



**Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza**



PROCESADO DE MATERIALES COMPUESTOS CERÁMICOS DE MATRIZ DE SÍLICE Y FIBRAS CERÁMICAS

NOELIA GONZÁLEZ GASCÓN

DIRECTORES: MARIO MORA, MARÍA TOMÁS

ESPECIALIDAD: QUÍMICA INDUSTRIAL

JUNIO DE 2012



*A mi familia,
por su apoyo incondicional*

AGRADECIMIENTOS:

Mi más sincero agradecimiento a mis directores Mario Mora, y muy especialmente a María Tomás, por compartir sus conocimientos conmigo, estar ahí siempre que los he necesitado y hacer posible la realización de este proyecto.

Del mismo modo agradecer el apoyo de todos mis amigos, en especial a Félix, C. Junza y Elena, y de mi madre, por poder contar con ellos en todo momento.

A todos ellos, muchas gracias.

ÍNDICE

1.	RESUMEN	6
2.	INTRODUCCIÓN	7
3.	PROCESO SOL – GEL	9
3.1	ESTABILIZACIÓN - DESESTABILIZACIÓN: procesamiento por ruta coloidal.....	10
4.	MATERIALES EMPLEADOS	13
4.1	SÍLICE	13
4.2	SILICASOL.....	13
4.3	FIBRAS CERÁMICAS	14
4.4	DURAMAX D3005	18
4.5	CLORURO DE AMONIO	19
4.6	AMONÍACO.....	20
4.7	MYLAR	20
5.	TÉCNICAS EMPLEADAS	21
5.1	POTENCIAL Z.....	21
5.1.1	Potencial zeta como función del pH.....	22
5.2	REOLOGÍA.....	25
5.2.1	Reómetro	25
5.2.2	Esfuerzo y deformación.....	26
5.2.3	Viscosidad.....	27
5.3	MOLINO PLANETARIO DE BOLAS	31
5.3.1	Ventajas.....	32
5.3.2	Aplicaciones.....	33
5.3.3	Principio de funcionamiento	33
5.4	ENSAYOS DE FLEXIÓN A 3 PUNTOS	34
6.	PARTE EXPERIMENTAL	37
6.1	CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	37

6.1.1 Sílice	37
6.1.2 Silicasol	40
6.1.3 Fibras cerámicas	40
6.2 PREPARACIÓN DE LAS SUSPENSIONES	43
6.3 OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE MOLIENDA	44
6.4 ESTABILIDAD DE LAS SUSPENSIONES DE POLVO DE SiO_2	47
6.4.1 Medidas de potencial zeta en función del pH	47
6.4.2 Optimización de la cantidad de defloculante	48
6.5 DESESTABILIZACIÓN DE LAS SUSPENSIONES	51
6.6 FABRICACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO	53
6.6.1 Proceso de fabricación	53
6.6.2 Tratamientos térmicos	55
6.6.3 Caracterización de materiales procesados	56
6.6.3.2 Proporción matriz-fibras	57
6.6.3.3 Densidad	58
6.6.3.4 Propiedades mecánicas	59
7. CONCLUSIONES	62
8. BIBLIOGRAFÍA	64

1. RESUMEN

El presente Proyecto Fin de Carrera tiene por objeto central el proceso de fabricación de materiales compuestos cerámicos de sílice reforzados con fibras de tipo cerámico. El método seleccionado para la fabricación de estos composites consiste en la impregnación de las fibras cerámicas con una suspensión. Posteriormente, la consolidación del material tiene lugar bajo presión a temperatura controlada. Durante la compactación se produce la transición de la suspensión fluida, sol, a un estado de gel. Finalmente, si es necesario se aplican tratamientos térmicos de sinterización.

La primera parte de este proyecto presenta los estudios realizados para la obtención de una suspensión estable y homogénea a partir del polvo de sílice suministrado. Para ello es necesario acondicionar el polvo de partida mediante un proceso de molienda hasta conseguir una distribución de tamaño de partícula adecuada. La estabilización de las partículas cerámicas se consigue mediante la adición de un defloculante y ajustando el pH hasta la región de máxima estabilidad. El análisis de la estabilidad de las suspensiones se ha realizado mediante medidas de potencial zeta y reología.

Una vez determinadas las condiciones de estabilidad de las suspensiones, en la segunda parte del proyecto, se exponen los trabajos realizados para la fabricación de materiales compuestos y los procedimientos seguidos para optimizar la materia prima sin perjuicio de las propiedades mecánicas del composite. Para ello, se han seleccionado fibras comerciales de silicatos de alcalinotérreos suministradas por la empresa Unifrax. Se ha analizado la influencia que ejerce la densidad de las fibras, el número de capas de fibras superpuestas para su laminado y la realización de tratamientos térmicos en la densidad y resistencia a flexión de las muestras finales procesadas.

Los resultados obtenidos indican que el proceso más adecuado consiste en la preparación de una suspensión del 41% vol. de SiO_2 en silicasol molido durante 1 hora a 500 rpm en un molino planetario de bolas, con la adición de 1.5% de Duramax D3005 y a pH 9.2. La mayor resistencia a flexión se ha conseguido para 2 capas de fibras de tipo Insulfrax de densidad 96 kg/cm³ tras un tratamiento térmico a 900 °C durante 6 horas.

2. INTRODUCCIÓN

Los materiales cerámicos son materiales inorgánicos no metálicos, constituidos por elementos metálicos y no metálicos enlazados principalmente mediante enlaces iónicos y/o covalentes. Las composiciones químicas de los materiales cerámicos varían considerablemente, desde compuestos sencillos a mezclas de muchas fases complejas. Sus propiedades varían mucho debido a las diferencias que existen entre sus enlaces. En general, son duros y frágiles con baja tenacidad y ductilidad. Son buenos aislantes eléctricos y térmicos debido a la ausencia de electrones conductores. Poseen elevadas temperaturas de fusión y una estabilidad relativamente alta frente a medios agresivos.

El procesamiento cerámico es el conjunto de operaciones por las que, a partir de unos polvo cerámicos de partida, se llega a obtener piezas con una forma y estructura determinada. Uno de estos procesos es el proceso sol-gel en el que se parte de suspensiones coloidales. Esto supone, en primer lugar, preparar una suspensión estable con los polvos cerámicos y posteriormente desestabilizarlas para obtener piezas con la microestructura y propiedades deseadas. El principal inconveniente que presentan muchas cerámicas es su fragilidad lo que plantea la necesidad de buscar alternativas para la mejora de sus propiedades mecánicas. Una de las alternativas es la incorporación de fibras como refuerzo de la matriz cerámica. Las fibras aportan fundamentalmente resistencia mecánica, rigidez y dureza y son determinantes en las propiedades mecánicas finales del material. Por tanto, la combinación adecuada de matriz y fibras origina materiales con mejores propiedades que las partes que los componen por separado.

Dentro los materiales compuestos cerámicos reforzados con fibras, hay dos clases, los compuestos óxido-óxido y los no óxidos. Los primeros, entre los que se incluyen los compuestos cerámicos basados en matriz y fibras cerámicas, presentan grandes ventajas con respecto a los no óxidos. Estos últimos son susceptibles a la degradación en ambientes químicamente agresivos, o ricos en vapor de agua, tienen una baja resistencia a la oxidación y las técnicas de procesado de estos materiales son muy complejas, lo que conlleva unos altos costes de fabricación [1].

El procesado de este tipo de materiales se puede resumir de forma general de la siguiente manera. La incorporación de las fibras en la matriz tiene lugar a través de la

impregnación de las fibras con una suspensión estable que contiene el polvo cerámico de partida. Posteriormente, la consolidación inicial del material tiene lugar bajo presión a temperatura controlada. Durante la compactación tiene lugar la transición de la suspensión fluida, sol, a un estado de gel. Finalmente, si es necesario se aplican tratamientos térmicos de sinterización [2].

En este proyecto se presenta un estudio científico del conformado de la matriz cerámica de sílice, es decir, se ha desarrollado una metodología para obtener piezas cerámicas con la geometría, microestructura y propiedades deseadas por ruta coloidal. Posteriormente, se han incorporado fibras de tipo cerámico y se ha analizado la influencia que ejercen las fibras sobre las propiedades mecánicas del material, teniendo en cuenta la densidad de las fibras, el número de capas utilizadas y la realización de tratamientos térmicos de sinterización.

Estudios anteriores han determinado las condiciones más adecuadas de preparación de suspensiones mediante un proceso de molienda de dos horas y media [3].

Sin embargo, en este proyecto se pretende determinar unas condiciones que conduzcan a resultados similares y reduzcan el tiempo de preparación de la suspensión cerámica. Para ello, es necesario realizar un estudio de las nuevas condiciones de estabilidad en el cual debe tenerse en cuenta fundamentalmente el pH de trabajo que garantiza la estabilidad temporal de la suspensión y evitar la degradación de las fibras.

Una vez determinadas las condiciones de preparación de las suspensiones cerámicas se va a proceder a la fabricación de materiales compuestos. Inicialmente se va a comparar con diferente número de capas de manta cerámica para fibras del mismo tipo pero con densidades diferentes. Además, se han realizado tratamientos térmicos de sinterización con el objetivo de compactar las piezas y aumentar su densidad.

3. PROCESO SOL – GEL

El proceso sol-gel permite la fabricación de materiales amorfos y policristalinos con características especiales en su composición y propiedades. Su utilidad radica en que necesita menor temperatura en comparación con los métodos tradicionales de fabricación de vidrios por fusión.

El sol-gel es una ruta química que comienza con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de este sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel).

El solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual.

Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual se obtiene el material en forma de monolito o de película delgada como se puede observar en la figura 1.

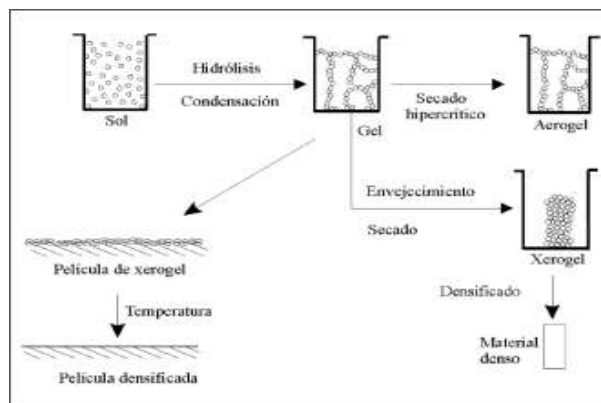


Figura 1: Proceso sol-gel.

Para la elaboración de la matriz se ha elegido el método sol-gel porque presenta las siguientes ventajas [4]

- La posibilidad de proporcionar polvos finos de gran área superficial, alta energía intrínseca y como consecuencia, un alto grado de sinterización.
- Ofrecer gran homogeneidad en el sistema de trabajo, alta pureza en el producto terminado y sencillez en la preparación de las fases.
- Aportar gran rendimiento y ahorro en los tiempos y/o en las temperaturas de calcinación.
- Facilidad de impregnación de las fibras con el sol.
- La ductilidad y moldeabilidad del gel permiten diseñar piezas con la forma deseada, adaptándose a la geometría del molde.
- Facilitar la formación de fases en condiciones de no equilibrio.

Sin embargo, las desventajas que proporciona son las siguientes:

- Lentitud en el proceso de gelificación.
- Formación de grietas en recubrimientos por el desprendimiento de material volátil en el formado de piezas, se contraen durante el secado.
- Elevado costo de materias primas (para el caso de síntesis vía alcóxidos).

3.1 ESTABILIZACIÓN - DESESTABILIZACIÓN: procesamiento por ruta coloidal

Una dispersión coloidal es un sistema fisicoquímico formado por dos o más fases, principalmente una continua, normalmente fluida, y otra dispersa en forma de partículas; por lo general sólidas. La fase dispersa es la que se halla en menor proporción.

Una suspensión se considera estable cuando las partículas no sedimentan ni coagulan durante largos periodos de tiempo.

La estabilidad de una suspensión coloidal es la propiedad inherente de las partículas coloidales a permanecer en dispersión durante mucho tiempo. En los sistemas de coloides hidrófilos, se admite que el mantenimiento de la estabilidad se debe al

fenómeno de hidratación, es decir las moléculas de agua atraídas hacia la superficie de las partículas forman una barrera que impide el contacto entre estas.

La estabilidad de las partículas hidrófobas se debe en gran parte al fenómeno de la doble capa eléctrica, esta teoría postula que dichas partículas suspendidas en el agua, tienen en su superficie, carga eléctrica (generalmente negativa) que atrae iones de carga opuesta de entre los que se encuentran en el agua. Se forma entonces a su alrededor una capa de iones de carga contraria (denominados contraiones) que se mantienen cerca de la partícula por efecto de las fuerzas electrostáticas.

Como se indica en la figura, el potencial electrostático disminuye exponencialmente desde la superficie de la partícula, hasta llegar a cero cuando las concentraciones de los cationes y aniones presentes son iguales. Es de señalar que el espesor de la capa doble es extremadamente pequeño en comparación con el diámetro de la partícula (del orden de 10^{-8} m).

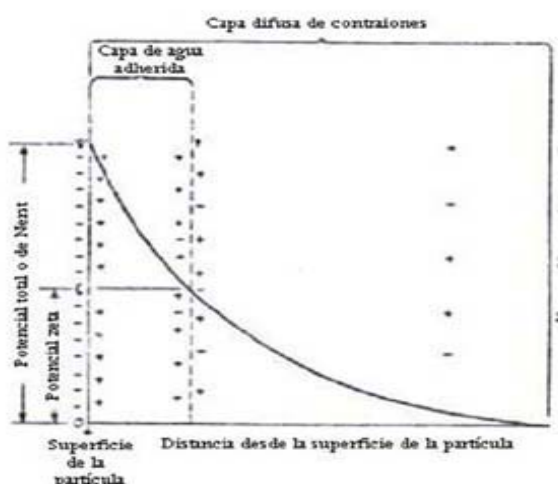


Figura 2: Estructura de la doble capa.

A cierta distancia de la partícula, dentro de la capa difusa, se establece el llamado “plano de cizalla”, que representa la porción de agua y de iones que permanecen ligados a la partícula en todos sus desplazamientos. Por tanto, esta capa adherida puede considerarse parte integral de la partícula cargada, impidiendo de esta forma una estrecha aproximación con otras partículas de conformación análoga; en consecuencia, estas capas dobles le comunican estabilidad a la suspensión. Por tanto, ya no es posible considerar a las partículas coloidales en el agua como porciones discretas de materia suspendida, sino más bien como entidades complejas constituidas por varios

componentes. Tanto el espesor de la capa doble como la densidad de la carga superficial son sensibles a la concentración y a las valencias de los iones que se encuentran en la solución y por tanto, la estabilidad de la suspensión puede alterarse de modo notable añadiendo los iones adecuados a dicha solución.

El potencial en la superficie de la partícula (potencial total), conocido con el nombre de potencial de Nerst, es imposible de determinar en muchos casos, pero el segundo (el potencial Z), que existe en el límite entre la parte adherida a la partícula y aquella otra que puede desplazarse con respecto a ésta es posible de ser medido con un zetámetro.

