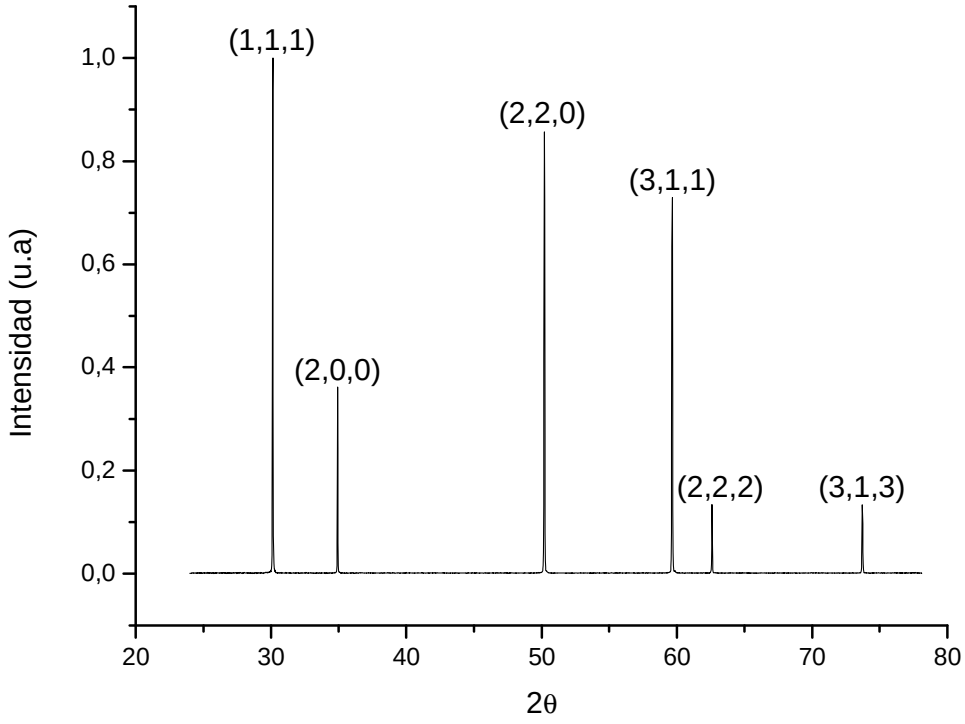


Fig. 3.11. Espectro de la muestra sinterizada a 1500°C durante 6 horas.

### 3.1.5. Medidas de dureza

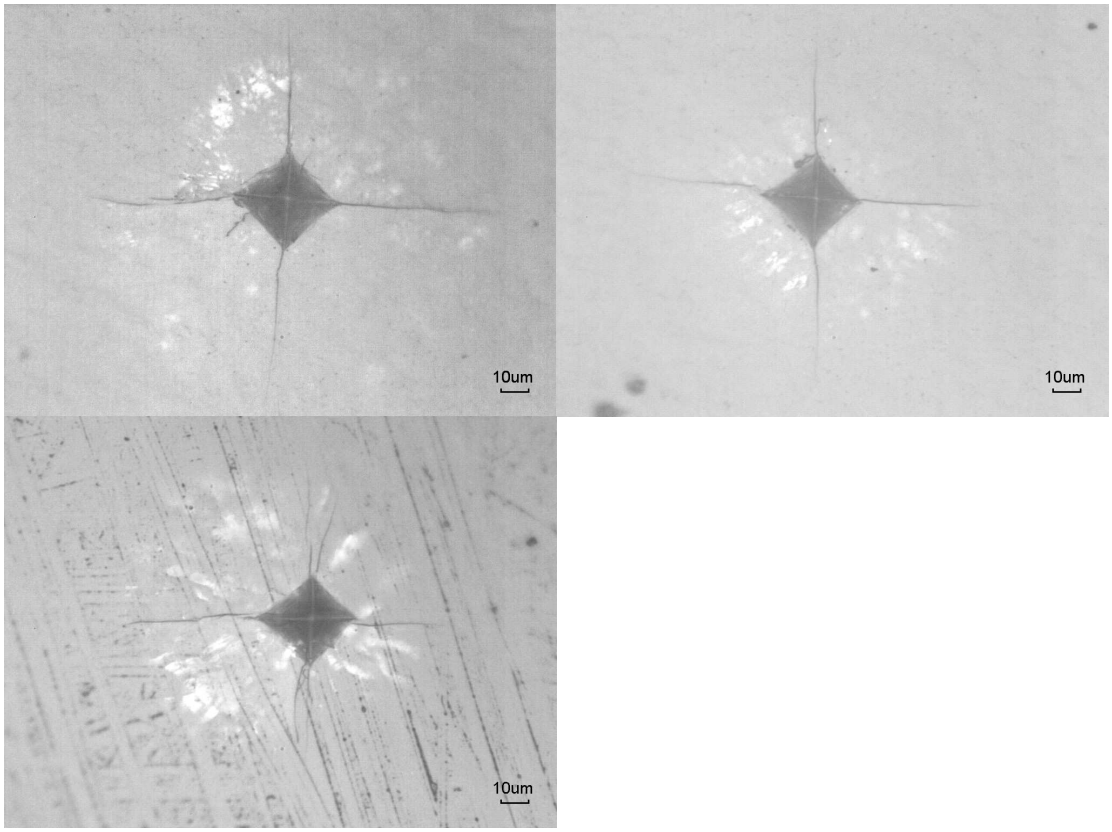


Fig. 3.12. Indentaciones en muestras de 2, 4 y 6 horas.

De la aplicación de la fórmula de la dureza Vickers, se han obtenido como promedio las durezas del material para cada una de sus condiciones como indica la tabla 3.11:

| **Condición** | **P** [Kp/mm$^2$] | **$d_{media}$** [mm] | **HV** |
|---|---|---|---|
| 2h | 1 | 37 | 14 |
| 4h | 1 | 36 | 14 |
| 6h | 1 | 35 | 15 |

Tabla 3.11. Valores de dureza Vickers.

### 3.1.6. Tenacidad a la fractura

A través de las grietas propagadas en cada indentación se han calculado los valores de tenacidad que indica la tabla 3.12.

| **Condición** | **T de tratamiento térmico** | **Carga (P)** [N] | **E** [N/m²] | **HV** | **Diagonales** [µm] | **Grietas** [µm] | **$K_{IC}$** [MPa·√m] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2h | - | 9,81 | 240 | 14±1 | 37±1 | 50±4 | 1,8±0,1 |
| 4h | - | 9,81 | 240 | 14±1 | 36±1 | 42±5 | 1,9±0,1 |
| 6h | - | 9,81 | 240 | 15±1 | 35±1 | 41±3 | 2,0±0,1 |

Tabla 3.12. Valores de tenacidad ($K_{IC}$).

## 3.2. Muestras con tratamiento térmico durante 100 horas a 800°C para las condiciones de 2, 4 y 6 horas.

### 3.2.1. Difracción

Para las condiciones de 2, 4 y 6 horas con tratamiento térmico cíclico (figuras 3.13, 3.14 y 3.15) e isotérmico (figuras 3.16, 3.17, y 3.18) durante 100 horas a 800°C no existen variaciones cristalográficas con respecto a los espectros de las muestras que no han sido tratadas térmicamente. Por lo tanto el material no sufre cambios en su estructura cristalográfica con un aumento de horas en su tratamiento, manteniéndose en fase cúbica para todas sus condiciones.

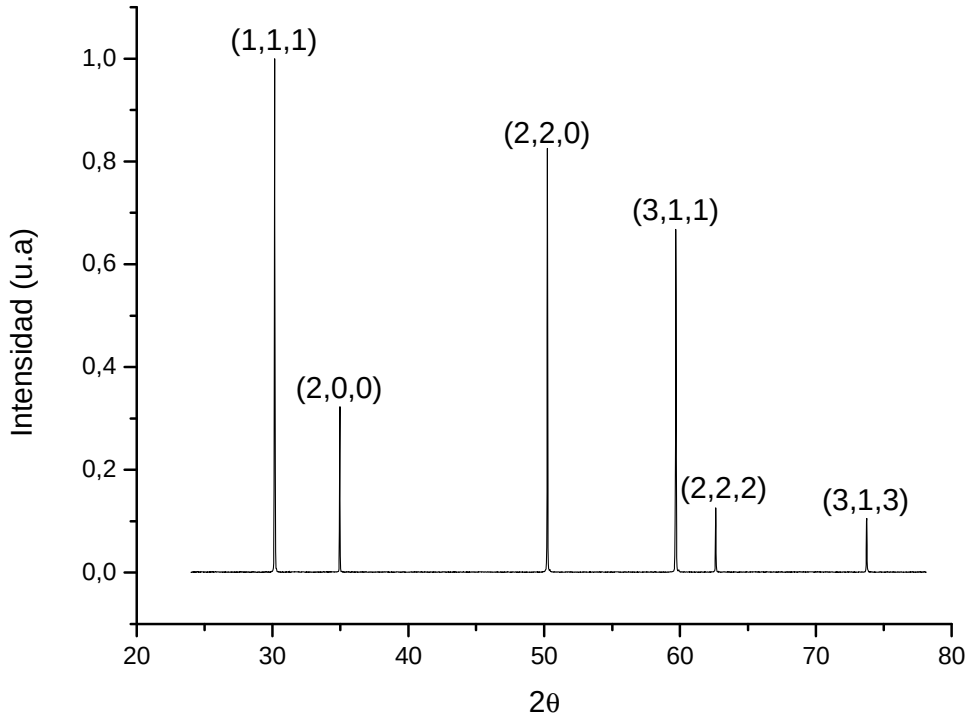

Fig. 3.13. Espectro para la condición de 2 horas con tratamiento térmico cíclico durante 100 horas a 800°C.

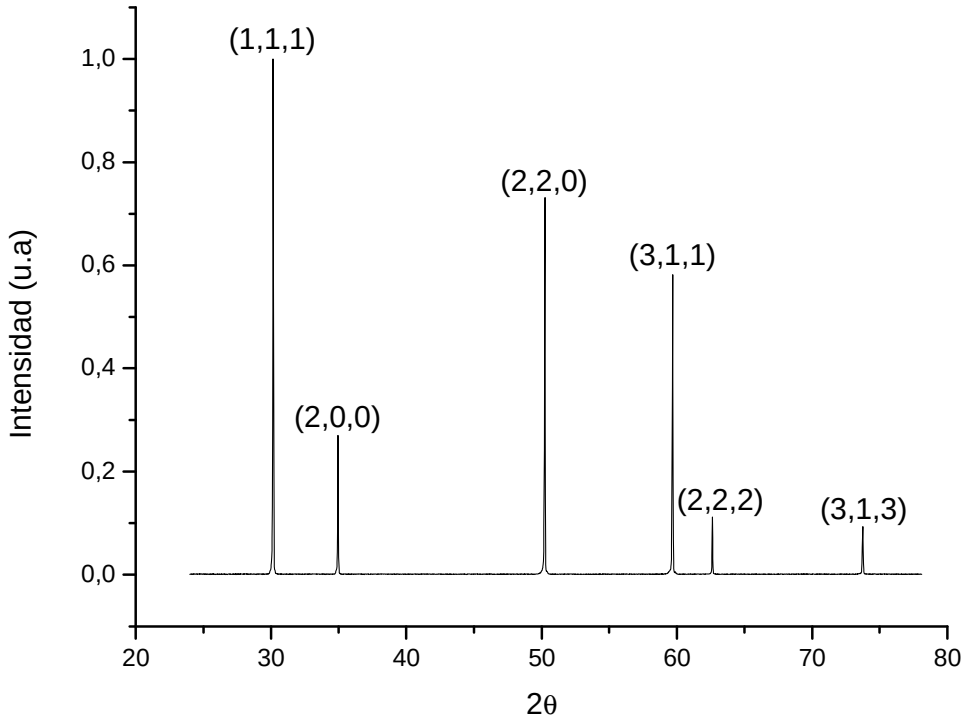


Fig. 3.14. Espectro para la condición de 4 horas con tratamiento térmico cíclico durante 100 horas a 800°C.

