



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza



INFLUENCIA DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS EN EL PROCESADO DE MATERIALES COMPUESTOS CERÁMICOS

GUILLERMO MIGUEL HORTAL BELSUÉ

DIRECTORES: MARIO MORA, MARÍA TOMÁS

ESPECIALIDAD: QUÍMICA INDUSTRIAL

CONVOCATORIA: SEPTIEMBRE 2012



AGRADECIMIENTOS:

Mi más sincero agradecimiento a mis directores Mario Mora, y muy especialmente a María Tomás, por toda su ayuda, su paciencia, sus consejos, por compartir parte de sus conocimientos conmigo y hacer posible la realización de este proyecto.

Agradecer también a mis amigos Juan y María, y especialmente a Víctor por tantos años de amistad y por poder contar con su apoyo y sus consejos en todo momento.

Por último dar las gracias a mi hermana y a mi madre por apoyarme siempre, confiar en mí y haberme dado la posibilidad de llegar hasta aquí.

ÍNDICE

1. RESUMEN	5
2. INTRODUCCIÓN	6
3. MATERIALES COMPUESTOS CERÁMICOS REFORZADOS CON FIBRAS ...	7
3.1. IDEAS BÁSICAS SOBRE EL MATEIAL	8
3.2. TÉCNICAS DE FABRICACIÓN	9
3.2.1. COI Ceramics	9
3.2.2. DLR, Colonia	10
3.2.3. W.E.C. Pritzkow Specialkeramik	10
3.3. DAÑOS Y FALLOS DEL MATERIAL	11
4. PROCESO SOL-GEL	11
4.1. ESTABILIZACIÓN – DESESTABILIZACIÓN DE UNA SUSPENSIÓN COLOIDAL	14
5. MATERIALES EMPLEADOS	15
5.1. SÍLICE	15
5.2. SILICASOL	16
5.3. FIBRAS	17
5.4. ZIRCAR	20
5.5. DURAMAX D3005	20
5.6. CLORURO DE AMONIO	21
5.7. AMONIACO	22
5.8. MYLAR	23
6. TÉCNICAS EMPLEADAS	23
6.1. MOLINO PLANETARIO DE BOLAS	23
6.2. SINTERIZACIÓN	25
6.2.1. Etapas de la sinterización	28
6.2.2. Variables que afectan a la sinterización	29
6.3. ENSAYOS DE FLEXIÓN A TRES PUNTOS	31
6.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	33
6.4.1. Fundamentos de la técnica	34
6.4.2. Preparación de las muestras	35
6.4.3. Principales aplicaciones	36

6.5. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	37
6.5.1. Instrumentación	37
6.5.2. Aplicaciones	39
7. PARTE EXPERIMENTAL.....	41
7.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	41
7.1.1. Sílice	41
7.1.2. Silicasol	42
7.1.3. Fibras	42
7.1.4. Zircar	44
7.2. FABRICACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO	45
7.2.1. Preparación de las suspensiones	45
7.2.2. Proceso de fabricación.....	47
7.3. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS	48
7.3.1. Nomenclatura de las muestras	48
7.3.2. Análisis de la microestructura	50
7.3.3. Análisis de la precisión del método de fabricación	54
7.4. TRATAMIENTOS TÉRMICOS.....	55
7.4.1. Efecto sobre la densidad	56
7.4.2. Efecto sobre la resistencia a flexión (σ)	58
8. CONCLUSIONES.....	69
9. BIBLIOGRAFÍA	71

1. RESUMEN

El objetivo del presente Proyecto Fin de Carrera es el estudio de la influencia de los tratamientos térmicos de sinterización sobre las propiedades de los materiales compuestos cerámicos de sílice reforzados con fibras de tipo óxido.

En la primera parte se describe el procedimiento seguido para la fabricación del material compuesto que consiste en la preparación de una suspensión estable con la que posteriormente se impregnan las fibras de tipo manta. La consolidación del material se lleva a cabo bajo presión y a la vez tiene lugar una etapa de secado a temperatura controlada donde se elimina la mayor parte del agua que contiene el material. Se ha trabajado con suspensiones con un contenido del 41 % en volumen de SiO₂ en silicasol, con la adición de 1,5 % de Duramax D3005, a pH 9,2 y molidas durante una hora a 500 rpm en un molino planetario de bolas. Las placas de material compuesto fabricadas contienen dos capas de fibras de silicatos de alcalinotérreos apiladas, con un espesor de 13 mm y de densidad 96 kg/cm³, de dimensiones 10x10 cm².

Una vez fabricado el material compuesto, se analiza su microestructura con un microscopio electrónico de barrido y se somete a tratamientos térmicos de sinterización con el fin de compactarlo y densificarlo. Éstos se han realizado a 900, 800, 700 y 600 °C durante 2, 6 y 12 horas, con una rampa de subida y de bajada en todos los casos de 5 °C/min. En la segunda parte del proyecto, se recogen los datos obtenidos en el estudio de la influencia de la temperatura y del tiempo de permanencia a dicha temperatura en las propiedades de los composites. Para ello, se han realizado medidas de densidad y ensayos de flexión de las piezas sinterizadas. Con el objeto de ayudar a explicar el comportamiento de estos composites se ha utilizado como referencia un material homogéneo fabricado a nivel industrial, denominado ZIRCAR.

Los resultados obtenidos indican que la realización de tratamientos térmicos de sinterización en el rango de temperaturas de 600 a 900 °C con permanencias entre 2 y 12 horas no supone ninguna variación en la densidad del material procesado. Sin embargo, estos tratamientos si ejercen efectos significativos en cuanto a las propiedades finales del material, siendo más acusado sobre el material ZIRCAR comercial, lo que indica que el proceso de fabricación propio debe mejorarse y optimizarse para conseguir las propiedades deseadas.

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 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 del material que se ha utilizado en este proyecto 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, se aplican tratamientos térmicos de sinterización.

La sinterización es el proceso de tratamiento térmico de un sistema de partículas individuales en forma de un aglomerado poroso, previamente conformado, con el objeto de transformarlo en un producto denso que evoluciona hacia un estado de máxima compactación (reducción de la porosidad) y resistente. Se consigue que pequeñas partículas de un material se mantengan unidas por difusión al estado sólido. En el proceso de sinterizado las partículas coalescen por difusión al estado sólido a muy altas temperaturas pero por debajo del punto de fusión del compuesto que se desea sinterizar. En la sinterización, la difusión atómica tiene lugar entre las superficies de contacto de las partículas a fin de que resulten químicamente unidas.

En este proyecto se presenta un estudio de la influencia de los tratamientos de sinterización sobre los materiales compuestos cerámicos. Es decir, se ha analizado como influyen las temperaturas alcanzadas en estos tratamientos, así como el tiempo que esa temperatura permanece constante antes de empezar a descender. Se han fabricado diversas placas de material compuesto con la misma composición de la suspensión cerámica y con el mismo número de capas de fibra de refuerzo y se han estudiado la densidad y la resistencia a flexión después de someterlas al tratamiento térmico.

3. MATERIALES COMPUESTOS CERÁMICOS REFORZADOS CON FIBRAS

Los componentes fabricados de materiales compuestos de matriz cerámica sobre base de fibras de óxido cerámico como, por ejemplo 3MTM NextelTM 610, y de matrices de óxido cerámico (Al_2O_3 , SiO_2 , 8YSZ) son cada vez más importantes en todo el mundo. Un gran número de empresas, como COI Ceramics (EE.UU.), DLR – WHIPOX (Alemania) y W.E.C. Pritzkow Spezialkeramik (Alemania) desarrollan componentes a partir de este material.

El proceso utilizado es el método preimpregnado con autoclave, el método de devanado y el recubrimiento con cuchilla. Las cerámicas reforzadas con fibra se utilizan principalmente para fabricar paredes finas, componentes resistentes a los daños y resistentes al choque térmico, que se usan a temperaturas de 1300 °C en atmósferas oxidantes y reductoras.

3.1. IDEAS BÁSICAS SOBRE EL MATERIAL

La cerámica clásica se sabe que es un material frágil que se rompe abruptamente una vez que se alcanza el límite de carga. A diferencia de los metales, un componente cerámico sobrecargado falla por completo sin ningún tipo de preaviso. Muchos usuarios potenciales de las cerámicas desean combinar sus propiedades positivas, tales como resistencia a la temperatura, resistencia a la corrosión, capacidad de aislamiento y la dureza, con las buenas propiedades de los metales o plásticos reforzados con fibra, tales como la plasticidad y la resistencia a los daños, así como obtener un material predecible.

Si se utiliza plástico reforzado con fibras como base para obtener el material cerámico deseado, en una combinación de fibra / matriz, es necesario utilizar una fibra de gran resistencia, mecánicamente fuerte, pero una matriz cerámica elástica (módulo de elasticidad <50 GPa). Los efectos conocidos de los plásticos reforzados con fibra no pueden, sin embargo, corresponderse con los materiales cerámicos utilizables ya que no hay "cerámicas elásticas" con un módulo de elasticidad por debajo de GPa.

El concepto convencional de cerámicas reforzadas con fibra se basa en una interfaz débil entre la fibra y la matriz. Tan pronto como las primeras grietas se forman en la matriz, a causa de la interfaz débil, la fibra se sale de ésta. Una vez que la grieta ha avanzado en la matriz hasta el momento que sólo las fibras soportan las fuerzas, llega al punto de carga en el que las fibras fallan. Que las fibras se salgan de la matriz, es el llamado "efecto de la fibra extraíble". Especialmente para cerámicas reforzadas con fibras, se ha demostrado que el concepto convencional no puede aplicarse. Para obtener una cerámica de matriz densa, el material compuesto debe ser sinterizado a temperaturas muy altas. A estas temperaturas de sinterización, las fibras están sujetas a degradación extremadamente grave y las propiedades deseadas en el material compuesto se pierden.

A mediados de la década de 1990 se demostró que una matriz porosa y débil por lo tanto es una alternativa prometedora. La función principal de la matriz es mantener las fibras unidas. La carga se transmite fundamentalmente por la fibra, es decir, en un cuerpo repleto de grietas, con el límite de carga de la matriz cerámica sobrepasado, las fibras todavía pueden mantener la estructura unida. Las fuerzas están por lo tanto desviadas o transferidas desde la matriz a las fibras, a través de la interfaz. De esta

manera, se puede obtener un comportamiento pseudoplástico. La curva de fractura (figura 1) y el tipo de fractura (figura 2) muestran la absorción de energía de mecanismos tales como el "efecto de la fibra extraíble" y la desviación de la grieta, que tienen un efecto positivo en la resistencia a los daños y el comportamiento frente al choque térmico [2].

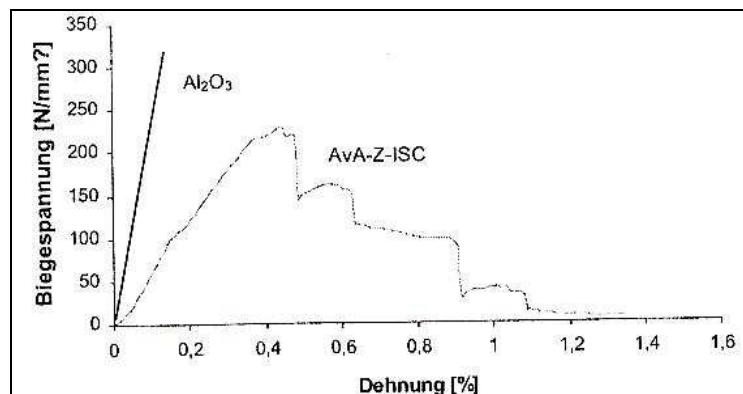


Figura 1: Curva de rotura transversal de una lámina cerámica tipo AvA-Z-ISC. Esfuerzo de flexión (N/mm^2) vs. Alargamiento (%).

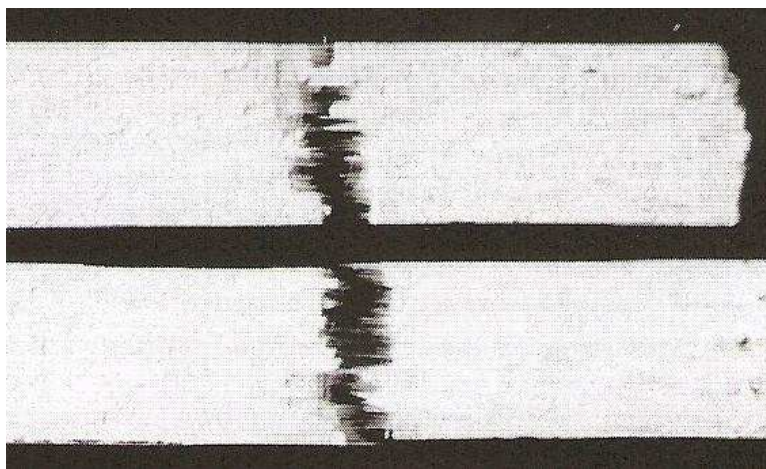


Figura 2: Muestras después de ensayos de flexión, se ve claramente el efecto de la fibra extraíble.

3.2. TÉCNICAS DE FABRICACIÓN

A nivel mundial se utilizan tres métodos de fabricación [2].

3.2.1. COI Ceramics

El método COI Ceramics, en general, puede explicarse como una tecnología de preimpregnación con tratamiento en autoclave, como la utilizada en la producción de

plásticos reforzados con fibra. La matriz está fabricada de un sol acuoso y rellena de polvos del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Esta matriz se aplica a la fibra 3MTM NextelTM 312, 610 o 720 en un proceso de impregnación. El tejido impregnado se lamina en el número requerido de capas en un molde. Además, la fibra se puede impregnar con la matriz y enrollarse para moldear un elemento simétrico. La pieza laminada o enrollada se envasa en una bolsa en la que se hace el vacío. En un proceso con autoclave, el componente se endurece con presión y temperatura. A continuación, la pieza se puede desmoldar y cocer independiente. Para conseguir el contorno final, el componente se acaba con herramientas de diamante.

3.2.2. DLR, Colonia

El proceso desarrollado en el DLR (Centro Aeroespacial Alemán), Colonia se puede describir como un proceso de devanado. El material fabricado se denomina WHIPOX. La matriz se compone de precursores de óxido cerámico a partir del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. En el proceso de devanado continuo, primero la fibra 3MTM NextelTM 610 o 720 se cambia de tamaño en un horno de tubo y luego se infiltra en un baño de suspensión. La infiltración es seguida por un secado previo, después de infiltrado el hilo, todavía húmedo, se enrolla en una forma definida alrededor de un núcleo simétrico. La estructura enrollada se seca. También puede ser retirada del núcleo cuando todavía está húmeda para ser laminada en moldes y formar componentes complejos. Después de secarse, las piezas se desmoldan y hornean independientemente. Aquí también los componentes pueden ser acabados para obtener el contorno final.