La estabilidad de una suspensión se alcanza cuando el termino de repulsión predomina sobre el atractivo, lo cual se consigue añadiendo defloculantes y /o modificando el pH. La estabilidad coloidal también se puede lograr con la adición de polímeros que actúan según dos mecanismos generales: el mecanismo de estabilización estérica y el mecanismo de depleción. El mecanismo estérico consiste en un impedimento físico entre las cadenas que evita que las partículas se unan. Además, la estabilización estérica puede conseguirse con polímeros sin carga o con polímeros cargados (polielectrolito), en cuyo caso se combinan los mecanismos estérico y electrostático dando lugar al denominado mecanismo electrostérico.

El mecanismo estérico es efectivo tanto en medio acuoso como en medio no acuoso, mientras que el electrostático es válido principalmente en agua. El mecanismo de estabilización electrostérico es el más efectivo y el que se ha elegido para estabilizar las suspensiones de este proyecto.

4. MATERIALES EMPLEADOS

4.1 SÍLICE

El óxido de silicio (IV) o dióxido de silicio (SiO_2) es un compuesto de silicio y oxígeno, llamado comúnmente sílice. Es uno de los componentes de la arena. Este compuesto ordenado espacialmente en una red tridimensional (cristalizado) forma el cuarzo y todas sus variedades. Si se encuentra en estado amorfo constituye el ópalo, que suele incluir un porcentaje elevado de agua, y el sílex.

Sus propiedades son intermedias entre las del carbono y el germanio. En forma es muy duro y poco soluble y presenta un brillo metálico y color grisáceo. Aunque es un elemento relativamente inerte y resiste la acción de la mayoría de los ácidos, reacciona con los halógenos y álcalis diluidos. El silicio transmite más del 95% de las longitudes de onda de la radiación infrarroja. La resistencia del enlace Si-O se refleja en una temperatura de fusión relativamente alta, 1710°C.

Se prepara en forma de polvo amorfo amarillo pardo o de cristales negros-grisáceos. Se obtiene calentando sílice, o dióxido de silicio (SiO_2), con un agente reductor, como carbono o magnesio, en un horno eléctrico.

Se disuelve en ácido fluorhídrico formando el gas tetrafluoruro de silicio, SiF_4 , y es atacado por los ácidos nítrico, clorhídrico y sulfúrico, aunque el dióxido de silicio formado inhibe la reacción.

El silicio no existe en estado libre, sino que se encuentra en forma de dióxido de silicio y de silicatos complejos. Los minerales que contienen silicio constituyen cerca del 40% de todos los minerales comunes, incluyendo más del 90% de los minerales que forman rocas volcánicas. El mineral cuarzo, sus variedades y los minerales cristobalita y tridimita son las formas cristalinas del silicio existentes en la naturaleza. [5]

4.2 SILICASOL

Silicasol, también conocido por hidrosol de sílice, es una solución coloidal de alta hidratación molecular de partículas de sílice dispersas en agua. Gracias a la medida de sus partículas que oscila entre los 10 y 20 nanómetros, el área específica de superficie es

muy amplia. Ofrece una excelente dispersión y penetración cuando se mezcla con otros materiales, esto es debido a su baja viscosidad.

Cuando la humedad contenida en el hidrosol se evapora, las partículas coloidales quedan adheridas firmemente a la superficie y concavidades por lo que produce un excelente adhesivo.

En este proyecto se usa como medio dispersante ya que es una solución coloidal de alta hidratación molecular de nanopartículas de sílice dispersas en agua y porque es un dispersante limpio y eficiente para polvos cerámicos, además en partículas nanométricas se ha demostrado que el 50 % de los silicios está en la superficie en forma de grupos siloxano lo que favorece el proceso de gelificación al adicionar la sal inorgánica. [5]

Las propiedades se reflejan en la siguiente tabla 1:

Tabla 1: Propiedades del silicasol.

PROPIEDAD	SILICASOL
Contenido en SiO ₂ (% w)	30,0-31,0 (%)
Contenido en Na ₂ O (% w)	0,3
PH	08/05/10
Viscosidad (25 °C)	7 mPa·s
Densidad (25 °C)	1,19 – 1,21 g/cm ³
Tamaño de partícula	10-20 nm
Superficie específica	200 m ² /g

4.3 FIBRAS CERÁMICAS

Un material compuesto presenta dos elementos principales: fibra y matriz. La combinación adecuada de estos componentes origina unos materiales con mejores propiedades que las partes que los componen por separado. Además de fibra y matriz existen otros tipos de componentes como cargas y aditivos que dotan a los materiales compuestos de características peculiares para cada tipo de fabricación y aplicación.

En la tabla 2 se muestran los tipos de fibras, matrices y aditivos que contienen algunos materiales compuestos [6].

Tabla 2: Materias primas que componen un material compuesto.

FIBRAS	Fibras Cerámicas (Carburo de Silicio, Alúmina)
	Fibras Metálicas
	Fibras Inorgánicas (Carbono, Vidrio, Boro)
	Fibras Orgánicas (Aramida, Polietileno)
MATRICES	Matrices Inorgánicas (Cemento, Geopolímeros, Yeso)
	Matrices Termoestables (Epoxi, Viniléster, Poliéster, Fenólica, Esteres cianato, Bismaleimidas, Poliimidas, Polieteramida)
	Matrices Termoplásticas (ABS, Polipropileno, Policarbonato, Acetato, PBT, Polietirimida, PET, Nilon, Poliamida, PEEK, PEKK, PAI, PAS)
NÚCLEOS	Nidos de Abeja (Aluminio, Nomex, Polipropileno)
	Espumas (Poliuretano, Poliestireno, PVC)
	Sandwich Tejido 3D, Madera de Balsa
ADHESIVOS	Epoxi, Poliuretano, Acrílicos
RECUBRIMIENTOS	Cerámicos, Fenólicos, Epoxi + Arena, Intumescentes, Mats

La fibra es el componente de refuerzo de un material compuesto y es el que fundamentalmente aporta resistencia mecánica, rigidez y dureza y va a ser determinante para obtener las principales propiedades mecánicas. Las características más sobresalientes de las fibras de los materiales compuestos son su resistencia a la tracción específica y su elevado módulo específico. En la tabla 3 se muestra una clasificación de las fibras de refuerzo según su origen.

Tabla 3: Clasificación de fibras de refuerzo según su origen.

FIBRAS DE ORIGEN MINERAL	Fibras Cerámicas (Carburo de Silicio, Aramida)
	Fibras Metálicas
	Fibras de origen inorgánico (Carbono, Vidrio, Boro)
FIBRAS DE ORIGEN ORGÁNICO	Aramida, Polietileno

Dentro de los tipos de fibras que se muestran en la tabla 3 se han seleccionado para este proyecto las de tipo cerámico porque son las que resisten mayores temperaturas de servicio. Este tipo de fibras tienen las siguientes características [7]:

- Son mantas de fibras refractarias
- Son aislantes de altas temperaturas

- Tiene gran estabilidad térmica a elevada temperatura
- Son resistentes químicamente
- Tienen elevada resistencia mecánica
- Tienen Baja contracción a elevada temperatura
- Poseen elevada resistencia al choque térmico
- Sus propiedades son compatibles con la del material elegido para la matriz

A nivel industrial y de forma general, las fibras cerámicas pueden clasificarse en tres grupos según su composición y propiedades. El principal componente de todas ellas es la sílice, y le siguen el óxido de calcio y la alúmina y otros óxidos. Existe una gran variedad de fibras en función de su composición y de acuerdo con los requisitos que se les exigen. Existen, por un lado, las fibras de silicato de aluminio donde el 99% están formadas por sílice y alúmina en diferentes proporciones, y en algunos casos contienen, además, zirconio. El hecho de que este tipo de fibras contenga alúmina supone una mejora en sus propiedades refractarias y por eso se pueden encontrar importantes mercados en continuo desarrollo. Sin embargo, existe una gran preocupación sobre este tipo de fibras porque están clasificadas por el reglamento REACH como cancerígenas tipo 1B y etiquetadas como “pueden causar cáncer por inhalación durante su manipulación”, por lo que han sido descartadas para la elaboración del material compuesto cerámico.

Existen otros dos tipos de fibras cerámicas, a menudo denominada fibras vítreas (*vitreous fibers*), las formadas por silicatos de alcalinotérreos y las policristalinas. Estas fibras son más saludables que las tradicionales de alúmina y podrían permanecer menos tiempo en los pulmones en caso de inhalación. Para el conformado del material compuesto se han seleccionado las de silicatos de alcalinotérreos y soportan temperaturas de servicio de hasta 1200 °C de forma continua. Este tipo de fibras nos permiten una amplia gama de temperaturas, que a su vez nos facilita establecer unos tratamientos térmicos más adecuados para el posterior tratamiento superficial de los materiales.

En la tabla 4 se muestran las propiedades de fibras de silicato de alcalinotérreos comercializadas por la empresa Unifrax [8].

Tabla 4: Características de fibras de silicatos de alcalinotérreos suministradas por Unifrax

Composición Química (% peso)		Propiedades físicas		Conductividad térmica (W/mK)	
SiO ₂	61 – 67	Color	Blanco	200 °C	0.06
CaO	27 – 33	Punto de fusión	>1330 °C	400 °C	0.09
MgO	2.5 – 6.5	Diámetro medio	3 µm	600 °C	0.14
Al ₂ O ₃	< 1	Densidad	96 kg/m ³	800 °C	0.20
Fe ₂ O ₃	< 0.6			1000 °C	0.29

Este tipo de fibras pueden ser cortas y se pueden fundir mientras que otras fibras basadas en alúmina y aluminosilicatos se fabrican mediante proceso sol-gel. Los usos iniciales de estas fibras eran como aislantes refractarios a temperaturas superiores a 1600 °C, sin embargo, actualmente las fibras continuas de tipo óxido se están implantando como refuerzo a partir de 1000 °C.

A modo de resumen, las características de este tipo de fibras, actuando como refuerzo de materiales compuestos son [8]:

- Resistencia mecánica: Tiene una resistencia específica (tracción/densidad) superior a la del acero.
- Características eléctricas: Es un excelente aislante eléctrico, incluso en espesores reducidos, buena permeabilidad dieléctrica y permeable a ondas electromagnéticas.
- Incombustibilidad: Por su naturaleza es incombustible y no propaga la llama ni origina humos ni toxicidad.
- Estabilidad dimensional: Poco sensible a las variaciones de temperatura e higrometría, tiene un muy bajo coeficiente de dilatación.
- Débil conductividad térmica.
- Alta adherencia fibra-matriz
- Bajo coeficiente de dilatación

- Compatible con materiales orgánicas.
- Imputrescibilidad.
- Excesiva flexibilidad.
- Relativo bajo coste.

Las fibras cerámicas sintéticas han sido utilizadas para el refuerzo de aleaciones ligeras desde los años 60. A lo largo de los años se han ido mejorando las propiedades de dichas fibras a altas temperaturas, pasando de los 400°C, que pueden soportar las fibras de carbono, hasta los 1000°C, capaces de soportar las fibras de carburo de silicio sin variar sus propiedades mecánicas.

PRODUCTOS DE FIBRAS CERAMICAS BIOSOLUBLES INSULFRAX

Los productos Biosolubles fueron desarrollados para cumplir con la reglamentación vigente en la Comunidad Económica Europea. Se crearon con el fin de que sus fibras no provoquen ningún daño a la pleura del pulmón al ser absorbidas durante la respiración.

Son fabricados a partir de una composición química de Calcio, Magnesio y Silicio que brindan aislamiento térmico a temperaturas de operación sobre los 1100 °C. Poseen una amplia variedad de aplicaciones, que incluyen el revestimiento refractario, aislamiento térmico, protección pasiva contra incendio y transporte de metales.

La formulación química de Calcio, Magnesio y Silicio proporciona una elevada resistencia a la mojabilidad en aleaciones de aluminio, posee una resistencia a la tensión mejorada y exhibe propiedades físicas similares en comparación con los productos de fibra cerámica convencionales, y posee excepcionales propiedades de aislación acústica. La familia de productos biosolubles está compuesta por copos, mantas, módulos y papeles. [9]

4.4 DURAMAX D3005

Es un polielectrolito comercial consistente en una sal amónica de ácido poliacrílico para estabilizar las suspensiones mediante un mecanismo electrostático.

Su bajo peso molecular no sólo lo hace efectivo en bajos niveles de uso, sino que también elimina el cambio de viscosidad de deslizamiento debido a la adsorción del dispersante.

En la tabla 5 se muestran las propiedades del Duramax D3005 utilizado [10].

Tabla 5: Propiedades del Duramax D3005.

PROPIEDAD	D3005
Apariencia	Líquido amarillo claro
Contenido total en sólido	35%
Peso molecular	2400 g/mol
Densidad a 23°C	1,16 g/ml
Viscosidad	<100 Cp
Forma iónica	Sal de amonio

4.5 CLORURO DE AMONIO

El cloruro de amonio es una sal de amonio, y su fórmula química es NH_4Cl . Esta sal se obtiene a partir de la reacción de ácido clorhídrico y amoníaco. Habitualmente se encuentra en forma de polvo blanco o incoloro. Es inodoro e higroscópico (tiene afinidad por la humedad ambiental).

Es soluble en agua, disociándose parcialmente, formando un ácido débil. Su solubilidad aumenta con la temperatura. Se descompone si es sometido a altas temperaturas, liberando humos tóxicos e irritantes, como amoníaco, óxidos de nitrógeno y cloruro de hidrógeno.

Esta sustancia puede reaccionar con violencia en contacto con nitrato de amonio y clorato de potasio, causando explosiones y peligro de incendio. Se debe conservar en lugar seco y fresco, alejado de las sustancias con las que pueda reaccionar.

En este proyecto, el cloruro de amonio se ha utilizado como agente desestabilizador de las suspensiones de sílice. [11]

En la tabla 6 se muestran las propiedades generales del cloruro de amonio utilizado:

Tabla 6: Propiedades del Cloruro de Amonio:

PROPIEDAD	NH ₄ Cl
Estado de agregación	Sólido
Apariencia	Blanco
Densidad	0,001527 g/cm ³
Peso molecular	53,49 g/mol
Punto de fusión	340°C
Punto de ebullición	520°C

4.6 AMONÍACO

El amoníaco es un compuesto químico cuya molécula está compuesta por un átomo de nitrógeno y tres átomos de hidrógeno y cuya fórmula química es NH₃.

En este proyecto se ha usado para ajustar el pH de las suspensiones consiguiendo una mejor dispersión y estabilidad. [12]

4.7 MYLAR

Es un polímero que se obtiene mediante una reacción de policondensación entre el ácido tereftálico y el etilenglicol. Pertenece al grupo de materiales sintéticos denominados poliésteres. El film de poliéster MYLAR es un film flexible, fuerte y duradero con un abanico de propiedades que lo hacen recomendable en múltiples aplicaciones industriales y que presenta un punto de fusión de 260 °C acompañado de una alta resistencia química y buenas propiedades térmicas pues posee una gran indeformabilidad al calor. [13]

5. TÉCNICAS EMPLEADAS

Este Proyecto Fin de Carrera puede dividirse en tres bloques fundamentales: el acondicionamiento de los materiales de partida, la obtención de una suspensión estable y la fabricación de materiales compuestos.

Para el acondicionamiento del polvo de sílice suministrado se ha utilizado un molino planetario de bolas. La caracterización del polvo cerámico se ha realizado mediante Difracción Láser, Porosimetría de Mercurio, Picnometría de Helio y Difracción de Rayos X. Para el estudio de las condiciones de estabilidad de las suspensiones se han utilizado fundamentalmente dos técnicas, reología y medidas de potencial zeta. Finalmente, los materiales compuestos procesados se han caracterizado mediante su densidad y resistencia a flexión.

