



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO DE FIN DE GRADO

GRADO EN FÍSICA

**Modelización de la conductividad térmica en
materiales celulares basados en el vidrio.**

Autor:

Juan Villafaña Calvo

Tutores:

Miguel Ángel Rodríguez Pérez

Paula Cimavilla Román

Índice de contenidos

1. Resumen / Abstract	4
2. Introducción y objetivos	5
3. Estado del arte.....	7
3.1 Conceptos básicos	7
3.2 Mecanismos básicos de espumado	8
3.3 Parámetros de caracterización	9
3.3.1 Densidad relativa	9
3.3.2 Tamaño medio de celda	10
3.3.3 Densidad celular	10
3.3.4 Contenido de celda abierta	11
3.3.5 Coeficiente de anisotropía	11
3.3.6 Fracción de masa en las aristas	12
3.4 Conductividad Térmica	13
3.4.1 Convección	13
3.4.2 Conducción en la fase gaseosa	14
3.4.3 Conducción en la fase sólida	15
3.4.4 Contribución del término radiativo	15
3.5 Espumas de vidrio.....	17
4. Materiales estudiados y proceso de fabricación	19
5. Técnicas de caracterización y metodología	21
5.1 Técnicas de caracterización	21
5.1.1 Conductivímetro estacionario	21
5.1.2 Picnometría.....	23
5.1.3 Microscopía electrónica de barrido.....	24
5.2 Metodología	25
6. Resultados Experimentales	27
6.1 Caracterización de las espumas de vidrio	27
6.1.1 Caracterización de la estructura celular	27
6.2 Modelización de la conductividad térmica en las espumas de vidrio.....	33
6.2.1 Conductividad de la fase gaseosa.....	34
6.2.2 Conductividad de la fase sólida	36
6.2.3 Conductividad por radiación	38

6.2.4 Contribuciones de cada término	42
6.3 Resultados experimentales de la conductividad	45
6.4 Comparación de las conductividades	47
7. Conclusiones	52
8. Trabajo futuro.....	53
9. Bibliografía	54
10. Lista de figuras y tablas	57
10.1 Lista de figuras	57
10.2 Lista de tablas	58

1. Resumen / Abstract

El objetivo principal de este trabajo de fin de grado es el estudio y la modelización de la conductividad térmica de materiales celulares (también denominados espumas) basados en vidrio. Este material es bastante novedoso, y su principal aplicación es el aislamiento de edificios, debido a su baja conductividad térmica y su alta rigidez específica.

En primer lugar, se ha desarrollado un modelo teórico de la conductividad de estas espumas, empleando ecuaciones e información existente en la literatura sobre materiales celulares. A este modelo se han incorporado parámetros descriptores de las fases sólida y gaseosa que forman una serie de espumas de vidrio con diferentes densidades. Estos parámetros son el porcentaje de celda abierta, el tamaño medio de celda, el coeficiente de anisotropía de las celdas y la fracción de masa en las aristas.

Posteriormente se ha medido experimentalmente la conductividad térmica de dichas muestras, así como los parámetros que definen su estructura, con el objetivo de validar el modelo teórico. En esta comparación, el modelo ha sido capaz de predecir la conductividad de las muestras con un error del 13%.

The main objective of this bachelor's thesis is the study and modelling of the thermal conductivity of cellular materials based on glass (also known as glass foams). This is a fairly new material, and its main application is the thermal isolation of buildings, due to its low thermal conductivity and its high stiffness and strength.

Firstly, a theoretical model of the foam thermal conductivity has been developed. This model is based on equations and data obtained from the literature on cellular materials. Some parameters, which describe the solid and gas phases of a series of foam glass samples with different densities, have also been incorporated into the model. These parameters are the percentage of open cells, the mean cell size, the anisotropy ratio and the fraction of mass in the struts.

Afterwards, the thermal conductivity of these samples and the key parameters describing the solid and gas phases have been measured with the target of validating the thermal conductivity model. It has been proved that the model is able to predict the foams' thermal conductivity with an error of 13%.

2. Introducción y objetivos

En la sociedad actual existe una fuerte demanda de materiales ligeros con propiedades “a la carta” para cada aplicación, que respeten simultáneamente criterios económicos y medioambientales. Un buen ejemplo de ello son los materiales celulares, que, debido a la reducción de peso, costes y a su gran versatilidad, tienen una gran presencia y aún mayor proyección de futuro en sectores tecnológicos tan relevantes como pueden ser la automoción, aeronáutica, construcción, envasado y embalaje, energías renovables, etc.

Este trabajo está enmarcado dentro de las líneas de investigación del Laboratorio de Materiales Celulares (CellMat) perteneciente al departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Valladolid. Los principales objetivos de este laboratorio se centran en diseñar y producir nuevos materiales celulares avanzados y buscar nuevas rutas de fabricación de materiales celulares que mejoren la aplicabilidad y propiedades de los mismos. Además, otra línea de investigación fundamental es el estudio de la relación estructura-propiedades para estos materiales y la modelización de las propiedades de los mismos.

Concretamente, este trabajo se ha desarrollado en el marco de un trabajo de colaboración entre el Laboratorio CellMat y el centro de investigación con sede en Eslovenia Jožef Stefan Institute. Este proyecto busca generar un novedoso sistema de aislamiento para edificación basado en una estructura tipo sándwich, con ladrillos a ambos lados y con un material celular fabricado a partir de vidrio (que también podemos denominar espumas de vidrio) reciclado en su interior. El objetivo principal es encontrar la estructura con la mayor capacidad aislante posible optimizando los costes del producto.

Además, las espumas de vidrio son un material que aún no se ha estudiado en profundidad, por ello, tiene un gran interés, tanto en el mundo académico, como en el industrial.

Por otro lado, el reciclaje del vidrio es uno de los que tiene mayor éxito en la Unión Europea, llegándose a reciclar hasta el 90% en algunos países ^[1]. Esto ayuda a la reducción de emisiones de gases contaminantes a la atmósfera, ya que el vidrio reciclado requiere menos energía para su reutilización que la fabricación desde cero.

A pesar de estos datos, siempre se puede hacer más en cuanto al reciclaje. Con el abandono de la televisión analógica, las pantallas de tubos de rayos catódicos han caído en desuso, provocando un aluvión de restos de dichas pantallas a vertederos. En este trabajo se propone una reutilización de dichos residuos, siendo usados para la fabricación de las espumas objeto de estudio.