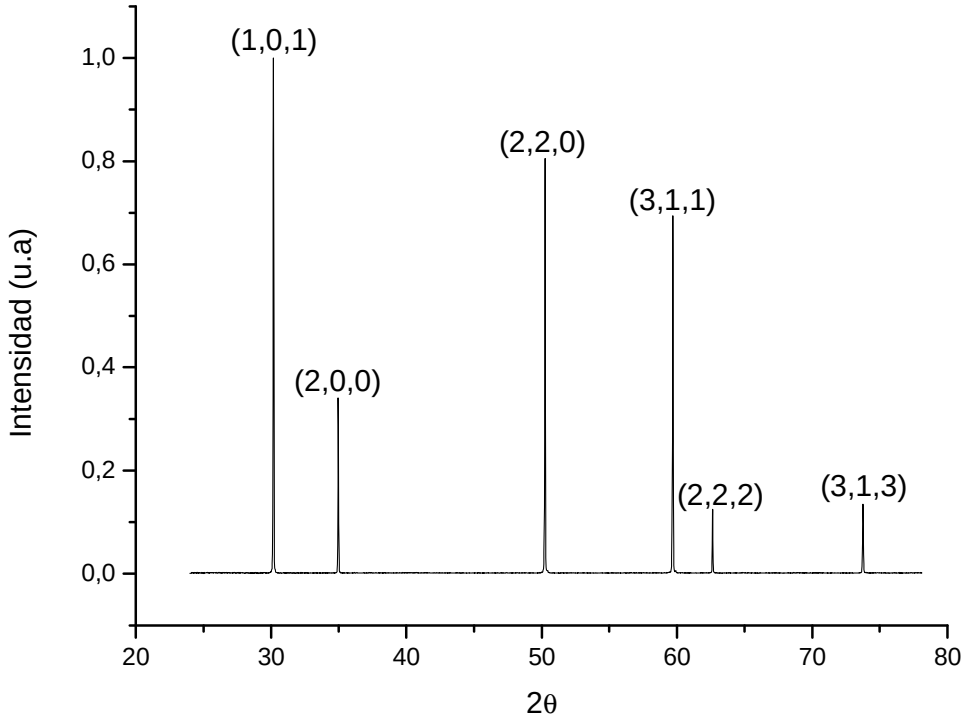


Fig. 3.15. Espectro para la condición de 6 horas con tratamiento térmico cíclico durante 100 horas a 800°C.

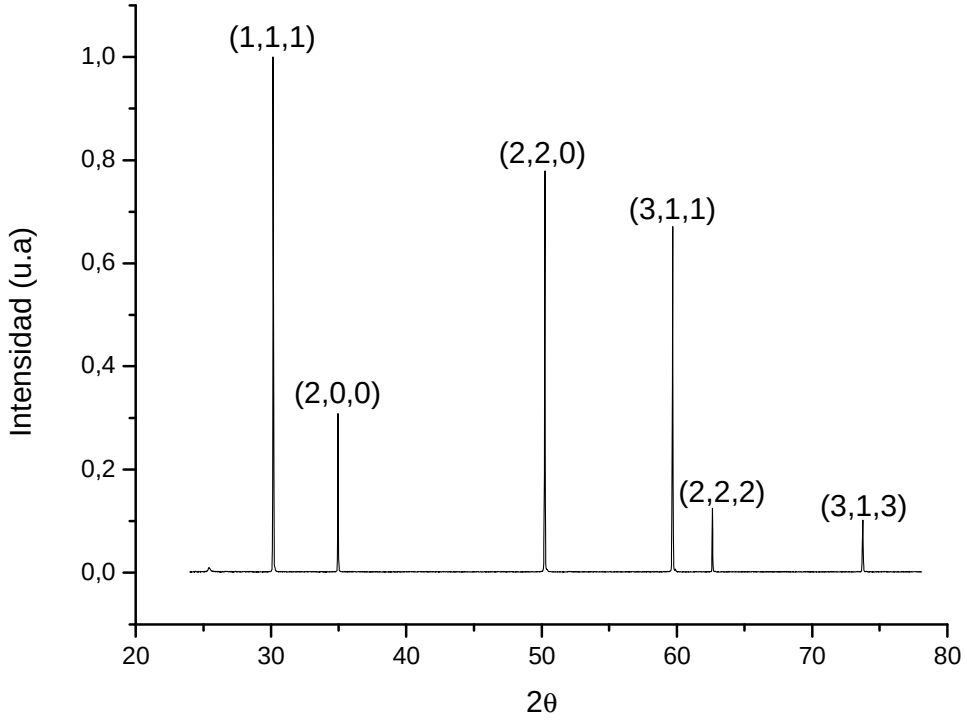


Fig. 3.16. Espectro para la condición de 2 horas con tratamiento térmico isotérmico durante 100 horas a 800°C.

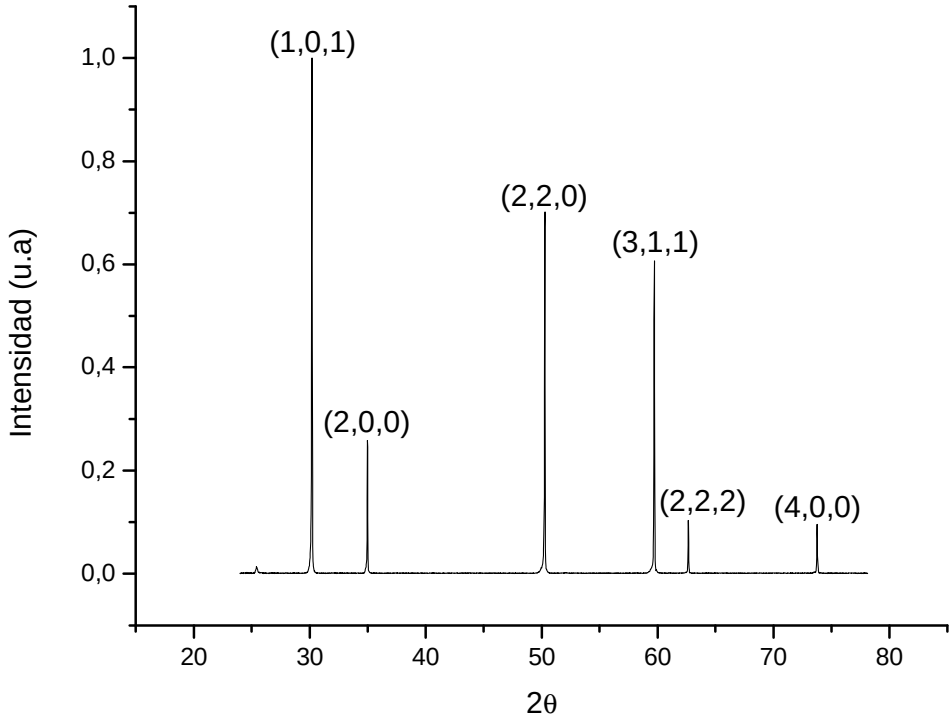


Fig. 3.17. Espectro para la condición de 4 horas con tratamiento térmico isotérmico durante 100 horas a 800°C.

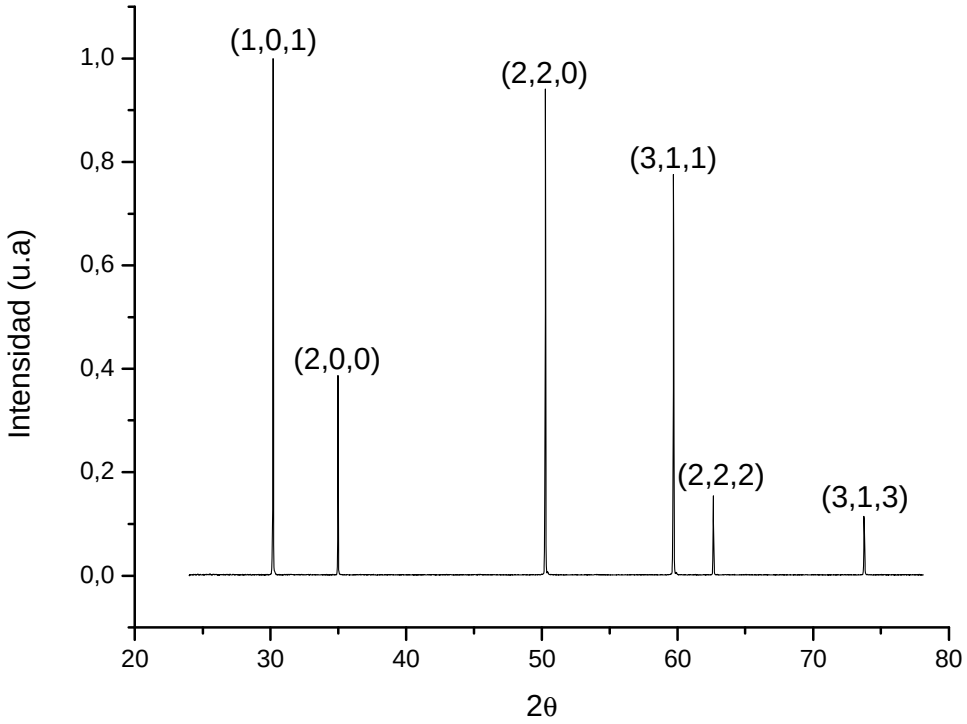


Fig. 3.18. Espectro para la condición de 6 horas con tratamiento térmico isotérmico durante 100 horas a 800°C.

### 3.2.2. Medidas de dureza

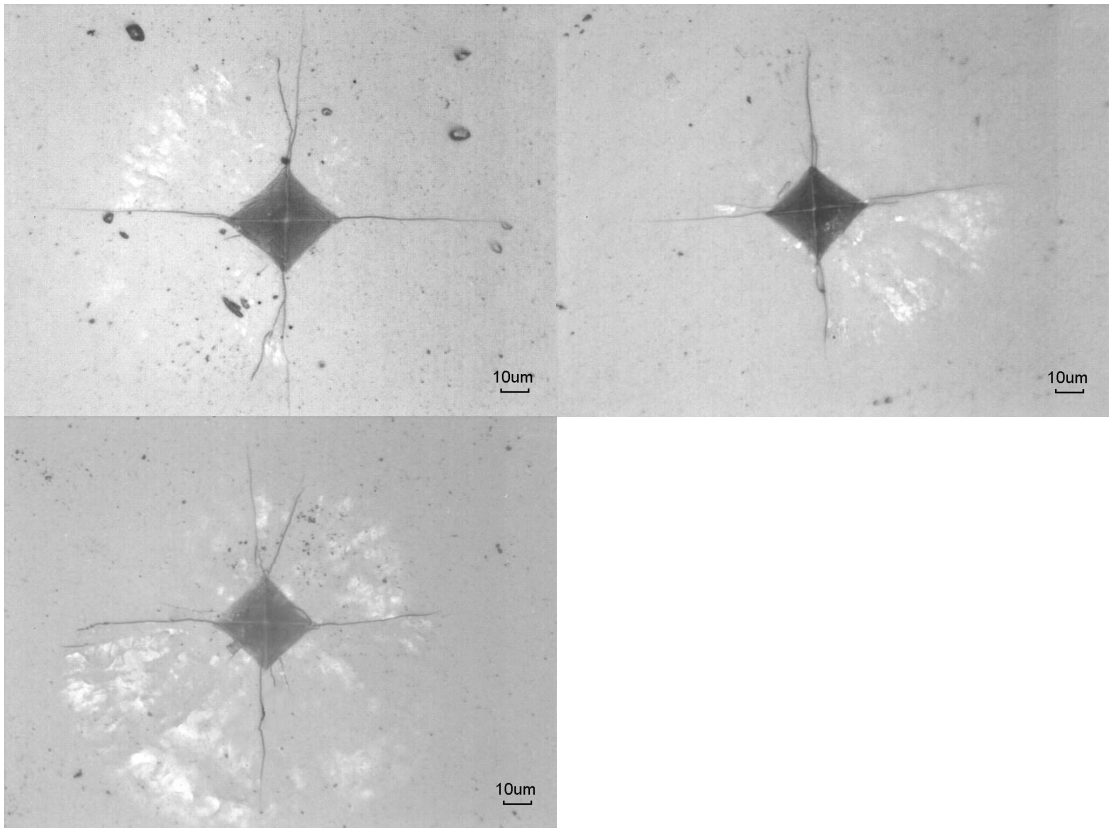


Fig. 3.19. Indentaciones en muestras de 2, 4 y 6 con tratamiento térmico cíclico durante 100 horas a 800°.

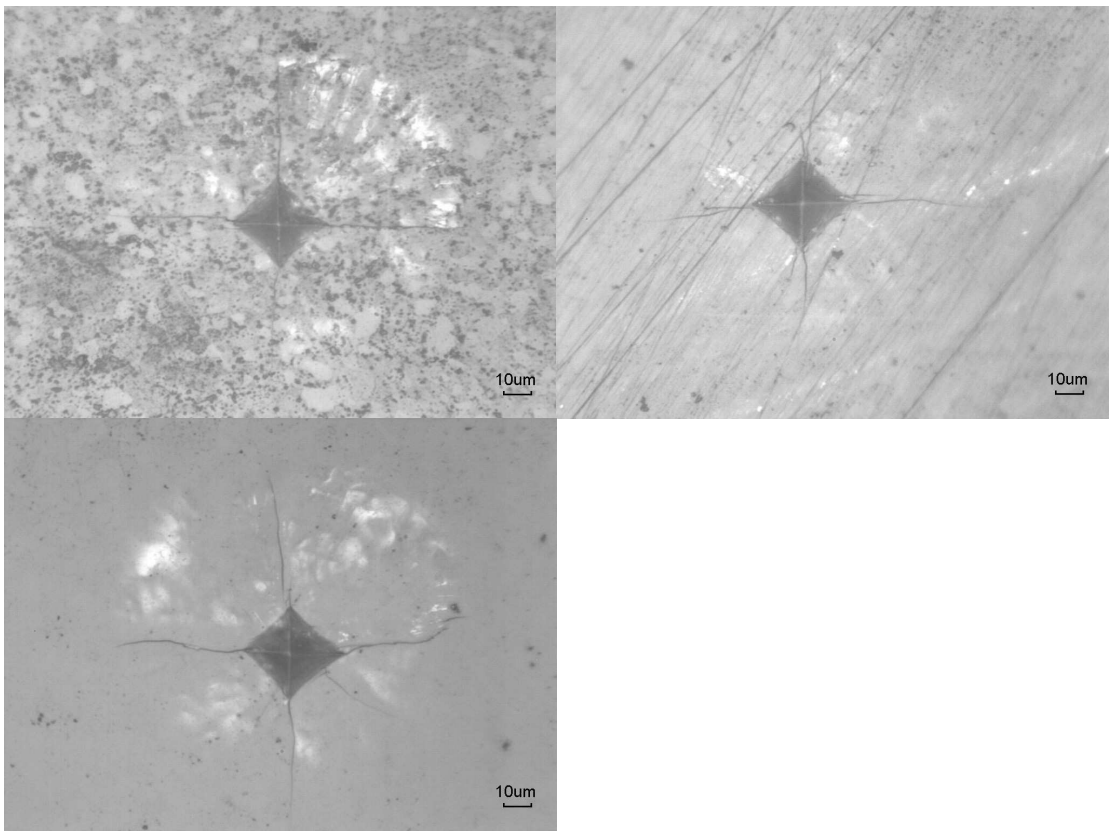


Fig. 3.20. Indentaciones en muestras de 2, 4 y 6 con tratamiento térmico isotérmico durante 100 horas a 800°.