5.1 POTENCIAL Z

El potencial zeta es uno de los parámetros que controla la interacción de las partículas en suspensión. Cuando partículas con carga se aproximan entre ellas, el que se repelan depende del equilibrio entre las fuerzas de atracción experimentadas en todos los cuerpos, y de las fuerzas de repulsión determinadas por la magnitud del potencial en la capa de deslizamiento. Las partículas interactúan de acuerdo al potencial en esta capa.

El equipo con el que se han realizado todas las medidas del potencial zeta de las suspensiones diluidas es el ZS Nano (Malvern Instruments, UK). Éste sólo permite introducir en él muestras de suspensiones muy diluidas, para poder realizar las medidas de forma adecuada y además, se debe evitar que se produzca la coagulación de partículas en el interior de sus conductos porque pueden dañarse gravemente.

En la figura 3 se muestra el equipo Zetasizer Nano utilizado. Este equipo permite medir tres parámetros fundamentales de las partículas o moléculas dispersas en un medio líquido: el tamaño de partícula, potencial zeta y el peso molecular [14].



Figura 3: Equipo Zetasizer Nano.

Además permite una posición de medición programable para controlar la temperatura, necesaria para obtener medidas precisas, repetibles y reproducibles. También realiza mediciones de otros parámetros claves como el pH y la concentración.

5.1.1 Potencial zeta como función del pH

El potencial zeta está determinado por la naturaleza de la superficie de la partícula y el medio de dispersión. El pH es a menudo un parámetro importante. La figura 4 muestra una curva típica del efecto del pH sobre la superficie de las partículas.

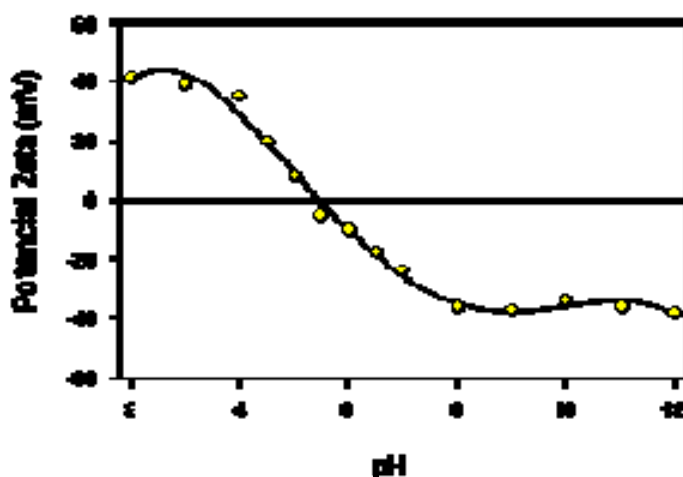


Figura 4: Representación del potencial zeta frente al pH.

En este ejemplo la curva pasa través del potencial zeta en cero, en el eje de las X, y a este punto se le llama punto isoeléctrico. Esto significa que las partículas no experimentan repulsión, por lo que la aglomeración puede ser un efecto a esperarse.

De hecho puede existir cierta atracción cerca de este valor también, y como regla general si se quiere asegurar que exista repulsión entre las partículas y evitar así su

aglomeración, el valor de potencial zeta tiene que ser mayor a +30 mV o menor a -30 mV.

En la figura 5 se observan las diferentes regiones que pueden encontrarse en un curva de potencial zeta en función del pH.

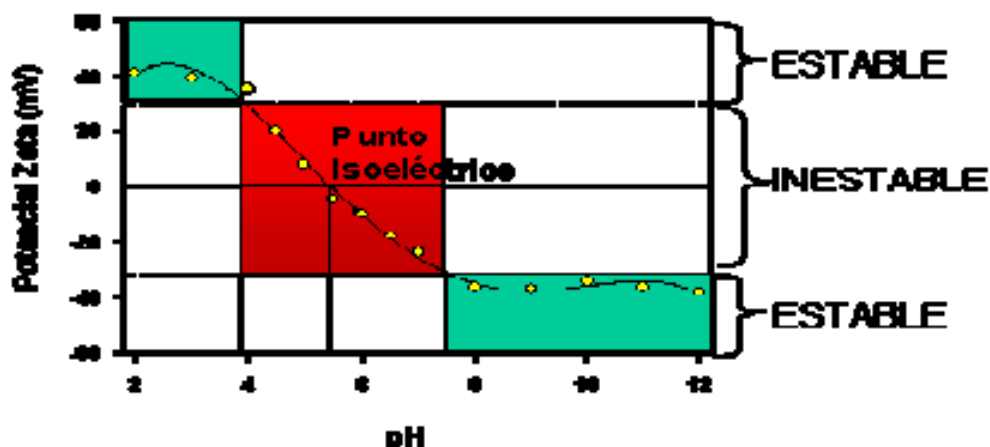


Figura 5: Representación de las regiones de estabilidad.

En la figura 5 se pueden observar dos regiones de estabilidad, a pH ácido donde la muestra presenta un potencial zeta > 30 mV y a pH básico donde presenta un potencial zeta < -30 mV. Además, entre pH 4 y 7.5 pueden encontrarse una región de inestabilidad.

En la mayoría de las formulaciones, la fase dispersa tendrá densidad diferente a la del medio, por lo que tenderá a sedimentar. Manteniendo las partículas apartadas solo reducirá la velocidad del proceso.

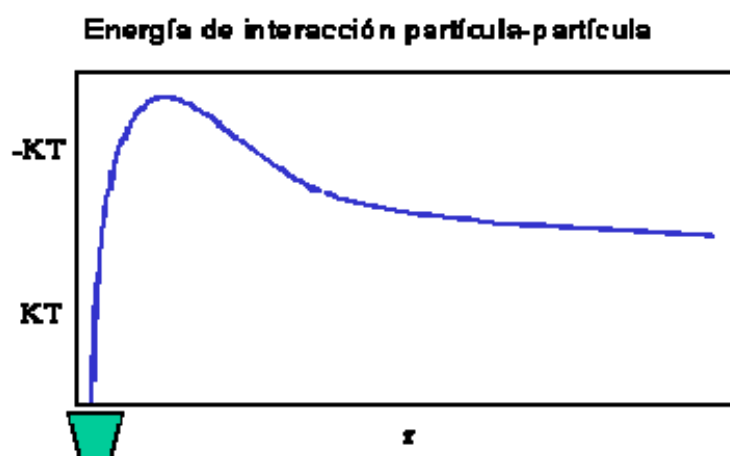


Figura 6: Representación de la energía de interacción partícula - partícula.

Esta figura 6, muestra la energía de interacción, $-KT$ indica repulsión y KT atracción. R es la distancia entre las partículas, del lado izquierdo las partículas se están tocando. Esta curva azul, es la fuerza de repulsión entre dos partículas y representaría partículas con un potencial zeta alto. A grandes separaciones existe una pequeña interacción.

A medida que las partículas se aproximan, la energía de repulsión aumenta. Si las partículas pueden ser aproximadas entre ellas, lo más cerca posible como para vencer la barrera de la energía, las fuerzas de atracción dominarían y causarían que las partículas se junten. Una vez en este punto de mínima energía primaria, se requeriría mucha energía para separar las partículas. En la figura 7 se representa la interacción partícula-partícula.

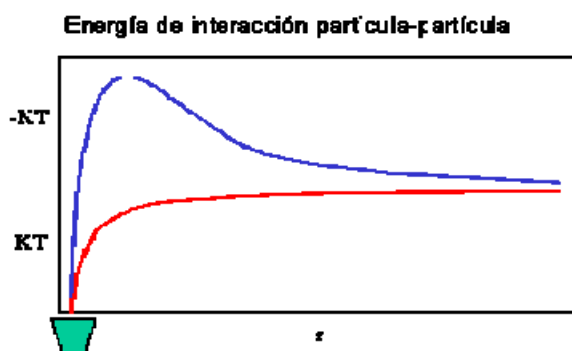


Figura 7: Representación de la energía de interacción partícula – partícula y las fuerzas de atracción.

En la figura 7, la curva roja representa únicamente las fuerzas de atracción, y representarían el caso en donde no existe mecanismo de estabilización. No importando el lugar de las partículas en la dispersión, se irán agregando y caerán en la mínima primaria. La velocidad a la que esto pasa dependerá de la concentración de la muestra y de la velocidad de difusión de la partícula, y será acelerada con la agitación.

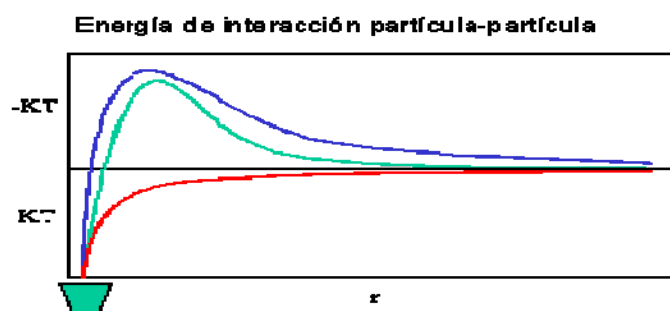


Figura 8: Representación de la energía de interacción partícula - partícula.

5.2 REOLOGÍA

La reología es la parte de la física que estudia la relación entre el esfuerzo y la deformación en los materiales que son capaces de fluir (también fluyen los sólidos), definiendo como flujo la deformación continua generada por la aplicación de un esfuerzo cortante (fuerza mecánica) [15]. Su estudio es esencial en muchas industrias, incluyendo las de plásticos, pinturas, alimentación, tintas de impresión, detergentes o aceites lubricantes, por ejemplo.

La homogeneización, dispersión y estabilización de las partículas cerámicas en un líquido son de gran importancia en el procesado coloidal de cerámicas porque la microestructura de las piezas en verde está muy afectada por las propiedades reológicas de la suspensión.

5.2.1 Reómetro

Se ha utilizado un reómetro HaakeRheoStress 1 en el que se aplica un esfuerzo y se determina la deformación resultante y, si llega a alcanzarse el flujo estacionario, la velocidad de cizalla. Estas dos concepciones de medida se conocen como reómetro de velocidad controlada y de esfuerzo controlado o, abreviadamente reómetros CR (control de velocidad) y CS (control de esfuerzo), tanto en ensayos rotacionales como oscilatorios lo que permite medir y analizar la estructura reológica de los materiales con gran precisión. Además el reómetro esta acoplado a un baño que permite trabajar a temperatura controlada. En la figura 9 se puede apreciar el reómetro utilizado.



Figura 9: Reómetro HaakeRheoStress 1

Los test rotacionales se utilizan para determinar el comportamiento de flujo de líquidos, dispersiones y geles. En este tipo de test se trabaja fundamentalmente en CR y CS. En primer lugar, el modo CR, consiste en fijar y controlar la velocidad (γ_p) y medir el esfuerzo de cizalla (τ) con el que se puede determinar la viscosidad. Por el contrario, en el modo CS se fija el esfuerzo de cizalla y se mide la velocidad de cizalla. Los reómetros que operan en modo CS poseen mayor sensibilidad para diferenciar el comportamiento reológico a muy bajas velocidades de cizalla, lo que permite extraer datos que en modo CR no se pueden obtener. Así, es posible generar curvas expandidas de flujo o viscosidad con intervalos de velocidad de cizalla de más de 6 órdenes de magnitud. Por otra parte, dado que se pueden obtener datos a muy baja velocidad de cizalla ($<10^{-3} \text{ s}^{-1}$) se pueden evaluar con mucha mayor precisión los valores de viscosidad límite a cizalla cero o el punto de flujo aparente.

Los test oscilatorios se utilizan para examinar todo tipo de materiales viscoelásticos, desde líquidos a baja viscosidad, geles e incluso sólidos rígidos. Este modo de análisis se denomina también análisis mecánico-dinámico.

5.2.2 Esfuerzo y deformación

El comportamiento reológico de una sustancia viene dado por la respuesta que ofrece a un esfuerzo externo o a una deformación. Por lo tanto, es necesario entender estos dos conceptos.

Las propiedades reológicas se definen a partir de la relación existente entre fuerza o sistema de fuerzas externas y su respuesta, ya sea como deformación o flujo. Todo fluido se va deformar en mayor o menor medida al someterse a un sistema de fuerzas externas. Dicho sistema de fuerzas se representa matemáticamente mediante el esfuerzo cortante “ $\frac{1}{100}$ ”, mientras que la respuesta dinámica del fluido se cuantifica mediante la velocidad de deformación “D”.

El esfuerzo o tensión, τ , es una fuerza por unidad de superficie:

$$\tau = \frac{F}{A} \left[\frac{N}{m^2} = Pa \right] \quad (1)$$

Si el esfuerzo es producido por una fuerza tangencial o de cizalla, se denomina esfuerzo de cizalla, σ . Es la fuerza por unidad de área que se requiere para el movimiento de un fluido. Según Newton la tensión de cizalla es proporcional al gradiente de velocidad ($\frac{du}{dy}$), o también denominado como D. Si se duplica la fuerza, se duplica el gradiente de velocidad:

$$\tau = \mu \cdot \frac{du}{dy} = \mu \cdot D \quad (2)$$

5.2.3 Viscosidad

El concepto de viscosidad nació con Newton, cuando en su obra "Philosophiae Naturalis. Principia Mathematica" afirmó que la resistencia ejercida, y que surge a partir de una falta en el deslizamiento de un fluido, si el resto de factores se mantienen, es proporcional a la velocidad a la que las partes de un fluido son separadas entre sí.

De este modo, se establece la proporcionalidad existente entre el esfuerzo por unidad de área ($\frac{F}{A}$) necesario para producir un gradiente de velocidades en un fluido, siendo la constante de proporcionalidad un factor que describe "la capacidad de deslizamiento de un fluido" (más tarde esta constante de proporcionalidad fue llamada viscosidad).

La viscosidad de un fluido Newtoniano se suele representar como μ , pero para fluidos no Newtonianos la viscosidad aparente se suele representar como η .

Por fluido newtoniano se entiende aquel fluido cuyo valor de viscosidad, a una presión y temperatura dadas, es único para cualquier velocidad de cizalla, siendo independiente del tiempo de aplicación de la cizalla.

Para líquidos Newtonianos, la viscosidad también se denomina coeficiente de viscosidad. Este coeficiente, en determinados fluidos deja de ser constante para convertirse en una función de la velocidad de deformación del fluido, apareciendo el término de viscosidad aparente o a veces viscosidad dependiente de la velocidad de cizalla.

La viscosidad real de los materiales puede ser afectada significativamente por factores como velocidad de cizalla, temperatura, presión y tiempo de cizalla, aunque de todos ellos, la velocidad de cizalla es el factor más interesante desde el punto de vista reológico. [16]

Variables que afectan a la viscosidad:

- Efecto de la velocidad de cizalla

La viscosidad de la mayor parte de las sustancias puede verse afectada sensiblemente por variables como la naturaleza de la sustancia, la temperatura, la presión, la velocidad de cizalla, el tiempo de cizalla, e incluso la presencia de campos eléctricos y magnéticos. De todas estas variables la más importante desde el punto de vista reológico, es la velocidad de cizalla.

El comportamiento newtoniano presenta las siguientes características:

1. La única componente del esfuerzo es la de cizalla, siendo nulas las dos diferencias entre esfuerzos normales.
2. La viscosidad no varía con la velocidad de cizalla.
3. La viscosidad es constante durante el tiempo de cizalla y el esfuerzo cae instantáneamente a cero al interrumpir la cizalla.