Este trabajo se centra en la conductividad térmica de estas espumas de vidrio y el objetivo general es desarrollar y validar un modelo para predecir dicha conductividad térmica. Para poder alcanzar este objetivo principal, se han planteado una serie de objetivos específicos, que son:

- Medir experimentalmente la conductividad térmica de una serie de espumas proporcionadas por el Jožef Stefan Institute.
- Cuantificar la influencia de las fases presentes en la espuma de vidrio, sólida y gaseosa, y de los parámetros claves en la estructura celular, como son el contenido de celda abierta, la fracción de masa en las aristas, el coeficiente de anisotropía o el tamaño medio de poro en la conductividad térmica de las espumas.

3. Estado del arte

3.1 Conceptos básicos

Un material celular es un material formado por dos fases, una gaseosa que proviene del agente espumante y otra sólida que es la matriz sobre la que se ha dispersado el gas ^[2].

En la naturaleza, existen una importante cantidad de materiales con estructuras celulares, como son los panales de abeja, los corchos o algunas esponjas marinas (Figura 1):

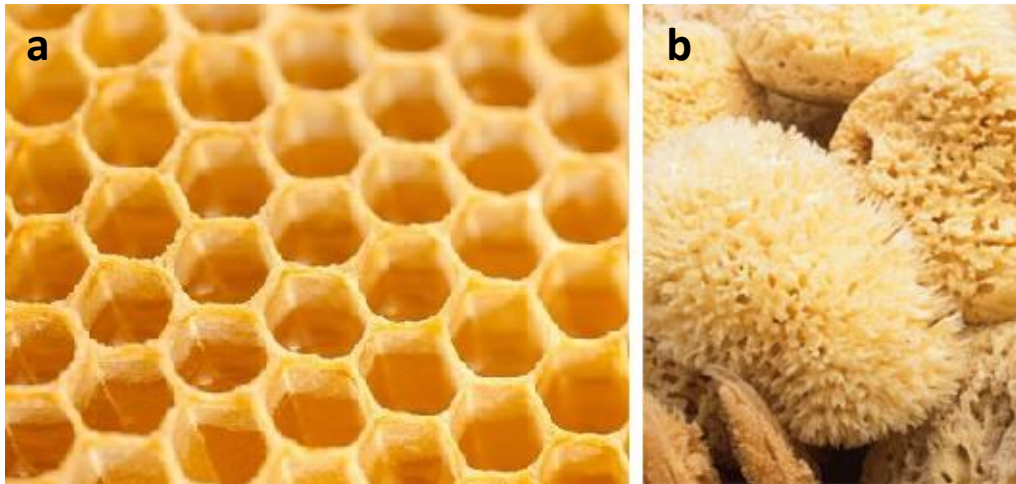


Figura 1: Ejemplos de estructuras celulares en la naturaleza: Panal de abeja (a) y Esponja de mar (b).

Los humanos hemos utilizado materiales celulares desde hace por lo menos 5000 años, como son artefactos de madera en la construcción de las pirámides egipcias, mientras que el corcho se lleva utilizando como tapón desde la antigua Roma ^[2]. En el último siglo se han venido a fabricar nuevos materiales celulares para satisfacer diferentes necesidades que han surgido en la sociedad.

Existen diferentes tipos de matriz sólida, desde polímeros, pasando por metales o cerámicas, hasta matrices de vidrio, que serán las estudiadas en este trabajo. En función de qué material forma la matriz, las propiedades de la espuma varían enormemente. Por ejemplo, si se usa una matriz polimérica como el poliuretano, el material será elástico; mientras que, si la matriz es metálica, cerámica o de vidrio, el material será rígido.

Los agentes espumantes son las sustancias encargadas de generar la fase gaseosa en un material celular. Pueden ser físicos, si el gas se genera al sufrir un cambio de estado; o químicos, si se libera el gas como consecuencia de reacciones químicas.

La producción de materiales celulares permite modificar y ampliar el rango de propiedades del sólido que se utiliza como matriz, como se ve en la figura 2 ^[2]:

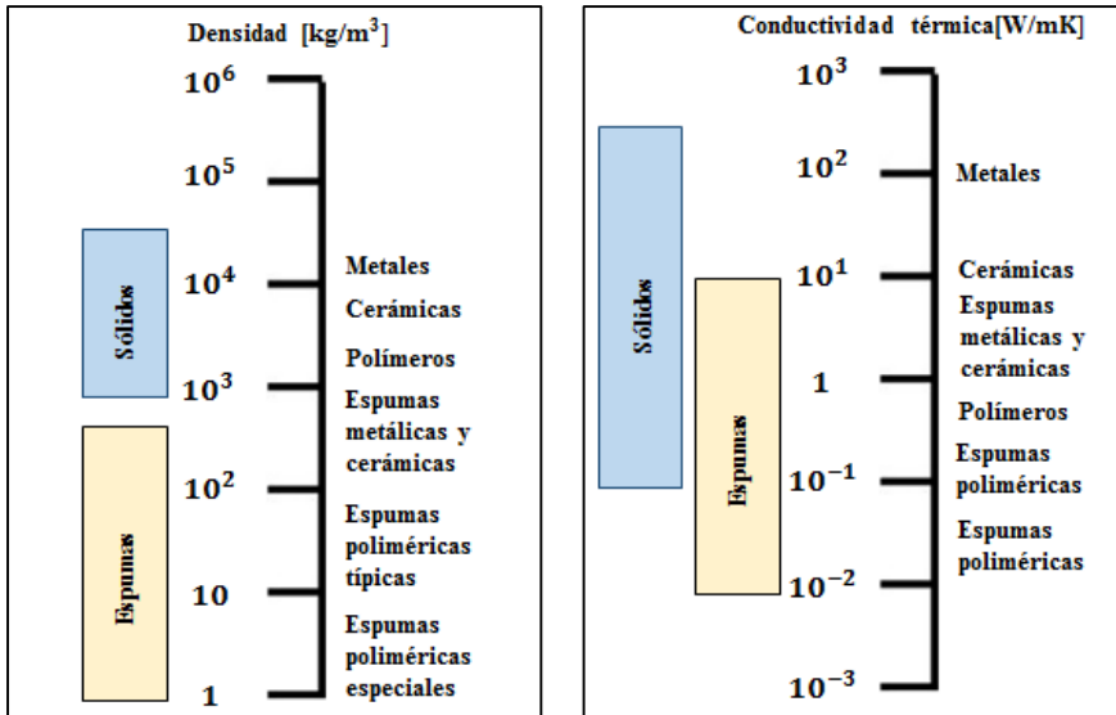


Figura 2: Propiedades generales de los materiales celulares.