3.2.3. W.E.C. Pritzkow Spezialkeramik

El proceso aplicado por W.E.C. Pritzkow Spezialkeramik puede ser descrito como un recubrimiento con cuchilla. El material fabricado con espesores típicos de 0,3-5 mm se conoce como "lámina de cerámica". El mínimo espesor posible depende del grosor del tejido. Las matrices son suspensiones acuosas del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ o suspensiones basadas en soles orgánicos ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ /mullita/8YSZ) y rellenas de polvos ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$). El tejido compuesto por 3MTM NextelTM 610, Nitivy o sílice es infiltrado por recubrimiento con cuchilla. En función de la complejidad del componente, el número requerido de capas de tejido impregnado se laminan en uno o múltiples moldes de acuerdo con los diseños definidos y se secan. El tejido infiltrado se puede

enrollar en forma de tubos o en formas simétricas. Las estructuras secas se hornean independientemente a una temperatura de entre 1000 y 1300 °C. El proceso de cocción es seguido por la infiltración con soles acuosos u orgánicos, que mejoran aún más la resistencia de los componentes. Cada infiltración es seguida por un proceso de cocción. Los componentes cocidos se terminan con herramientas de diamante para obtener los contornos finales.

3.3. DAÑOS Y FALLOS DEL MATERIAL

En las aplicaciones industriales de los diversos materiales de alta temperatura tales como metal, cerámicas monolíticas, como SiC y óxidos cerámicos reforzados con fibra, se encuentran diferentes daños y fallos de forma. Al ser sometidos a un choque térmico severo, los óxidos de cerámicas monolíticas pueden sufrir grietas extremas y fallar de repente. El SiC es más resistente al choque térmico, pero a temperaturas superiores a 1000 °C, este material sufre oxidación, lo que significa que las zonas del borde de un componente de SiC se oxidan formando una capa de SiO₂. A largo plazo esto puede conducir a la fragilidad extrema y una grave pérdida de fuerza. Cuando se expone al choque térmico o la carga térmica cambia, el componente puede fallar repentinamente. Los óxidos cerámicos reforzados con fibras, en cambio, son estables a la oxidación y, gracias a sus propiedades, extremadamente resistente a los choques térmicos. El fallo de los componentes cerámicos reforzados con fibras se produce cuando se acumulan tensiones térmicas excesivas como resultado de elevados gradientes de temperaturas dentro del componente y la expansión térmica asociada. Si los componentes hechos de óxidos cerámicos reforzados con fibras se someten a temperaturas superiores a 1300 °C, las fibras se degradan y resquebrajan. Asociado a esto, el compuesto se convierte también en frágil y pierde una gran cantidad de fuerza. Pueden fallar incluso cuando son expuestos a cargas extremadamente mecánicas [2].

4. 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) seguida de la hidrólisis y condensación de este sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). Mediante este método se pueden sintetizar materiales en forma de polvos, fibras o películas dependiendo de la aplicación deseada.

En cualquiera de los casos anteriores es necesario eliminar los solventes y el agua utilizados durante el proceso. Esto se puede lograr simplemente dejando reposar el gel a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y el 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 de este procedimiento se obtiene un material en forma de monolito, polvos, fibras o de película delgada [3].

El proceso sol-gel se esquematiza en la figura 3.

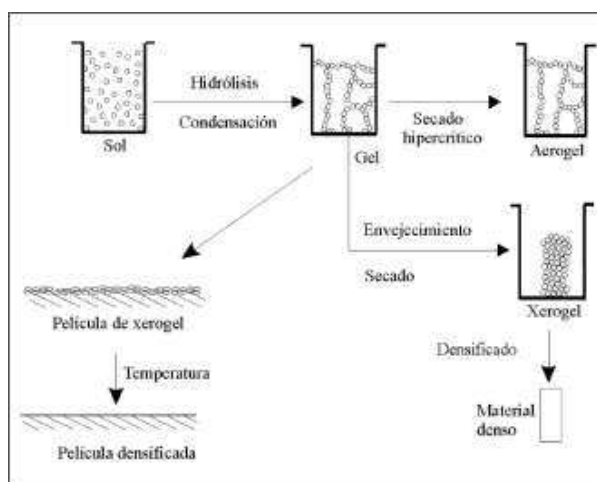


Figura 3: Proceso sol-gel.

Los precursores utilizados en este proceso pueden ser de tipo inorgánico como una sal, u orgánicos como un alcóxido. Los alcóxidos son los precursores más ampliamente utilizados en los procesos sol-gel debido a que se hidrolizan fácilmente.

Un alcóxido está compuesto de un ion metálico unido por medio de un enlace de oxígeno con uno o más ligandos del tipo “alcoxi”. Un grupo alcoxi se forma al eliminar un protón del grupo hidroxilo presente en un alcohol.

La mayoría de los geles son amorfos (no cristalinos) aunque estén secos, pero muchos cristalizan al ser calentados. Cuando un material amorfo es sometido a un proceso de sinterización, el transporte de masa se lleva cabo por flujo viscoso y en materiales cristalinos la sinterización involucra difusión de las especies.

Debido a que el proceso de transporte por difusión es más lento que el transporte por flujo viscoso, la densificación de materiales amorfos obtenidos por el método sol-gel es más fácil y generalmente más rápida. El proceso de sinterización de estos materiales presenta una disminución en la temperatura o en el tiempo de reacción, comparado con otros métodos.

En general, las ventajas del uso de este proceso de síntesis son [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.

Las desventajas que proporciona son:

- Elevado costo de materias primas (para el caso de síntesis vía alcóxidos).
- Lentitud en el proceso de gelación.
- Formación de grietas en recubrimientos por el desprendimiento de material volátil en el formado de piezas.

4.1. ESTABILIZACIÓN – DESESTABILIZACIÓN DE UNA SUSPENSIÓN 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.

La desestabilización del coloide se produce por la eliminación de las dobles capas eléctricas que rodean a todas las partículas coloidales, con la formación de núcleos microscópicos. Los coagulantes cancelan las cargas eléctricas sobre la superficie del coloide permitiendo la aglomeración y la formación de flóculos. Estos flóculos inicialmente son pequeños, pero se juntan y forman aglomerados mayores capaces de sedimentar. Para favorecer la formación de aglomerados de mayor tamaño se adicionan un grupo de productos denominados floculantes [4].

5. MATERIALES EMPLEADOS

5.1. 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. En este proyecto se ha utilizado polvo de sílice amorfo. En la figura 4 se muestra la estructura de ambas.

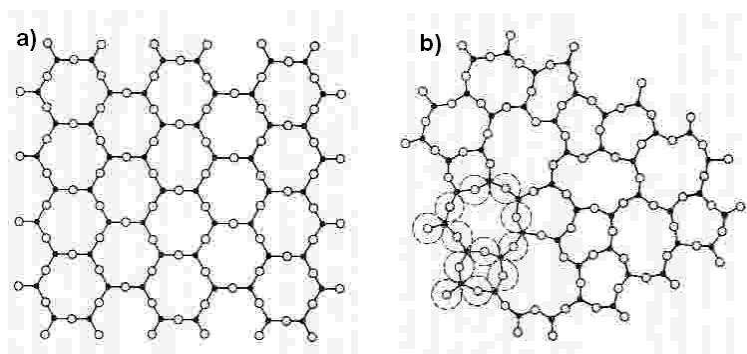


Figura 4: Redes tridimensionales del SiO_2 cristalino (a) y amorfo (b).

La sílice se usa, entre otras cosas, para hacer vidrio, cerámicas, fibra óptica, aislamiento de cables y cemento. También es un desecante, es decir que quita la humedad del lugar en que se encuentra.

Se trata de un compuesto muy duro y poco soluble que 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 alta, 1713 °C.

En la tabla 1 se recogen algunas de las propiedades físicas de la sílice, entre las que destacan sus elevados puntos de fusión y ebullición, su alta densidad y su baja solubilidad en agua [5].

Tabla 1: Propiedades físicas de la sílice.

Propiedades Físicas	
Peso molecular	60,1 g/mol
Punto de fusión	1713 °C
Punto de ebullición	2230 °C
Densidad	2634 Kg/m ³
Estructura cristalina	Cuarzo, cristobalita o tridimita
Solubilidad	0,012 g en 100 g de agua

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 [6].

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.

5.2. SILICASOL

Silicasol, también conocido por hidrosol de sílice, es una solución coloidal de alta hidratación molecular de partículas de sílice dispersas en agua. Es inodoro, insípido y no tóxico. Su fórmula química molecular es $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

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.

En la tabla 2 se reflejan algunas de las propiedades del silicasol. Destacan su pH básico, su densidad mayor que la del agua, el contenido de SiO_2 y que contiene un pequeño porcentaje de Na_2O .

Tabla 2: Propiedades del silicasol.

Propiedades	
Contenido en SiO_2 (% peso)	30
Contenido en Na_2O (% peso)	0,3
pH	8,5 - 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

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.

El silicasol se usa para la elaboración de materiales de abrigo en paredes exteriores, como agente de apresto en la industria textil, para moldes de precisión en fundición, como componente de tratamiento en la producción de placas de silicio y como agente de vínculo para materiales refractarios por su resistencia a altas temperaturas (1500 a 1600 °C) [7].

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 [8].

5.3. FIBRAS

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.

Los tipos de fibras de refuerzo se pueden clasificar según su origen. Las fibras pueden ser de origen mineral y de origen orgánico según se aprecia en la tabla 3 [9].

Tabla 3: Clasificación de fibras de refuerzo en función de 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:

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

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 (CE) nº 1907/2006 del

Parlamento Europeo y del Consejo, de 18 de diciembre de 2006, relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (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, denominadas fibras vítreas, 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 que soportan temperaturas de servicio de hasta 1200 °C de forma continua. Este tipo de fibras nos permiten una amplia gama de temperaturas.

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 [6].

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

- 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 orgánicos.

- Imputrescibilidad.
- Excesiva flexibilidad.
- Bajo coste.

Las aplicaciones típicas de este tipo de fibras son el revestimiento de conductos en cogeneración y plantas de energía, el revestimiento de hornos de alta temperatura, el aislamiento de calderas, la protección pasiva al fuego, el aislamiento de conductos, tubos y chimeneas, como escudos térmicos, aislamiento de envoltura de moldes, etc.

5.4. ZIRCAR

Es un compuesto de alta resistencia, de matriz de sílice reforzado con fibras de sílice. Su bajo coeficiente de expansión térmico y su alta resistencia al calor se combinan para darle una resistencia al choque térmico que no se encuentra en otros materiales compuestos de matriz cerámica. Otras propiedades únicas del material son una baja conductividad térmica, un excelente aislamiento eléctrico, una alta pureza química y una excelente resistencia a la corrosión [10].

Este material es adecuado para cualquier aplicación que requiera un material con resistencia a altas temperaturas y se utiliza en presas, surtidores, flotadores, lavadores, deflectores, anillos, cajas de distribución, tapones, revestimientos, etc.

5.5. DURAMAX D3005

Es un polielectrolito comercial consistente en una sal amónica de ácido poliacrílico para estabilizar la mezcla 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 4 se muestran las propiedades del Duramax D3005 utilizado en este proyecto [11].

Tabla 4: Propiedades del dispersante Duramax D3005.

Propiedades	
Apariencia	Líquido amarillo claro
Contenido total en sólido	35 %
Peso molecular	2400 g/mol
Densidad a 23 °C	1,16 g/cm ³
Viscosidad	<100 cP
pH	6,0 - 7,0
Forma iónica	Sal de amonio

5.6. 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).

En la tabla 5 se recogen las propiedades físicas del cloruro de amonio [12].

Tabla 5: Propiedades físicas del cloruro de amonio.

Propiedades Físicas	
Estado de agregación	Sólido
Apariencia	Blanco
Densidad	1,527 Kg/m ³
Peso molecular	53,49 g/mol
Punto de fusión	340 °C
Punto de ebullición	520 °C

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 [13].

El cloruro de amonio tiene distintas y variadas aplicaciones, se usa en la fabricación de pilas secas, en los procesos de galvanizado y estañado de zinc, como fundente en soldaduras, como eliminador de óxido en metales, también es utilizado en la industria textil, en alfarería, fertilizante, etc.

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

5.7. AMONIACO

El amoniaco es un compuesto químico cuya molécula está compuesta por un átomo de nitrógeno y tres átomos de hidrógeno y cuya fórmula química es NH_3 . Es un gas tóxico, corrosivo, incoloro y más ligero que el aire. Es soluble en disolventes orgánicos y sobre todo en agua.

En la tabla 6 se muestran algunas propiedades físicas del amoniaco [14].

Tabla 6: Propiedades físicas del amoniaco.

Propiedades Físicas	
Apariencia	Incoloro
Peso molecular	17,03 g/mol
Densidad	0,73 Kg/m ³
Punto de fusión	-78 °C
Punto de ebullición	-33 °C

El amoniaco se obtiene a escala nivel industrial por el proceso denominado Haber-Bosch. El proceso consiste en la reacción directa entre el nitrógeno y el hidrógeno gaseosos. Es una reacción muy lenta por lo que se utiliza un catalizador de óxido de hierro o se trabaja a altas temperaturas para favorecer la cinética del proceso.

El amoniaco sirve de materia prima para un número elevado de aplicaciones. Es utilizado en la fabricación de fertilizantes agrícolas, fibras y plásticos, de productos de limpieza, de explosivos, de ácido nítrico, como refrigerante, etc [15].

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

5.8. MYLAR

La palabra Mylar se utiliza a menudo para referirse genéricamente a una película de poliéster o de plástico. Sin embargo, es una marca registrada propiedad de DuPont Teijin Films para referirse a una familia específica de productos de láminas de plástico hechas de polietileno tereftalato (PET). Este es un polímero que se obtiene mediante una reacción de policondensación entre el ácido tereftálico y el etilenglicol y pertenece al grupo de materiales sintéticos denominados poliésteres, por lo que el término correcto para este material es film de poliéster.

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 al desgaste y la corrosión, una alta resistencia química y buenas propiedades térmicas pues posee una gran indeformabilidad al calor.

Además, el Mylar es adecuado para una amplia gama de usos tales como embalaje, impresión, troquelado, electrónica, como capa protectora y otras aplicaciones industriales. En este proyecto se ha utilizado para evitar que las muestras se pequen al molde de acero y se contaminen [16].

6. TÉCNICAS EMPLEADAS

6.1. 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.

Este tipo de molino se utiliza principalmente en agricultura, biología, geología, metalurgia, materiales de construcción, medicina, medio ambiente y química. En este proyecto el modelo de molino planetario de bolas utilizado ha sido el Retsch PM 100, que puede observarse en la figura 5, y se ha empleado para reducir el tamaño de partícula de la sílice contenida en la suspensión.



Figura 5: Molino planetario de bolas.

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 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 planetarios de bolas.

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.

Entre las ventajas de estos molinos planetarios destacan las siguientes:

- Trituración potente y rápida hasta el rango submicrónico.

- Ventilación automática de la cámara de molienda para evitar sobrecalentamientos.
- Inicio automático programable.
- 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 (opcional).
- Medición del rendimiento energético.
- Amplia selección de materiales que permite la preparación de muestras para cualquier tipo de análisis.