De la aplicación de la fórmula de la dureza Vickers, se han obtenido como promedio las durezas del material para cada una de sus condiciones como indica la tabla 3.13:

| **Condición** | **P** [Kp/mm$^2$] | **$d_{media}$** [mm] | **HV** |
|---|---|---|---|
| 2h 100h 800°C cíclico | 1 | 36 | 14 |
| 4h 100h 800°C cíclico | 1 | 35 | 15 |
| 6h 100h 800°C cíclico | 1 | 35 | 15 |
| 2h 100h 800°C isotérmico | 1 | 35 | 15 |
| 4h 100h 800°C isotérmico | 1 | 34 | 16 |
| 6h 100h 800°C isotérmico | 1 | 35 | 15 |

Tabla 3.13. Valores de dureza Vickers.

### 3.2.3. Tenacidad a la fractura

A través de las grietas propagadas en cada indentación se han calculado los valores de tenacidad que indica la tabla 3.14.

| **Condición** | **T de tratamiento térmico** | **Carga (P)** [N] | **E** [N/m²] | **HV** | **Diagonales** [µm] | **Grietas** [µm] | **$K_{IC}$** [MPa·√m] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2H cíclico | 100h | 9,81 | 240 | 14±1 | 36±2 | 49±9 | 1,8±0,1 |
| 4H cíclico | 100h | 9,81 | 240 | 15±1 | 35±1 | 46±10 | 1,9±0,1 |
| 6H cíclico | 100h | 9,81 | 240 | 15±1 | 35±1 | 53±4 | 1,8±0,1 |
| 2H isotérmico | 100h | 9,81 | 240 | 15±1 | 35±2 | 49±4 | 1,8±0,1 |
| 4H isotérmico | 100h | 9,81 | 240 | 16±0 | 34±1 | 44±9 | 1,9±0,1 |
| 6H isotérmico | 100h | 9,81 | 240 | 15±0 | 35±0 | 47±3 | 1,9±0,1 |

Tabla 3.14. Valores de tenacidad ($K_{IC}$).

## 3.3. Muestras con tratamiento térmico durante 200 horas a 800°C para las condiciones de 2, 4 y 6 horas.

### 3.3.1. Difracción

En las condiciones de 2, 4 y 6 horas con tratamiento térmico cíclico (figuras 3.21, 3.22 y 3.23) e isotérmico (figuras 3.24, 3.25 y 3.26) durante 200 horas a 800°C no se observan variaciones cristalográficas con respecto a los espectros de las condiciones

anteriores sin que exista ningún cambio en su estructura manteniéndose en fase cúbica.

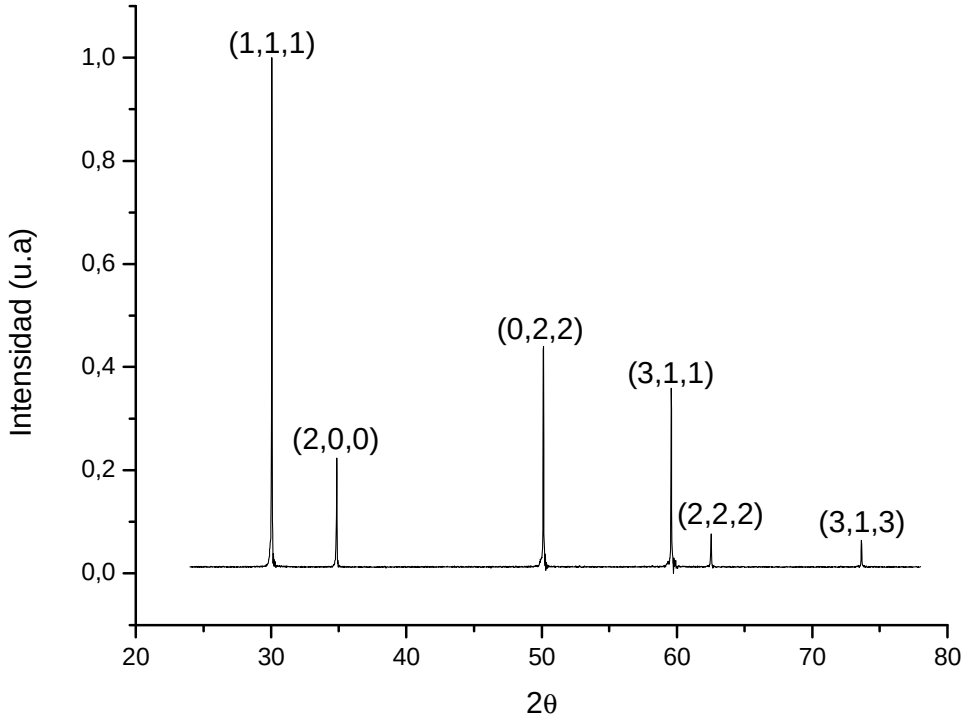


Fig. 3.21. Espectro para la condición de 2 horas con tratamiento térmico cíclico durante 200 horas a 800°C.

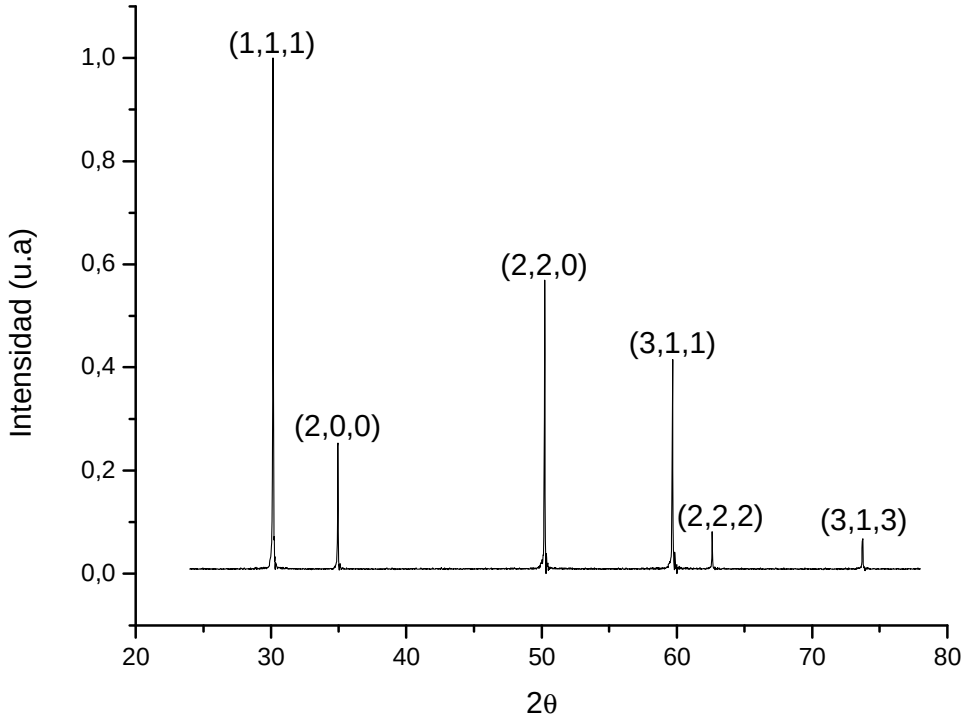


Fig. 3.22. Espectro para la condición de 4 horas con tratamiento térmico cíclico durante 200 horas a 800°C.

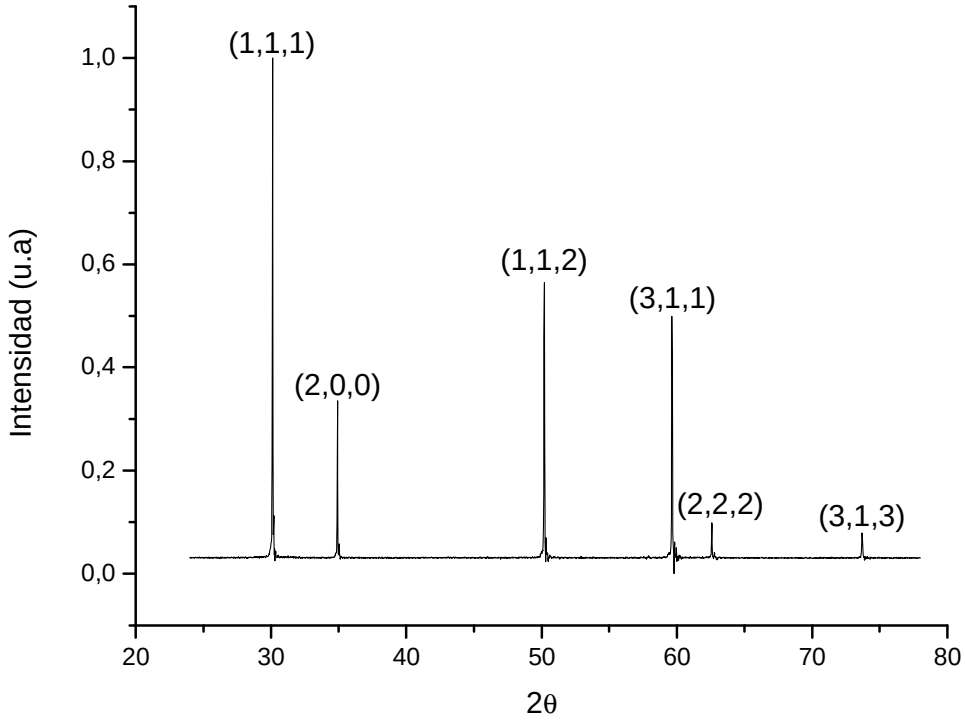


Fig. 3.23. Espectro para la condición de 6 horas con tratamiento térmico cíclico durante 200 horas a 800°C.

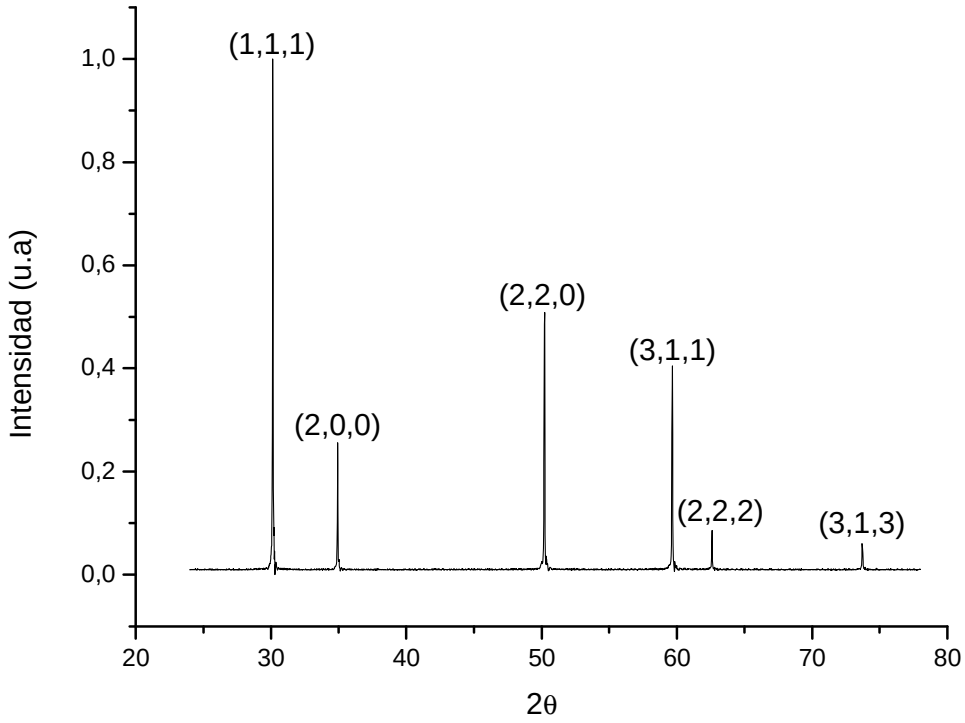


Fig. 3.24. Espectro para la condición de 2 horas con tratamiento térmico isotérmico durante 200 horas a 800°C.