Una sustancia que se desvíe de cualquiera de estas características se dice que es no newtoniana. Dado que la mayor parte de los materiales no son newtonianos, y η no es un coeficiente sino una función de la velocidad de cizalla, desde el punto de vista reológico es preferible usar el término viscosidad. Así, se puede definir la función η (\square) como viscosidad de cizalla o viscosidad aparente.

- Efecto de la temperatura

La viscosidad de líquidos newtonianos disminuye al aumentar la temperatura siguiendo, aproximadamente, la ley de Arrhenius,

$$\eta = A \cdot e^{-B/T} \quad (3)$$

donde T es la temperatura absoluta y A y B son constantes del líquido. En general, cuanto mayor es la viscosidad, mayor tiende a ser su dependencia con la temperatura.

- Efecto de la presión

Otra variable que afecta a la viscosidad es la presión. La viscosidad de los líquidos aumenta exponencialmente con la presión, excepción hecha del agua por debajo de 30°C, en cuyo caso la viscosidad disminuye primero y después aumenta exponencialmente.

Dependencia de la viscosidad con la velocidad de cizalla

Fluidos no newtonianos

Toda sustancia que no cumple los requisitos de un fluido newtoniano se dice que es no newtoniano. En el caso más general, la viscosidad tiende a disminuir a medida que aumenta la velocidad de cizalla, comportamiento conocido como fluidificación por cizalla.

La terminología clásica se refiere a este comportamiento como pseudoplasticidad, o plasticidad cuando existe un punto de flujo definido, es decir, un valor umbral mínimo a partir del cual se produce el flujo. Por el contrario, cuando la viscosidad aumenta con la velocidad de cizalla, se dice que el fluido presenta un comportamiento de espesamiento por cizalla, que también se refiere como dilatancia.

En las figura 10 se representan el esfuerzo de cizalla frente a la velocidad para algunos de estos comportamientos que se alejan de la ley de Newton, este tipo de curvas se denominan normalmente curvas de flujo y se usan corrientemente para expresar el comportamiento reológico de los fluidos.

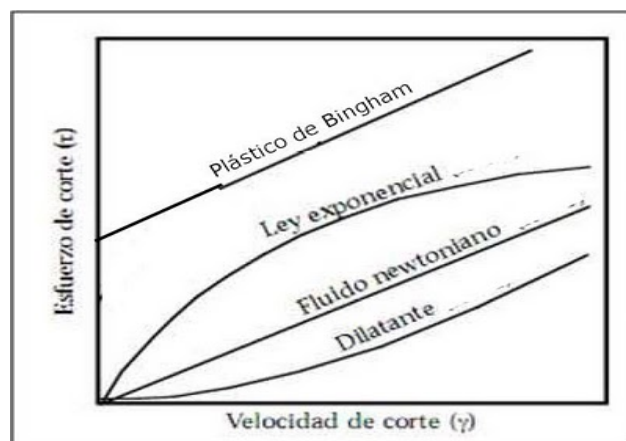


Figura 10: Curvas de flujo para distintos tipos de comportamiento.

Frente a los modelos lineales (los de Newton y Bingham) el comportamiento típico de la mayor parte de los materiales se aleja de la linealidad.

Fluidos no newtonianos fluidificantes

El comportamiento fluidificante es el preferido para multitud de etapas de procesamiento. Esto es debido a que, en reposo, la viscosidad es alta, lo que dificulta la tendencia de las partículas a sedimentar, mientras que en condiciones de flujo, la viscosidad disminuye, facilitando el flujo. En muchos casos, el efecto de fluidificación por cizalla es reversible, de forma que se recupera la estructura inicial tras la cizalla.

• Efectos del tiempo

Tixotropía

Si durante el proceso de agitación se deja de aplicar un esfuerzo de cizalla, a la suspensión le cuesta un cierto tiempo recuperar su estructura y viscosidad inicial. Cuando se trabaja con suspensiones cerámicas el fenómeno de tixotropía se considera desfavorable por lo que para el conformado de pizzas cerámicas de sílice se ha decidido trabajar con suspensiones que contengan contenido de SiO_2 máximo del 41% vol.

Por el contrario, el aumento de viscosidad con el tiempo bajo la acción de una cizalla constante, recibe el nombre de reopexia. Normalmente, se asocia la tixotropía con el comportamiento fluidificante y la reopexia con el espesante, y ambos procesos pueden ser reversibles o irreversibles.

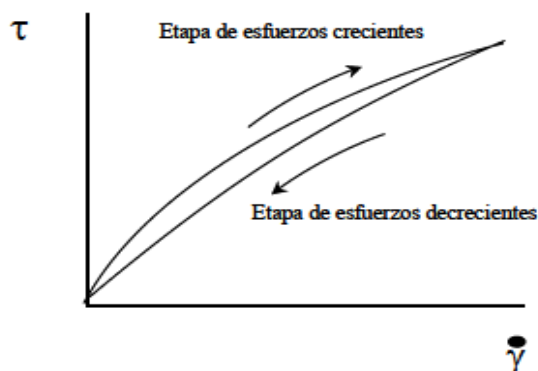


Figura 11: Forma general de las curvas de flujo de fluidos tixotrópicos.

La figura 11, muestra la forma general de las curvas de flujo obtenidas para fluidos no newtonianos dependientes del tiempo, en los que se aprecia la formación de

un ciclo de histéresis. En un fluido tixotrópico, al aumentar de forma constante la velocidad de cizalla, disminuye la viscosidad (curva de subida). En la rampa de bajada, esto es, a medida que la velocidad de cizalla disminuye, el esfuerzo de cizalla registrado es inferior al registrado en la curva de subida (para la misma velocidad de cizalla).

Reopexia

La reopexia se define como el comportamiento inverso a la tixotropía, esto es, el aumento de la viscosidad con el tiempo cuando se aplica una cizalla constante.

5.3 MOLINO PLANETARIO DE BOLAS

Los molinos planetarios de bolas de óxido de circonio pueden usarse para todas aquellas aplicaciones en las que se deben obtener granulometrías finísimas. Además de realizar los procesos clásicos de trituración y mezcla, estos molinos cumplen técnicamente con todos los requisitos para la molienda coloidal y cuentan con el rendimiento energético necesario para efectuar aleaciones mecánicas. La fuerza centrífuga extremadamente alta de estos molinos planetarios de bolas hace que se genere una energía de trituración muy alta, la cual se traduce en tiempos muy cortos de molienda. En la figura 12, se puede observar el modelo de molino planetario de bolas utilizado.



Figura 12: Molino planetario de bolas.

5.3.1 Ventajas

- Trituración potente y rápida hasta el rango submicrónico.
- Gran estabilidad sobre la mesa del laboratorio gracias a la tecnología FFCS.
- Innovador sensor de desequilibrio que permite la operación sin vigilancia.
- Configuración cómoda de parámetros a través de la pantalla y del mando de un solo botón.
- Ventilación automática de la cámara de molienda.
- Memoria para 10 rutinas SOP.
- Inicio automático programable.
- Memoria no volátil que guarda el tiempo restante de molienda
- Energía y velocidad regulables, para garantizar resultados reproducibles.
- Para ensayos de larga duración y operación prolongada.
- Moliendas en seco y en húmedo.
- Sistema de medición de presión y temperatura PM GrindControl (opcional)
- Medición del rendimiento energético.
- Amplia selección de materiales que permite la preparación de muestras para cualquier tipo de análisis.
- Safety Slider que garantiza una operación segura.

5.3.2 Aplicaciones

En la tabla 7 se pueden apreciar las distintas aplicaciones del molino planetario de bolas.

Tabla 7: Aplicaciones del molino planetario de bolas.

Aplicación	Pulverización, mezcla, homogeneización, molienda coloidal, aleación mecánica
Tipo de material	blando, duro, frágil, fibroso - seco o húmedo
Principio de molienda	impacto, fricción
Granulometría inicial	< 10 mm
Granulometría final	< 1 micra, para molienda coloidal < 0,1 micras
Ø efectivo rueda principal	141 mm
Tipos de tarros de molienda	"confort", tapa con válvula especial opcional, dispositivo de cierre de seguridad
Material de los útiles de molienda	acero templado, acero inoxidable, carburo de wolframio, ágata, corindón sinterizado, óxido de circonio
Operación por intervalos	sí, con inversión del sentido de giro
Potencia	750

5.3.3 Principio de funcionamiento

Los recipientes de molienda se encuentran colocados de forma excéntrica sobre la rueda principal. La rueda principal gira en sentido contrario que los recipientes de molienda con una relación de velocidad de 1:-2. El movimiento de las 50 bolas de óxido de zirconio de 1 cm de diámetro dentro de los recipientes, aplicando un ciclo de cambio de giro de tres minutos en cada sentido y un minuto parado, es afectado por un efecto Coriolis debido al movimiento giratorio diferente de éstos con respecto a la rueda principal.

La diferencia de velocidad entre las bolas y los recipientes se traduce en una acción combinada de fuerzas de choque y fricción que libera gran cantidad de energía dinámica. La gran interacción entre dichas fuerzas es responsable del alto grado de trituration de los molinos de bolas planetarios.

Los molinos planetarios con un solo puesto de molienda necesitan un contrapeso que balancee al recipiente de molienda. En el molino de bolas PM 100 dicho contrapeso puede deslizarse radialmente hacia fuera sobre un riel de guía inclinado. Esto permite balancear el centro de gravedad de recipientes de molienda de diferente tamaño y no se producen bamboleos fuertes en la máquina.

Las pocas vibraciones que se producen en el PM 100 son compensadas por las patas de libre movimiento lateral. Esta tecnología FFCS innovadora permite movimientos circulares mínimos en la carcasa del aparato, con lo que la masa es compensada automáticamente. De esta forma, la mesa del laboratorio sólo debe absorber las fuerzas de fricción mínimas que se producen en las patas.

Así el PM 100 puede garantizar, incluso con fuerzas máximas de trituración dentro de los recipientes de molienda, una operación silenciosa y segura con una compensación máxima de las vibraciones. [17]

5. 4 ENSAYOS DE FLEXIÓN A 3 PUNTOS

En muchos materiales frágiles no se puede realizar con facilidad el ensayo de tensión convencional, a causa de la presencia de imperfecciones en la superficie. Con frecuencia, solo con poner un material frágil en las mordazas de la máquina de ensayo de tensión, se produce la fractura. Éste es el caso de los materiales cerámicos, por eso para evaluar este tipo de propiedades se realizan ensayos de flexión.

Por ello la configuración elegida para la realización de este ensayo es la denominada a “tres puntos”. Este ensayo consiste en apoyar en dos puntos (mandriles) la probeta a ensayar y aplicar sobre su centro superior una carga mediante un tercer mandril, de manera que la probeta flexione. [18]

En la figura 13 se puede observar el ensayo de flexión a tres puntos.

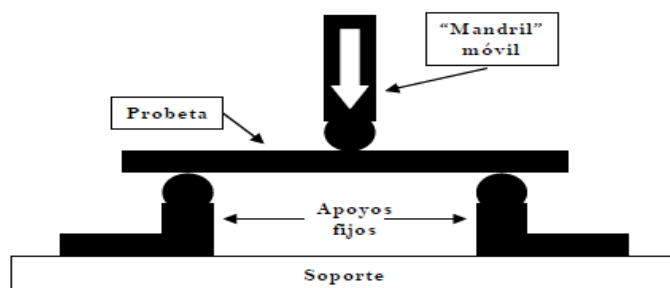


Figura13: Esquema del ensayo de flexión a tres puntos.

Según la teoría general de la flexión, la mitad superior de la probeta trabaja a compresión, mientras que la mitad inferior lo hace a tracción. Así, existe una sección longitudinal de la misma, a medio camino entre las superficies superior e inferior, que no está sometida ni a esfuerzos de compresión ni de tracción. A esta sección se la denomina fibra neutra. Los esfuerzos máximos de tracción se dan en la fibra más externa de la mitad inferior, longitudinalmente justo a medio camino entre los apoyos de la probeta (punto de la aplicación de la carga), y son los responsables de la rotura de la misma.

En la figura 14 se muestran las zonas sometidas a un estado tensional al que están sometidas las probetas.

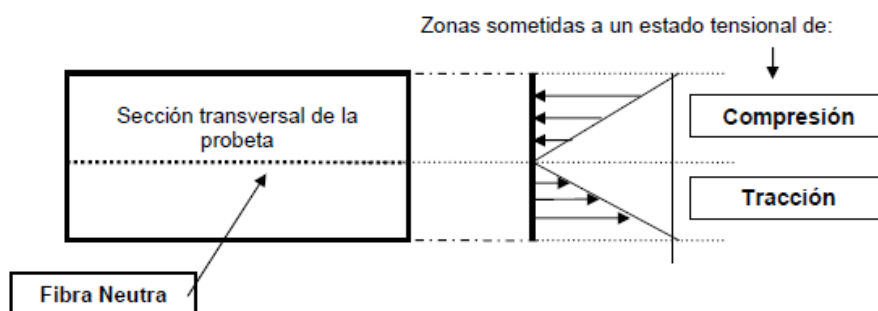


Figura 14: Esquema del estado tensional al que está sometida la probeta en el ensayo a flexión.

Los ensayos se realizan en una máquina INSTRON 5583. El equipo aplica fuerzas o desplazamientos a la muestra de ensayo con objeto de medir la resistencia del material, rigidez y demás parámetros que definen su comportamiento mecánico.

Sus características técnicas son:

- Carga máxima: 100 kN.
- Células de carga: de 100 N a 100 kN.

Sus aplicaciones son las siguientes:

- Determinación de las propiedades mecánicas del material: módulo de elasticidad, resistencia a rotura, deformación a rotura, coeficientes de Poison, etc.
- Aplicación de esfuerzos de tracción, compresión, flexión, cortadura, fluencia, etc.
- Aplicación de esfuerzos o deformaciones a una pieza o componente para simular su comportamiento en servicio.

La máquina aplica sobre la muestra objeto de ensayo una deformación con velocidad constante. Una célula de carga mide la fuerza ejercida en cada momento. De esta forma se obtienen las curvas de comportamiento mecánico del material (curvas tensión-deformación). A partir de dichas curvas se obtienen los parámetros característicos del comportamiento mecánico: tensión de rotura, fluencia, módulos elásticos, etc.

Para el cálculo de la tensión máxima a flexión a partir de los valores obtenidos mediante este ensayo, se utiliza la siguiente ecuación:

$$\sigma_f \text{ (MPa)} = \frac{3}{2} \cdot \frac{L \cdot F_M}{W \cdot e^3} \quad (4)$$

Donde F es la carga aplicada en N, L es la distancia entre apoyos en mm, W es el ancho de la pieza en mm y e el espesor en mm.

6. PARTE EXPERIMENTAL

6.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

Como compuesto cerámico principal de la matriz se ha utilizado polvo de sílice amorfa, SiO_2 . Entre sus propiedades destacan su bajo coeficiente de expansión térmica ($0,54 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) que le confiere una alta resistencia al choque térmico, su baja conductividad térmica (1,38 W/mK), su alta dureza (600 Kg/mm^2) y que es inerte químicamente a temperaturas moderadas (salvo en ácido fluorhídrico que se disuelve).