En dicha figura se puede ver como los materiales celulares presentan menor densidad y conductividad térmica que los sólidos de partida.

Estas propiedades las hacen útiles para aplicaciones que requieren aislamiento térmico. Además, permiten reducir el consumo de materias primas, el peso y los costes de producción con los beneficios medioambientales que eso conlleva.

Gracias a estas propiedades, los materiales celulares pueden encontrarse frecuentemente como aislantes térmicos de edificios, en embalajes, como elementos estructurales y de confort en automóviles, etc. Para cada una de estas aplicaciones se emplea el material idóneo cuyas propiedades vienen condicionadas por dos factores, el material que conforma la fase sólida y la forma en la que se organiza la fase gaseosa, conocida como estructura celular.

3.2 Mecanismos básicos de espumado

El proceso de espumado consta de cuatro etapas (Figura 3), descritas a continuación:

1. Disolución: El agente espumante se disuelve en la matriz sólida formando un sistema en el que coexisten las dos fases.
2. Nucleación: El agente espumante reacciona a un cambio en sus condiciones de presión y/o temperatura, lo que supone la separación de fases y formación de los núcleos.
3. Crecimiento: El gas se difunde hacia los núcleos, provocando que aumenten su tamaño creando celdas.

4. Estabilización: El final del proceso de espumado se produce con la estabilización de la estructura celular, provocada por un nuevo cambio de las condiciones del sistema, generalmente, un enfriamiento.

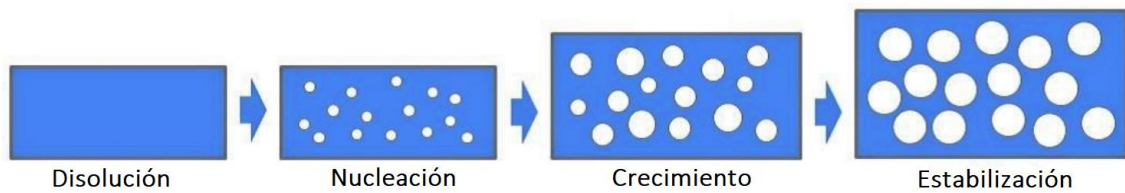


Figura 3: Etapas del proceso de espumado.

Sin embargo, antes de la estabilización, pueden aparecer mecanismos de degeneración de la estructura celular como son el engrosamiento, que provoca que el gas fluya de las celdas más pequeñas a las más grandes, haciendo estas últimas aún mayores; el drenaje, en el que las fuerzas gravitatorias provocan un gradiente de densidad macroscópica en la espuma; o la coalescencia, fenómeno por el cual algunas membranas que componen las paredes de las celdillas se rompen y se provoca la unión de esas celdas. Para evitar esos mecanismos de degeneración es importante estabilizar la espuma lo más rápido posible.

3.3 Parámetros de caracterización

En este apartado se resumen los parámetros que se utilizan de forma habitual para estudiar un material celular.

3.3.1 Densidad relativa

Cuando se habla de la densidad de una espuma, normalmente se hace refiriéndose a la densidad relativa, que es la relación entre la densidad de la espuma (ρ_f) y la del sólido del cual se fabrica el material (ρ_s):

$$\rho_{Relativa} = \frac{\rho_f}{\rho_s} \quad (1)$$

La densidad relativa da idea del grado de expansión (ER) que ha sufrido el material sólido durante el proceso de espumado. Este parámetro se determina como el inverso de la densidad relativa,

$$ER = \frac{1}{\rho_r} = \frac{\rho_s}{\rho_f} \quad (2)$$

Atendiendo a la densidad relativa, se pueden clasificar las espumas en tres categorías^[2, 3] (Figura 4):

1. Si ρ_R es menor de 0,3, se les considera materiales celulares de baja densidad.
2. Si su densidad relativa se encuentra entre 0,3 y 0,6, se les considera materiales celulares de densidad media.
3. Si ρ_R es mayor de 0,6, se les considera materiales celulares de alta densidad.

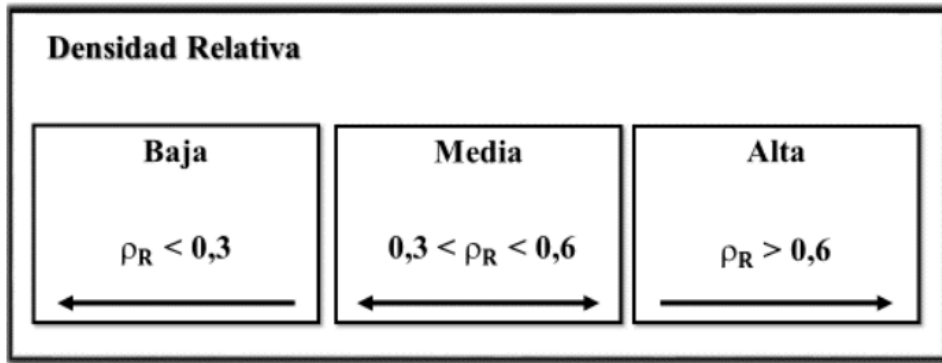


Figura 4: Materiales celulares en función de su densidad relativa.

3.3.2 Tamaño medio de celda

El tamaño medio de celda (ϕ) es el diámetro medio de las celdillas que componen un material celular. Existen diversas formas de determinarlos, como por ejemplo la descrita en la normativa internacional ASTM D3576.

De nuevo se puede realizar una clasificación de las espumas en función del tamaño medio de sus celdas (Figura 5):

1. Las espumas convencionales cuentan con tamaños de celda mayores de $100 \mu\text{m}$.
2. Las espumas microcelulares tienen tamaños de celda del orden de $10 \mu\text{m}$.
3. Las espumas nanocelulares tienen tamaños de celda por debajo de $1 \mu\text{m}$.