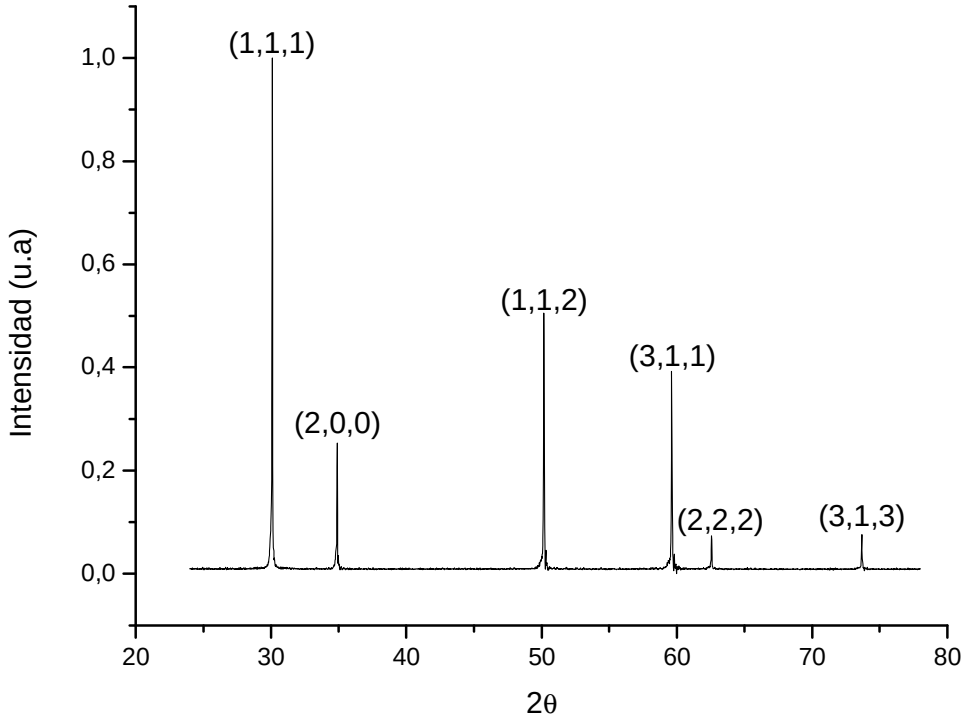


Fig. 3.25. Espectro para la condición de 4 horas con tratamiento térmico isotérmico durante 200 horas a 800°C.

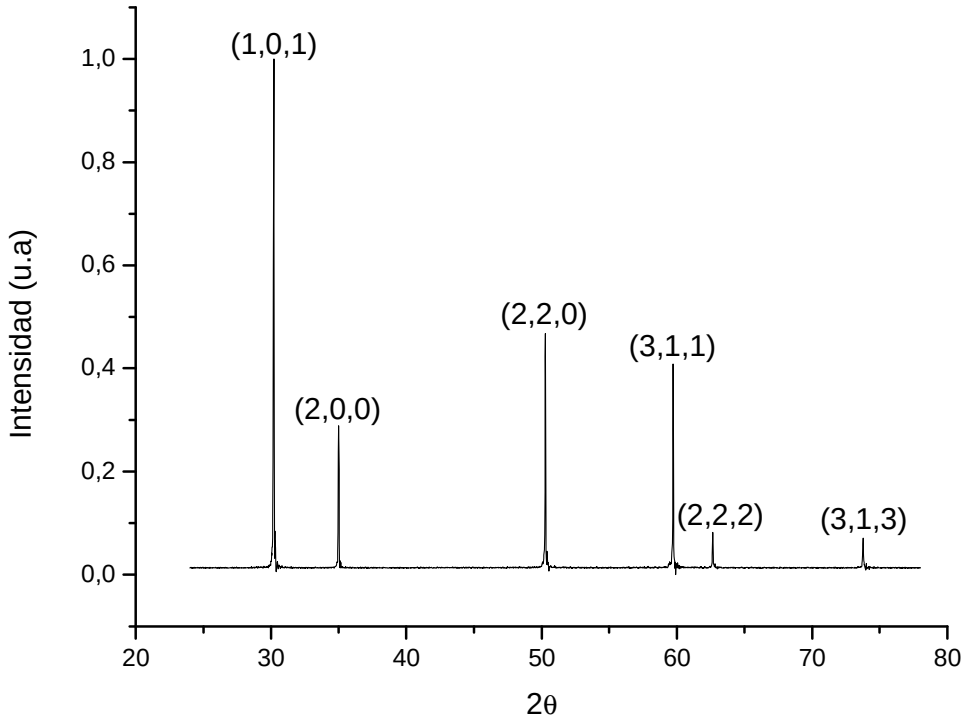


Fig. 3.26. Espectro para la condición de 6 horas con tratamiento térmico isotérmico durante 200 horas a 800°C.

### 3.3.2. Medidas de dureza

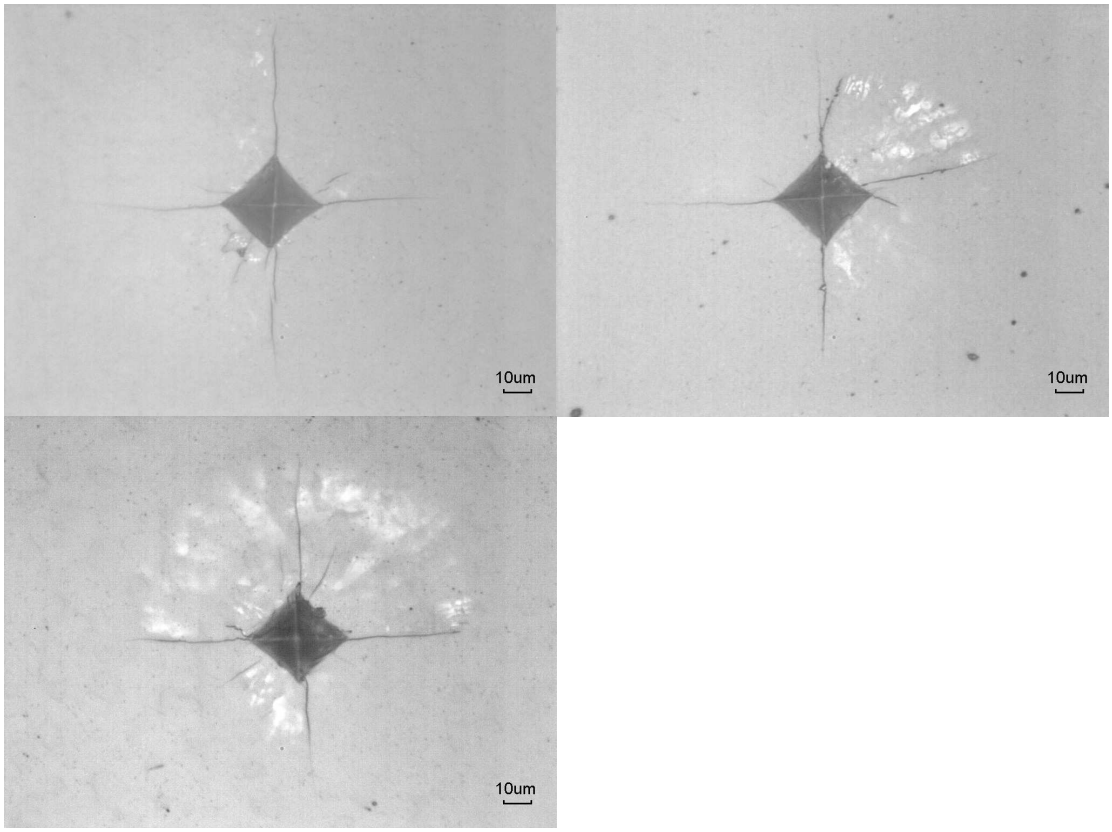


Fig. 3.27. Indentaciones en muestras de 2, 4 y 6 con tratamiento térmico cíclico durante 200 horas a 800°.

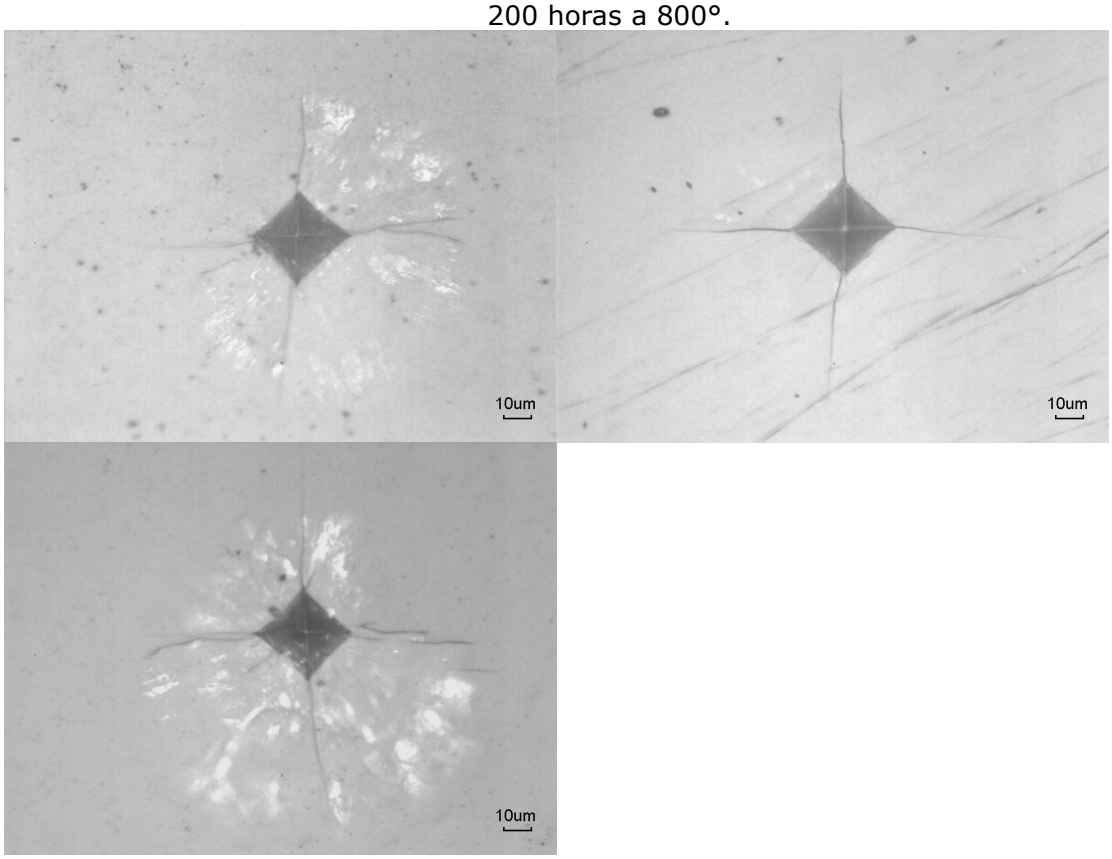


Fig. 3.28. Indentaciones en muestras de 2, 4 y 6 con tratamiento térmico isotérmico durante 200 horas a 800°.

De la aplicación de la fórmula de la dureza Vickers, se han obtenido como promedio las durezas del material para cada una de sus condiciones como indica la tabla 3.15:

| Condición | P [Kp/mm$^2$] | $d_{media}$ [mm] | HV |
|---|---|---|---|
| 2h 200h 800°C cíclico | 1 | 35 | 15 |
| 4h 200h 800°C cíclico | 1 | 35 | 15 |
| 6h 200h 800°C cíclico | 1 | 35 | 15 |
| 2h 200h 800°C isotérmico | 1 | 35 | 15 |
| 4h 200h 800°C isotérmico | 1 | 36 | 14 |
| 6h 200h 800°C isotérmico | 1 | 35 | 15 |

Tabla 3.15. Valores de dureza Vickers.

### 3.3.3. Tenacidad a la fractura

A través de las grietas propagadas en cada indentación se han calculado los valores de tenacidad que indica la tabla 3.16.

| Condición | T de tratamiento térmico | Carga (P) [N] | E [N/m²] | HV | Diagonales [µm] | Grietas [µm] | $K_{IC}$ [Mpa·√m] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2H cíclico | 200h | 9,81 | 240 | 15±1 | 35±1 | 45±5 | 1,9±0,1 |
| 4H cíclico | 200h | 9,81 | 240 | 15±0 | 35±0 | 44±3 | 1,9±0,1 |
| 6H cíclico | 200h | 9,81 | 240 | 15±1 | 35±1 | 46±7 | 1,9±0,1 |
| 2H isotérmico | 200h | 9,81 | 240 | 15±1 | 35±1 | 45±4 | 1,9±0,1 |
| 4H isotérmico | 200h | 9,81 | 240 | 14±1 | 36±1 | 42±6 | 1,9±0,1 |
| 6H isotérmico | 200h | 9,81 | 240 | 15±1 | 35±1 | 47±4 | 1,9±0,1 |

Tabla 3.16. Valores de tenacidad ($K_{IC}$).