Como medio dispersante se ha utilizado silicasol, que es un coloide acuoso comercial de nanopartículas de sílice en agua, porque además de ser un buen dispersante es un excelente aglomerante y proporciona una mayor compactación de las piezas procesadas y les confiere mejores propiedades mecánicas.

Por otro lado, las fibras utilizadas como refuerzo de la matriz cerámicas son de tipo cerámico porque son resistentes a elevadas temperaturas de servicio.

A continuación se indican los resultados obtenidos en la caracterización de los materiales de partida utilizados en este proyecto.

6.1.1 Sílice

En la preparación de las suspensiones cerámicas estudiadas en este proyecto, se parte de polvo cerámico comercial de sílice amorfa con una pureza $> 99 \%$ suministrado por Lianyungar Ristar (China).

El tamaño de partícula se ha determinado mediante Difracción Láser (LS 13 320, Beckman Coulter). Esta técnica se basa en que las partículas dispersan la luz en todas las direcciones con un patrón de intensidad, que es dependiente del tamaño de partícula. Los parámetros que caracterizan la distribución de tamaño de partícula son fundamentalmente el d_{50} y el d_{90} , que determinan el porcentaje de partículas que tienen un tamaño inferior a dicho valor.

En la figura 15 y tabla 8 se muestran los resultados obtenidos de la distribución del tamaño de partícula.

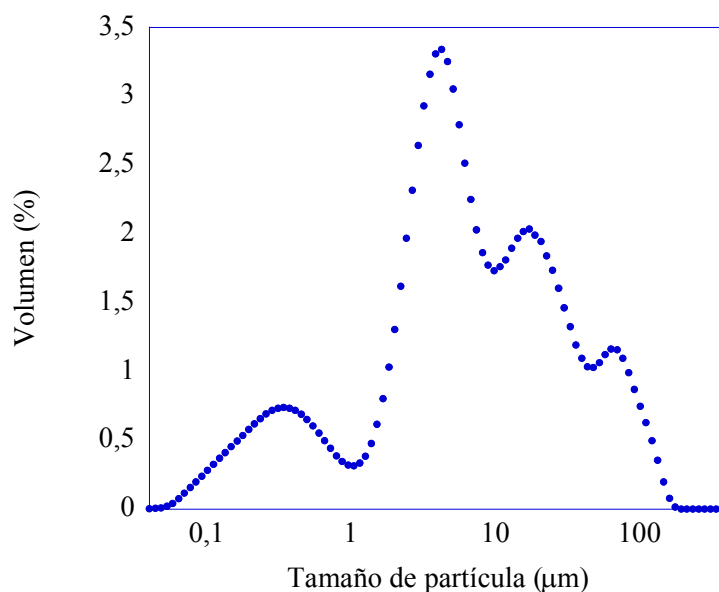


Figura 15: Distribución de tamaño de partícula de SiO₂ suministrado

Tabla 8: Tamaño de partícula SiO₂ suministrado (μm).

	d₁₀	d₂₅	d₅₀	d₇₅	d₉₀
SiO₂ suministrado	0,705	1,259	5,760	16,71	35,87

El tamaño de la partícula del polvo de sílice inicial es micrométrico siendo el tamaño medio de las partículas, d₅₀, en torno a 6 μm, y el d₉₀, 36 μm para el polvo de sílice suministrado.

En la figura 16 se muestra una imagen SEM del polvo de sílice, donde se puede observar partículas de tamaño superior a 30 μm con distintas formas poliédricas.

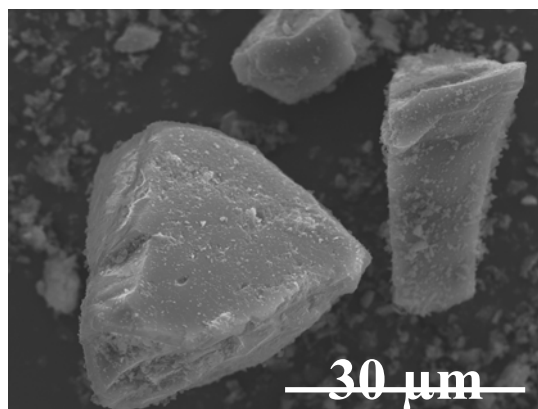


Figura 16: Imagen SEM de las partículas de polvo de SiO₂ suministrado y molido en 2:30 horas a 300 rpm respectivamente.

Por otro lado, se ha determinado la densidad específica del polvo de sílice utilizado mediante picnometría de Helio (AccuPyc II 1340, Micromeritics) que permite determinar la densidad específica de materiales sólidos midiendo la cantidad de helio desplazado por la muestra. La densidad específica media del polvo de sílice utilizado es en ambos casos de $2.28 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

El área superficial se ha determinado mediante porosimetría de mercurio (Pore Master, Quantachrome). La medición del tamaño y del volumen de los poros se consigue inundando una muestra del material en cuestión debajo de una cantidad limitada de mercurio y luego aumentando hidráulicamente la presión. El área específica superficial es de $3,24 \text{ m}^2/\text{g}$.

Además, se ha comprobado mediante Difracción de Rayos X (Bruker D8, Advance Series 2) que la sílice de partida suministrada no es cristalina como se puede observar en la figura 17.

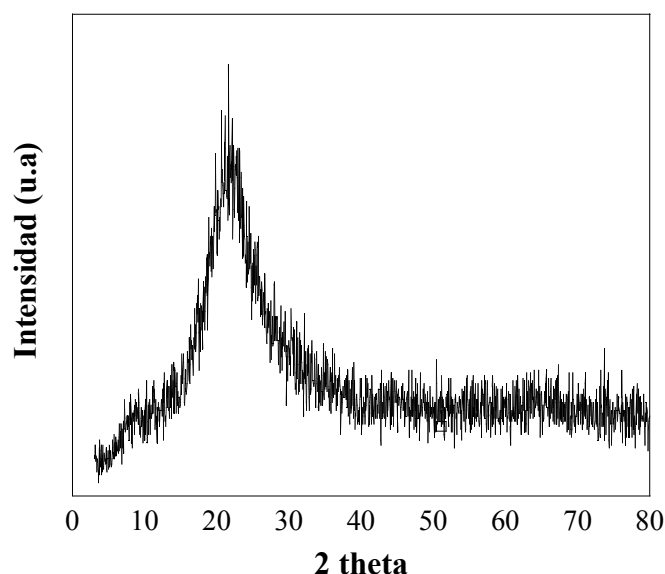


Figura 17: Difractograma de XRD del polvo de sílice.

6.1.2 Silicasol

En la preparación de suspensiones se utiliza como medio dispersante silicasol, que es una solución coloidal de alta hidratación molecular de nanopartículas de sílice dispersas en agua. Tiene un contenido en SiO_2 del 30% en peso y un pH de 9,2. El tamaño medio de las partículas de sílice contenidas en él es de 22,85 nm por lo que el área específica de superficie es muy amplia, de $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, lo cual indica que es un polvo muy reactivo. Su viscosidad media es de 5 mPa·s.

6.1.3 Fibras cerámicas

Las fibras utilizadas en este proyecto como refuerzo de la matriz cerámica son de tipo cerámico y han sido suministradas por la empresa Unifrax. Esta empresa comercializa tres tipos de fibras cerámicas, Fiberfrax, Insulfrax y Fibermax.

Las fibras de tipo Fiberfrax están formadas por sílice y alúmina en un 99 % y en diferentes composiciones, están catalogadas por el reglamento REACH como cancerígenas tipo 1B por lo que han sido descartadas para la fabricación del material compuesto deseado. Las lanas de tipo Insulfrax son de silicatos de alcalinotérreos y soportan temperaturas de hasta 1200 °C en continuo. Finalmente, las fibras de tipo Fibermax son policristalinas y pueden soportar hasta 1800 °C en continuo. Estos dos últimos tipos de fibras son biosolubles y no suponen ningún riesgo para la salud. Debido

a los requerimientos térmicos del material y de su procesado, se han seleccionado para la elaboración del material compuesto las fibras de tipo Insulfrax.

En la tabla 9 se muestran las propiedades físico-químicas de las fibras de silicato de alcalinotérreos (Insulfrax) seleccionadas para la elaboración de los materiales compuestos de este proyecto.

Tabla 9: Propiedades físico-químicas de las fibras de silicatos de alcalinotérreos (Insulfrax).

Composición Química (% peso)		Propiedades físicas		Conductividad térmica (W/mK)	
SiO ₂	61 – 67	Color	Blanco	200 °C	0.06
CaO	27 – 33	Punto de fusión	>1330 °C	400 °C	0.09
MgO	2.5 – 6.5	Diámetro medio	3 µm	600 °C	0.14
Al ₂ O ₃	< 1	Densidad	96 y 128 kg/m ³	800 °C	0.20
Fe ₂ O ₃	< 0.6			1000 °C	0.29

En la tabla 9 se puede observar que el componente mayoritario de este tipo de fibras es la sílice y que contiene otros óxidos como CaO, MgO, Al₂O₃ y Fe₂O₃. Además, entre sus propiedades físicas destacan el color blanco, el diámetro medio y su elevado punto de fusión. Por otro lado, su baja conductividad térmica hace que sean idóneas para la aplicación deseada. Las fibras de las que se dispone para el desarrollo de este proyecto tienen una densidad de 96 y 128 kg/m³.

Con el objetivo de analizar la estabilidad térmica que presentan este tipo de fibras se ha realizado un análisis termogravimétrico con el equipo SDT Q600 V8.3 (TA Instruments). En la figura 18 se muestra la representación gráfica del TGA-DSC que se ha realizado con una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta 1400 °C en atmósfera de aire.

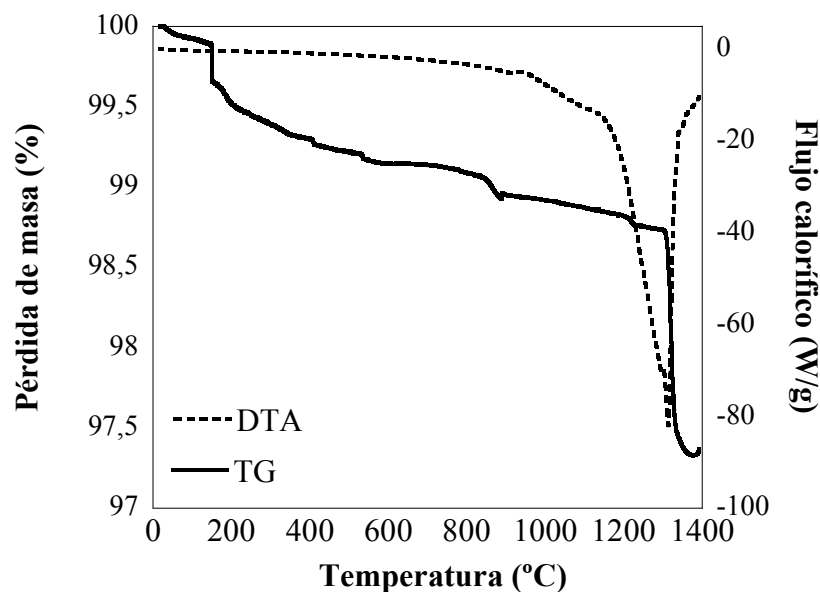


Figura 18: Representación TGA-DSC de fibras cerámicas Insulfrax.

La línea continua de la figura 18 representa la pérdida de masa de la muestra de fibra cerámica en función de la temperatura. Ésta indica que hasta 1400 °C la pérdida de masa total es inferior al 3%. La pérdida de masa hasta 400 °C indica la eliminación de pequeñas cantidades de agua y de aditivos orgánicos que contienen las fibras inicialmente. Esto sugiere que sería adecuado realizar un tratamiento térmico previo entre 300 y 400 °C para eliminar estos aditivos. Además, se puede observar un descenso más abrupto de la curva a partir de 1300 °C que coincide con el punto de fusión proporcionado por el fabricante (1330 °C) lo que indica la degradación completa de este tipo de fibras y que la temperatura a la se somete a este tipo de fibras debe ser inferior a 1300 °C.

Por otro lado, la curva de flujo calorífico en función de la temperatura (línea discontinua) indique que a partir de 1100 °C comienza un proceso endotérmico que está relacionado con alguna transformación de fase. Por tanto, la temperatura máximo a la cual se pueden someter este tipo de fibras es 1100 °C.

6.2 PREPARACIÓN DE LAS SUSPENSIONES

En este proyecto las suspensiones cerámicas se preparan siguiendo los resultados obtenidos en trabajos previos sobre la estabilización de partículas micrométricas de sílice vítrea dispersas en un coloide acuoso de nanopartículas de sílice, denominado silicasol.

A partir de la definición del contenido en sólido en volumen se determina la masa de sílice a añadir, $m_{\text{sílice}}$, en función de volumen del medio dispersante, V_L :

$$Vol = \frac{V_{\text{sólido}}}{V_{\text{sólido}} + V_{\text{líquido}}} = \left(\frac{\frac{m_{\text{sílice}}}{\rho_{\text{sílice}}}}{\frac{m_{\text{sílice}}}{\rho_{\text{sílice}}} + V_{\text{líquido}}} \right) \quad (5)$$

$$m_{\text{sílice}} = \left(\frac{\rho_{\text{sílice}} \cdot Vol}{1 - Vol} \right) \cdot V_{\text{líquido}} \quad (6)$$

Siendo $\rho_{\text{sílice}}$ la densidad de la sílice (2,28 g/cm³) y vol. el volumen de sólido micrométrico contenido en la suspensión expresado como tanto por uno.

Una vez conocida la masa de sílice en función del volumen de líquido, se determina la cantidad de defloculante necesaria y se añade sobre el volumen de silicasol establecido.

Se fija el pH hasta un valor determinado, en torno a 9,2 y se adiciona el polvo de sílice poco a poco manteniendo la suspensión en agitación. Finalmente, la suspensión se somete a ultrasonidos con una potencia de 300 W durante 3 minutos con ciclos de 0,5 s para romper los aglomerados y se ajusta el pH de nuevo hasta 9,2.

Para reducir el tamaño de partícula del polvo de sílice suministrado, la suspensión se somete a un proceso de molienda en vía húmeda en un molino planetario de bolas (PM 100, Retsch). Una vez finalizado el proceso de molienda, la suspensión se mantiene en agitación.

En este proyecto se ha trabajado con suspensiones con un contenido de sílice en volumen total de 41%, considerando las micropartículas de polvo adicionadas así como las nanopartículas que contiene el silicasol.

6.3 OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE MOLIENDA

En el conformado de materiales cerámicos es fundamental adecuar las características de los materiales de partida suministrados. El tamaño de partícula juega un papel importante en las características y propiedades finales de las piezas procesadas, por lo que debe controlarse para obtener piezas homogéneas y libres de defectos. El polvo de sílice suministrado presenta una amplia distribución de tamaño de partícula, por tanto es necesario someterlo a un proceso de molienda para reducirlo. Estudios anteriores [3] sobre la estabilidad y desestabilización de suspensiones de sílice con este polvo de partida han determinado que las condiciones más adecuadas para obtener suspensiones estables es someter al polvo de partida a un proceso de molienda durante dos horas y media a 300 rpm. El primer estudio que se ha realizado en este proyecto es el estudio de nuevas condiciones de molienda con el objetivo de reducir el tiempo que se invierte en esta etapa del conformado del material compuesto.