En la tabla 7 se recogen las características más importantes del molino planetario de bolas utilizado [17].

Tabla 7: Características 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 W

6.2. SINTERIZACIÓN

La sinterización es el proceso de tratamiento térmico (cocción), con o sin aplicación de presión externa, de un sistema de partículas individuales (metálicas, cerámicas, poliméricas) en forma de un aglomerado poroso compacto (previamente conformado), con el objeto de transformarlo en un producto denso que evoluciona hacia un estado de máxima compactación (reducción de la porosidad, tendiendo a que sea

nula) y resistente, como resultado de la unión entre las partículas adyacentes del material.

La unión de las partículas se produce a una temperatura suficiente ($T < T_{\text{Fusión}}$) con el fin de estimular los mecanismos de transporte de masa.

La sinterización puede ocurrir con la presencia o ausencia de una fase líquida. En el primer caso, se denomina sinterización en presencia de fase líquida, donde las composiciones y temperaturas de calentamiento son elegidas de tal forma que se origine un líquido durante el procesamiento. En ausencia de una fase líquida, el proceso se denomina sinterización en estado sólido.

Tal definición del proceso de sinterización engloba los siguientes hechos o fenómenos, de forma explícita o implícita:

- Necesidad de energía térmica (temperatura) para que el sistema evolucione (activación térmica).
- Se produce un aumento de la cohesión por formación de puentes o cuellos entre las partículas, que llegan a "soldarse" en estado sólido unas a otras, como puede apreciarse en la figura 6.

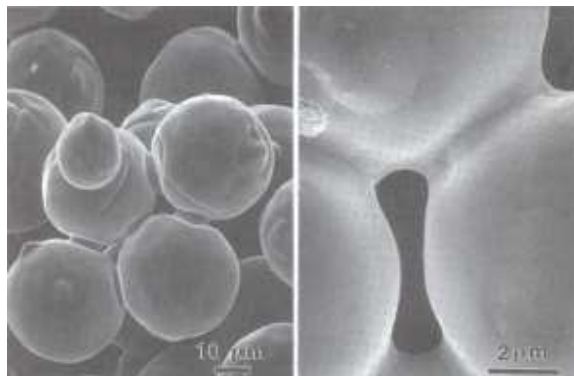


Figura 6: Formación de cuellos debido a la sinterización.

- Se opera un proceso de densificación que elimina progresivamente la porosidad inicial.
- Las partículas individuales que integran, inicialmente el sistema, pueden ser de la misma o diferente naturaleza.

- La sinterización, para llevarse a cabo, no necesita del concurso de una presión externa aplicada, pero, eventualmente, con objeto de acelerar el proceso, pudiera hacerse uso de ella.
- Al final de la sinterización, el sistema no tiene porque haber alcanzado el estado de energía libre mínima, pero se encuentra más cerca de el que al principio.

Los cambios que tienen lugar durante el proceso de sinterización son:

- Reducción de la energía interna del sistema de partículas inicial. Este tiende hacia un estado de equilibrio que le confiere una estabilidad de forma y dimensiones.
- Disminución de un modo importante de la porosidad inicial (cambios en la forma, tamaño y distribución de los poros) (figura 7).

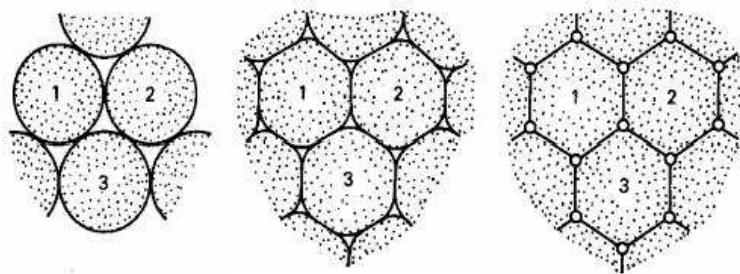


Figura 7: Cambios en la forma y tamaño de los poros durante la sinterización.

- Crecimiento de grano (cristal), con posibles recrystalizaciones (cambios en el tamaño y la forma de los granos).
- Cristalización o vitrificación parcial.
- Difusión en estado sólido, líquido o gaseoso.
- Cambios de fase.
- Variación de las propiedades físicas (resistencia mecánica, conductividad térmica, etc.).

En la sinterización de los productos cerámicos tienen lugar una serie de cambios microestructurales de la pieza. El cambio en la forma y tamaño de los poros es uno de los más importantes, ya que gran parte de las propiedades físicas del producto cocido son dependientes de este parámetro (resistencia mecánica, resistencia al choque térmico, resistencia a las heladas, expansión por humedad, etc.).

Para aumentar el valor de algunas de las propiedades, es deseable eliminar tanta porosidad como sea posible, lo que se consigue durante el tratamiento térmico, mediante la transferencia de materia de unas partes a otras del compacto poroso y mediante la disminución de volumen [18].

6.2.1. Etapas de la sinterización

Cuando dos o más partículas sólidas de un material capaz de sinterizarse se ponen en contacto y son sometidas a un ciclo de cocción determinado, el comportamiento de estas se puede esquematizar en tres etapas idealizadas: inicial o formación de cuellos, intermedia (densificación y crecimiento de granos) y final (formación de porosidad cerrada).

Primera etapa. Formación de cuellos

Esta etapa inicial tiene lugar, cuando las partículas comienzan a unirse entre si, mediante la formación de cuellos. En este estado de la sinterización no tiene lugar un crecimiento apreciable de los granos y la contracción macroscópica de la muestra es prácticamente inapreciable. Es posible, sin embargo, seguir la sinterización en este estado, mediante la evolución de la superficie específica de la muestra que disminuye mientras la sinterización avanza. Además, hay una menor rugosidad de las superficies. Durante este estado la densidad relativa se incrementa del 60 al 65 %, esto es que hay una reducción lenta de la porosidad.

Segunda etapa. Densificación y crecimiento de granos

Con el avance de la sinterización, se observa un crecimiento de los granos de material, perdiendo estos su identidad. Los cuellos se engrosan creando una estructura tridimensional, en la que las partículas tienden a redondear los espacios vacíos, formando una textura porosa.

Los poros en este estado tienden a formar una estructura continua y abierta. Con el avance de la sinterización se puede alcanzar una densidad de material del 80 a 90 % de la densidad teórica. A partir de este momento se inicia la formación de poros cerrados, que conduce al estado final de la sinterización.

El efecto macroscópico más característico en esta etapa de la sinterización, es una marcada contracción de la muestra, que alcanza casi el valor final de todo el proceso. Paralelamente al aumento de la contracción, tiene lugar una reducción intensa de la porosidad abierta y consecuentemente un aumento de la densidad aparente del material.

Tercera etapa. Formación de porosidad cerrada

En esta etapa de la sinterización, los poros tienden a conseguir la forma esférica, perdiendo su textura continua y se aíslan en la masa de la pieza. La velocidad de sinterización disminuye y el aumento de la contracción de la pieza es mucho menos marcado que en la etapa anterior, hasta el punto de resultar difícil determinar con exactitud cuando ha finalizado el proceso de sinterización.

Esta etapa final de la sinterización implica la eliminación de la porosidad final, que desaparece por la difusión de vacantes a lo largo de las fronteras de grano. Por lo tanto, los poros deben permanecer cerca de las fronteras de grano.

La eliminación de los poros y la difusión de vacantes se favorecen por el movimiento de las fronteras de grano y el crecimiento controlado de grano. Sin embargo, si el crecimiento de grano es demasiado rápido, las fronteras de grano pueden moverse más rápido que los poros y, por tanto, dejarlos aislados dentro de un grano. Como el grano sigue creciendo, el poro cada vez está más lejos del borde de grano y disminuye la posibilidad de su eliminación. Por lo tanto, el crecimiento de grano debe ser controlado para alcanzar la máxima eliminación de porosidad [18].

6.2.2. Variables que afectan a la sinterización

Los factores más importantes que intervienen en el proceso de sinterización pueden dividirse en dos categorías: las variables relacionadas con el material y las relacionadas con el propio proceso de sinterización. En la tabla 8 se recoge un resumen de dichas variables.

Tabla 8: Variables que afectan a la sinterización.

Variables relacionadas con el material	Variables relacionadas con el proceso
Forma de las partículas	Temperatura
Tamaño de las partículas	Tiempo
Distribución de tamaños	Presión
Grado de dispersión	Atmósfera
Composición	Rampa de calentamiento y de enfriamiento
Grado de pureza	
Grado de homogeneidad	

Las variables relacionadas con el material influyen fundamentalmente en la compactación y sinterización, es decir, en la densificación y crecimiento de grano. El resto de variables son de carácter termodinámico y su efecto ha sido ampliamente estudiado sobre el proceso de sinterización.

El horno utilizado en este proyecto para realizar los tratamientos térmicos ha sido el modelo CWF 1300 de la empresa Carbolite (Reino Unido). Entre las características técnicas de este equipo destacan las siguientes [19]:

- Máxima temperatura de operación: 1300 °C.
- Volumen de la cámara: 5 litros.
- Rápida velocidad de calentamiento, hasta 1000 °C en 30 minutos y 1300 °C en 40 minutos.
- Potentes elementos radiantes a ambos lados de la cámara para garantizar una buena uniformidad térmica.
- Aislamiento refractario alrededor de la cámara y en la puerta que ofrece una buena resistencia a la abrasión.
- Puerta de apertura vertical con contrapeso, perfectamente aislada y con interruptor de seguridad que aísla la cámara de la fuente de alimentación cuando se abre.
- Aislamiento de doble cámara, de baja conductividad térmica que reduce al mínimo las pérdidas caloríficas y la temperatura externa del horno.

- Regulador de temperatura con resolución de 1 °C y controlador PI con programador digital de hasta 8 rampas.

Las aplicaciones más comunes de estos hornos son las siguientes:

- En la industria en general: tratamientos térmicos de metales, recocido, templado, endurecimiento, revenido y simulación de procesos industriales a escala de laboratorio.
- Control de calidad: ensayos de materiales de fabricación o productos acabados.
- Fabricación y mantenimiento de herramientas: tratamiento térmico de herramientas de metal y acero para herramientas.
- Fabricación de revestimientos: ensayos de recubrimientos resistentes al fuego y ensayos de durabilidad de los revestimientos acabados.

6.3. ENSAYOS DE FLEXIÓN A TRES PUNTOS

Un método de ensayo comúnmente utilizado para los materiales frágiles, como cerámicos y vidrios entre otros, es el ensayo de flexión. Este evalúa el comportamiento esfuerzo-deformación y la resistencia a la flexión de los materiales frágiles. Por lo general involucra una probeta que tiene una sección transversal rectangular y está soportada en sus extremos. La carga es aplicada verticalmente, ya sea en un punto o en dos y como resultado, estos ensayos se conocen como flexión en tres puntos o en cuatro puntos, respectivamente.

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. En la figura 8 puede verse un esquema de este tipo de ensayo.

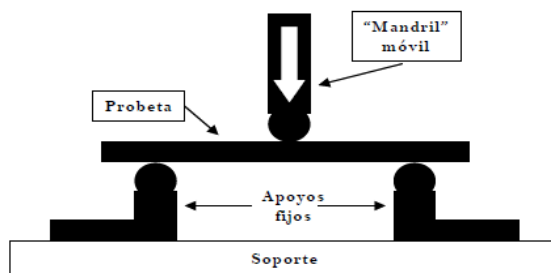


Figura 8: Esquema del ensayo de flexión a tres puntos.

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 aplicación de la carga), y son los responsables de la rotura de la misma. En la figura 9 se muestra un esquema de los esfuerzos a los que está sometida la probeta durante el ensayo [4].

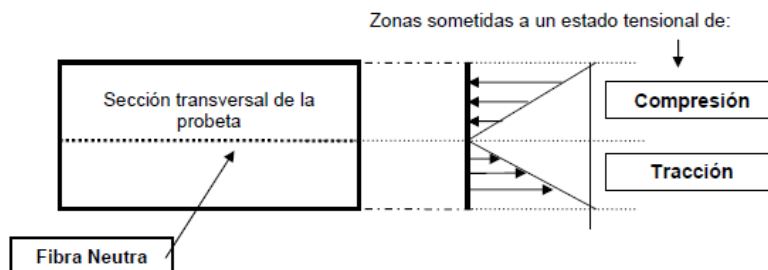


Figura 9: Esquema del estado tensional al que está sometida la probeta en el ensayo de flexión.

Los ensayos realizados en este proyecto se llevaron a cabo en una máquina INSTRON 5565. 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 [20].

Sus características técnicas son:

- Capacidad de carga: 5 kN.
- Velocidad máxima: 1000 mm/min.
- Velocidad mínima: 0,001 mm/min.

- Recorrido total de la cruceta: 1135 mm.
- Espacio entre columnas: 420 mm.

Sus aplicaciones son las siguientes:

- Determinación de las propiedades mecánicas del material: módulo de elasticidad, resistencia a rotura, deformación a rotura, coeficientes de Poisson, 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 resistencia máxima a flexión a partir de los valores obtenidos mediante este ensayo, se utiliza la siguiente ecuación:

$$\sigma_f = \frac{3}{2} \cdot \frac{L \cdot F_M}{W \cdot e^2} \quad (1)$$

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

6.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope), es aquel que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Este microscopio es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos

tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.

Las principales características del SEM son:

- Alta resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$), que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación.
- Gran profundidad de campo la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra y le da apariencia tridimensional a las imágenes.
- Sencilla preparación de las muestras pues la mayoría de SEMs solo requieren que estas sean conductoras.

En un microscopio electrónico de barrido se pueden distinguir tres partes fundamentales: la cámara de vacío que contiene la muestra, el haz de electrones que barre la superficie de la muestra y el detector de señales para formar la imagen.

El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución, un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie y un detector de energía dispersiva que permite medir los rayos X generados y realizar microanálisis de las muestras para conocer los elementos presentes en ellas [21].

6.4.1. Fundamentos de la técnica

La técnica consiste, principalmente, en enviar un haz de electrones sobre la muestra y mediante un detector apropiado registrar el resultado de esta interacción. El haz se desplaza sobre la muestra realizando un barrido de tal modo que la posición en la que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo en un determinado punto de una pantalla.

Las imágenes que se obtienen en el microscopio electrónico de barrido corresponden a electrones secundarios o electrones retrodispersados emitidos tras la interacción con la muestra de un haz incidente de entre 5 y 30 KeV.

La señal de electrones secundarios se forma en una delgada capa superficial, del orden de 50 a 100 Å. Al ser grande el número de electrones emitido se puede establecer un buen contraste. Por otra parte, al ser electrones de baja energía, menos de 50 eV, que se producen al colisionar el haz incidente con los electrones atómicos de la muestra, pueden ser desviados fácilmente de su trayectoria emergente inicial, y se puede obtener información de zonas que no están a la vista del detector. Esta particularidad es fundamental para otorgar a esta señal la posibilidad de aportar información “en relieve”.