## 3.4. Muestras con tratamiento térmico durante 300 horas a 800°C para las condiciones de 2h, 4h y 6h.

### 3.4.1. Difracción

En las condiciones de 2, 4 y 6 horas con tratamiento térmico cíclico (figuras 3.29, 3.30 y 3.31) e isotérmico (figuras 3.32, 3.33 y 3.34) durante 300 horas a 800°C no se han observado variaciones cristalográficas con respecto a las condiciones anteriores, con un aumento de horas con respecto a los otros tratamientos, manteniéndose su estructura en fase cúbica.

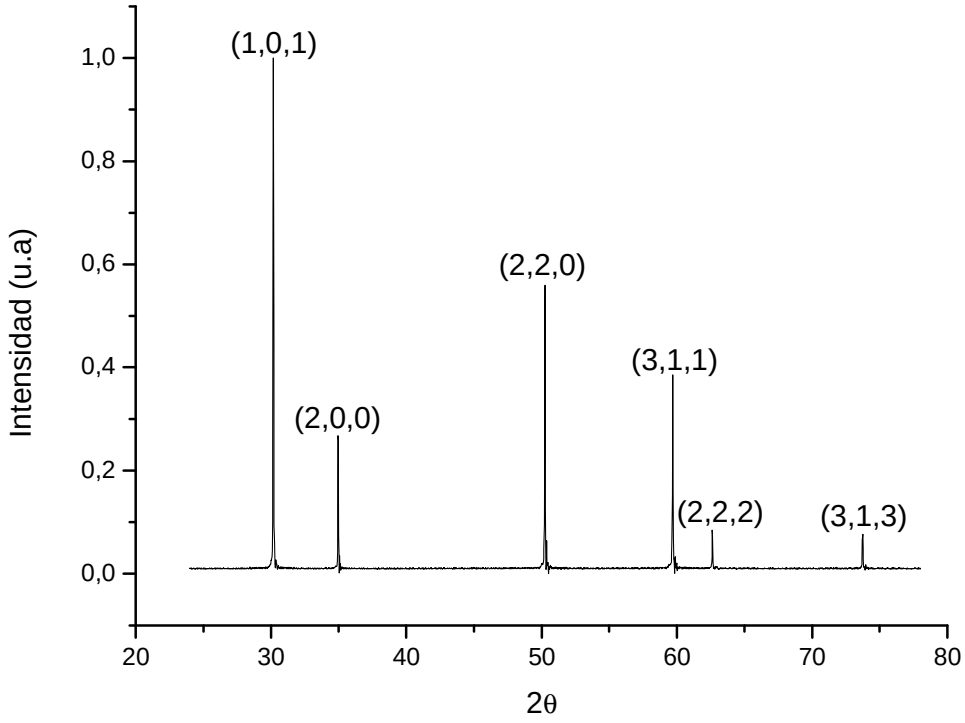


Fig. 3.29. Espectro para la condición de 2 horas con tratamiento térmico cíclico durante 300 horas a 800°C.

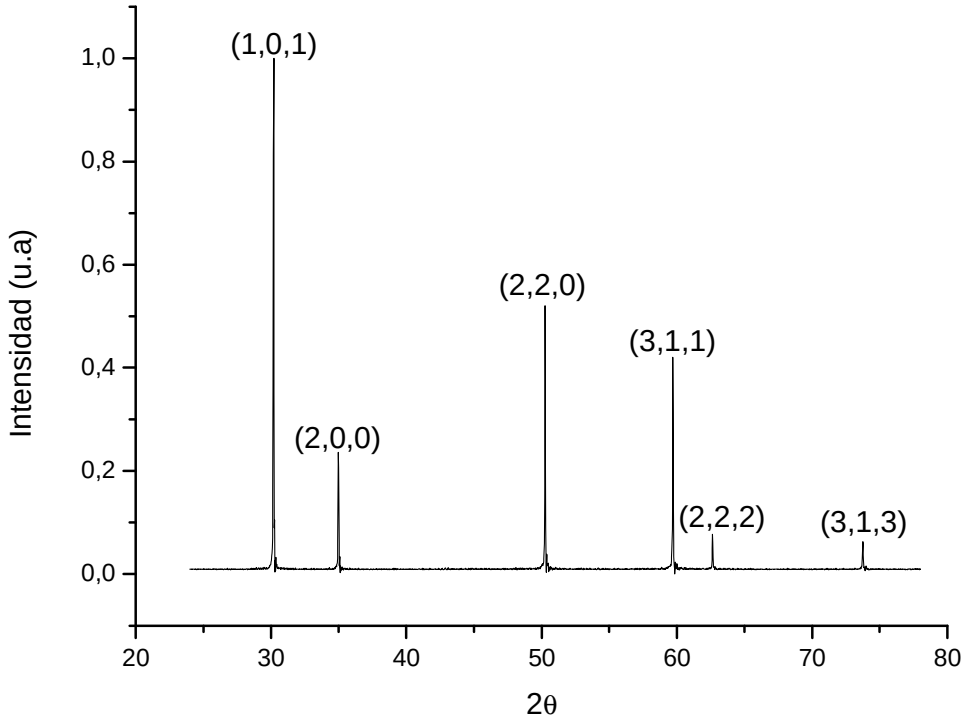


Fig. 3.30. Espectro para la condición de 4 horas con tratamiento térmico cíclico durante 300 horas a 800°C.

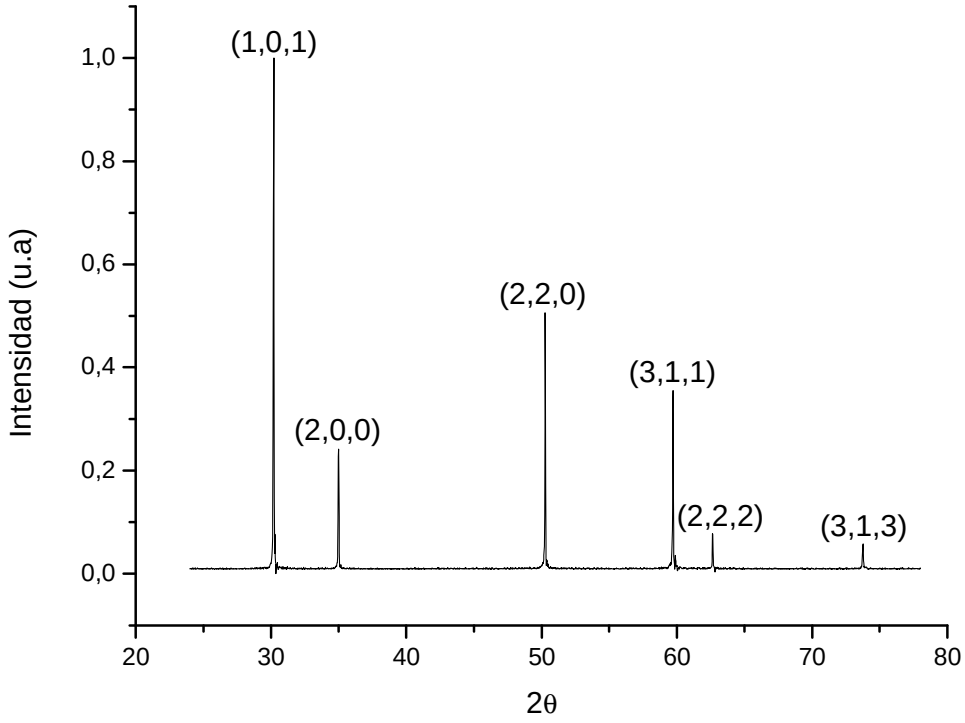


Fig. 3.31. Espectro para la condición de 6 horas con tratamiento térmico cíclico durante 300 horas a 800°C.

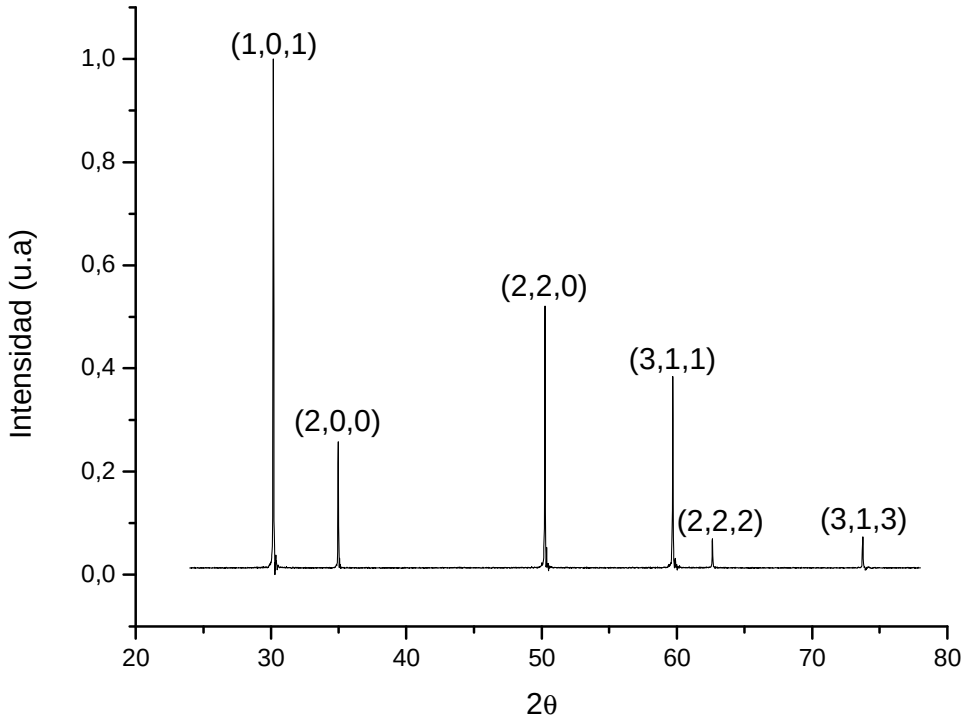


Fig. 3.32. Espectro para la condición de 2 horas con tratamiento térmico isotérmico durante 300 horas a 800°C.

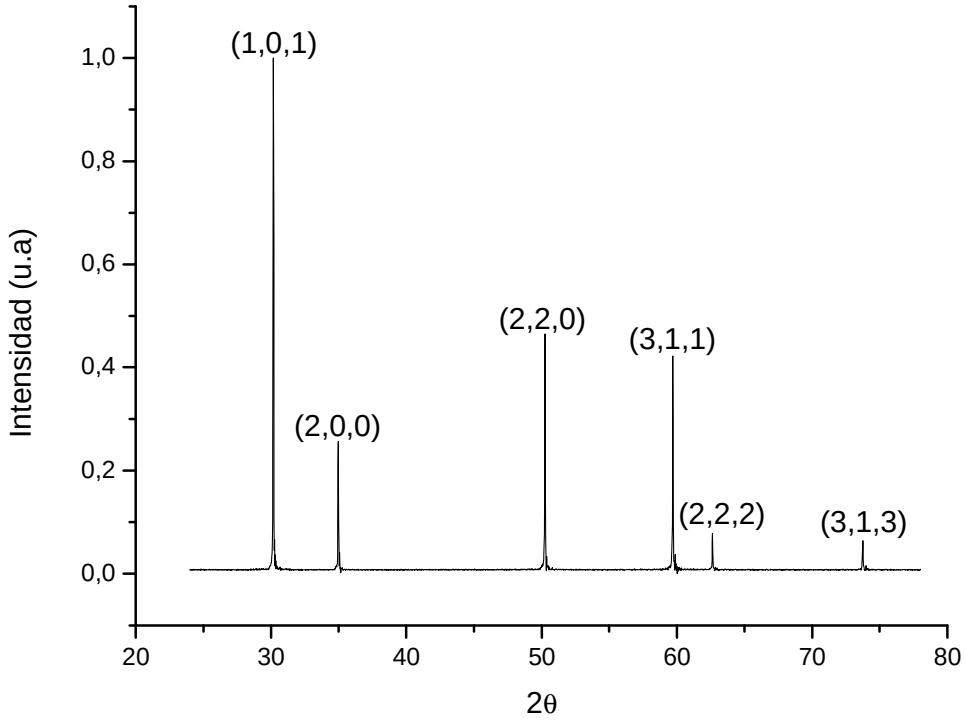


Fig. 3.33. Espectro para la condición de 4 horas con tratamiento térmico isotérmico durante 300 horas a 800°C.