Para seleccionar las condiciones de molienda más adecuadas se ha realizado una comparación del tamaño de partícula del polvo de sílice suministrado sometido a 500 y 600 rpm durante 30 minutos y 1 hora con los resultados de dichos estudios anteriores, En la figura 19 y en la tabla 10 se puede observar la distribución de tamaño de partícula de las condiciones de molienda estudiadas.

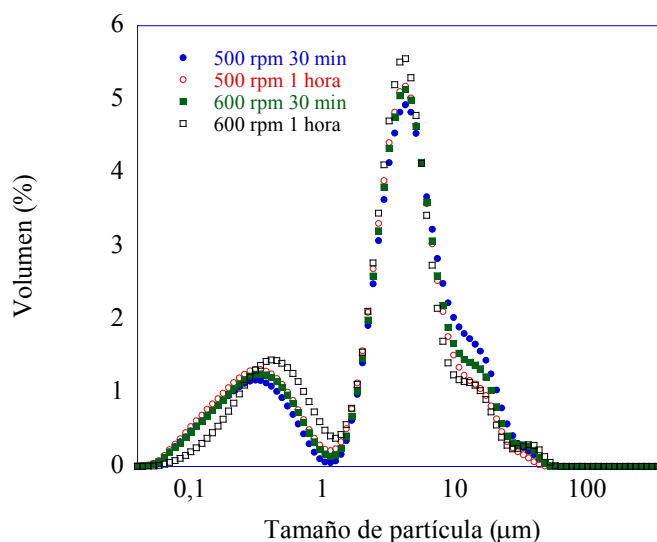


Figura 19: Comparación tamaño de partícula del polvo sometido a 500 y 600 rpm

Tabla 10: Resultados del tamaño medio de las partículas a distintas condiciones.

	d₁₀(μm)	d₅₀(μm)	d₉₀(μm)
300 rpm 2 horas y media	0.244	3.730	8.800
500 rpm 30 minutos	0.272	4.261	14.17
500 rpm 1 hora	0.248	3.776	10.80
600 rpm 30 minutos	0.255	3.930	12.61
600 rpm 1 hora	0.271	3.994	12.82

El objetivo de este estudio del proceso de molienda es seleccionar unas condiciones que reduzcan el tiempo de preparación de suspensiones y que proporcionen unos resultados, en cuanto a tamaño de partícula, similares a los obtenidos con anterioridad para 2 horas y media a 300 rpm para la fabricación de materiales compuestos en menor tiempo. Si se comparan los resultados que se muestran en la tabla 9 se puede observar que en todos los casos hay una reducción del tamaño medio de las partículas y la eliminación de las partículas más grandes. En el caso de una molienda a 600 rpm debería obtenerse una reducción mayor de estos parámetros, sin embargo esto no ha sucedido debido a que la muestra se calienta en exceso y se produce eliminación del disolvente y por tanto el contenido en sólidos de la suspensión es mayor y esto supone una molienda menos efectiva. Además, estas condiciones han sido descartadas porque el calentamiento del recipiente y como consecuencia la evaporación del agua de la suspensión supone una variación del contenido en sólido que no se puede controlar. Si se comparan los resultados obtenidos para 500 rpm durante 30 minutos y 1 hora se puede observar que el tamaño de las partículas más grandes se reduce en mayor medida cuando se muele durante 1 hora. Debido a que cuanto más estrecha es la distribución de tamaño de partícula, más homogéneas son las piezas finales que se procesan se ha seleccionado como condiciones finales una molienda a 500 rpm durante 1 hora aplicándose un ciclo de cambio de giro de 3 minutos y 1 minuto parado. Se ha trabajado con 50 bolas de óxido de zirconio de 1 cm de diámetro para un contenido aproximadamente de 150 ml. Para ello se ha utilizado un molino planetario de bolas (PM 100 Retsch).

La viscosidad de las suspensiones cerámicas también se ha utilizado como parámetro de control y evaluación del proceso de molienda. En la figura 20 se muestran las curvas de flujo de suspensiones con un 41% vol. de sílice en silicasol. Aunque las

cantidad de defloculante necesaria depende del tamaño de partícula y del área específica, se han comparado las curvas de flujo inicialmente con un contenido de Duramax D3005 de 1.8% en peso respecto del polvo de sílice adicionado.

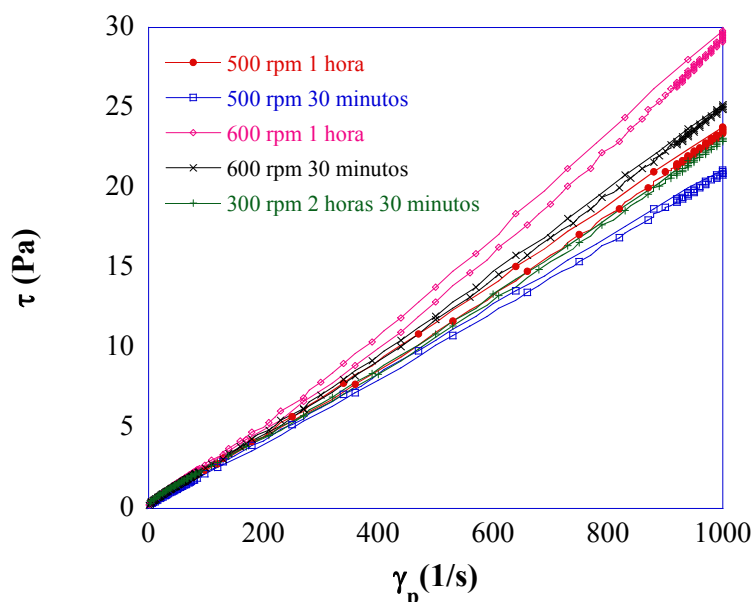


Figura 20: Curvas de flujo de suspensiones con un 41% de sílice en silicasol.

La tendencia de las curvas de flujo que se observa en la figura 20 indica que las suspensiones no son tixotrópicas, es decir, que la curva de subida coincide con la curva de bajada, aunque para el caso de 600 rpm durante 1 hora comienza a observarse el fenómeno de tixotropía. En el procesamiento cerámico, interesa que las suspensiones no sean tixotrópicas. Las curvas de flujo expuestas en la figura 20 muestran un comportamiento reológico similar para suspensiones del 41% vol. de SiO₂ molida durante dos horas y media a 300 rpm y durante una hora a 500 rpm. Este comportamiento reológico similar corrobora los resultados expuestos anteriormente para la selección de las nuevas condiciones de molienda. Por tanto, las nuevas condiciones de molienda seleccionadas para ahorrar tiempo en el procesamiento de este material son 500 rpm durante 1 hora.

6.4 ESTABILIDAD DE LAS SUSPENSIONES DE POLVO DE SiO_2

6.4.1 Medidas de potencial zeta en función del pH

Para determinar el rango de pH más adecuado de trabajo al cual la suspensión es estable se realizan medidas de potencial zeta utilizando el equipo ZS Nano (Malvern Instruments) al que se le acopla un dispositivo autotitrador. Se parte de una suspensión diluida ($1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) a pH básico y el autotitrador permite adicionar a la muestra pequeñas cantidades de ácido clorhídrico (1M) haciendo un barrido hasta pH ácido. El potencial zeta (ζ) es indicativo de la estabilidad de las suspensiones coloidales porque expresa la energía potencial eléctrica en la doble capa eléctrica que rodea las superficies de los coloides de la suspensión. Para que una suspensión sea estable, la energía de repulsión electrostática debe superar a la energía de atracción de Van der Waals y ser mayor que la energía de agitación térmica de la suspensión, de forma que el número de colisiones entre las partículas que puedan causar la aglomeración sea reducido.

De forma práctica, se establece que una suspensión es estable si el potencial zeta tiene un valor mayor que 30 mV en valor absoluto.

En la figura 21 se muestran los resultados de medidas del potencial zeta en función del pH para dos suspensiones diluidas ($1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) de polvo de sílice molido durante 2 horas y media a 300 rpm y durante 1 hora a 500 rpm.

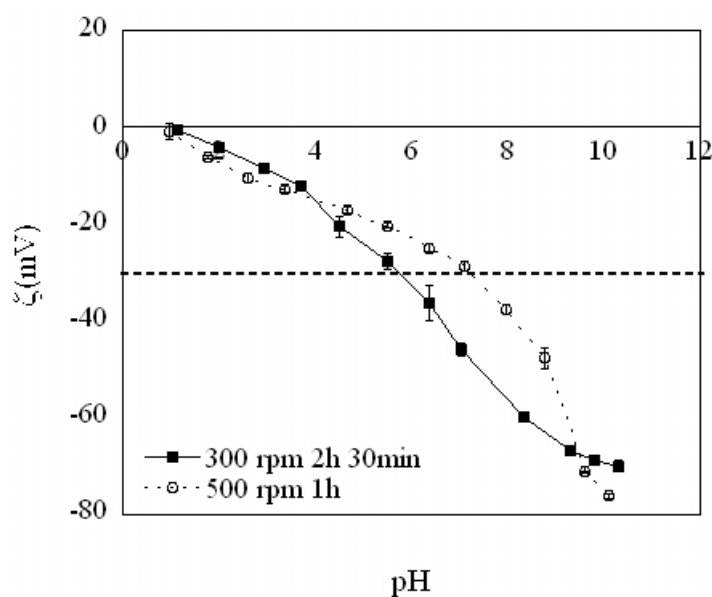


Figura 21: Potencial zeta en función del pH.

En la figura 21 se puede observar que el punto isoeléctrico para ambas suspensiones de sílice, es decir el pH para el cual $\zeta=0$, se alcanza en la región ácida a pH próximo a 1.5. Se puede comprobar que el rango de pH en el cual la suspensión es estable es mayor para el polvo de sílice molido durante 2 horas y media a 300 rpm, siendo la región de estabilidad desde pH 5.7 hasta la región básica. Sin embargo, para el polvo molido durante 1 hora a 500 rpm la región de estabilidad comienza a partir de pH 7.2. A pesar de la mayor estabilidad que presenta el polvo molido durante dos horas y media a 300 rpm, el pH de trabajo más adecuado para trabajar con partículas de sílice es en torno a 9 y a ese pH ambas suspensiones presentan una estabilidad similar.

6.4.2 Optimización de la cantidad de defloculante

Para garantizar la estabilidad de una suspensión se ha adicionado un polielectrolito, Duramax D3005, que es una sal de amonio de un polímero acrílico que estabiliza las suspensiones por medio de un mecanismo electrostérico. La cantidad de defloculante que debe añadirse para optimizar la estabilidad de la suspensión se ha determinado mediante reología. La cantidad de defloculante que hay que añadir depende del área específica del polvo utilizado. El proceso de molienda, reduce el tamaño de partícula y aumenta el área específica del polvo suministrado. Por tanto, los resultados obtenidos en trabajos previos en cuanto a la cantidad óptima de defloculante no pueden ser utilizados si se cambian las condiciones de molienda. Por otro lado, la reducción del tamaño de partícula supone un aumento de la viscosidad. Todo esto conduce a que la cantidad de defloculante a añadir se debe determinar para cada tipo de suspensión.

Para ello, se ha realizado un estudio de las curvas de viscosidad de suspensiones de un 41% vol. de SiO_2 con distintos % de D3005 respecto al contenido en polvo micrométrico adicionado, para determinar la concentración de defloculante que reduce en mayor medida la viscosidad, de forma que cuanto menor sea ésta, mayor será el contenido en sólido que admitirá la suspensión. Además, se ha analizado la influencia del pH de trabajo y la evolución temporal de las suspensiones en función de la cantidad de defloculante para garantizar que las condiciones de estabilidad se mantienen con el tiempo.

En las tablas 11 y 12 se muestran los datos de viscosidad para pH 8.2 y 9.2, medida en modo CR con un reómetro RS1, Haake, a 100 s^{-1} de suspensiones del 41%

vol. de SiO₂ molidas a 500 rpm durante 1 hora para diferentes contenidos de defloculante D3005.

Tabla 11: Datos de viscosidad a distintos % de D3005 a pH 8.2

% D3005	pH	η (100 s ⁻¹) mPas	
		4 horas	24 horas
1.5	8.2	26.19	28.52
1.8	8.2	25.28	64.52
2.1	8.2	24.11	50.47
2.4	8.2	32.38	33.65

Tabla 12: Datos de viscosidad a distintos % de D3005 a pH 9.2

% D3005	pH	η (100 s ⁻¹) mPas	
		4 horas	24 horas
1.5	9.2	25.84	28.44
1.8	9.2	26.5	30.89
2.1	9.2	28.1	31.64
2.4	9.2	28.53	53.12

En la figura 22 se puede mostrar la tendencia de la viscosidad medida a 100 s⁻¹ en función del porcentaje de Duramax D3005 para suspensiones del 41% vol. de SiO₂ en silicasol a pH 8.2 y 9.2 medida a las 4 y 24 horas de la preparación de la suspensión.

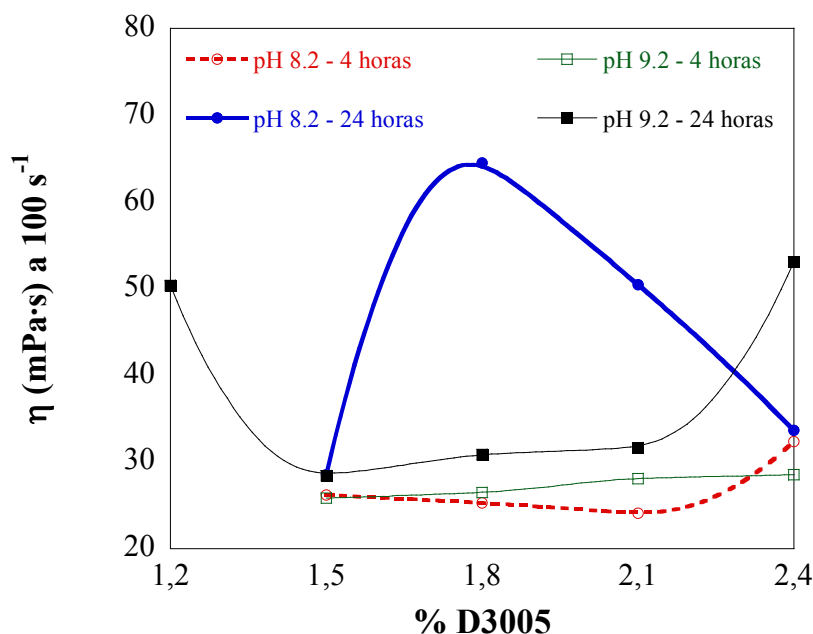


Figura 22: Viscosidad (mPa·s) a 100 s⁻¹ en función del % D3005 a pH 8.2 y 9.2 medida a las 4 y 24 horas

Si se comparan los resultados obtenidos en función del pH, se puede observar que el contenido de defloculante necesario para estabilizar una suspensión depende del pH de trabajo, y es menor cuanto mayor es el pH al que se trabaja. Esto se debe a que el defloculante utilizado, Duramax D3005, es una sal de amonio de un polímero acrílico cuya estructura molecular se indica en la figura 23.