En cuanto a la señal de electrones retrodispersados, su principal utilidad reside en que su emisión, que se debe a choques de tipo elástico y por tanto con energía del mismo orden que la de los electrones incidentes, depende fuertemente del número atómico de la muestra. Esto implica que dos partes de la muestra que tengan distinta composición se revelan con distinta intensidad aunque no exista ninguna diferencia de topografía entre ellas. Los electrones retrodispersados salen de la muestra en mayor cantidad en las direcciones próximas a la de incidencia, por lo que su detección se hace mejor en las proximidades del eje de incidencia [22].

En la figura 10 se ilustra esquemáticamente el funcionamiento y las partes que componen el SEM.

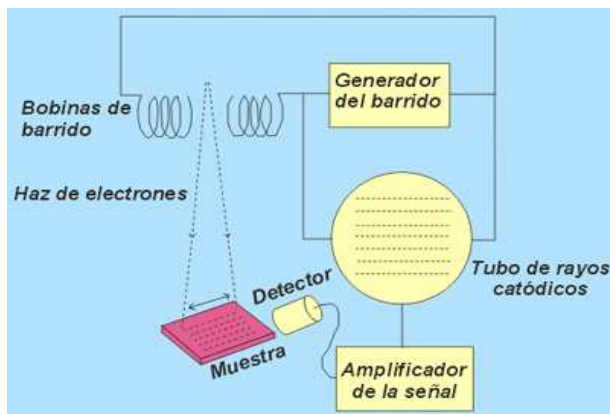


Figura 10: Esquema del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido.

6.4.2. Preparación de las muestras

Las muestras no necesitan a priori ninguna condición especial para su observación al SEM, tan solo deben ser estables en las condiciones de vacío y bombardeo con electrones además de estar exentas de líquido y ser conductoras.

Las muestras que vayan a ser analizadas mediante microscopía electrónica de barrido deben ser secadas antes de ser introducidas en el microscopio, de otro modo la baja presión en el mismo causará que el agua (y otros líquidos volátiles) se evapore saliendo violentamente del espécimen y alterando la estructura del mismo.

Cuando se desea visualizar una muestra en un microscopio electrónico de barrido ésta debe ser conductora ya que, de no ser así, se carga durante la irradiación por una acumulación de carga que desvía el haz electrónico y, como consecuencia de ello aparecen distorsiones en la imagen. Una solución a este problema es recubrir la muestra con una película conductora, de espesor comprendido entre 10 y 25 nm.

La elección del material con el que se va a recubrir la muestra depende fundamentalmente del estudio que se va a realizar. Así, para la observación de imágenes de electrones secundarios el oro y el oro-paladio son los materiales que conducen a los mejores resultados; al ser elementos pesados, producen mayor emisión. Cuando lo que se pretende es realizar un estudio microanalítico es recomendable emplear carbono. El bajo número atómico de este elemento lo hace prácticamente transparente a los rayos X emitidos por la muestra. También se emplean, a veces, aluminio, cromo, etc. Además es importante que la muestra no se recubra con un material que forme parte de ella.

6.4.3. Principales aplicaciones

Las aplicaciones del microscopio electrónico de barrido son muy variadas, y van desde la industria petroquímica o la metalurgia hasta la medicina forense. Sus análisis proporcionan datos como textura, tamaño y forma de la muestra [22].

Entre las áreas de aplicación de esta técnica, se pueden destacar:

- Geología: Estudio morfológico y estructural de las muestras.
- Estudio de los materiales: Caracterización microestructural, valoración de su deterioro, presencia de defectos, tipo de degradación (fatiga, corrosión, fragilidad, etc.) de materiales cerámicos, metálicos, semiconductores, polímeros.
- Control de calidad: En este campo, el microscopio electrónico de barrido es de gran utilidad para el seguimiento morfológico de procesos y su aplicación en el control de calidad de productos de uso y consumo.
- Botánica, biomedicina y medicina: Estudio morfológico.

6.5. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

En un análisis termogravimétrico se registra, de manera continua, la variación de la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, o bien en función de la temperatura, o bien en función del tiempo. En el primer caso (experimento dinámico) la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo), y en el segundo (experimento isoterma), la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento. Esta variación de masa puede ser una pérdida o una ganancia de masa. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

Existen otros tipos de análisis denominados de termogravimetría diferencial donde se registra o representa la variación de masa o derivada con respecto a la temperatura o respecto al tiempo dependiendo de que el experimento sea dinámico o isoterma respectivamente [23].

6.5.1. Instrumentación

Los instrumentos empleados en termogravimetría constan de una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (o algunas veces reactiva) y un microprocesador/microordenador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos. Además, existe la opción de añadir un sistema para cambiar el gas de purga en las aplicaciones en las que este gas debe cambiarse durante el experimento.

Balanza

Existen diseños diferentes de termobalanzas que son capaces de proporcionar información cuantitativa sobre muestras cuyas masas van desde 1 g hasta 100 g. Sin embargo, el tipo de balanza más común tiene tan sólo un intervalo entre 5 y 20 mg. Si bien, el soporte de la muestra debe estar situado en el horno, el resto de la balanza debe estar aislado térmicamente del horno. La figura 11 muestra el esquema de un diseño de termobalanza. Un cambio en la masa de la muestra provoca una desviación del brazo, que se interpone al paso de la luz entre una lámpara y uno de los dos fotodiodos. La disminución en la corriente fotodiodica se amplifica y alimenta la bobina E, que está

situada entre los polos de un imán permanente F. El campo magnético generado por la corriente en la bobina devuelve al brazo a su posición original. La corriente amplificada del fotodiodo se recoge y transforma en información sobre la masa o pérdida de masa en el sistema de adquisición de datos.

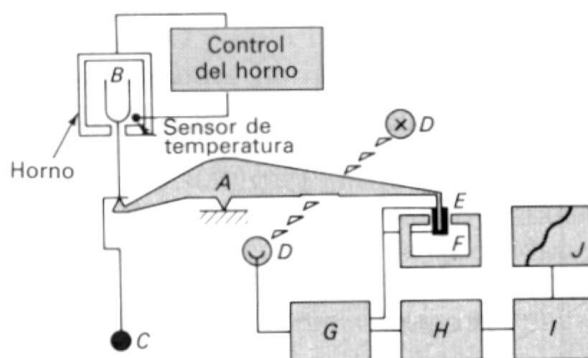


Figura 11: Esquema de un diseño de termobalanza: A) brazo; B) copa y soporte de muestra; C) contador de peso; D) lámpara y fotodiodos; E) bobina; F) imán; G) control del amplificador; H) calculador de tara; I) amplificador; J) registro.

Horno

El intervalo de temperaturas de la mayoría de los hornos que se usan en termogravimetría va desde la temperatura ambiente hasta 1500 °C. A menudo se pueden variar las velocidades de calentamiento o enfriamiento del horno desde aproximadamente cero hasta valores tan elevados como 200 °C/min. Para evitar la transferencia de calor a la balanza es necesario aislar y refrigerar el exterior del horno. Normalmente se utiliza nitrógeno y argón para purgar el horno y prevenir la oxidación de la muestra. En algunos análisis es deseable cambiar los gases de purga a lo largo del análisis. Las temperaturas registradas se miden generalmente con un pequeño termopar localizado lo más cerca posible del contenedor de la muestra. Las temperaturas registradas dan entonces la temperatura real de la muestra.

Preparación de la muestra

En general, la preparación de una muestra para realizar análisis termogravimétrico no conlleva dificultades. Se adiciona una cantidad relativamente pequeña de muestra sobre una cápsula de platino y ésta se suspende, mediante un soporte, de un alambre en forma de gancho quedando finalmente en el interior del horno

que a su vez está aislado del exterior mediante un tubo de vidrio. La propia termobalanza se utiliza para pesar la masa inicial de muestra.

6.5.2. Aplicaciones

Esta técnica tiene una gran variedad de aplicaciones entre las que cabe destacar las siguientes:

- Estudios composicionales.
- Estudios de descomposición y estabilidad térmica.
- Determinación de purezas.
- Determinación de contenido en humedad, materia volátil, cenizas y carbono fijo.
- Estudios de gasificación de muestras carbonosas.
- Estudios cinéticos.

El equipo utilizado en este proyecto para la realización de análisis termogravimétricos ha sido el modelo SDT Q600 de la empresa TA Instruments que puede verse en la figura 12.



Figura 12: Equipo de análisis termogravimétrico.

Las principales características técnicas del equipo son las siguientes [24]:

- Diseño del sistema: Balanza horizontal y horno.
- Diseño de la balanza: Doble haz.
- Capacidad de muestra: 200 mg (350 mg incluyendo el portamuestras).

- Sensibilidad de la balanza: 0,1 μg .
- Rango de temperatura: Ambiente a 1500 $^{\circ}\text{C}$.
- Velocidad de calentamiento (Ambiente a 1000 $^{\circ}\text{C}$): 0,1 a 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
- Velocidad de calentamiento (Ambiente a 1500 $^{\circ}\text{C}$): 0,1 a 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
- Enfriamiento del horno: Aire a presión (1500 a 50 $^{\circ}\text{C}$ en menos de 30 min, 1000 a 50 $^{\circ}\text{C}$ en menos de 20 min).
- Termopares: Platino/Platino-Rodio.
- Vacío: a 7 Pa.
- Cápsulas para muestras: Platino: 40 μL , 110 μL ; Alúmina: 40 μL , 90 μL .

7. PARTE EXPERIMENTAL

7.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS 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 ($1,38 \text{ W/mK}$), 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. Esta elección se ha llevado a cabo porque además de ser un buen dispersante es un excelente aglomerante, proporciona una mayor compactación de las piezas procesadas y les confiere mejores propiedades mecánicas.

Por otro lado, como refuerzo de la matriz cerámica se han seleccionado fibras vítreas resistentes a las temperaturas de servicio.

Además, se ha utilizado, como referencia, un material de estructura homogénea constituido por matriz de sílice y reforzado con fibras de sílice denominado ZIRCAR.

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

7.1.1. Sílice

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

El tamaño de partícula del polvo de sílice inicial es micrométrico siendo el tamaño medio de las partículas, d_{50} , en torno a $6 \mu\text{m}$, y el d_{90} , $36 \mu\text{m}$. Esto significa que el 50 % y el 90 % de las partículas tienen un tamaño inferior a dichos valores. La densidad específica media del polvo de sílice utilizado es $2,28 \text{ g/cm}^3$ y el área específica superficial es de $3,24 \text{ m}^2/\text{g}$. La preparación de la suspensión en un molino planetario de bolas conlleva la reducción del tamaño de partícula del polvo de sílice, obteniéndose

una distribución caracterizada por los parámetros d_{50} y d_{90} de 3,8 y 10,8 μm , respectivamente. Además, el área específica del polvo molido aumenta hasta 8 m^2/g . Por otro lado, el difractograma de Rayos X muestra que el polvo de sílice suministrado es amorfo [6].

7.1.2. Silicasol

En la preparación de las 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 de 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 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ [7].

7.1.3. Fibras

Las fibras utilizadas como refuerzo de la matriz cerámica son de tipo manta y han sido suministradas por la empresa Unifrax. Esta empresa comercializa tres tipos de fibras de tipo óxido denominadas Fiberfrax, Insulfrax y Fibermax.

Debido a los requerimientos térmicos del material y de su procesado, además de por el bajo coste de las fibras, se han seleccionado para la elaboración del material compuesto las fibras de tipo Insulfrax. Las mantas de este tipo son de silicatos de alcalinotérreos y soportan temperaturas de hasta 1200 $^{\circ}\text{C}$ en continuo.

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

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

Análisis Químico (% peso)		Propiedades Físicas		Conductividad Térmica (W/mK)	
SiO ₂	61 - 67	Color	Blanco	400 °C	0,11
CaO	27 - 33	Temperatura de clasificación	1200 °C	600 °C	0,17
MgO	2,5 - 6,5	Punto de fusión	>1330 °C	800 °C	0,26
Al ₂ O ₃	< 1	Diámetro medio de fibra	3,0 µm	1000 °C	0,36
Fe ₂ O ₃	< 0,6	Densidad	96 Kg/m ³	Resistencia a la tracción	50 kPa

En la tabla 9 se observa que el componente mayoritario de este tipo de fibras es el SiO₂ y que contiene otros óxidos como CaO, MgO, Al₂O₃ y Fe₂O₃. Además entre sus propiedades físicas destacan el color blanco, el diámetro medio de las fibras, su elevado punto de fusión y su temperatura de clasificación (límite de operación). Por otro lado, su baja conductividad térmica hace que sean idóneas para la aplicación deseada [25].

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 13 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.

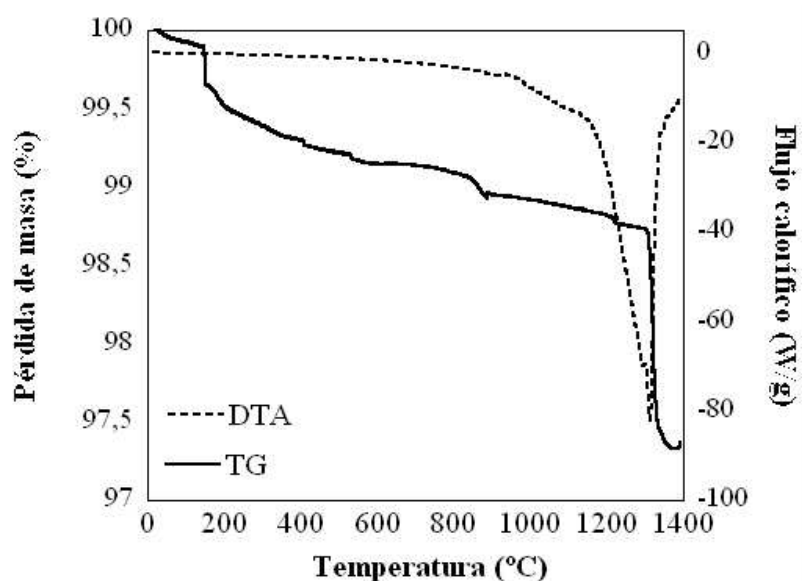


Figura 13: Representación TGA-DSC de fibras Insulfrax.

La línea continua de la figura 13 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 %. Por otro lado, 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 de la fibra suministrado por el fabricante (1330 °C) lo que indica la degradación completa y que la temperatura a la que 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) indica que a partir de 1100 °C comienza un proceso endotérmico que está relacionado con alguna transformación de fase. Por tanto, la temperatura máxima a la cual se pueden someter este tipo de fibras es de 1100 °C.

7.1.4. Zircar

Este material ha sido suministrado por la empresa ZIRCAR Refractory Composites, Inc (USA) y, al tratarse de un material homogéneo fabricado a nivel industrial, se ha sometido a los mismos tratamientos térmicos que el material compuesto fabricado en este proyecto con el fin de comparar los resultados y explicar el comportamiento de los mismos a las distintas temperaturas y tiempos de permanencia.