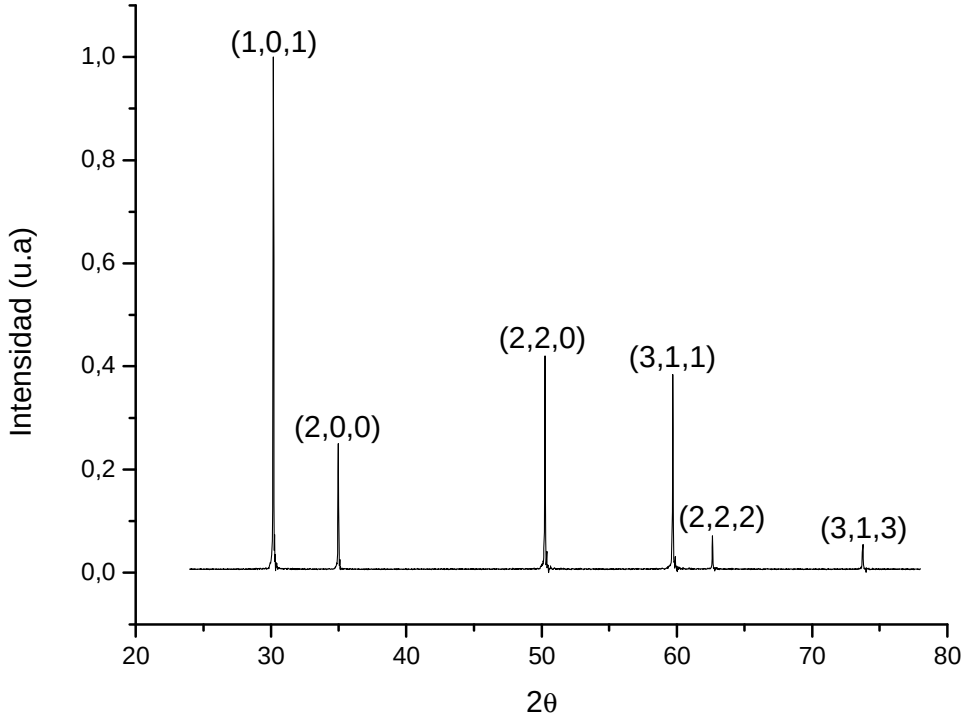


Fig. 3.34. Espectro para la condición de 6 horas con tratamiento térmico isotérmico durante 300 horas a 800°C.

### 3.4.2. Medidas de dureza

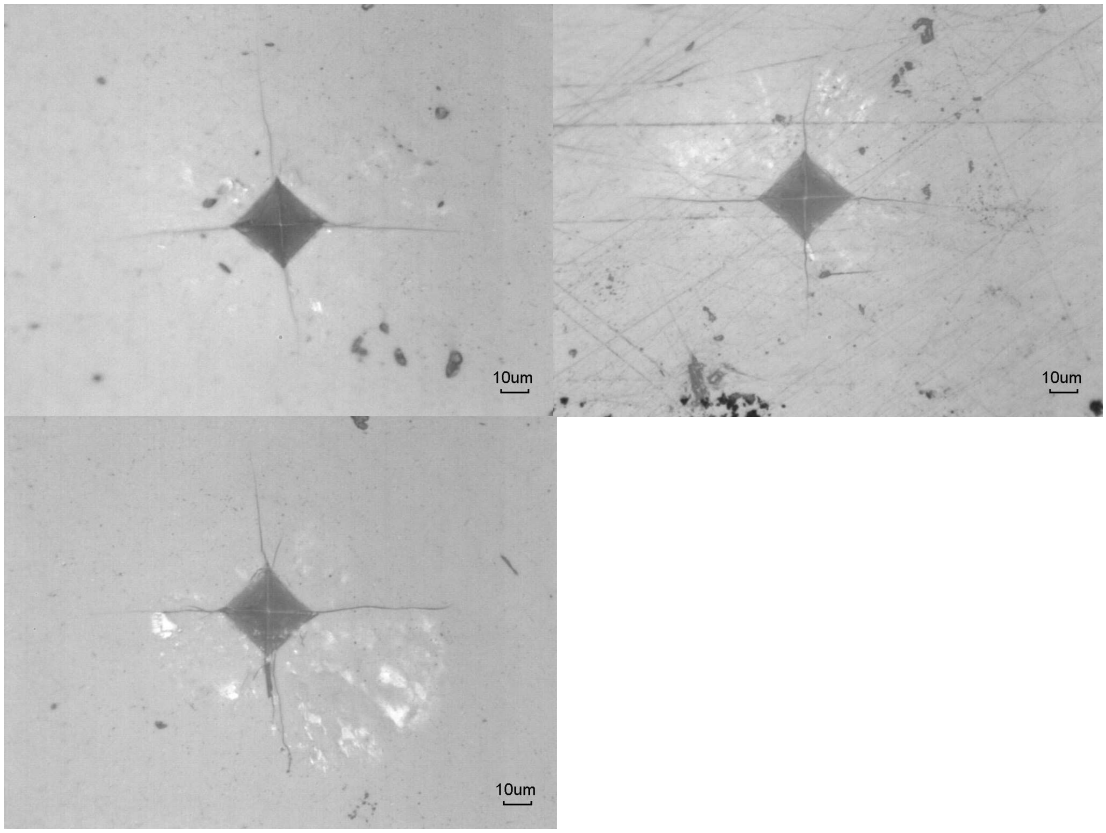


Fig. 3.35. Indentaciones en muestras de 2, 4 y 6 con tratamiento térmico cíclico durante 300 horas a 800°.

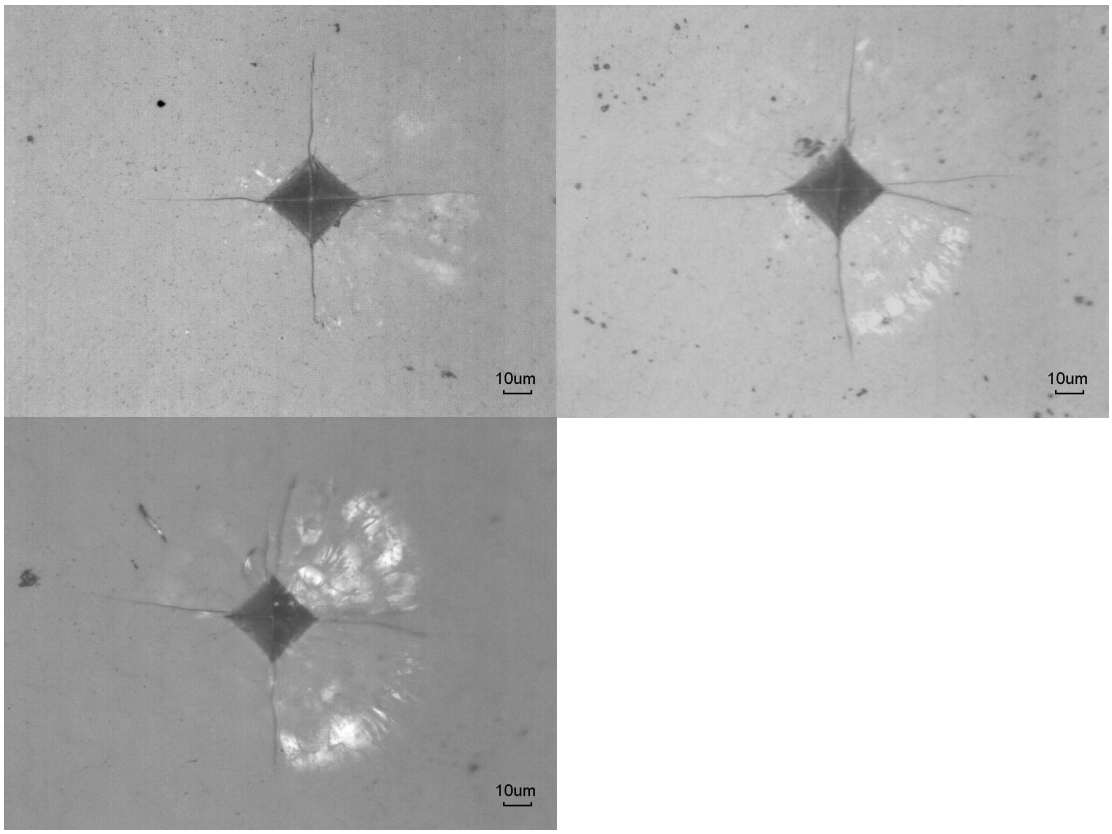


Fig. 3.36. Indentaciones en muestras de 2, 4 y 6 con tratamiento térmico isotérmico durante 300 horas a 800°.

De la aplicación de la fórmula de la dureza Vickers, se han obtenido como promedio las durezas del material para cada una de sus condiciones como indica la tabla 3.17:

| **Condición** | **P** [Kp/mm$^2$] | **$d_{media}$** [mm] | **HV** |
|---|---|---|---|
| 2h 300h 800°C cíclico | 1 | 35 | 15 |
| 4h 300h 800°C cíclico | 1 | 34 | 16 |
| 6h 300h 800°C cíclico | 1 | 34 | 16 |
| 2h 300h 800°C isotérmico | 1 | 34 | 16 |
| 4h 300h 800°C isotérmico | 1 | 35 | 15 |
| 6h 300h 800°C isotérmico | 1 | 34 | 16 |

Tabla 3.17. Valores de dureza Vickers.

### 3.4.3. Tenacidad a la fractura

A través de las grietas propagadas en cada indentación se han calculado los valores de tenacidad que indica la tabla 3.18.

| **Condición** | **T de tratamiento térmico** | **Carga (P)** [N] | **E** [N/m²] | **HV** | **Diagonales** [µm] | **Grietas** [µm] | **$K_{IC}$** [Mpa·√m] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2H cíclico | 300h | 9,81 | 240 | 15±1 | 35±1 | 45±6 | 1,9±0,1 |
| 4H cíclico | 300h | 9,81 | 240 | 16±0 | 34±1 | 42±4 | 2,0±0,1 |
| 6H cíclico | 300h | 9,81 | 240 | 16±1 | 34±1 | 44±3 | 1,9±0,1 |
| 2H isotérmico | 300h | 9,81 | 240 | 16±1 | 34±1 | 42±6 | 2,0±0,1 |
| 4H isotérmico | 300h | 9,81 | 240 | 15±1 | 35±1 | 48±5 | 1,9±0,1 |
| 6H isotérmico | 300h | 9,81 | 240 | 16±1 | 34±1 | 44±5 | 1,9±0,1 |

Tabla 3.18. Valores de tenacidad ($K_{IC}$).

Se ha observado un aumento del valor de tenacidad conforme se ha aumentado el número de horas del tratamiento térmico.

## 3.5. Muestras con tratamiento térmico durante 600 horas a 800°C para las condiciones de 2h, 4h y 6h.

### 3.5.1. Difracción

En las condiciones de 2, 4 y 6 horas con tratamiento térmico cíclico (figuras 3.37, 3.38 y 3.39) e isotérmico (figuras 3.40, 3.41 y 3.42) durante 600 horas a 800°C no se han observado variaciones cristalográficas con respecto a las condiciones estudiadas anteriormente, manteniéndose su estructura cristalográfica en fase cúbica.

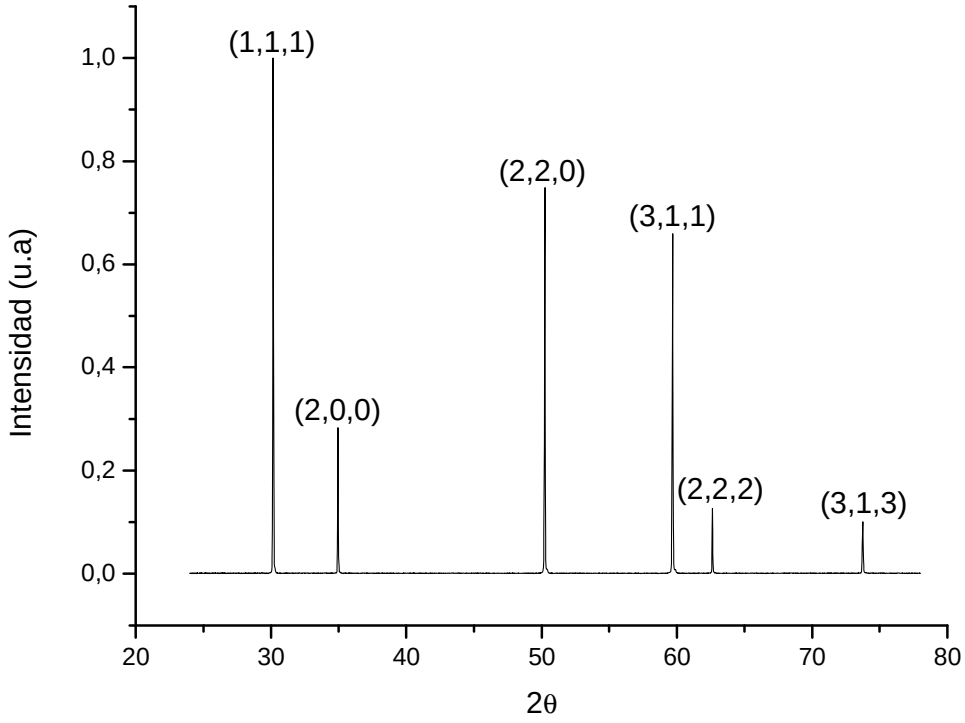


Fig. 3.37. Espectro para la condición de 2 horas con tratamiento térmico cíclico durante 600 horas a 800°C.