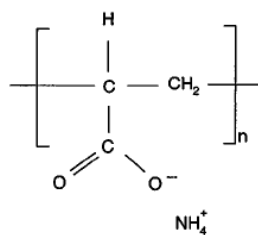


Figura 23: Estructura molecular del Duramax D3005

El defloculante utilizado es un polielectrolito débil [19], es decir, se ve afectado por el pH de trabajo debido a que los grupos carboxilo que contiene se protonan en mayor o menor medida dependiendo del pH de la suspensión y afectando por tanto a su capacidad estabilizadora. En el caso de trabajar a pH 8.2 el mínimo de viscosidad se consigue con la adición de 2.1 % de Duramax D3005, en cambio, cuando se trabaja a pH 9.2 dicho mínimo se consigue con la adición de 1.5 %, obteniéndose valores de viscosidad 24.11 y 25.84 mPa·s para pH 8.2 y 9.2 a 4 horas, respectivamente. Estos

resultados están de acuerdo con la protonación del polielectrolito en función del pH [20] A pH 9.2 el polielectrolito se encuentra menos protonado y por tanto la cantidad de grupos negativos, procedentes de los grupos carboxilo, es mayor, lo que indica que es necesario menor cantidad de defloculante para lograr la estabilidad de la suspensión. Por el contrario, a pH 8.2 el número de grupos carboxilo que se encuentran desprotonados es mayor y por tanto la cantidad de polielectrolito que hay que adicionar es mayor para garantizar la estabilidad de una misma suspensión.

Por otro lado, si se compara la evolución temporal de la suspensión se puede observar que en el caso de trabajar a pH 8.2, las suspensiones no mantienen su viscosidad constante cuando se adiciona 1.8 y 2.1 % observándose cambios notables en la viscosidad de la muestra al cabo de 24 horas. Incluso se ha observado que si la suspensión se mantiene en agitación durante más de 24 horas al cabo de cierto tiempo ésta gelifica. Esto indica que estas suspensiones a pH 8.2 no son estables, por lo que se han descartado para este estudio.

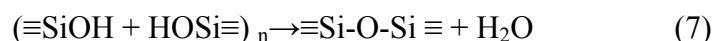
Sin embargo, para las suspensiones preparadas a pH 9.2 sólo se observa un aumento significativo de la viscosidad con el tiempo en el caso de adicionar 2.4% de D3005. Este resultado está de acuerdo con trabajos de otros autores que indican que un exceso de la cantidad de defloculante conduce a la floculación y desestabilización de las suspensión [21]. Además, se ha realizado una medida adicional para 1.2% de Duramax D3005 a pH 9.2 para corroborar que el mínimo de viscosidad se encuentra cuando se adiciona 1.5% de D3005 respecto del polvo de sílice.

Los resultados que se han expuesto en este apartado permiten concluir que la cantidad de defloculante que garantiza la estabilidad temporal de las suspensiones del 41% vol. de SiO₂ molido durante 1 hora a 500 rpm es de 1.5 % respecto al polvo de sílice micrométrico cuando se trabaja a pH 9.2.

6.5 DESESTABILIZACIÓN DE LAS SUSPENSIONES

El proceso seleccionado para provocar la desestabilización de suspensiones de sílice es mediante un mecanismo de gelificación con una sal inorgánica. Como agente gelificante se ha seleccionado una sal formada por un catión monovalente, cloruro de amonio. La gelificación ocurre porque la presencia de la sal inorgánica en la suspensión reduce el espesor de la doble capa y la repulsión electrostática, rompe puentes de

hidrógeno y permite, además, la desabsorción de polímeros en las superficies de las partículas. La utilización de silicasol como medio dispersante supone la presencia de nanopartículas de sílice con una alta hidratación presentes en forma de grupos silanol (Si-OH). La acción desestabilizadora de la sal favorece que estos grupos entren en contacto directo y reacciones entre ellos según la siguiente reacción de polimerización por condensación, formándose estructuras tridimensionales unidas por enlaces siloxano (Si-O-Si) y provocando la gelificación de la suspensión.



El método seleccionado para la determinación del tiempo de gelificación consiste en transferir 10 ml de suspensión con la correspondiente cantidad de cloruro de amonio que queremos determinar diluida en 1 ml de H₂O, en tubos de ensayo y aplicar un movimiento suave de vaivén. El tiempo de gelificación se fija cuando la superficie de la suspensión deja de moverse. En este proyecto se ha buscado la concentración de cloruro de amonio que provoca la gelificación de la suspensión en un tiempo suficiente para la manipulación de la muestra y la impregnación de las fibras con la suspensión cerámica. En base a estudios anteriores, se ha analizado el tiempo de gelificación para 0.075 y 0.08 M de cloruro de amonio, obteniéndose valores de 45 y 35 minutos respectivamente. Finalmente, se ha seleccionado como concentración más adecuada para provocar la desestabilización de suspensiones del 41% vol. de SiO₂ dispersas en silicasol molidas durante una hora a 500 rpm y a pH 9.2, 0,08 M.

En conclusión, la metodología desarrollada en este proyecto para el conformado de la matriz cerámica de materiales compuestos cerámicos, se basa en la preparación de una suspensión con un 41% en volumen de sílice en polvo dispersa en silicasol a pH 9.2 y con adición de un 1.5% de Duramax D3005 y molida durante una hora a 500 rpm y posteriormente se provoca su desestabilización mediante la adición de 0.08 M de cloruro de amonio.

6.6 FABRICACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO

Una vez determinadas las condiciones de estabilidad para preparar una suspensión estable y homogénea y posteriormente provocar su desestabilización, se procede a la fabricación de materiales compuestos cerámicos. De forma general, el método a seguir consiste en la impregnación de las fibras cerámicas con una suspensión cerámica, seguido de una laminación o compactación mediante vacío o prensado en caliente. Durante la compactación debe tener lugar la transición de la suspensión fluida, sol, a un estado de gel. A continuación se procede a la eliminación del agua mediante un secado a temperatura controlada, y finalmente, si es necesario, la aplicación de un tratamiento térmico conduce a densificar el material.

En este proyecto se parte de una suspensión estable preparada a partir de las condiciones estudiadas en el apartado anterior con la que se impregnan las fibras cerámicas suministradas por la empresa Unifrax de tipo Insulfrax. Se dispone de fibras cerámicas de silicatos de alcalinotérreos con un espesor de 13 mm y densidades de 96 y 128 Kg/cm³. Se han fabricado muestras de 1, 2 y 3 capas de fibras apiladas, manteniendo la presión aplicada para su consolidación prácticamente constante con el objetivo de analizar la influencia que ejercen las fibras cerámicas considerando su densidad y número de capas, así como la realización de tratamientos térmicos posteriores de densificación.

6.6.1 Proceso de fabricación

Las fibras seleccionadas para la fabricación del material compuesto deseado son de tipo manta debido a su fácil impregnación. En primer lugar, se corta la manta de fibras cerámicas Insulfrax con las dimensiones deseadas para la fabricación de las muestras. En este proyecto, se han fabricado dos tipos de probetas, placas de 10x10 cm² y de 10x2 cm² para realizar ensayos de flexión que permiten evaluar las propiedades mecánicas del material.

El método seguido en este proyecto para la fabricación del composite deseado se muestra en la figura 24 y consiste en la impregnación de las fibras con una suspensión del 41% vol. de SiO₂ dispersa en silicasol que contiene un 0.08 M de cloruro de amonio. Para garantizar que las fibras cerámicas se impregnen completamente con la suspensión cerámica, se utiliza una cuba donde las fibras queden completamente sumergidas en la

suspensión. Una vez que la manta cerámica ha quedado completamente impregnada se ejerce una suave presión, de forma manual, con un rodillo para eliminar el exceso de suspensión.

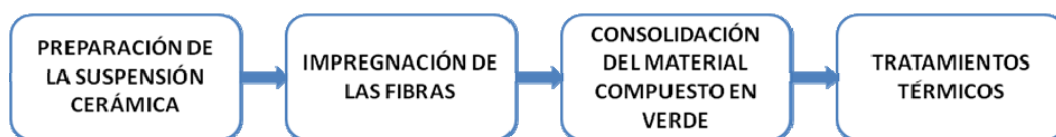


Figura 24: Etapas del proceso de obtención de material compuestos cerámicos

Posteriormente, las fibras impregnadas con las suspensiones se colocan en un molde de acero inoxidable de 30 x 20 cm². Para evitar que las muestras se peguen al molde se coloca sobre la superficie interior del mismo una lámina de Mylar adherido mediante grasa o silicona. La gelificación de la suspensión cerámica y la consolidación del material compuesto en verde tienen lugar bajo presión, que se aplica mediante el sellado del molde con tornillos. Los tornillos se aprietan manteniendo una presión prácticamente constante en todos los casos y se consiguen probetas de diferentes espesores, 3 mm para una capa, 6 para dos capas y 8 para tres capas.

A continuación tiene lugar una etapa de secado a temperatura controlada, a 40°C durante 4 horas y a 60°C durante 24 horas aproximadamente. El objetivo de esta etapa es fundamentalmente la consolidación del material a baja temperatura. Una vez completada esta etapa previa de secado se retira la muestra del molde y se deja secar a 60°C para eliminar el agua que contiene el material procedente de la suspensión de sílice. Las piezas en verde una vez finalizada la etapa de secado, se pulen para darles la forma deseada.

Finalmente, con el objetivo de compactar y densificar el material, algunas de las muestras procesadas son sometidas a un tratamiento térmico de 900 °C durante 6 horas con una rampa de subida y de bajada de 5°C/min.

La figura 25 presenta el resultado de una de las muestras procesadas por el método descrito anteriormente que contiene dos capas de fibras de tipo Insulfrax de densidad 96 kg/cm³.

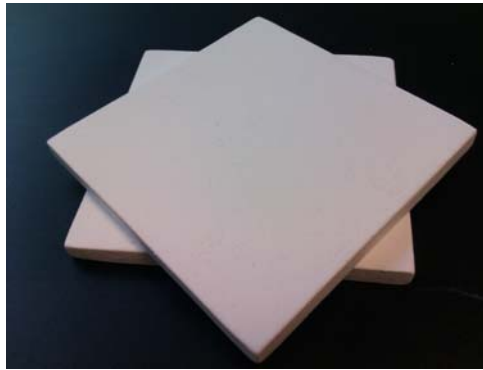


Figura 25: Material compuesto de dos capas de fibras Insulfrax de densidad 96 kg/m^3 .

6.6.2 Tratamientos térmicos

Los tratamientos térmicos en el conformado de materiales son una etapa muy importante capaz de modificar la estructura de los mismos y sus propiedades. Con el objetivo de compactar las partículas y aumentar la densidad de las piezas en verde procesadas, se han sometido a un tratamiento térmico de sinterización a 900°C durante 6 horas [22]. A través de un análisis termogravimétrico, realizado con el equipo SDT Q600 V8.3 (TA Instruments), se ha estudiado la estabilidad de las fibras suministradas y del polvo de sílice.

En primer lugar, la estabilidad térmica de las fibras cerámicas utilizadas ya ha sido descrita en el apartado 6.1.3. Dichos resultados indican que a partir de 1100°C comienza un proceso endotérmico que está relacionado con transformaciones de fase de las fibras cerámicas. En segundo lugar, el análisis termogravimétrico del polvo de sílice de partida indica que en torno a 1150°C aparece un pico endotérmico que podría estar relacionado con una transformación de fase por parte de la sílice.

Para corroborar que la sílice sufre una transformación de fase a partir de 1150°C , se ha analizado la cristalinidad de muestras de sílice sometidas a 1150°C mediante Difracción de Rayos X. En la figura 26 se presenta el difractograma de Rayos X de una muestra de sílice sinterizada a 1150°C . En dicha figura se demuestra que tras un tratamiento térmico a 1150°C la sílice amorfa se transforma en cristobalita y tridimita. Para evitar las transformaciones de fase se ha decidido trabajar a temperaturas inferiores a 1150°C .

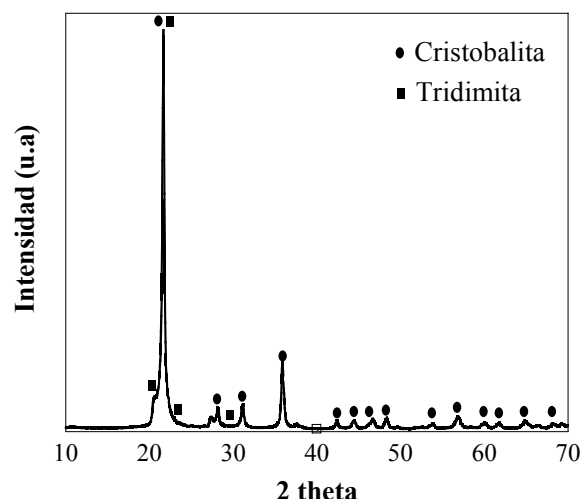


Figura 26: Difractograma de Rayos X de una muestra de sílice sinterizada a 1150 °C.

Por tanto, para garantizar que las fibras cerámicas no se degradan y evitar transformación de fase de la sílice amorfa, se ha decidido trabajar a una temperatura máxima de sinterización de 900 °C.

6.6.3 Caracterización de materiales procesados

6.6.3.1 Nomenclatura de las muestras

En este proyecto se han fabricado probetas de material compuesto cerámico con fibras de tipo Insulfrax con una misma composición. Se ha analizado la influencia de la densidad de las fibras, el número de capas de manta de fibras y la realización de tratamientos térmicos.

Tabla 13: Nomenclatura de las piezas de composites procesado

Tipo de probeta	Nombre abreviado
1 capa de fibra d=96 kg/m3 sin sinterizar	1capaD96
1 capa de fibra d=96 kg/m3 sinterizadas	1capaD96S
2 capas de fibras d=96 kg/m3 sin sinterizar	2capasD96
2 capas de fibras d=96 kg/m3 sinterizadas	2capasD96S
3 capas de fibras d=96 kg/m3 sin sinterizar	3capasD96
3 capas de fibras d=96 kg/m3 sinterizadas	3capasD96S
1 capa de fibras d=128 kg/m3 sin sinterizar	1capaD128
1 capa de fibras d=128 kg/m3 sinterizadas	1capaD128S
2 capas de fibras d=128 kg/m3 sin sinterizar	2capasD128
2 capas de fibras d=128 kg/m3 sinterizadas	2capasD128S
3 capas de fibras d=128 kg/m3 sin sinterizar	3capasD128
3 capas de fibras d=128 kg/m3 sinterizadas	3capasD128S

En la tabla 13 se indica la nomenclatura que se ha establecido para identificar cada una de las muestras con el objetivo de determinar una metodología de trabajo y con la que a partir de ahora se hará referencia a cada una de las muestras.

El primer número (1, 2 ó 3) indica el número de capas de fibras de la muestra, D96 o D128 hace referencia a la densidad de las fibras utilizadas y finalmente, la S indica que las muestras han sido sometidas a un tratamiento térmico.

6.6.3.2 Proporción matriz-fibras

En la fabricación de materiales compuestos se combinan las propiedades de cada uno de los componentes para proporcionar materiales con propiedades superiores a los materiales de partida. En general, los materiales cerámicos tienen excelentes propiedades, sin embargo presentan el inconveniente de que son frágiles. Para mejorar esta propiedad se ha planteado el reforzar la matriz cerámica de sílice con fibras. Por eso, es muy importante conocer la proporción de los dos elementos fundamentales, matriz y refuerzo, en las piezas finales. En la tabla 14 se muestran las proporciones, expresadas como porcentaje en peso de cada uno de estos dos elementos, para los diferentes tipos de muestras estudiadas.