Se trata de un compuesto de alta resistencia de matriz de sílice reforzado con fibras de sílice. Presenta un coeficiente de expansión térmica muy bajo ($0,3 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$), que le proporciona una resistencia notable al choque térmico, de hasta 1200 °C, en atmósfera oxidante y permite su uso con una variación rápida de la temperatura en dicha zona. Más allá de 1200 °C se transforma en una estructura cristalina, que mantiene sus propiedades hasta 1650 °C siempre y cuando no haya una caída significativa de la temperatura. A éstas elevadas temperaturas el material presenta un acristalamiento superficial mientras que conserva su fuerza, resistencia e integridad.

El material se haya 100 % libre de compuestos orgánicos y no contiene ninguna fibra de cerámica refractaria.

En la tabla 10 se muestran las propiedades físico-químicas del material ZIRCAR utilizado en este proyecto [10].

Tabla 10: Propiedades físico-químicas del material ZIRCAR.

Composición Química (% peso)		Conductividad Térmica (W/mk)		Propiedades Físicas	
SiO ₂	99	200 °C	0,54	Color	Blanco
Otros óxidos metálicos	<1	400 °C	0,64	Porosidad	31 %
Contenido de materia orgánica	0	600 °C	0,61	Densidad	1,4 g/cm ³
		800 °C	0,67	Inflamabilidad	Nula
		1000 °C	0,75		

En la tabla 10 se observa que el componente mayoritario de este material es SiO₂ y que los otros óxidos metálicos que contiene suponen menos de un 1 %. Además entre sus propiedades físicas destacan el color blanco, su alta densidad y su nula inflamabilidad, así como la porosidad próxima al 30 %.

7.2. FABRICACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO

La fabricación del material compuesto tiene lugar mediante un proceso manual que consiste en la preparación de una suspensión estable y homogénea con la que posteriormente se impregnan las fibras de tipo manta. La consolidación del material tiene lugar bajo presión y a la vez tiene lugar una etapa de secado a temperatura controlada, 60 °C, donde se elimina la mayor parte del agua que contiene el material. Finalmente, las muestras se someten a tratamientos térmicos.

7.2.1. Preparación de las suspensiones

En este proyecto las suspensiones cerámicas se preparan siguiendo los resultados obtenidos en trabajos previos sobre el procesado de materiales compuestos cerámicos y sobre la estabilización de partículas micrométricas de sílice vítrea dispersas en un coloide acuoso de nanopartículas de sílice, denominado silicasol [6, 8].

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

$$Vol = \frac{V_{\text{sólido}}}{V_{\text{sólido}} + V_{\text{líquido}}} = \left(\frac{\frac{m_{\text{sílice}}}{\rho_{\text{sílice}}}}{\frac{m_{\text{sílice}}}{\rho_{\text{sílice}}} + V_{\text{líquido}}} \right) \quad (2)$$

$$m_{\text{sílice}} = \left(\frac{\rho_{\text{sílice}} \cdot Vol}{1 - Vol} \right) \cdot Vol_{\text{líquido}} \quad (3)$$

Siendo $\rho_{\text{sílice}}$ la densidad de la sílice ($2,28 \text{ g/cm}^3$) 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. En este proyecto las suspensiones contienen 1,5 % en peso de Duramax D3005 respecto del polvo de sílice adicionado.

Se adiciona el polvo de sílice poco a poco manteniendo la suspensión en agitación y se fija el pH, con NH_3 , hasta un valor determinado, en torno a 9,2. 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.

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) durante una hora a 500 rpm. Se ha trabajado con 50 bolas de óxido de zirconio de 1 cm de diámetro para un contenido de aproximadamente 150 ml y se ha aplicado un ciclo de cambio de giro de 3 minutos en cada sentido y 1 minuto parado. Una vez finalizado el proceso de molienda, se ajusta de nuevo el pH hasta 9,2 y 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, con la adición de 1,5 % de Duramax D3005 y a pH 9,2. Para la fabricación de una placa de material compuesto de dimensiones

10x10 cm² es necesaria una suspensión con un volumen final de 150 ml. Por tanto, para la preparación de dicha suspensión se dispersan 122,8 g de polvo de sílice en 100 ml de silicasol y se añaden 1,842 g de Duramax D3305.

Una vez preparada una suspensión estable y homogénea se provoca su desestabilización y se procede a la fabricación de los materiales compuestos cerámicos.

A la suspensión se le añade una concentración de cloruro de amonio de 0,08 M (0,642 g) que provoca la gelificación de la misma al cabo de 35 minutos, este tiempo es suficiente para impregnar las fibras y que la gelificación comience cuando el material ya esté sometido a presión.

7.2.2. Proceso de fabricación

Una vez preparada la suspensión de sílice y adicionada la cantidad de cloruro de amonio necesaria, se procede a la impregnación de las fibras. Para ello se vierte la suspensión sobre las fibras y con la ayuda de un rodillo se hace que la suspensión penetre por el interior de las fibras. Además, aplicando una suave presión con el rodillo sobre las mantas se elimina el exceso de suspensión. Las placas de material compuesto fabricadas contienen dos capas de fibras apiladas con un espesor de 13 mm y de densidad 96 kg/cm³ de dimensiones 10x10 cm².

El método seguido en este proyecto para la fabricación del composite deseado se muestra en la figura 14.

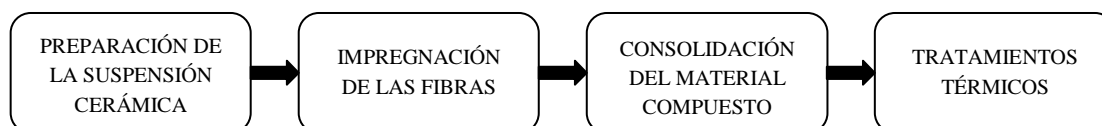


Figura 14: Etapas del proceso de obtención del material compuesto cerámico.

Posteriormente, las fibras impregnadas con las suspensiones se colocan en un molde de acero inoxidable de 30x20 cm². Para evitar que las muestras se peguen al molde y se contaminen se coloca sobre la superficie interior del mismo una lámina de Mylar adherido mediante grasa. 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 aproximadamente 6 mm de espesor. No obstante al tratarse de un proceso manual el espesor, de unas probetas a otras, puede variar ligeramente. En este proyecto se han conseguido espesores que se encuentran entre 5 y 6 mm.

A continuación tiene lugar una etapa de secado a temperatura controlada, a 40 °C durante 4 horas y a 60 °C durante 24 horas. En esta etapa tiene lugar la gelificación de la suspensión que atrapa en su interior las fibras utilizadas como refuerzo y la eliminación de la mayor parte de agua procedente de la suspensión. Una vez completada esta etapa previa de secado se retira la muestra del molde y se deja secar a 60 °C para eliminar el resto de agua que contiene el material. Las piezas en verde una vez finalizada la etapa de secado, se pulen para darles la forma deseada y se cortan obteniendo las probetas del tamaño requerido para su posterior ensayo de flexión.

Finalmente, con el objetivo de compactar el material, las muestras ya cortadas son sometidas a un tratamiento térmico. En este proyecto los tratamientos térmicos se han realizado a 600, 700, 800 y 900 °C durante 2, 6 y 12 horas, con una rampa de subida y de bajada en todos los casos de 5 °C/min.

La figura 15 presenta el resultado de una de las muestras fabricadas por el método descrito anteriormente.



Figura 15: Material compuesto fabricado.

7.3. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS

7.3.1. Nomenclatura de las muestras

En este proyecto se han fabricado probetas de material compuesto cerámico con fibras de tipo Insulfrax con una misma composición y un mismo número de capas de

fibra. Se ha analizado la influencia de la temperatura al someterlas a tratamientos térmicos, así como el tiempo de permanencia a dicha temperatura. En la tabla 11 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 ellas.

Tabla 11: Nomenclatura de las probetas fabricadas.

Probeta	Nombre abreviado
Muestras no sinterizadas	NoSint.
Sinterizadas a 900 °C durante 2 horas	S9H2
Sinterizadas a 900 °C durante 6 horas	S9H6
Sinterizadas a 900 °C durante 12 horas	S9H12
Sinterizadas a 800 °C durante 2 horas	S8H2
Sinterizadas a 800 °C durante 6 horas	S8H6
Sinterizadas a 800 °C durante 12 horas	S8H12
Sinterizadas a 700 °C durante 2 horas	S7H2
Sinterizadas a 700 °C durante 6 horas	S7H6
Sinterizadas a 700 °C durante 12 horas	S7H12
Sinterizadas a 600 °C durante 2 horas	S6H2
Sinterizadas a 600 °C durante 6 horas	S6H6
Sinterizadas a 600 °C durante 12 horas	S6H12

Los dos primeros caracteres (S9, S8, S7 o S6) hacen referencia a la temperatura de sinterización, 900, 800, 700 o 600 °C y los últimos (H2, H6 o H12) al tiempo de permanencia a esa temperatura, 2 horas, 6 horas o 12 horas.

Por otra parte, el material de referencia, ZIRCAR, también ha sido sometido a los mismos tratamientos térmicos y tiempos de permanencia. En la tabla 12 se indica la nomenclatura de las probetas de material de ZIRCAR comercial.

Tabla 12: Nomenclatura de las probetas de material ZIRCAR.

Probeta	Nombre abreviado
Muestras no sinterizadas	NoSint.Z
Sinterizadas a 900 °C durante 2 horas	S9H2Z
Sinterizadas a 900 °C durante 6 horas	S9H6Z
Sinterizadas a 900 °C durante 12 horas	S9H12Z
Sinterizadas a 800 °C durante 2 horas	S8H2Z
Sinterizadas a 800 °C durante 6 horas	S8H6Z
Sinterizadas a 800 °C durante 12 horas	S8H12Z
Sinterizadas a 700 °C durante 2 horas	S7H2Z
Sinterizadas a 700 °C durante 6 horas	S7H6Z
Sinterizadas a 700 °C durante 12 horas	S7H12Z
Sinterizadas a 600 °C durante 2 horas	S6H2Z
Sinterizadas a 600 °C durante 6 horas	S6H6Z
Sinterizadas a 600 °C durante 12 horas	S6H12Z

La nomenclatura seguida para las probetas de ZIRCAR es similar a la adoptada para las muestras fabricadas en este proyecto con la única diferencia de que se ha añadido una “Z” al final del nombre para diferenciar las probetas de este material de las fabricadas en este proyecto.

7.3.2. Análisis de la microestructura

La microestructura del material compuesto fabricado se ha estudiado mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Esta técnica nos permite determinar la distribución del tamaño de partícula, así como la distribución y diámetro de las fibras.

Para su observación en el SEM es necesario embutirlas en resina epoxi y tras un proceso de secado y endurecimiento de la resina se realizan varios pulidos para conseguir que la muestra esté completamente pulida y plana. Las muestras de sílice no son conductoras, por lo que para su observación en SEM es necesario recubrirlas con una capa muy fina, generalmente de carbono. En este proyecto se ha analizado la sección transversal de una placa de material compuesto no sinterizado con el objetivo de ver la distribución de las fibras en todo el material y analizar la composición química de las mismas. En la figura 16 se muestra una imagen SEM de la sección transversal de una pieza de material compuesto en verde procesado con dos capas apiladas de fibras.

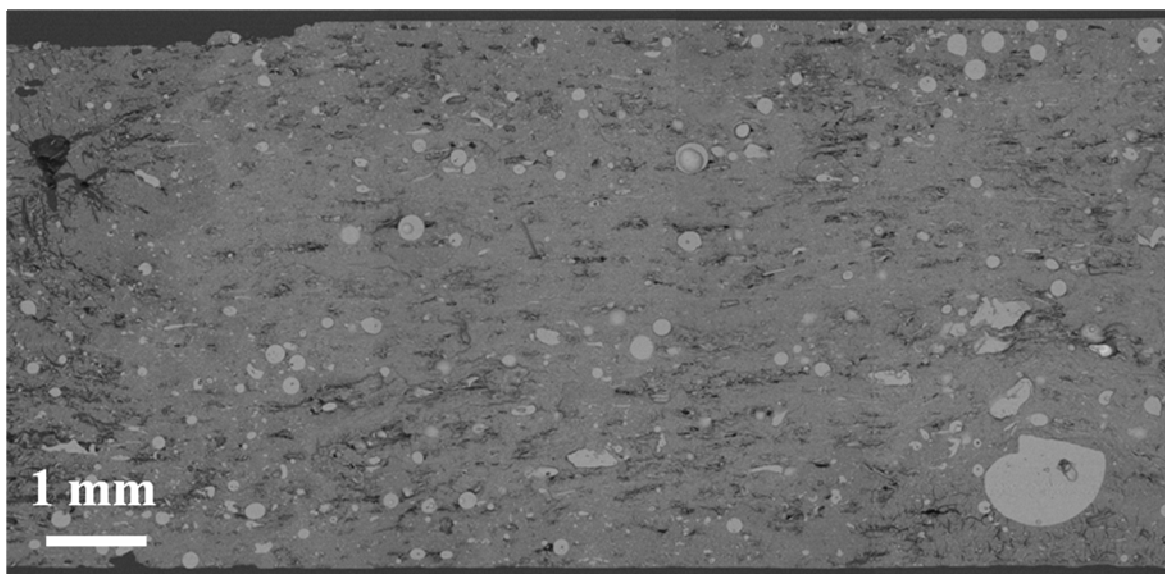


Figura 16: Imagen SEM de la sección transversal pulida del material compuesto en verde.

En la figura 16 se puede observar la microestructura de la sección transversal de una muestra de material compuesto procesado. La variación de contraste corresponde al cambio de composición de la muestra, siendo las zonas más oscuras sílice y las más claras las fibras utilizadas. En dicha imagen se puede observar, además, que las fibras se distribuyen de forma bastante homogénea y que algunas de ellas presentan formas no cilíndricas. Por otro lado, se puede observar que el material es poroso.

A continuación se van a presentar algunas imágenes SEM obtenidas a más aumentos para poder analizar con mayor detalle la microestructura del material compuesto mostrado en la figura 17.

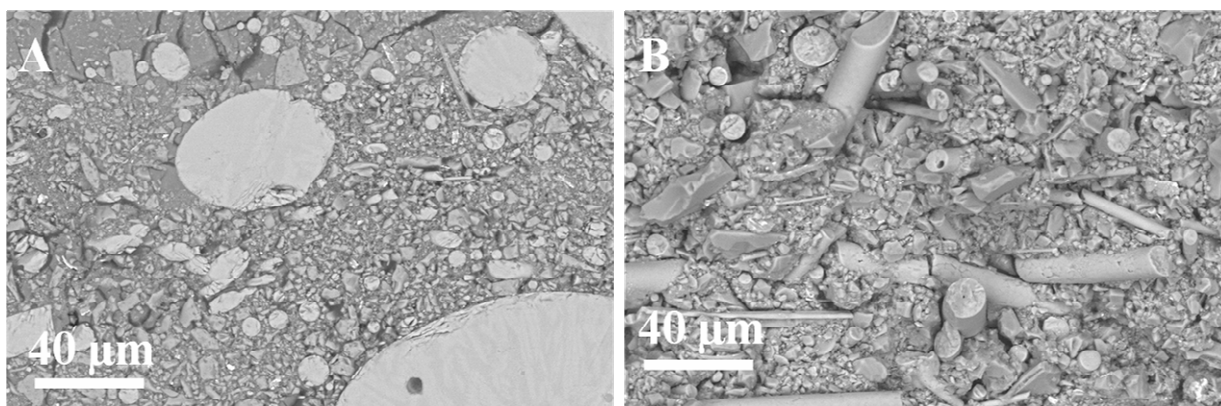


Figura 17: Imagen SEM a más aumentos del material compuesto procesado.