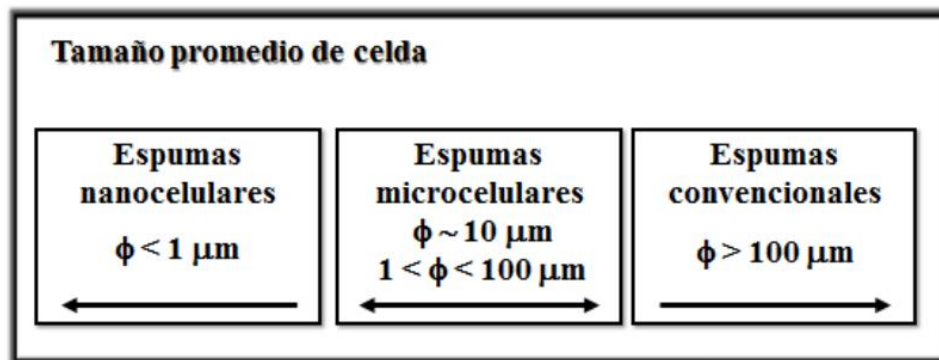


Figura 5: Materiales celulares en función de su tamaño de celda.

3.3.3 Densidad celular

Es el número de celdas por centímetro cúbico del material espumado^[3]. Viene dado por la siguiente ecuación:

$$N_V = \frac{6V_g}{\pi\phi^3} \quad (3)$$

Siendo ϕ el tamaño medio de celda y V_g la fracción de volumen del gas presente en la espuma, parámetro también conocido como porosidad, que puede ser calculado mediante la ecuación 4:

$$V_g = 1 - \frac{\rho_f}{\rho_s} \quad (4)$$

3.3.4 Contenido de celda abierta

Los materiales celulares se pueden clasificar también en función del tipo de estructura que presentan (Figura 6). En los materiales de celda abierta, el gas puede circular libremente a lo largo de todo el material ya que las celdillas están interconectadas. Forma, por tanto, una fase continua. En los materiales de celda cerrada, el gas está confinado en el interior de las celdas y forma una fase discontinua. Para espumas con parte de celdas conectadas y parte cerradas, se puede definir el parámetro conocido como contenido de celdas abiertas (OC, si se da en porcentaje, %OC) que describe el grado de conectividad entre celdas ^[4]:

$$\%OC = \frac{V_{ext} - V_{pyc}}{V_{ext}(1 - \rho_{rel})} \cdot 100 \quad (5)$$

Siendo V_{ext} el volumen geométrico de la muestra, V_{pyc} el volumen medido por un picnómetro y ρ_{rel} la densidad relativa. Para espumas con celdas abiertas en la superficie es necesario hacer una corrección a las celdas del exterior de la muestra, obteniendo así el %OC corregido, en el que el volumen geométrico de la muestra se corrige restando el volumen de las celdas en la superficie. La forma de realizar esta medida se explica en la sección 5.1.2.

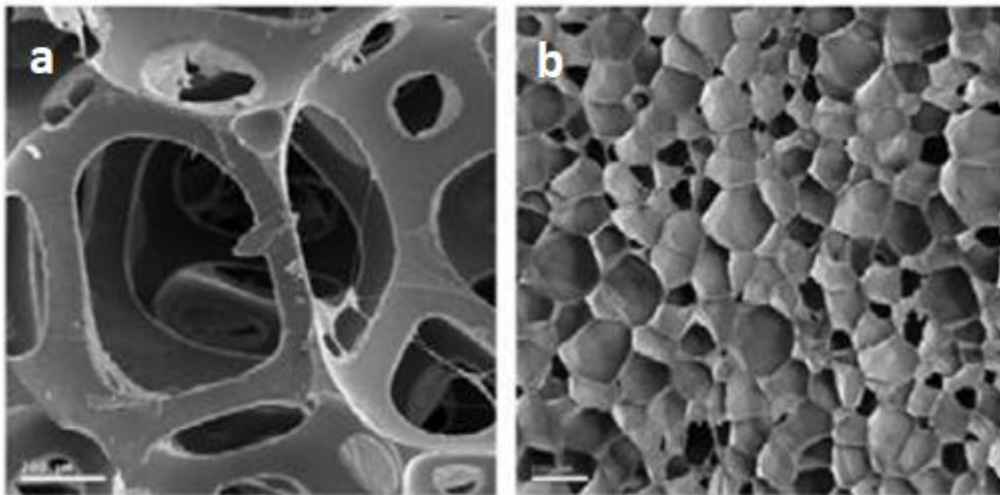


Figura 6: Espuma de poliuretano de celda abierta (a) y espuma de polietileno de baja densidad de celda cerrada (b).

3.3.5 Coeficiente de anisotropía

Los materiales celulares pueden presentar cierta anisotropía, tanto en su estructura como en sus propiedades. Esta se da por la orientación de las celdas en una determinada dirección durante el proceso de crecimiento del material celular ^[3].

En aquellos materiales que presentan una dirección privilegiada de crecimiento, es posible caracterizar la anisotropía mediante el coeficiente de anisotropía (R), como el cociente entre el diámetro promedio de la celdilla en la dirección de estudio (Y) y en una dirección perpendicular (X):

$$R = \frac{\phi(y)}{\phi(x)} \quad (6)$$

Para los materiales isotrópicos, $R = 1$; mientras que para los anisótropos será diferente a 1 (Figura 7).

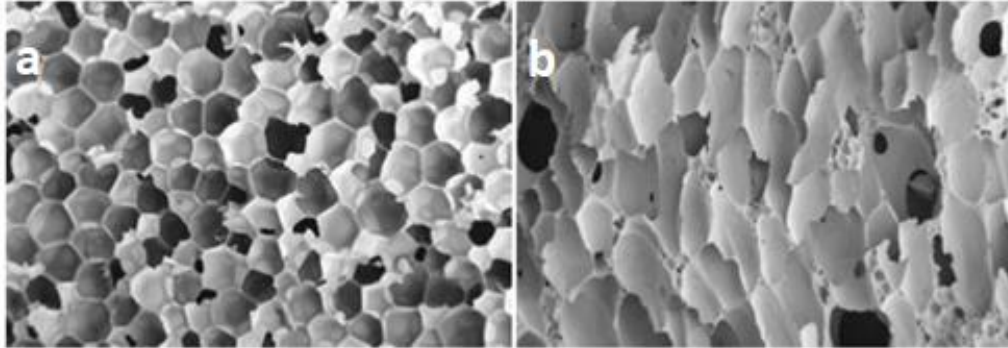


Figura 7: Imágenes de SEM para un material isotrópico (a) y otro anisótropo (b).