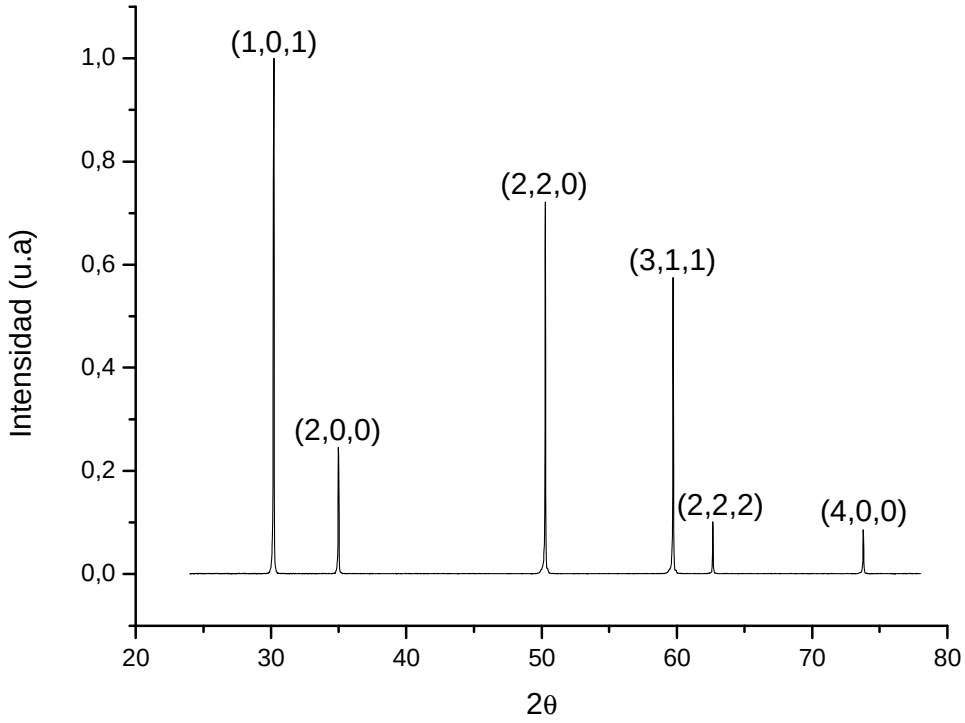


Fig. 3.38. Espectro para la condición de 4 horas con tratamiento térmico cíclico durante 600 horas a 800°C.

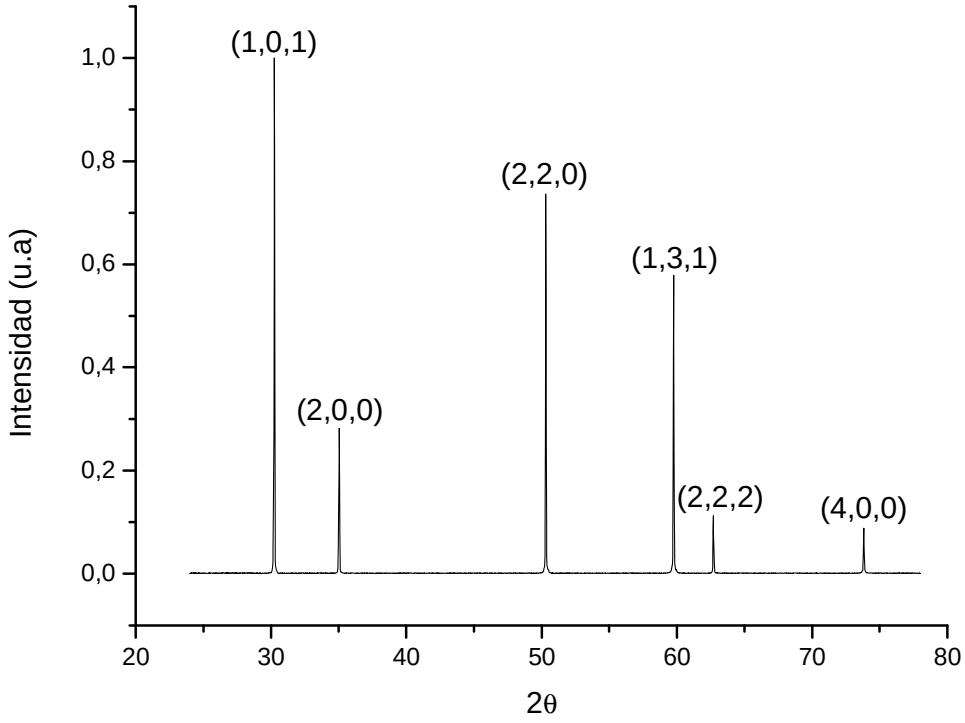


Fig. 3.39. Espectro para la condición de 6 horas con tratamiento térmico cíclico durante 600 horas a 800°C.

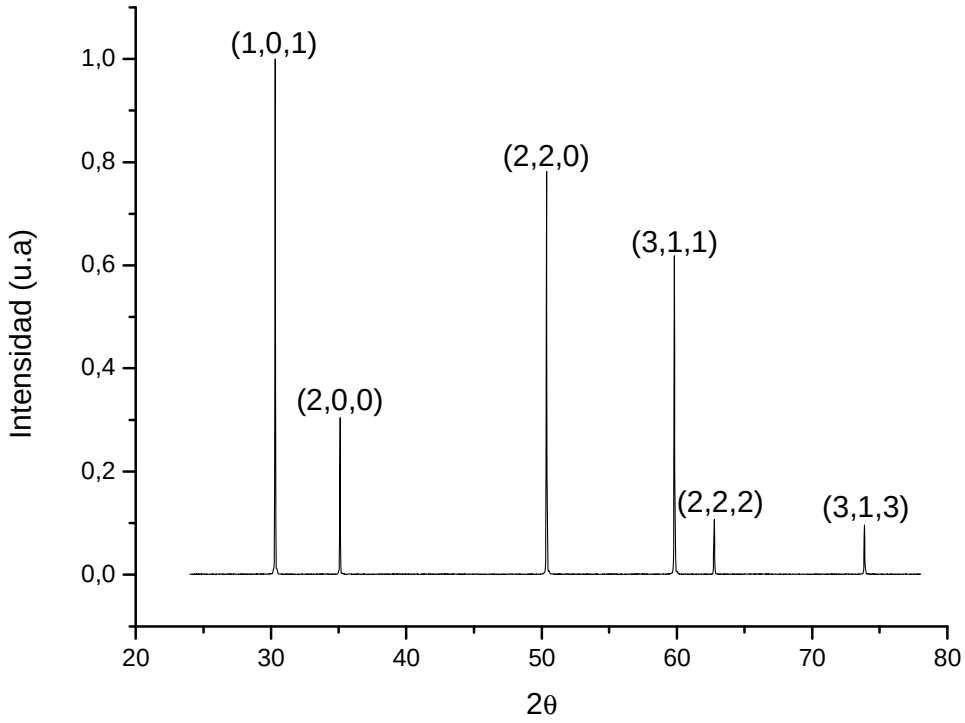


Fig. 3.40. Espectro para la condición de 2 horas con tratamiento térmico isotérmico durante 600 horas a 800°C.

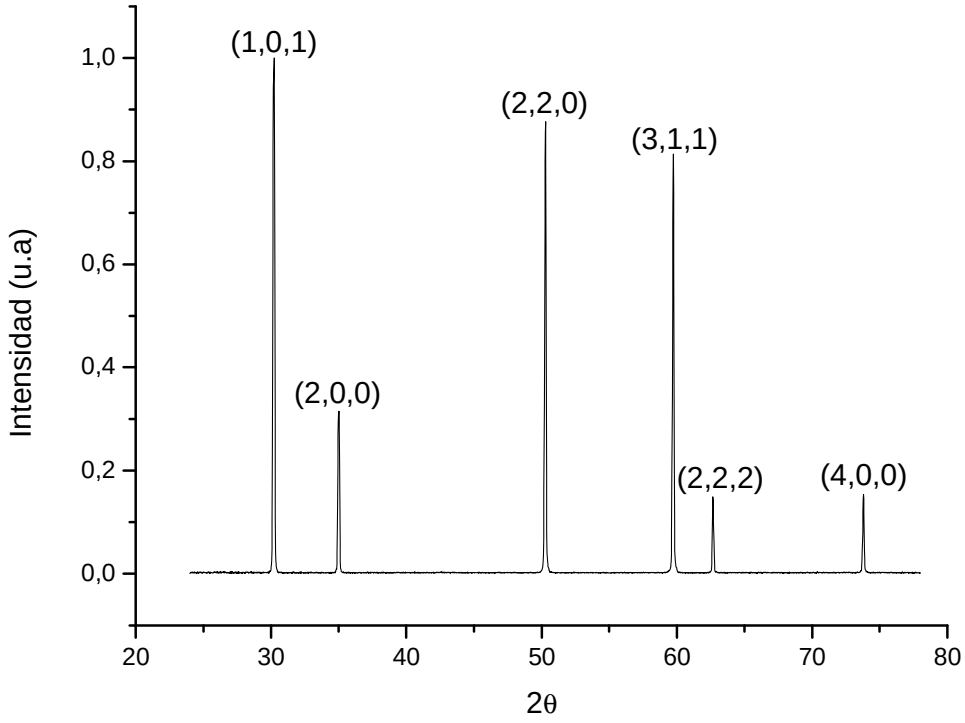


Fig. 3.41. Espectro para la condición de 4 horas con tratamiento térmico isotérmico durante 600 horas a 800°C.

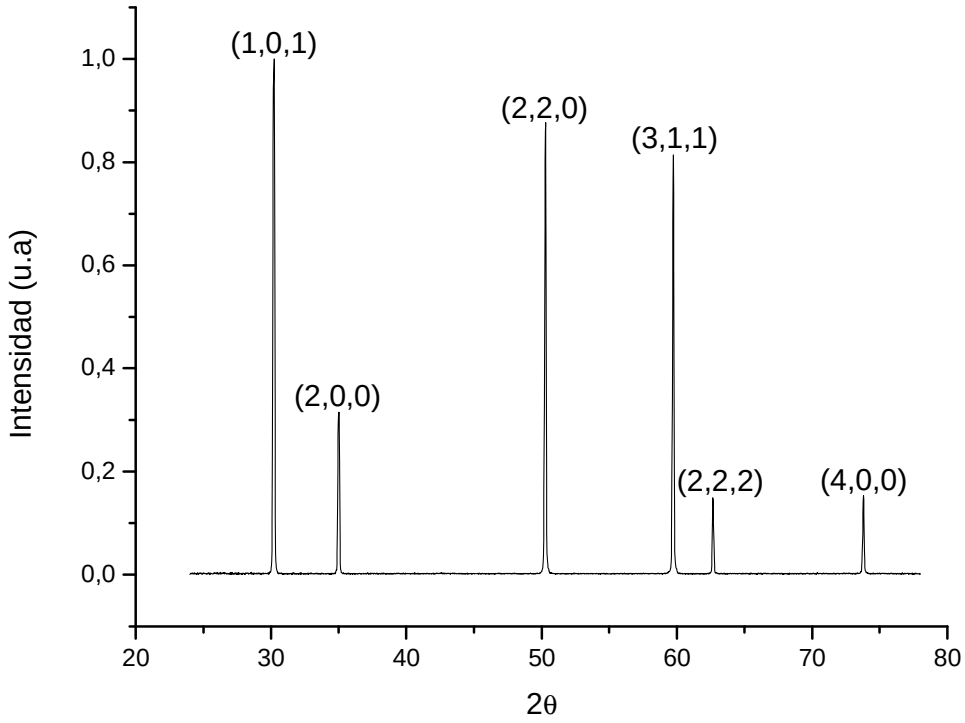


Fig. 3.42. Espectro para la condición de 6 horas con tratamiento térmico isotérmico durante 600 horas a 800°C.

# 3.6. Muestras con tratamiento térmico durante 300 horas a 1000°C para las condiciones de 2h, 4h y 6h.

## 3.6.1. Difracción

En las condiciones de 2, 4 y 6 horas con tratamiento térmico isotérmico (figuras 3.43, 3.44 y 3.45) durante 300 horas a 1000°C no se han observado variaciones cristalográficas con respecto a las condiciones tratadas anteriormente a 800ºC, a pesar del aumento de temperatura la estructura se mantiene en fase cúbica.

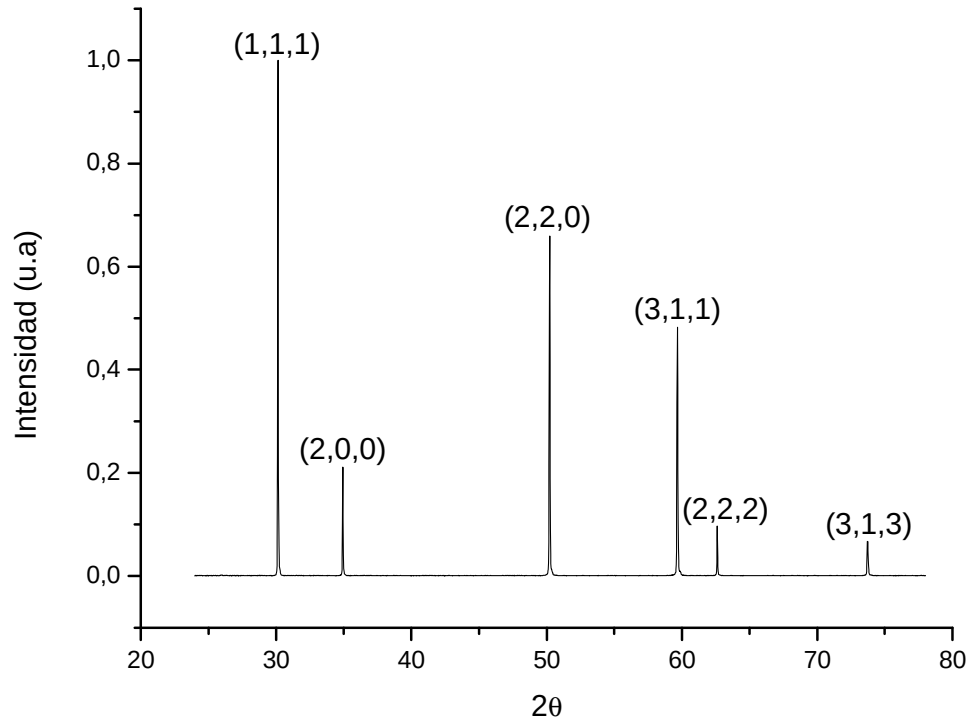


Fig. 3.43. Espectro para la condición de 2 horas con tratamiento térmico isotérmico durante 300 horas a 1000°C.