En la figura 17 se pueden observar dos imágenes SEM obtenidas a los mismos aumentos en zonas diferentes del material. En la figura 17.A se observan fibras de

diámetro muy diferentes, se han encontrado fibras con diámetros desde 1 a 40 μm y en algunas zonas puntuales se han observado diámetros mayores como la que se puede observar en el extremo inferior izquierdo de la figura 17.A con diámetros de entre 200 y 300 μm . Por otro lado, a lo largo de todo el composite se han encontrado zonas donde el diámetro de las fibras es mucho más homogéneo como el que se puede observar en la figura 17.B donde la gran mayoría de ellas tienen un diámetro medio de 10 μm . Además, en la figura 17.B se puede observar que las fibras se encuentran partidas y los fragmentos de las mismas no son muy largos ni continuos como era de esperar. Esto supone una desventaja para las propiedades mecánicas del material, ya que la resistencia a flexión la proporcionan fundamentalmente las fibras utilizadas.

Por último, en la figura 18 se muestra una imagen SEM a más aumentos con el objetivo de conocer cómo se encuentran rodeadas las fibras y las partículas de sílice.

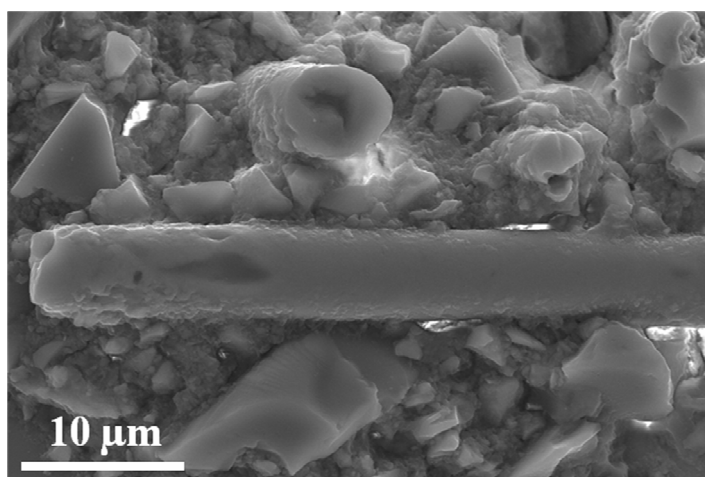


Figura 18: Imagen de la unión entre matriz y fibras.

En la figura 18 se puede observar la presencia de micropartículas que rodean las fibras utilizadas. Además, en la figura 19 se muestra una imagen tomada a partir de la figura 18 a más aumentos, con la que se demuestra que alrededor de las partículas de sílice y de las fibras hay pequeños aglomerados de las nanopartículas que proceden del silicasol utilizado como medio dispersante. El hecho de que las fibras y las micropartículas se encuentren rodeadas de nanopartículas de sílice corrobora la acción aglomerante que hace que el silicasol sea muy útil para la consolidación de este tipo de materiales. Además, puede observarse que no se aprecia interfase entre la matriz y las fibras. Esto demuestra que las fibras utilizadas en este proyecto para fabricar el material compuesto presentan un alto grado de impregnación.

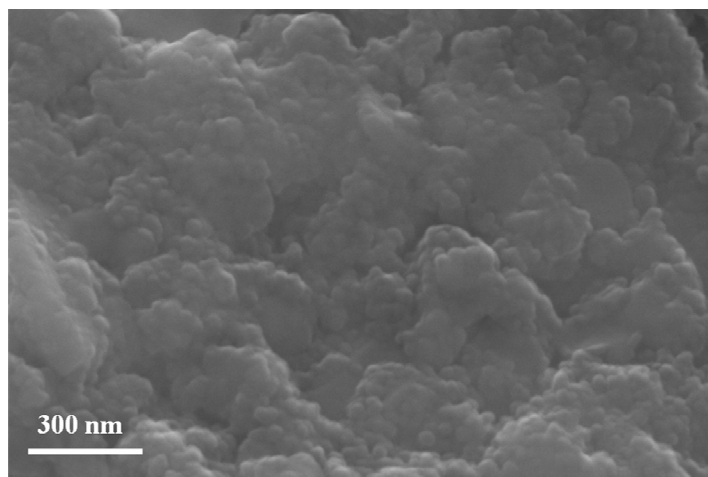


Figura 19: Imagen SEM de aglomerados de nanopartículas de silicasol.

El microscopio electrónico de barrido, permite además, realizar un análisis químico de las diferentes fases que se encuentran presentes en la muestra. Este análisis se lleva a cabo mediante rayos X característicos. La forma habitual de trabajar es en primer lugar obtener una imagen mediante electrones retrodispersados, posteriormente se detiene el barrido de electrones y se deja fijo sobre cada una de las fases que se desea analizar registrando los espectros de rayos X característicos que emiten cada fase. La proporción se obtiene comparando la intensidad relativa de los picos frente a la de un compuesto patrón. En la tabla 13 se muestra la composición, expresada como % de óxidos, de 3 fibras analizadas.

Tabla 13: Composición de las fibras expresada como % de óxidos.

	Fibra 1	Fibra 2	Fibra 3
Na ₂ O	0,41	0,29	0
MgO	7,02	5,12	4,67
SiO ₂	71,79	67,11	67,62
CaO	20,78	27,47	27,71

Para determinar de forma semicuantitativa la cantidad de cada uno de los óxidos presentes en las fibras se ha realizado un promedio de cada uno de ellos a partir de las 3 medidas mostradas en la tabla 13. Los resultados indican que hay aproximadamente un 69 % de SiO₂, 25 % de CaO, 5,5 % de MgO y < 0,5 % de Na₂O y están dentro de los valores proporcionados por el fabricante.

7.3.3. Análisis de la precisión del método de fabricación

La precisión y homogeneidad de las muestras fabricadas es importante de cara a la fabricación del material. Por eso, se ha analizado la precisión del método de fabricación en cuanto al espesor conseguido en las distintas muestras de material compuesto.

En este proyecto, se han fabricado seis placas de material compuesto cerámico de 10x10 cm² que posteriormente se cortaron en trozos más pequeños para la realización de los posteriores ensayos. El espesor de estas probetas se ha medido en seis puntos y se ha calculado el valor medio. A su vez, a partir de estos valores se ha calculado el espesor medio de cada una de las placas fabricadas.

En la tabla 14 se recogen los espesores medios de las probetas y de las muestras de las que provienen éstas, así como su desviación estándar y desviación estándar relativa.

Tabla 14: Espesores medios de las probetas y muestras.

Muestras	M1	M2	M3	M4	M5	M6
Espesor medio de cada una de las probetas obtenidas a partir de las muestras (mm)	4,82	5,48	5,21	6,34	4,80	5,56
	4,89	5,33	5,09	5,85	4,45	5,57
	4,81	5,55	5,15	5,98	4,46	5,63
	4,76	5,64	5,07	6,01	4,82	5,09
	4,83	5,82	5,09	6,16	4,75	5,42
	4,85	5,71	5,04	6,02	4,91	5,60
	4,85	5,68	5,17	5,83	4,78	5,43
	4,75	5,80	5,01	6,35	5,04	5,24
Espesor medio de las muestras (mm)	4,82	5,63	5,10	6,07	4,75	5,44
Desviación estándar (s)	0,047	0,166	0,068	0,200	0,204	0,191
Desviación estándar relativa (% DSR)	0,98	2,95	1,33	3,29	4,29	3,51

En la tabla 14 se observa que para cada una de las láminas se obtienen desviaciones pequeñas por lo que el espesor conseguido es bastante constante. La desviación estándar relativa se ha calculado como se indica en la ecuación 4.

$$\% DSR = \frac{s}{promedio} \cdot 100 \quad (4)$$

Los resultados indicados en la tabla 14 sobre la desviación estándar relativa son, dentro de cada probeta, inferiores al 5 % en todos los casos, por lo que se puede decir que dentro de cada placa el espesor se mantiene constante. Sin embargo, si se comparan todos los espesores obtenidos para todas las probetas que han sido procesadas de la misma forma se obtiene un valor promedio de $5,30 \pm 0,49$ y una desviación estándar relativa del 9,27 %, este valor es considerablemente superior al obtenido para las probetas individuales e indica una mayor imprecisión del método. Estos resultados se deben a que el proceso de fabricación es completamente manual y ponen de manifiesto la necesidad de la utilización de métodos automáticos o semiautomáticos, así como la utilización de una prensa para regular la presión que se ejerce sobre las muestras y por tanto se obtendrían espesores constantes.

Además, se debe señalar también que las láminas se fabrican de dos en dos, es decir, las muestras M1 y M2; M3 y M4; y M5 y M6 han sido fabricadas a la vez y sometidas, en teoría, a la misma presión. Al comparar los espesores de estas placas entre sí se aprecian diferencias mayores de medio milímetro en los tres casos. Esto pone de manifiesto que al apretarse los tornillos que sellan el molde de forma manual, la presión ejercida sobre el material durante su consolidación no es del todo constante, pudiendo quedar unos tornillos más apretados que otros.

7.4. TRATAMIENTOS TÉRMICOS

La realización de tratamientos térmicos es una etapa habitual en el procesado de materiales que permite modificar sus propiedades iniciales. En este proyecto, se ha analizado la influencia de la realización de tratamientos térmicos sobre la resistencia a flexión y la densidad de los composites procesados. En concreto, se ha estudiado como influye la temperatura y el tiempo que esa temperatura permanece constante. El material compuesto se ha sometido a tratamientos térmicos a 900, 800, 700, 600 °C durante 2, 6 y 12 horas.

7.4.1. Efecto sobre la densidad

En la mayoría de los casos, la realización de tratamientos térmicos supone un aumento de la densidad y disminución de la porosidad de las muestras debido a que tiene lugar la compactación de las partículas del material cerámico.

En este proyecto se ha estudiado como influye la temperatura y tiempo de permanencia a dicha temperatura de los tratamientos térmicos sobre la densidad de los materiales compuestos cerámicos. Para ello se ha determinado la densidad de las muestras mediante la determinación directa de la masa y el volumen. Se han medido 4 probetas de material después de someterlas a los distintos tratamientos de sinterización y se ha calculado la densidad como el promedio de las 4 muestras y su desviación. Además, se ha determinado la densidad de muestras no sinterizadas.

Por otro lado, se ha realizado un estudio del efecto de estos tratamientos térmicos sobre muestras de un material compuesto fabricado a nivel industrial, denominado ZIRCAR, con el objetivo de comparar sus propiedades con el que se pretende procesar y validar de esta manera el método de fabricación y los tratamientos térmicos.

En la tabla 15 se recogen los valores de densidad de las probetas y densidades medias obtenidas para el material compuesto fabricado en este proyecto.

Tabla 15: Densidades del material compuesto fabricado.

Probeta	Densidad probetas (g/cm³)				Densidad media (g/cm³)
NoSint.	1,231	1,229	1,273	1,248	1,245 ± 0,020
S9H2	1,213	1,181	1,199	1,213	1,201 ± 0,015
S9H6	1,266	1,170	1,288	1,259	1,246 ± 0,052
S9H12	1,225	1,170	1,209	1,215	1,205 ± 0,024
S8H2	1,170	1,183	1,099	1,198	1,162 ± 0,044
S8H6	1,196	1,237	1,283	1,272	1,247 ± 0,039
S8H12	1,178	1,176	1,158	1,191	1,175 ± 0,014
S7H2	1,278	1,281	1,211	1,293	1,266 ± 0,037
S7H6	1,334	1,220	1,204	1,123	1,220 ± 0,087
S7H12	1,244	1,273	1,217	1,273	1,243 ± 0,023
S6H2	1,258	1,277	1,255	1,219	1,252 ± 0,024
S6H6	1,273	1,241	1,296	1,255	1,267 ± 0,024
S6H12	1,240	1,217	1,151	1,220	1,207 ± 0,039

En la tabla 15 se observa que todos los valores de densidad están entre 1,20 y 1,25 g/cm³ y apenas hay diferencia de densidad entre las muestras no sometidas a tratamientos térmicos y las muestras sinterizadas. Esto indica que los tratamientos térmicos no suponen ningún efecto significativo sobre la densidad de las muestras. Una alternativa sería aumentar la temperatura de sinterización, sin embargo para este tipo de materiales no es posible porque tendría lugar la degradación de las fibras utilizadas.

Por otro lado, se ha estudiado la influencia de los tratamientos térmicos sobre la densidad del material homogéneo comercial, ZIRCAR. Aquí solo se ha medido una probeta en cada caso. Los valores de densidad obtenidos se pueden ver en la tabla 16.

Tabla 16: Densidades del material ZIRCAR.

Probeta	Densidad (g/cm ³)
NoSint.Z	1,482
S9H2Z	1,479
S9H6Z	1,416
S9H12Z	1,461
S8H2Z	1,466
S8H6Z	1,462
S8H12Z	1,452
S7H2Z	1,423
S7H6Z	1,432
S7H12Z	1,418
S6H2Z	1,420
S6H6Z	1,406
S6H12Z	1,447

En la tabla 16 se observa que este material es ligeramente más denso que el material compuesto fabricado en este proyecto, situándose todos sus valores entre 1,40 y 1,48 g/cm³. Al igual que ocurre con el composite fabricado la densidad final de este material es independiente de la temperatura y tiempo de permanencia del tratamiento.

7.4.2. Efecto sobre la resistencia a flexión (σ)

En este proyecto se han realizado ensayos de flexión a 3 puntos para evaluar la resistencia a flexión de todas las piezas procesadas y estudiar como influye sobre ella la temperatura y el tiempo de permanencia de los tratamientos térmicos de sinterización.

En la figura 20 se esquematiza el dispositivo utilizado para realizar el ensayo de flexión a tres puntos. La distancia entre apoyos para colocar la muestra se ha fijado en 30 mm y la velocidad de ensayo es 0,05 mm/min.