3.3.6 Fracción de masa en las aristas

Los materiales celulares pueden clasificarse también atendiendo a como está distribuida la fase sólida. Un modelo habitual para visualizar cada celda consiste en considerar estas celdas como poliedros de catorce caras (Figura 8) en los que es posible diferenciar dos elementos principales, aristas y paredes.

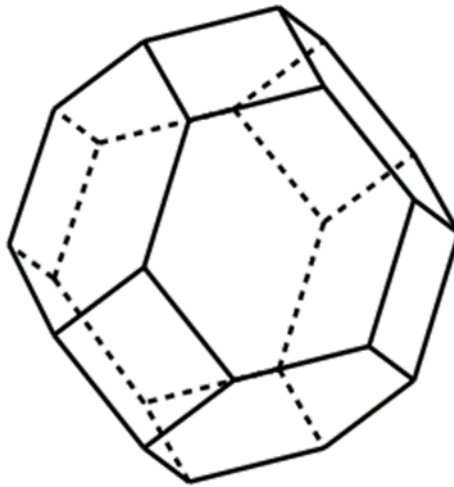


Figura 8: Esquema de una celda como un poliedro de catorce caras.

Teniendo en cuenta como está distribuida la masa sólida entre paredes y aristas es posible definir un parámetro conocido como fracción de masa en las aristas (f_s):

$$f_s = \frac{m_s}{m_s + m_w} \quad (7)$$

Donde m_s representa la masa en las aristas, y m_w hace referencia a la masa localizada en las paredes de las celdas. Por lo tanto, f_s puede tomar un valor comprendido entre 0 y 1, donde 0 corresponde a una situación extrema en la que no hay diferencia entre el espesor de las paredes y aristas (Figura 9a), mientras que f_s cercano a 1 corresponde a

un material celular en el cual no existen paredes celulares o estas son extremadamente finas (Figura 9b).

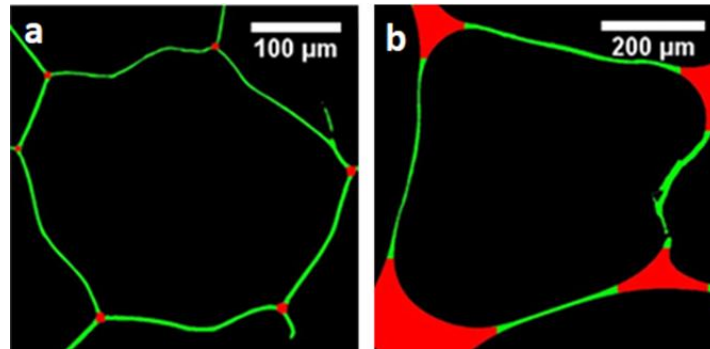


Figura 9: Distribución del sólido en espumas de polietileno de baja densidad (a, bajo valor de f_s) y de poliuretano (b, alto valor de f_s).

3.4 Conductividad Térmica

La capacidad de aislamiento térmico de un material depende de su conductividad térmica. Esta se define mediante la Ley de Fourier, que dicta que la cantidad de calor transmitida por unidad de área y unidad de tiempo (Q) a través de una muestra es proporcional al gradiente de temperatura ΔT que lo induce, y viene dada por:

$$Q = -\lambda \Delta T \quad (8)$$

La magnitud λ representa la conductividad térmica, que tiene unidades de W/m·K en el Sistema Internacional.

La conductividad térmica en una espuma está regida por cuatro mecanismos de transferencia de calor independientes [2, 5, 6]:

- Conducción a través de las paredes y aristas del sólido (λ_s)
- Conducción a través del gas que ocupa las celdas (λ_g)
- Convección en la fase gaseosa (λ_c)
- Radiación térmica (λ_r)

Por tanto, la conductividad total a través de la espuma puede expresarse como se muestra en la ecuación 9:

$$\lambda = \lambda_s + \lambda_g + \lambda_c + \lambda_r \quad (9)$$

A continuación, se explican cada uno de los términos que contribuyen a la conductividad:

3.4.1 Convección

La transferencia de calor por convección en la fase gaseosa se toma como cero para espumas de celda cerrada con tamaño promedio de celda menor de 4 mm [7].

Este hecho justifica el gran uso de materiales celulares con celdas de pequeño diámetro en aislamiento, puesto que la incorporación de estos materiales en una cavidad hueca

de dimensiones macroscópicas elimina el mecanismo de transición del calor por convección que tendría lugar en dicha cavidad hueca.

3.4.2 Conducción en la fase gaseosa

La contribución de la fase gaseosa a la conductividad se puede determinar por la siguiente ecuación:

$$\lambda_g = V_g \lambda_{gas} \quad (10)$$

Siendo λ_{gas} la conductividad del gas; V_g es la fracción del volumen del gas presente en la espuma, parámetro también conocido como porosidad definido en la ecuación 4.

Esto implica que cuanto mayor sea la porosidad de la espuma o la conductividad del gas contenido en su interior, mayor será la contribución de este término al valor de la conductividad global de la espuma.

La ecuación anterior (10) será solo válida para espumas con un único tipo de gas en el interior de las celdas. Sin embargo, es frecuente el tener más de un tipo de gas en las celdas. Para espumas en las que coexisten una mezcla de dos o más gases en el interior de las celdas, la conductividad de la mezcla de estos gases no se calculará mediante la regla de las mezclas. Esto se debe principalmente a que la conductividad es función del recorrido libre medio de las moléculas. Si dos gases tienen pesos moleculares muy diferentes el recorrido libre medio del de menor tamaño se verá alterado por la presencia del otro y viceversa. Así pues, la conductividad de la mezcla de estos gases se determina usando la siguiente ecuación [6]:

$$\lambda_{mezcla} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i \lambda_{gi}}{\sum_{j=1}^N x_j A_{ij}} \quad (11)$$