Tabla 14: Proporción matriz-fibras en las muestras procesadas

	Proporción en peso	
	% fibras	% sílice
1capaD96	28,3	71,7
2capasD96	31,7	68,3
3capasD96	32,5	67,5
1capaD128	37,0	63,0
2capasD128	37,5	62,5
3capasD128	37,6	62,4

Los resultados presentados en la tabla 14 en cuanto a la proporción de fibras-matriz, expresados como porcentaje en peso, de las muestras procesadas en este estudio indican que no hay diferencias con el número de capas de fibras para una misma densidad inicial de las fibras. Sin embargo, si se comparan los resultados en función de la densidad de partida de las fibras se obtiene que la proporción de fibras es menor para el caso de las fibras de densidad $96 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-3}$ que para las de $128 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-3}$, obteniéndose un valor promedio de 30.8 y 37.3 % respectivamente. Estos resultados indican que la

mayor densidad de las fibras de partida supone un aumento de la proporción de las mismas en el material final.

6.6.3.3 Densidad

La densidad de las muestras procesadas es un parámetro que debe tenerse en cuenta porque determina el empaquetamiento de las partículas y está relacionado con la porosidad de las mismas. La densidad se ha determinado como el cociente entre la masa de la probeta y el volumen medido con una precisión de 0.01 mm. En la tabla 15 se muestran los resultados de densidad obtenidos para las diferentes probetas procesadas, expresados como la media de 4 muestras \pm desviación estándar de las 4 medidas.

En primer lugar, se puede observar que en ningún caso la realización de tratamientos térmicos a 900 °C durante 6 horas supone un aumento de la densidad de las muestras. Por otro lado, se puede observar que los valores de densidad también son independientes del número de capas de fibras que contiene la muestra. Finalmente, se puede concluir que sólo la densidad inicial de las fibras cerámicas supone un cambio significativo en la densidad final de las piezas, obteniéndose muestras con mayor densidad en el caso de trabajar con fibras de densidad inicial 128 kg/m³. En la tabla 15 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 15: Resultados de densidad obtenidos para las diferentes probetas procesadas.

Muestra	DENSIDAD (g/cm3)		
1capaD96	1,239	\pm	0,061
1capaD96S	1,245	\pm	0,055
2capasD96	1,261	\pm	0,056
2capasD96S	1,263	\pm	0,052
3capasD96	1,275	\pm	0,076
3capasD96S	1,279	\pm	0,041
1capaD128	1,290	\pm	0,078
1capaD128S	1,291	\pm	0,047
2capasD128	1,333	\pm	0,101
2capasD128S	1,326	\pm	0,103
3capasD128	1,327	\pm	0,031
3capasD128S	1,332	\pm	0,043

6.6.3.4 Propiedades mecánicas

El comportamiento mecánico de un material es la relación que hay de su deformación ante una fuerza o carga aplicada. Para estudiar este comportamiento, se recurre a la experimentación sometiendo a los materiales a esfuerzos progresivos y registrando la deformación resultante. Estos datos se expresan en las curvas tensión - deformación. A partir de dichas curvas se obtienen los parámetros que permiten evaluar la resistencia y la tenacidad bajo la acción de distintos estados de tensión, entre ellos la carga [4].

En materiales más frágiles, la carga máxima o resistencia a la tensión ocurre en el punto de falla. En materiales extremadamente frágiles, como los cerámicos, el esfuerzo de fluencia, la resistencia a la tensión y el esfuerzo de ruptura son iguales.

En este proyecto se han realizado ensayos de flexión a 3 puntos para evaluar la resistencia a flexión de todas las piezas procesadas.

En la figura 27 se esquematiza el dispositivo utilizado para realizar el ensayo de flexión a tres puntos. La distancia entre apoyos para colocar la muestra que se ha fijado es de 30 mm y la velocidad de ensayo de $0.05 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

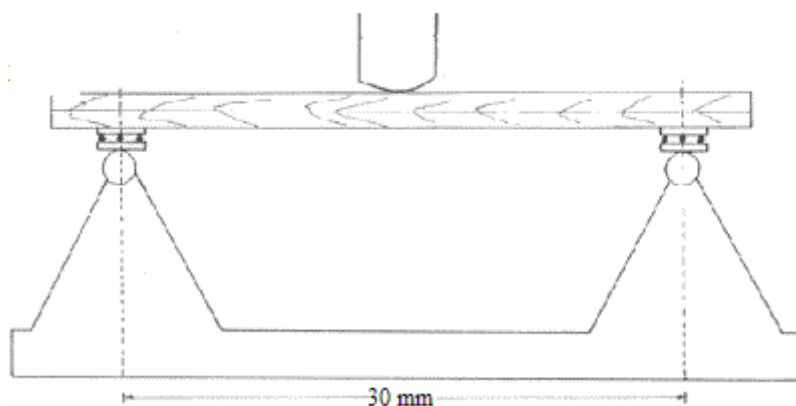


Figura 27: Esquema del ensayo de flexión a tres puntos.

En la figura 28 se muestra un ejemplo del comportamiento típico que presentan las cerámicas y los materiales compuestos cerámicos. Se puede observar que las cerámicas presentan un comportamiento frágil (figura 28.A) y en cuanto la probeta se rompe la tensión disminuye inmediatamente. Sin embargo, la incorporación de fibras

como refuerzo a la matriz cerámica (figura 28.B), hace que el comportamiento de flexión cambie, observándose un comportamiento dúctil, es decir, las fibras son capaces de soportar la carga aplicada y el material se rompe poco a poco.

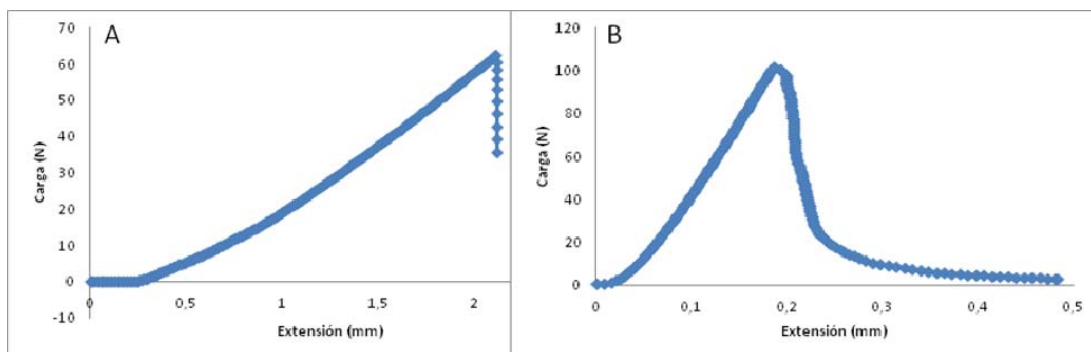


Figura 28: Curva de carga vs deformación de cerámicas (A) y de materiales compuestos cerámicos (B)

Para el cálculo de la resistencia máxima a flexión se utiliza la ecuación 8, donde F_M es la carga máxima aplicada (N), L es la distancia entre apoyos (30 mm), W es el ancho de la pieza en (mm), y e el espesor en (mm).

$$\sigma_f = \frac{3}{2} \cdot \frac{L \cdot F_M}{W \cdot e^2} \quad (8)$$

En la tabla 16 se muestran los resultados de resistencia a flexión obtenidos para todas las muestras analizadas en este proyecto, expresados como el promedio de 4 medidas \pm desviación estándar de las 4 medidas.

Tabla 16: Resultados de resistencia a flexión obtenidos

Nombre abreviado	Resistencia Flexión (MPa)		
1capaD96	3,23	\pm	0,59
1capaD96S	4,94	\pm	0,87
2capasD96	3,43	\pm	0,56
2capasD96S	8,53	\pm	0,99
3capasD96	3,83	\pm	0,30
3capasD96S	8,11	\pm	0,72
1capaD128	3,53	\pm	0,75
1capaD128S	5,39	\pm	1,20
2capasD128	3,83	\pm	0,72
2capasD128S	8,80	\pm	1,36
3capasD128	4,81	\pm	0,26
3capasD128S	8,17	\pm	0,66

Los resultados expuestos en la tabla 16 se van a comparar a continuación con mayor detalle, considerando la influencia de la densidad de las fibras, de la realización de tratamientos térmicos y en función del número de capas. En primer lugar, se puede observar que en todos los casos hay un aumento significativo de la resistencia a flexión después de someter las probetas a un tratamiento térmico a 900 °C durante 6 horas, suponiendo un mayor aumento para el caso de contener dos y tres capas de fibras cerámicas. Esto pone de manifiesto la necesidad de aplicar tratamientos térmicos a las muestras procesadas.

En segundo lugar, se puede observar que no hay diferencias significativas cuando se utilizan dos y tres capas de fibras obteniéndose en el caso de las probetas sinterizadas valores en torno a 8 MPa. Sin embargo, se puede apreciar una diferencia con las capas de una única capa de fibra, que presentan valores próximos a 5 MPa.

Finalmente, si se comparan los resultados obtenidos en función de la densidad inicial de las fibras cerámicas, se puede observar que la densidad de las fibras no ejerce ningún efecto significativo sobre la resistencia a flexión de las piezas finales, a pesar de que se ha observado en el apartado anterior que sí afecta a la densidad final de las muestras. Esto indica que puede utilizarse indistintamente un tipo de fibra u otro.

Los resultados que se acaban de exponer permiten concluir cuál es el tipo de fibra y las condiciones más adecuadas para la fabricación del composite deseado. Estas condiciones consisten en la utilización de 2 capas de fibras de densidad 96 kg/m³ ya que permiten la obtención de las mejores propiedades mecánicas y un ahorro de material y por tanto de dinero frente al resto de condiciones. Además, estos resultados indican que es necesario realizar tratamientos térmicos para mejorar las propiedades mecánicas finales.

7. CONCLUSIONES

El principal objetivo de este proyecto ha sido realizar un estudio de la influencia que ejerce la densidad de las fibras y el número de capas, así como la realización de tratamientos térmicos, sobre las propiedades mecánicas de materiales compuestos cerámicos.

El acondicionamiento del polvo de sílice de partida para conseguir la distribución de tamaño de partícula deseada se ha realizado mediante un proceso de molienda con un molino planetario de bolas. Para la obtención de suspensiones de sílice en silicasol estables se han realizado medidas de potencial zeta y reología. La incorporación de las fibras cerámicas en la matriz se ha realizado mediante un sistema de impregnación y posterior compactación bajo presión. Las muestras procesadas de materiales compuestos se han caracterizado por su densidad y resistencia a flexión.

La obtención de una suspensión estable y homogénea de sílice consiste en la realización de un proceso de molienda a 500 rpm durante 1 hora para obtener el tamaño de partícula adecuado.

Las medidas de potencial zeta indican que el rango de pH al cual la suspensión es estable es en la región alcalina. En la optimización de la cantidad de defloculante, Duramax D3005, se puede concluir que hay que añadir 1.5 % wt. de defloculante y trabajar a pH 9.2 para obtener el mínimo de viscosidad y garantizar la estabilidad temporal de las muestras.

La desestabilización de la suspensión para consolidar las piezas cerámicas se ha llevado a cabo con la adición de una concentración 0.08 M de cloruro de amonio que provoca la gelificación de la muestra en 35 minutos.

Los tratamientos térmicos de sinterización no pueden realizarse a temperaturas superiores a 1100 °C para evitar la degradación térmica de las fibras y transformaciones de fase de la sílice amorfa de partida. Por eso, se ha decidido realizar estos tratamientos a una temperatura de 900 °C.

La caracterización de las piezas finales indica que la única variable estudiada que afecta a la densidad es la densidad inicial de las fibras, obteniéndose una densidad promedio de 1.260 ± 0.016 y 1.317 ± 0.020 g·cm⁻³ para las fibras de 96 y 128 kg·m⁻³

respectivamente. El número de capas y la realización de tratamientos térmicos a 900 °C durante 6 horas no suponen cambios en la densidad.

La realización de tratamientos térmicos a 900 °C conlleva a un aumento en la resistencia a flexión de todas las muestras estudiadas, observándose un mayor aumento para el caso de las probetas que contienen 2 y 3 capas. En cuanto a la densidad de las fibras se puede decir que no ejerce un efecto significativo sobre la resistencia a flexión.

El estudio realizado en este Proyecto Fin de Carrera permite concluir que las mejores condiciones para la obtención de muestras de material compuesto cerámico de sílice con fibras cerámicas de tipo Insulfrax consiste en la preparación de una suspensión del 41% vol. de SiO₂ en silicasol molido durante 1 hora a 500 rpm en un molino planetario de bolas, con la adición de 1.5% de Duramax D3005 y a pH 9.2. En cuanto a la incorporación de las fibras cerámicas las mejores condiciones se consiguen con 2 capas de fibras de densidad 96 kg/cm³ tras un tratamiento térmico a 900 °C durante 6 horas.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Keller, A.K; Jefferson, and Ronald J.K. *Oxide-Oxide Composite* en Handbook of Ceramic Composite. I Kluwer Academic Publishers, Boston, 377-412 (2005).
- [2] Prizkow W.E.C. *Oxide-Fibre-Reinforced Oxide*. Process Engineering. 2008 (85) 31-35
- [3] Tomás, M. *Estudio del proceso de gelificación de suspensiones de sílice con adición de sales*. Trabajo Fin de Master. Departamento de Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos. Universidad de Zaragoza (2011).
- [4] Estrada, C.L. *Estudio de los pigmentos cerámicos por el método sol-gel*. Universidad Autónoma de Nuevo León. (1998).
- [5] García, E. *Estudio del proceso de estabilización y desestabilización de suspensiones de sílice y alúmina*. Proyecto Fin de Carrera. Departamento de Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos. Universidad de Zaragoza. (2011).
- [6] Miravete. A. *Materiales Compuestos I*. Editorial Reverte, (2000).
- [7] www.unifrax.com
- [8] Planas, F. *Aplicación de materiales avanzados en encimeras de inducción*. Proyecto Fin de Carrera. Departamento de Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos. Universidad de Zaragoza (2008).
- [9] <http://www.macer.cl/mantas-ceramicas-biosolubles-insulfrax.html>
- [10] www.rohmhaas.com
- [11] http://es.wikipedia.org/wiki/Cloruro_de_amonio
- [12] <http://www.textoscientificos.com>
- [13] http://www.grafixplastics.com/mylar_what.aspx.
- [14] Manual de usuario del equipo ZetaSizer Nano Series. Malvern Instruments
- [15] Moreno, R. *Reología de suspensiones Cerámicas*, CSIC, Madrid (2005).
- [16] <http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/3623/1/tema2RUA.pdf>.
- [17] [www. restch.es](http://www.restch.es)
- [18] <http://www.testresources.com/systems/Instron.aspx>.
- [19] Davies, J and Binner, J.G.P. The role of the amonium polyacrylate in dispersing concentrated alumina Suspensions, *J. Eur. Ceram.Soc.*, 2000, (20) 1539-1553
- [20] Shih, C.J. and Hon, M.H. Stabilization of aqueous Si₃N₄ Suspensions with ammonium salt of poly (acrylic acid) at varios pH, *Materials Chemistry and Physics*. 1998 (57) 1539-1553.

- [21] Laarz, E and Bergström, L. The effect of anionic polyelectrolytes on the properties of aqueous silicon nitride suspensions. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, (20) 431- 440
- [22] Lambea, P. *Estudio del proceso de gelificación de suspensiones de sílice con adición de NH_4Cl* . Proyecto Fin de Carrera. Departamento de Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos. Universidad de Zaragoza (Junio 2011)