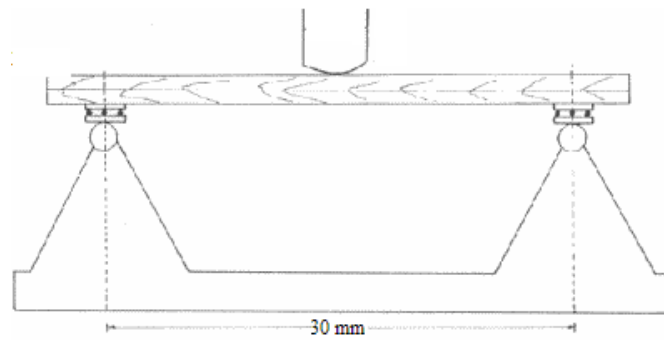


Figura 20: Esquema del ensayo de flexión a tres puntos.

En la figura 21 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 21.A) y en cuanto la probeta se rompe la tensión disminuye inmediatamente. Sin embargo, la incorporación de fibras como refuerzo de la matriz cerámica (figura 21.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.

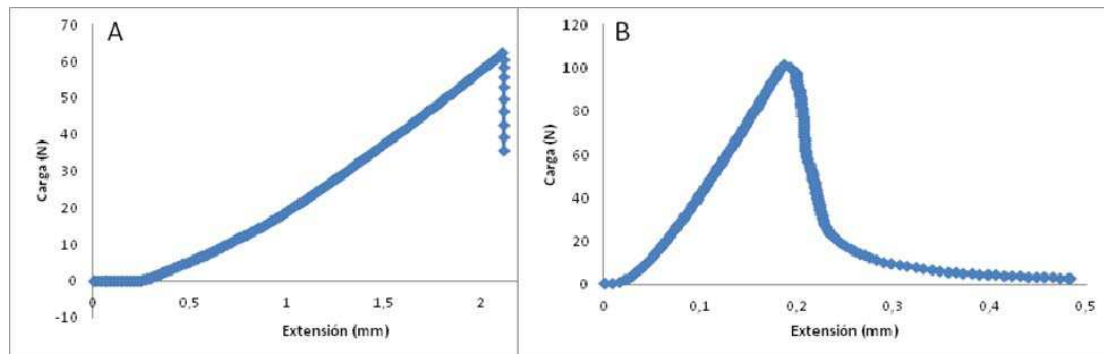


Figura 21: Curva de carga vs. deformación de cerámicas (A) y de materiales compuestos cerámicos (B).

Para el cálculo de la resistencia máxima a flexión se utiliza la ecuación 5, 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).

$$\sigma_f = \frac{3}{2} \cdot \frac{L \cdot F_M}{W \cdot e^2} \quad (5)$$

En la tabla 17 se muestran los resultados de resistencia a flexión obtenidos para las muestras, de material compuesto fabricado y del material ZIRCAR, analizadas en

este proyecto. Estos datos se expresan, en el caso de las probetas de material compuesto fabricado, como el promedio de 4 medidas \pm desviación estándar de las 4 medidas. En cuanto al material ZIRCAR sólo se ha realizado una medida para cada tratamiento, debido a la gran homogeneidad que presenta.

Tabla 17: Resultados de resistencia a flexión obtenidos.

Probetas	σ flexión (MPa)	Probetas	σ flexión (MPa)
NoSint.	$4,63 \pm 0,551$	NoSint.Z	$14,97 \pm 0,837$
S9H2	$6,47 \pm 1,252$	S9H2Z	23,46
S9H6	$6,35 \pm 0,835$	S9H6Z	20,81
S9H12	$5,71 \pm 0,881$	S9H12Z	20,06
S8H2	$6,48 \pm 0,457$	S8H2Z	23,99
S8H6	$5,62 \pm 0,513$	S8H6Z	20,31
S8H12	$6,10 \pm 0,212$	S8H12Z	25,00
S7H2	$5,28 \pm 0,966$	S7H2Z	19,50
S7H6	$5,10 \pm 0,798$	S7H6Z	22,58
S7H12	$6,88 \pm 0,890$	S7H12Z	18,37
S6H2	$6,52 \pm 0,456$	S6H2Z	21,30
S6H6	$5,76 \pm 0,908$	S6H6Z	18,76
S6H12	$5,69 \pm 0,655$	S6H12Z	16,83

Los resultados mostrados en la tabla 17 se van a comparar más detalladamente en función de la temperatura máxima y del tiempo de permanencia a dicha temperatura.

En primer lugar, se puede observar que sin sinterizar el material ZIRCAR presenta una resistencia a flexión mucho mayor que el composite fabricado en este proyecto, obteniéndose valores promedio de 14,97 y 4,63 MPa respectivamente. En ambos caso se han realizado 4 ensayos de flexión, y en la figura 22, se representa la carga en función de la extensión para cada una de estas muestras no sinterizadas.

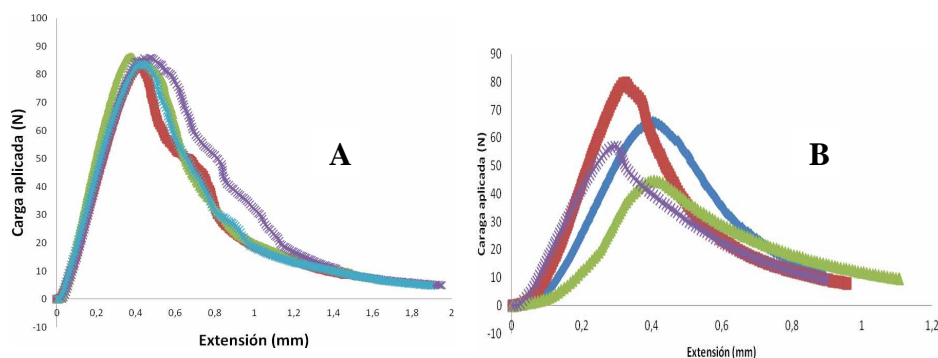


Figura 22: Curva de carga vs. deformación de ZIRCAR (A) y de materiales compuestos procesados (B) en verde.

Como puede observarse en la figura 22, las curvas de las 4 muestras de ZIRCAR se solapan y coinciden. Sin embargo, esto no sucede para el material fabricado en este proyecto. Esto se debe a la inhomogeneidad que presentan estas últimas muestras lo que sugiere que el proceso de fabricación del mismo debe ser mejorado. Debido a la gran homogeneidad que presentan las muestras de ZIRCAR en los ensayos siguientes para diferentes tratamientos térmicos, se ha realizado una única medida con el objetivo de ahorrar tiempo y material.

A continuación, se van a analizar los resultados obtenidos a cada una de las temperaturas y tiempos de permanencia estudiados en este proyecto.

Tratamientos térmicos a 900 °C

A continuación puede verse la tabla 18, que recoge los datos de resistencia a flexión, en función del tiempo de permanencia, obtenidos después de tratamientos a 900 °C.

Tabla 18: Resistencia a flexión a 900 °C en función de la permanencia.

Probetas	σ flexión (MPa)	Probetas	σ flexión (MPa)
S9H2	$6,47 \pm 1,252$	S9H2Z	23,46
S9H6	$6,35 \pm 0,835$	S9H6Z	20,81
S9H12	$5,71 \pm 0,881$	S9H12Z	20,06

En la tabla 18 se observa, tanto para el composite fabricado como para el material ZIRCAR, una ligera disminución de la resistencia a flexión conforme aumenta el tiempo de permanencia.

En la figura 23, se representa el comportamiento de fractura observado para una muestra de ZIRCAR y de material procesado a 900 °C durante 6 horas.

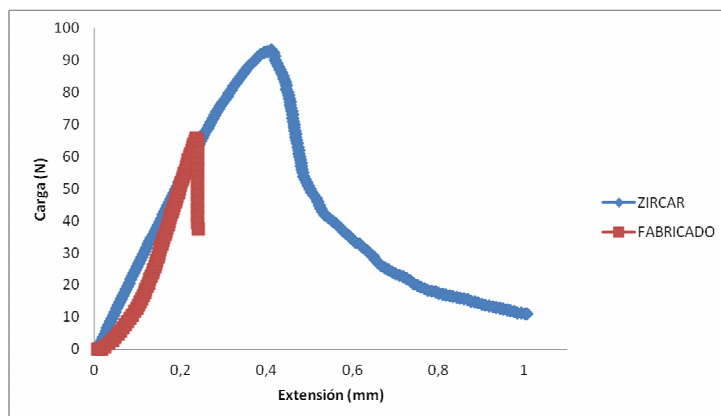


Figura 23: Curvas tensión-deformación de muestras tratadas a 900 °C 6 horas.

En la figura 23 se observa que la muestra comercial de ZIRCAR y la procesada en este proyecto tienen un comportamiento de fractura diferente. La muestra de ZIRCAR presenta valores mayores de resistencia a flexión y es dúctil. Sin embargo, la muestra procesada manifiesta un comportamiento frágil, propio de las cerámicas no reforzadas. Este comportamiento diferente puede justificarse en cuanto a la diferencia de composición de las fibras, en el caso del material de ZIRCAR se trata de fibras de sílice de elevada pureza y por tanto altamente resistentes térmicamente. En cambio, las fibras utilizadas contienen un 30 % de otros óxidos inorgánicos que disminuyen su resistencia térmica. Además, en los valores presentados en la tabla 18 se puede observar que conforme aumenta el tiempo de permanencia para este tipo de fibras, menor es la resistencia a flexión. Esto último podría deberse a que al aumentar el tiempo aumenta la degradación de las mismas.

Con el objetivo de explicar este comportamiento se ha realizado un análisis termogravimétrico de una muestra de composite, para analizar si a 900 °C hay algún proceso de degradación en la muestra. Se ha intentado reproducir el tratamiento aplicado en el horno en el equipo de termogravimetría. La muestra ha sido calentada con una velocidad de 5 °C/min y se ha mantenido a 900 °C durante 2 horas. En la figura 24 se muestran las curvas TG/DTA de una muestra de composite procesado.

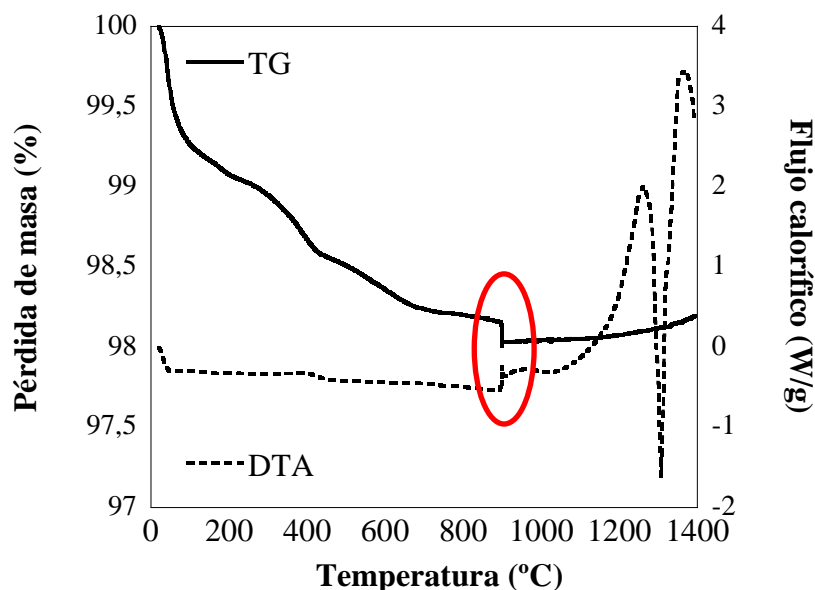


Figura 24: Curvas TG/DTA de una muestra de composite.

El análisis termogravimétrico indica que durante la etapa isoterma a 900 °C hay una ligera pérdida de masa y comienza a aumentar el flujo calorífico indicando que la muestra está sufriendo alguna transformación que sería la responsable del comportamiento frágil que se observa en los ensayos de flexión.

En conclusión, a 900 °C las muestras procesadas en este proyecto presentan comportamiento frágil de fractura. Cuanto mayor es el tiempo de permanencia menor es la resistencia a flexión de las muestras, lo que se traduce en un perjuicio de las propiedades mecánicas de las piezas.

Tratamientos térmicos a 800 °C

Debido a los resultados no deseados obtenidos a 900 °C es necesario realizar tratamientos térmicos a temperaturas inferiores. En la tabla 19 se pueden ver los datos de resistencia a flexión, en función del tiempo de permanencia, obtenidos para muestras sometidas a 800 °C.

Tabla 19: Resistencia a flexión a 800 °C en función de la permanencia.

Probetas	σ flexión (MPa)	Probetas	σ flexión (MPa)
S8H2	$6,48 \pm 0,457$	S8H2Z	23,99
S8H6	$5,62 \pm 0,513$	S8H6Z	20,31
S8H12	$6,10 \pm 0,212$	S8H12Z	25,00

En la tabla 19 se puede ver que, en ambos casos, se obtiene el valor mínimo de resistencia a flexión para un tiempo permanencia de 6 horas a 800 °C. En cuanto a 2 y 12 °C los valores obtenidos son similares, obteniéndose un mayor aumento en el caso del material de ZIRCAR que en el obtenido experimentalmente. En líneas generales, los valores obtenidos a 800 °C son muy similares a los obtenidos a 900 °C, por tanto para ahorrar costes y energía en un proceso industrial los tratamientos a 900 °C quedarían descartados. Además, el comportamiento de fractura observado para las probetas experimentales tratadas a 800 °C es dúctil frente al frágil que presentadas las sometidas a 900 °C, como puede observarse en la figura 25.

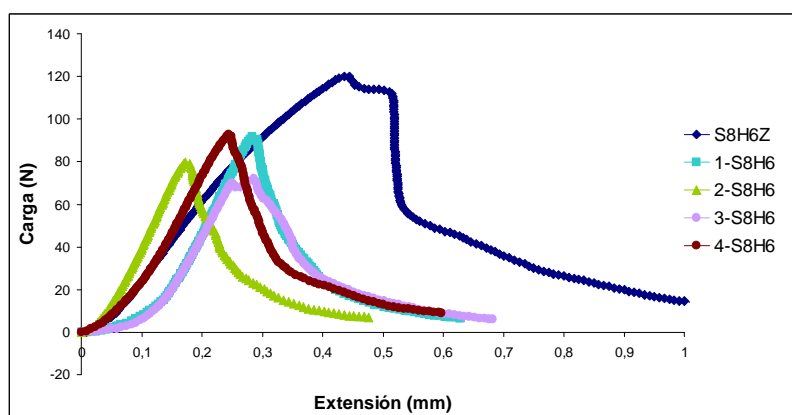


Figura 25: Curvas tensión-deformación de 4 muestras y 1 de ZIRCAR tratadas a 800 °C, 6 horas.

En la figura 25 se observa que a diferencia de las muestras tratadas a 900 °C, las de 800 °C, presentan un comportamiento dúctil. Por tanto, se podría corroborar que a 900 °C las muestras sufren degradación y que al reducir la temperatura ésta se evitaría. Además, puede observar nuevamente la inhomogeneidad de este tipo de muestras.

Por otro lado, mediante microscopia electrónica de barrido, se ha realizado un estudio de la superficie de fractura de muestras sometidas a 800 y 900 °C durante 6 horas.