Siendo x_i la fracción molar del componente i , λ_{gi} la conductividad del gas del componente i y A_{ij} unos coeficientes que dependen de la viscosidad de la mezcla de gases que se calculan mediante la siguiente ecuación:

$$A_{ij} = \frac{1}{4} \left\{ 1 + \left[\frac{\mu_i}{\mu_j} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{0.75} \frac{\left(1 + \frac{S_{ij}}{T} \right)}{\left(1 + \frac{S_j}{T} \right)} \right]^{1/2} \right\}^2 \frac{\left(1 + \frac{S_{ij}}{T} \right)}{\left(1 + \frac{S_i}{T} \right)} \quad (12)$$

Donde μ_i es la viscosidad del gas i , M_i es el peso molecular del gas i , T es la temperatura absoluta, S_i es la constante de Sutherland para el gas i , que se calcula como $S_i = 1.5T_b$ siendo T_b la temperatura absoluta de ebullición a una atmósfera de presión, mientras que S_{ij} representa las colisiones entre las moléculas de los gases presentes en las celdas y se calcula como:

$$S_{ij} = C_0 \sqrt{S_i S_j} \quad (13)$$

Siendo C_0 una constante de valor 0.73 si uno de los gases es polar, y de valor 1 si ninguno de los gases es polar.

Para el caso en el que en el material coexistan celdas abiertas, las cuales contienen aire y parte sean cerradas que contengan otro gas, la conductividad se puede determinar usando una regla de las mezclas en serie que combine las conductividades asociadas a las celdas cerradas y a las celdas abiertas, estando la proporción de unas y otras determinada por el contenido de celda abierta.:

$$\lambda_g = V_g \lambda_{GasCerradas} (1 - OC) + V_g \lambda_{aire} OC \quad (14)$$

3.4.3 Conducción en la fase sólida

A pesar de que en las espumas de baja densidad relativa la fase sólida representa un pequeño volumen en comparación con la fase gas, la conductividad del material sólido es mayor que la de los gases en las celdas, por lo que esta contribución no puede despreciarse. Existen varios modelos matemáticos que estiman la conducción a través de la fase sólida de la espuma ^[5], pero en este trabajo se aplicará uno de los más conocidos y validados para otros materiales, conocido como modelo de Glicksman ^[6].

Este modelo asume que la espuma es una combinación de aristas y paredes celulares de espesor uniforme. En el caso en el que el gradiente de temperatura sea transversalmente uniforme, la conductividad térmica por conducción a través de la fase sólida es la siguiente:

$$\lambda_s = \lambda_{aristas} + \lambda_{pared} = \frac{V_s \lambda_{sol}}{3} [f_s \sqrt{R} + 2(1 - f_s)(R)^{1/4}] \quad (15)$$

Siendo f_s la fracción de masa en las aristas, λ_{sol} la conductividad térmica del sólido, R el coeficiente de anisotropía en la dirección del flujo de calor para el caso de espumas anisótropas, y V_s la fracción de volumen de sólido en la espuma, que coincide con la densidad relativa y se calcula mediante la ecuación 16:

$$V_s = (1 - V_g) \quad (16)$$

3.4.4 Contribución del término radiativo

A pesar de que la conducción es el mecanismo de transferencia del calor predominante, para las espumas de baja densidad el término radiativo no puede despreciarse ^[8].

El mecanismo de transferencia de calor a través del término radiativo ha sido el más difícil de comprender y modelizar adecuadamente. Varios autores ^[9, 10] demostraron que, para espumas de baja densidad, hay dependencia de la conductividad con el espesor del material, el color de este y el tamaño de poro. Esta dependencia solo se puede justificar admitiendo la existencia de la transferencia de calor por radiación.

Existen diversas investigaciones y modelos que predicen la contribución del término radiativo en la conductividad térmica, sin embargo, en este trabajo usaremos el que más se ha utilizado para modelizar la conductividad térmica de materiales celulares, el Modelo de Rosseland ^[11].

Este modelo considera la distancia media que viaja un fotón dentro de un material antes de ser absorbido o dispersado por interacción con la fase sólida de la espuma, también conocido como camino libre medio. La transferencia de calor puede modelizarse como si fuese un proceso de difusión, en el cual el flujo de calor es proporcional al gradiente local del potencial, en nuestro caso, el poder emisivo del cuerpo negro (σT^3). A partir de estas consideraciones, Rosseland derivó la ecuación que lleva su nombre:

$$\lambda_r = \frac{16n^2\sigma T^3}{3K_{e,R}} \quad (17)$$

Donde n es el índice de refracción efectivo del material (1 para espumas de baja densidad, como en nuestro caso), σ es la constante de Stefan-Boltzmann, T es la temperatura del material y $K_{e,R}$ es el coeficiente de extinción de la espuma, que da cuenta de la facilidad o dificultad que tiene la onda electromagnética para viajar a través del material. Un elevado coeficiente de extinción es indicativo de una elevada interacción de la onda con el material y por tanto una fuerte dispersión y/o absorción de la radiación.

Glicksman desarrolló un modelo para la determinación teórica del coeficiente de extinción. Considerando la interacción de la radiación con las aristas y paredes, obtuvo la siguiente ecuación:

$$K_{e,R} = 4,1 \frac{\sqrt{f_s \rho_{rel}}}{\phi} + [(1 - f_s) \rho_{rel}] K_W \quad (18)$$

Donde K_W es el coeficiente de extinción del material sólido localizado en las aristas y paredes celulares y ϕ es el tamaño promedio de celda [6].

El coeficiente de extinción de un material sólido se calcula a partir de la transmitancia del mismo [12]. Para ello se realiza un espectro de absorción a lo largo del espectro electromagnético y el coeficiente de extinción se calcula mediante:

$$K_\lambda = \frac{-\ln(\tau_\lambda)}{L} \quad (19)$$

Siendo L el espesor del material y τ_λ la transmitancia para una longitud de onda λ . Por tanto, si tenemos la transmitancia de un material para una cierta longitud de onda, obtenemos el coeficiente de extinción para esa longitud de onda. Para calcular el coeficiente de extinción independiente de la longitud de onda, es decir, el K_W , se usa la siguiente expresión:

$$\frac{1}{K_W} = \int_0^\infty \frac{1}{K_\lambda} \frac{\partial e_{b,\lambda}}{\partial T} d\lambda \quad (20)$$

Siendo e_b el poder emisivo del cuerpo negro total. Al dividir la derivada de $e_{b,\lambda}$ (El poder emisivo del cuerpo negro para una longitud de onda dada) por la derivada del total, se pesa la contribución de cada K_λ al coeficiente de extinción total. Debido a esta dependencia con el espectro del cuerpo negro, el K_W dependerá de la temperatura.