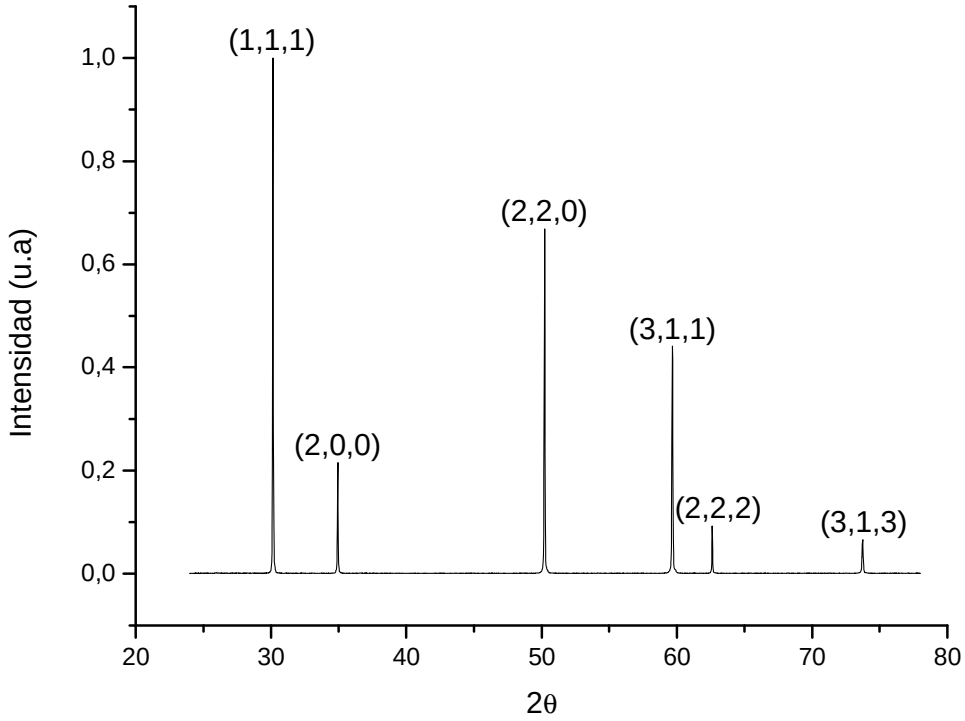


Fig. 3.44. Espectro para la condición de 4 horas con tratamiento térmico isotérmico durante 300 horas a 1000°C.

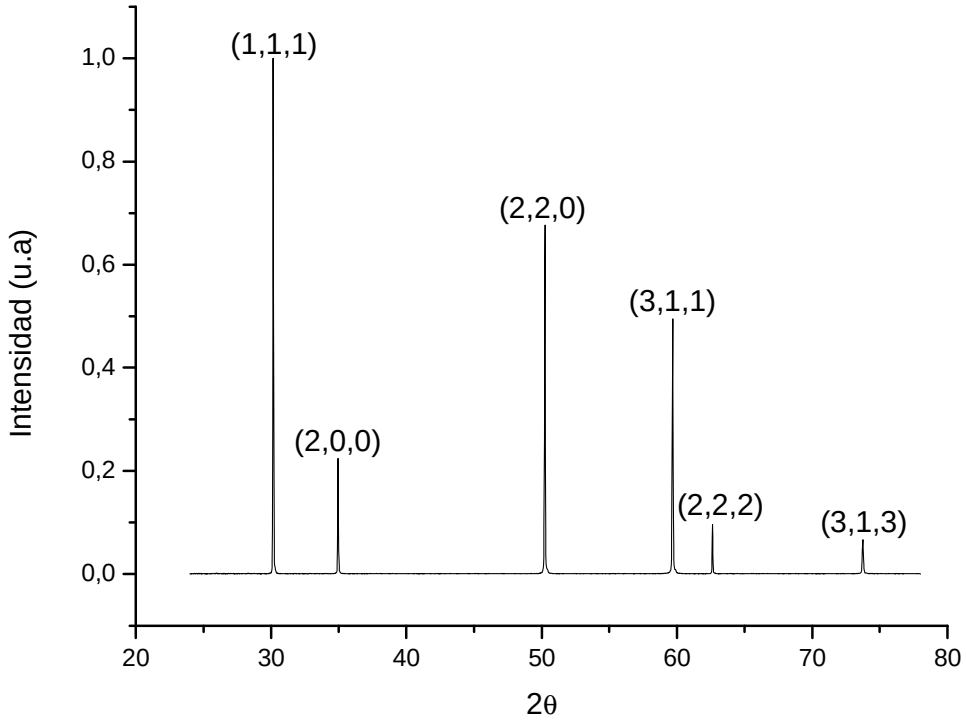


Fig. 3.45. Espectro para la condición de 6 horas con tratamiento térmico isotérmico durante 300 horas a 1000°C.

# 3.7. Muestras con tratamiento térmico durante 500 horas a 1000°C para las condiciones de 2h, 4h y 6h.

## 3.7.1. Difracción

En las condiciones de 2, 4 y 6 horas con tratamiento térmico isotérmico (figuras 3.46, 3.47 y 3.48) durante 500 horas a 1000°C no se han observado variaciones cristalográficas con respecto a las condiciones tratadas anteriormente, teniendo su estructura cristalográfica en fase cúbica.

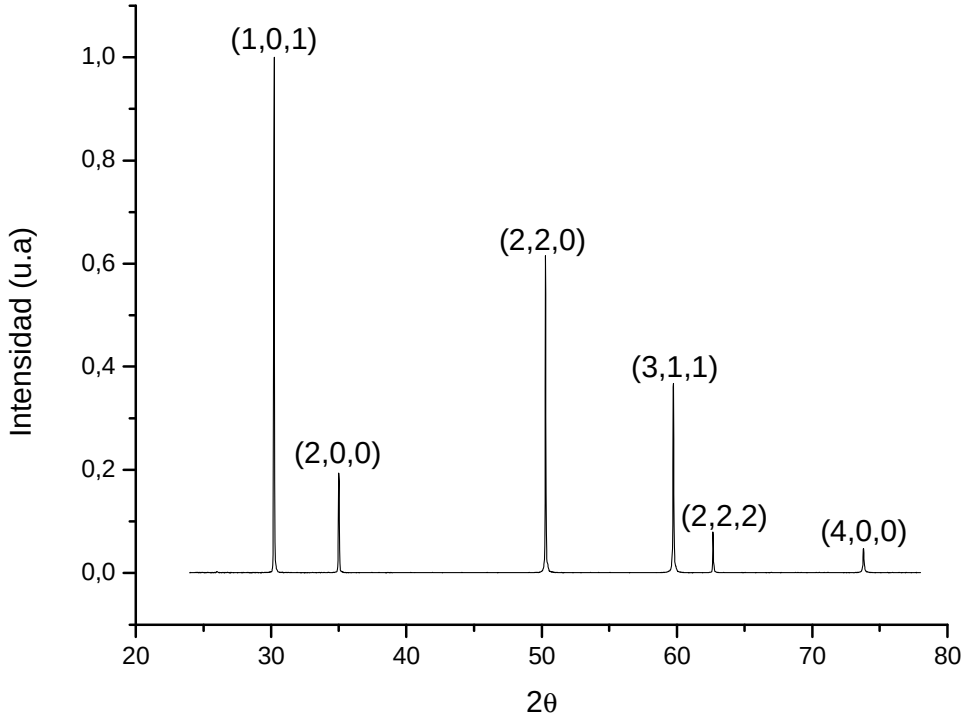


Fig. 3.46. Espectro para la condición de 2 horas con tratamiento térmico isotérmico durante 500 horas a 1000°C.

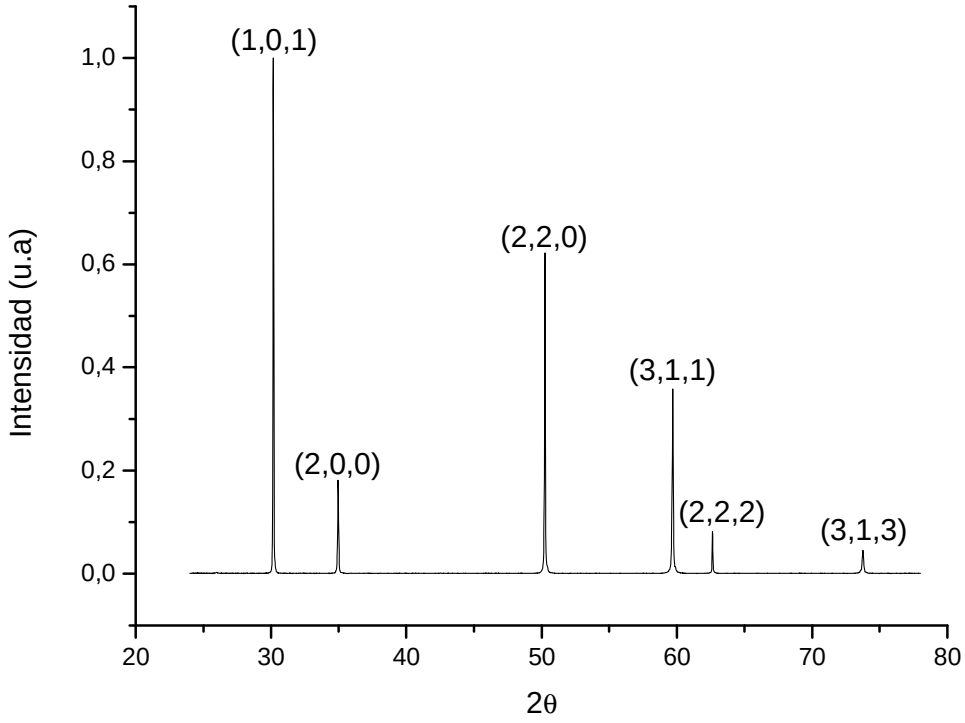


Fig. 3.47. Espectro para la condición de 4 horas con tratamiento térmico isotérmico durante 500 horas a 1000°C.

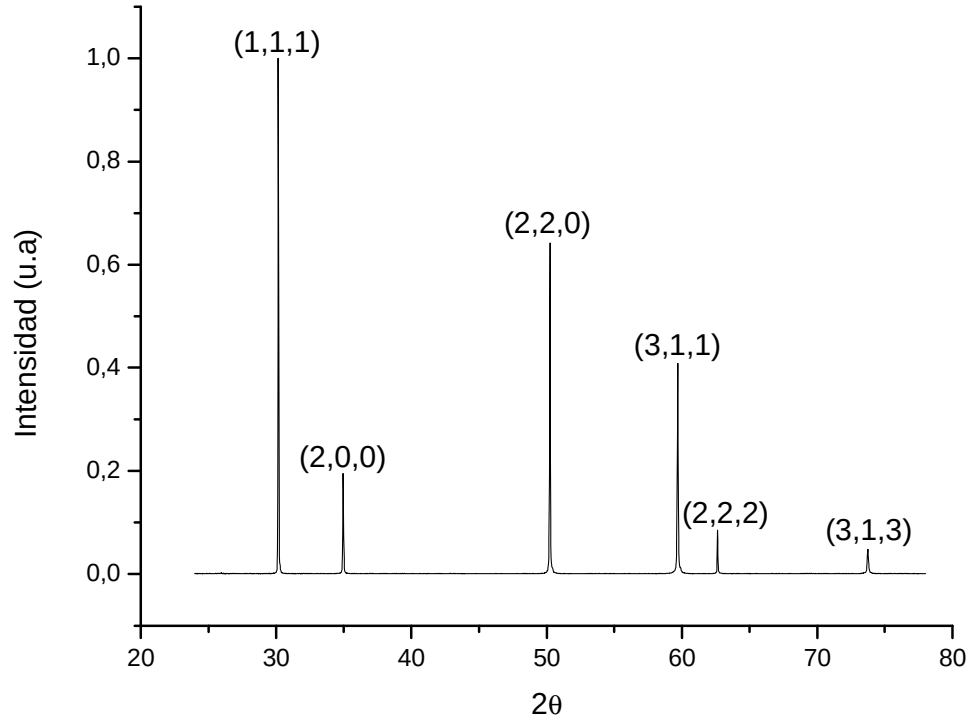


Fig. 3.48. Espectro para la condición de 6 horas con tratamiento térmico isotérmico durante 500 horas a 1000°C.