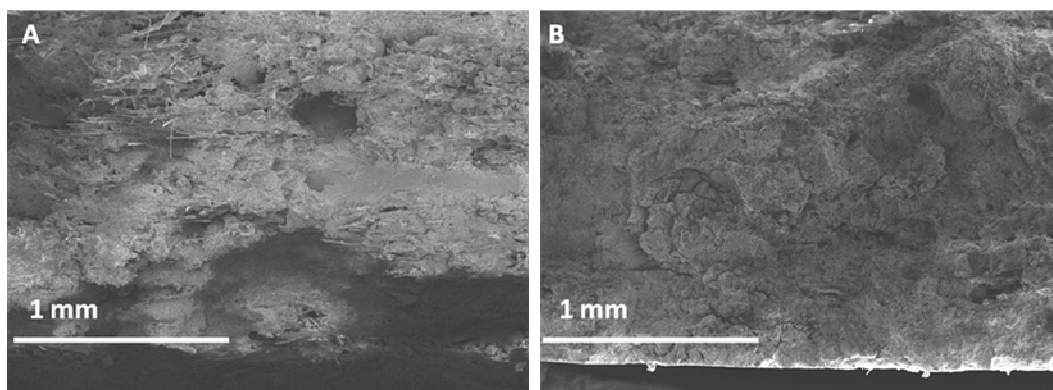


Figura 26: Imágenes SEM de superficies de fractura para 800 °C (A) y 900 °C (B).

En la figura 26 se muestra la superficie de fractura de unas muestras tratadas a 800 y 900 °C durante 6 horas. En ella se puede observar que la densidad de fibras de la figura 26.A es mayor que la de la figura 26.B. Esto podría indicar la diferencia observada en el comportamiento durante el ensayo, es decir, en el caso de 800 °C las fibras son las que soportan las tensiones que se generan originando un comportamiento dúctil. En cambio en la superficie de la muestra de fractura de 900 °C no se observan tantas fibras y por eso el comportamiento es frágil y se debe a la parte de la matriz cerámica. Además, cabe destacar que en el análisis de la superficie de fractura no se ha observado delaminación de las dos capas de fibras lo que permite concluir que hay una buena adhesión de ambas capas durante el procesado.

Tratamientos térmicos a 700 °C

En la tabla 20 se muestran los datos de resistencia a flexión, en función del tiempo de permanencia, obtenidos después de tratamientos a 700 °C.

Tabla 20: Resistencia a flexión a 700 °C en función de la permanencia.

Probetas	σ flexión (MPa)	Probetas	σ flexión (MPa)
S7H2	$5,28 \pm 0,966$	S7H2Z	19,50
S7H6	$5,10 \pm 0,798$	S7H6Z	22,58
S7H12	$6,88 \pm 0,890$	S7H12Z	18,37

En la tabla 20 se pueden observar unos valores similares de resistencia a flexión respecto de los comentados anteriormente para el caso del composite desarrollado experimentalmente, obteniéndose un valor superior para 12 horas. Para el caso del

material de ZIRCAR se puede observar una ligera disminución respecto a los valores de 800 y 900 °C que indicaría que el tratamiento térmico es menos efectivo a 700 °C.

En la figura 27 puede observarse, a modo de ejemplo, una representación de las curvas de tensión-deformación obtenidas después de someter las muestras a un tratamiento a 700 °C y 12 horas, donde se observa un comportamiento dúctil para todas las muestras.

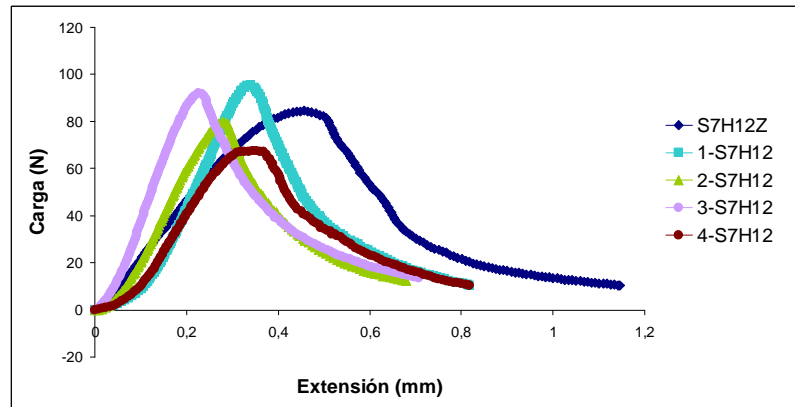


Figura 27: Curvas tensión-deformación de 4 muestras y 1 de ZIRCAR tratadas a 700 °C, 12 horas.

Tratamientos térmicos a 600 °C

Con el objetivo de hallar la temperatura que proporciona el mayor valor de resistencia a flexión, se han realizado a temperaturas inferiores. En la tabla 21, se recogen los datos de resistencia a flexión, en función del tiempo de permanencia, obtenidos después de tratamientos a 600 °C.

Tabla 21: Resistencia a flexión a 600 °C en función de la permanencia.

Probetas	σ flexión (MPa)	Probetas	σ flexión (MPa)
S6H2	$6,52 \pm 0,456$	S6H2Z	21,30
S6H6	$5,76 \pm 0,908$	S6H6Z	18,76
S6H12	$5,69 \pm 0,655$	S6H12Z	16,83

En la tabla 21 se puede ver que para ambos materiales se produce una disminución de la resistencia a flexión conforme aumenta el tiempo de permanencia del tratamiento. Por eso para esta temperatura es recomendable una permanencia de 2 horas.

En la figura 28 puede verse una representación de las curvas de tensión-deformación obtenidas después de un tratamiento a 600 °C y 2 horas.

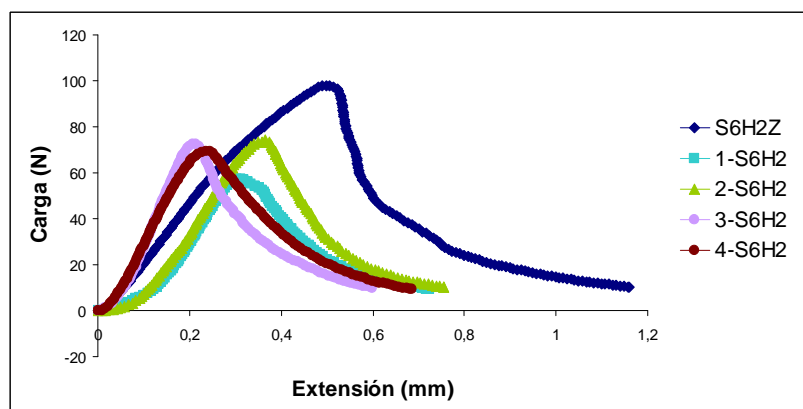


Figura 28: Curvas tensión-deformación de 4 muestras y 1 de ZIRCAR tratadas a 600 °C, 2 horas.

En la figura 28 se observe un comportamiento dúctil de todas las muestras, además de que las del material compuesto fabricado han soportado cargas muy similares.

Análisis en función de la temperatura

Por otro lado, y a modo de resumen, se van a comentar los resultados obtenidos en función de la temperatura. Para ello, se han considerado los valores promedio de cada una de las temperaturas.

Tabla 22: Resistencia a flexión promedio en función de la temperatura.

Probetas	σ flexión (MPa)	Probetas	σ flexión (MPa)
S900	6,17	S900Z	22,44
S800	6,06	S800Z	23,10
S700	5,75	S700Z	20,15
S600	5,99	S600Z	18,96

Los valores de resistencia a flexión en función de la temperatura mostrados en la tabla 22 permiten concluir, de forma general, que para el material comercial de ZIRCAR al aumentar la temperatura se consiguen valores superiores de resistencia a flexión y que todos los tratamientos térmicos aplicados suponen alguna mejora, siendo esta mejor a 800 y 900 °C. Sin embargo, para el material fabricado a lo largo del proyecto no se observan grandes diferencias entre los valores de resistencia a flexión

obtenidos para las diferentes temperatura, aunque si suponen un ligero incremento respecto del valor inicial obtenido para el material no sinterizado. Además, cabe destacar que los tratamiento realizados a 900 °C en ninguno de los casos conllevan a mejoras respecto de 800 °C por lo que es suficiente trabajar a 800 °C lo que supondría un ahorro energético y por tanto económico durante la producción de dicho material.

Después de analizados todos los datos, se puede concluir que la realización de tratamientos térmicos de sinterización supone una ligera mejora de las propiedades mecánicas, que está entre un 10 y un 49 % para el material fabricado y entre un 12 y un 67 % para el material ZIRCAR. Esto pone de manifiesto la necesidad de aplicar tratamientos térmicos a las muestras procesadas. Además se observa que los valores de resistencia a flexión son ligeramente superiores conforme aumenta la temperatura, pero en el material compuesto fabricado en este proyecto están lejos de los valores deseados. Por ello, para tratar de incrementar esos valores debería considerarse realizar estudios utilizando un mayor número de capas de fibra de refuerzo manteniendo el espesor o realizar procesos de infiltración. También se debe destacar el hecho de que a 600 °C no se hayan observado grandes diferencias respecto a 900 °C. Esto supondría que en caso de industrialización del material podría trabajarse a estas temperaturas, lo que se traduciría en un ahorro energético y de tiempo.

8. CONCLUSIONES

El principal objetivo de este proyecto ha sido la realización de un estudio de la influencia que ejercen los tratamientos térmicos sobre las propiedades de los materiales compuestos cerámicos. En concreto, cómo influye la temperatura y el tiempo de permanencia de estos tratamientos sobre la densidad y la resistencia a flexión de los materiales compuestos cerámicos de matriz de sílice.

La fabricación del material compuesto se ha realizado mediante un proceso de impregnación de las fibras utilizadas con una suspensión estable y homogénea de sílice. Para ello, se parte de una suspensión estable del 41 % vol. de SiO_2 en silicasol con la adición de 1,5 % wt. de Duramax D3005 a pH 9,2. Las muestras procesadas contienen 2 capas de fibras de silicatos de alcanotérreos de densidad 96 kg/m^3 y 13 mm de espesor. La consolidación inicial del material tiene lugar bajo presión a 40 y 60 °C durante 24 horas.

En primer lugar, se ha estudiado la reproducibilidad del método de fabricación de estos materiales llevado a cabo en el laboratorio. En este proyecto, la presión durante la consolidación inicial del material se realiza de forma manual en un molde y condiciona por tanto el espesor de cada una de las muestras. Se ha observado que el espesor de cada muestra tiene una desviación estándar relativa del 5 %, mientras que si se comparan las diferentes muestras fabricadas se llega hasta casi un 10 %, lo que indica que el método de fabricación debe ser mejorado para obtener resultados más reproducibles.

El análisis de la microestructura del composite revela que las fibras se distribuyen de forma bastante homogénea y que algunas de ellas presentan formas no cilíndricas.

El análisis termogravimétrico de las fibras indica que 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 a partir de 900 °C e ir disminuyendo hasta 600 °C. Estos tratamientos se han mantenido durante periodos de 2, 6 y 12 horas.

Se han obtenido valores de densidad entre 1,20 y 1,25 g/cm³ para el composite fabricado y de entre 1,40 y 1,48 g/cm³ para el material comercial. Además, se ha observado que apenas hay diferencia de densidad entre las muestras sinterizadas y las que no lo han sido, lo que indica que los tratamientos térmicos no suponen ningún efecto significativo sobre la densidad de las muestras.

La realización de tratamientos térmicos de sinterización supone una ligera mejora de las propiedades mecánicas, que está entre un 10 y un 50 %. Se ha observado que los valores de resistencia a flexión son ligeramente superiores conforme aumenta la temperatura. Además, cabe destacar el hecho de que a 600 °C no se hayan observado grandes diferencias respecto a 900 °C. Esto supondría que en caso de industrialización del material podría trabajarse a estas temperaturas, lo que se traduciría en un ahorro energético y de tiempo.

Si se comparan los resultados obtenidos para el material fabricado y el utilizado como referencia se puede decir que material compuesto fabricado en este proyecto está lejos de los valores deseados. Por ello, para tratar de incrementar esos valores debería considerarse realizar estudios utilizando un mayor número de capas de fibra de refuerzo o realizar procesos de infiltración.

9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Keller, A.K; Jefferson, and Ronald J.K. *Oxide-Oxide Composite* en Handbook of Ceramic Composite.1 Kluwer Academic Publishers, Boston, 377-412 (2005).
- [2] Pritzkow W.E.C. *Oxide-Fibre-Reinforced Oxide*. Process Engineering. 2008 (85) 31-35
- [3] <http://www.smf.mx/boletin/2006/Bol-20-1/Articulos/sol-gel.htm>
- [4] 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).
- [5] http://www.profeblog.es/jose/wp-content/uploads/2009/12/Emilio_Marin_SiO2.pdf
- [6] González, N. *Procesado de materiales compuestos cerámicos de matriz de sílice y fibras cerámicas*. Proyecto Fin de Carrera. Departamento de Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos. Universidad de Zaragoza (2012).
- [7] <http://www.geldesilice.com/inicio/9.asp>
- [8] 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).
- [9] Miravete. A. *Materiales Compuestos I*. Editorial Reverte, (2000)
- [10] <http://www.zrci.com/zrci201.pdf>
- [11]http://www.dow.com/assets/attachments/business/pmat/duramax/duramax_d-3005/tds/duramax_d-3005.pdf
- [12] http://es.wikipedia.org/wiki/Cloruro_de_amonio
- [13] <http://quimica.laguia2000.com/general/cloruro-de-amonio>
- [14]<http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp?languageid=9&GasID=2&CountryID=19>
- [15]<http://quimica.laguia2000.com/conceptos-basicos/propiedades-y-usos-del-amoniaco>
- [16] http://www.grafixplastics.com/mylar_what.asp
- [17] <http://www.retsch.es/es/productos/molienda/molinos-planetarios-de-bolas/pm-100/>
- [18]<http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Tema6.MaterialesCERAMICOS.SinterizacionEstadoSolido.pdf>

- [19] <http://www.carbolite.com/products.asp?id=2&doc=3>
- [20] <http://www.instron.com.ar/wa/library/default.aspx>
- [21] <http://cabierta.uchile.cl/revista/28/articulos/pdf/edu3.pdf>
- [22] http://www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis_instrumental/microscopia/se.html
- [23] http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/material-de-clase-1/Apuntes_MeTODOS_DE_ANALISIS_TERMICO.pdf
- [24] <http://www.tainstruments.com/product.aspx?id=22&n=1&siteid=6>
- [25] [http://www.unifrax.com/web/Audit.nsf/ByUNID/E62DA3CBBDE8CF8385257A6D0062BBD3/\\$File/Insulfrax%20S%20Blanket%20SP.pdf](http://www.unifrax.com/web/Audit.nsf/ByUNID/E62DA3CBBDE8CF8385257A6D0062BBD3/$File/Insulfrax%20S%20Blanket%20SP.pdf)