3.5 Espumas de vidrio

Las espumas de vidrio son un material del cual no se había investigado prácticamente nada hasta principios de este milenio, como se puede ver en la figura 10:

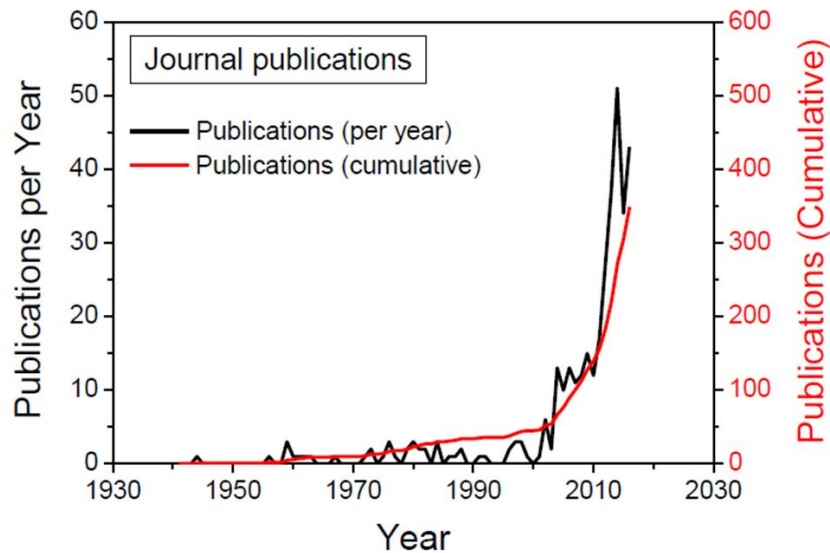


Figura 10: Publicaciones sobre espumas de vidrio a lo largo de los años.

La aplicación más importante y extendida de este material es el aislamiento de edificios, existiendo ya empresas, como FOAMGLAS^[13], que desarrollan, fabrican e instalan este material en diversos edificios.

En gran parte del mundo está extendido el uso de espumas de poliuretano como aislante. Este material tiene ciertas ventajas frente a las espumas de vidrio como, por ejemplo, su mayor capacidad de aislamiento térmico (menor conductividad térmica) y la posibilidad de fabricarlas in-situ. Por su parte, las espumas de vidrio ofrecen mayor rigidez a la estructura y un mejor aislamiento frente a la humedad, ya que son prácticamente impermeables al paso de partículas de agua^[14], además de un mejor comportamiento ante el fuego. De hecho, son ignífugas, mientras que las espumas de poliuretano presentan un pobre comportamiento ante las llamas, siendo este uno de sus mayores problemas.

El uso de cristal reciclado para transformarlo en espuma se propuso en el año 1977^[15]. Hay también estudios sobre la influencia del tamaño de celda en espumas de vidrio^[16].

Las primeras propuestas de utilizar tubos de rayos catódicos reciclados para fabricar espumas de vidrio se publica en el año 2007^[17]. A partir de ese año, también se comienzan a publicar trabajos sobre las propiedades de las espumas de vidrio, por ejemplo, de su comportamiento mecánico^[18]; de distintos métodos de fabricación, como el del prensado en caliente^[19] y con distintos agentes oxidantes, como MnO₂ y Si₃N₄^[20].

En referencia a este trabajo de fin de grado, en el año 2015 se publican artículos sobre la fabricación de espumas de vidrio a partir de tubos de rayos catódicos usando MnO₂

como agente oxidante^[21], sobre la influencia del agente espumante en la conductividad térmica^[22] y sobre la influencia del tamaño del partícula en el polvo de vidrio^[23]. Sin embargo, no hemos encontrado en la literatura científica un trabajo para desarrollar un modelo que permita predecir la conductividad térmica de estos materiales, objetivo principal de este trabajo fin de grado.

4. Materiales estudiados y proceso de fabricación

Con el objetivo de modelizar la conductividad térmica se han caracterizado un conjunto de espumas de vidrio de diferentes densidades. Las muestras están constituidas por una matriz de vidrio reciclado obtenido de tubos de rayos catódicos (CRT) proveniente de antiguos monitores de ordenadores y televisiones. Los componentes principales de este tipo de vidrio aparecen resumidos en la tabla 1 [24]:

Óxido	% en masa
SiO ₂	60,1
Na ₂ O	7,9
K ₂ O	7,1
BaO	9,5
SrO	8,2
ZrO ₂	1,9
Al ₂ O ₃	2,5
PbO	0,05
Otros	2,75

Tabla 1: Composición de los vidrios de tubos de rayos catódicos (CRT)

Los trozos de cristal de CRT se limpian y pasan a una trituradora de mandíbula y el producto obtenido se tritura en un molino planetario de bolas. Así se obtiene un polvo de vidrio el cual se tamiza para quedarse solo con partículas de tamaños inferiores a 63 μm.

Para la fabricación de las espumas es necesaria la incorporación de agentes capaces de liberar gas al activarse térmicamente (Tabla 2):

Composición	% en masa
CRT	91,85
Negro de carbono	0,43
Mn ₃ O ₄	5,87
K ₃ PO ₄	1,85

Tabla 2: Composición del material que da lugar a la espuma CON13 ($\rho=111 \text{ kg/m}^3$)

Para este fin se introducen partículas de negro de carbono que actúan como agente espumante. También se emplean compuestos a partir de metales de transición como el Mn₃O₄, que se comportan como agente oxidante durante la reacción de oxidación-reducción (redox) con el carbono, dando lugar a dos gases inertes, CO y CO₂, tal y como se indica en la siguiente reacción [20]:



Para llegar a esta reacción, se comprimen los materiales enunciados en la tabla 2 en pellets, los cuales se sitúan en un horno y se calientan a unos 800°C, enfriándolos a

6°C/min hasta la temperatura de transición vítrea del material, posteriormente enfriándolo a 1°C/min hasta la temperatura ambiente [21].

A partir de la reacción 21, la hipótesis de que no existe difusión de los gases de CO y CO₂ a través de las paredes de las celdas hacia el exterior, y que las espumas presentan un cierto contenido de celdas cerradas (analizado posteriormente), se puede deducir que el gas del interior de las celdas es una mezcla de estos dos.

Utilizando el proceso de fabricación descrito en los párrafos previos y mediante variaciones en la composición del material y/o en los parámetros de procesos, el centro de investigación esloveno “Jožef Stefan Institute” fabricó una serie de espumas usando la misma matriz de vidrio (CTR) pero con diferentes densidades macroscópicas. Dichas muestras se recogen en la tabla 3 junto con su densidad geométrica expresada en kg/m³, el área de las muestras y su espesor. Como se puede observar en la tabla el número que aparece en el nombre de la muestra hace referencia a la densidad de la misma.

Nombre	Densidad (kg/m ³)	Área (cm ²)	Espesor (cm)
GF92	92,40	67,44	2,04
GF107	106,70	65,73	2,06
GF113	113,50	66,75	2,06
GF127	127,50	66,65	2,06
GF147	146,90	64,71	2,08
GF159	158,60	58,66	2,07

Tabla 3: Muestras a estudiar en este TFG.

En la figura 11 se muestran algunas imágenes de espumas de vidrio:

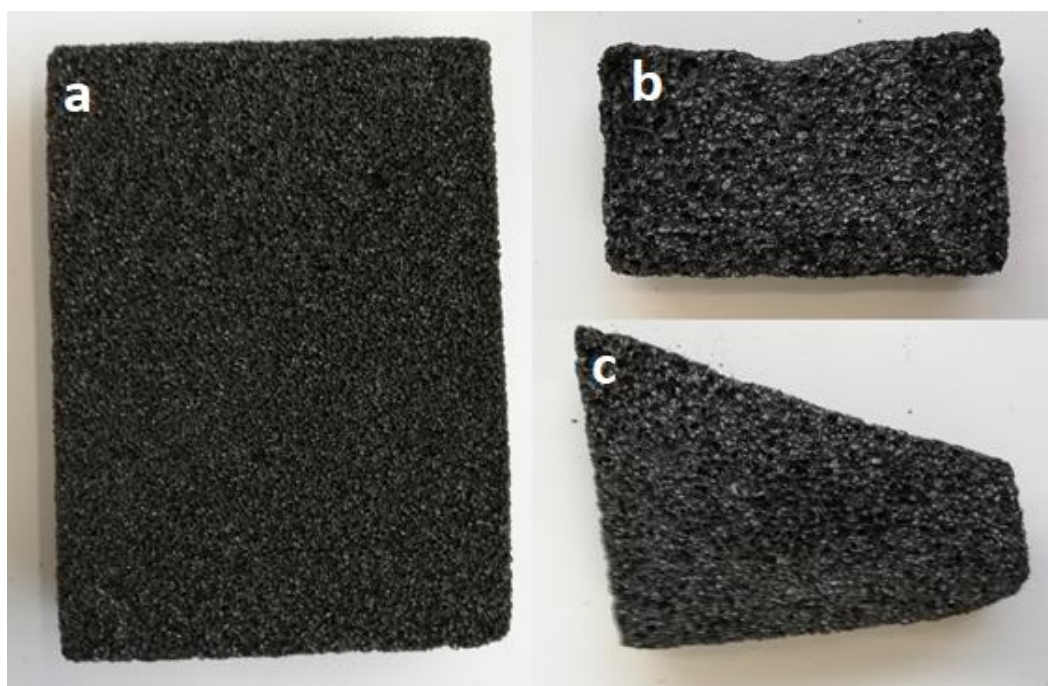


Figura 11: Muestras de espumas de vidrio T4+ [25] (a, $\rho=115 \text{ Kg/m}^3$), GF92 (b) y GF107 (c).

5. Técnicas de caracterización y metodología

5.1 Técnicas de caracterización

5.1.1 Conductivímetro estacionario

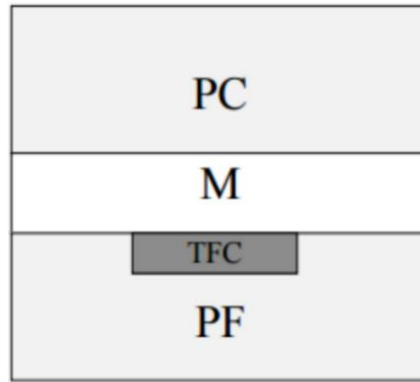
La medida de la conductividad térmica de las espumas bajo estudio se realizó mediante un conductivímetro tipo FOX 314 (Figura 12), de TA Instruments, que mide siguiendo la norma ASTM C518^[26]. Las medidas se realizan en condiciones estacionarias.



Figura 12: Conductivímetro FOX 314.

El instrumento está compuesto de dos placas a distintas temperaturas entre las que se coloca la muestra (Figura 13). Para determinar la conductividad de la muestra, el equipo determina el calor transmitido (Q) por unidad de tiempo (Δt) entre ambas placas a través de un sensor de 10 cm de lado. La conductividad térmica (λ) se obtiene a través de la ley de Fourier, teniendo en cuenta el espesor de la muestra (Z), el área de la misma (A) y la diferencia de temperatura entre placas (ΔT):

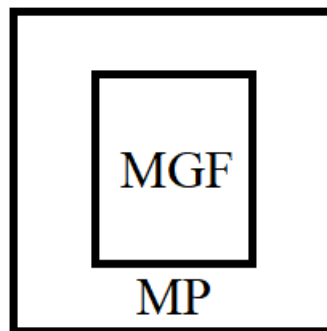
$$\frac{Q}{\Delta t} = \lambda A \frac{\Delta T}{Z} \quad (22)$$



PC = Placa caliente, M = Muestra,
TFC = Transductor de flujo de calor, PF = Placa fría

Figura 13: Esquema del conductivímetro estacionario.

El instrumento permite medir en un rango de temperaturas de -20°C a 75°C. Las muestras deben ser cuadradas de 30 cm de lado, sin embargo, la parte que se mide es la que se sitúa entre los sensores, los cuales se encuentran en el centro de dicho cuadrado y tienen 10 cm de lado. Dado que las muestras tienen un tamaño menor al del sensor, es necesario realizar las medidas ayudándonos de una máscara para cubrir completamente el sensor (Figura 14). Se ha utilizado como máscara una espuma de poliuretano, de conductividad conocida.



MGF = Muestra de espuma de vidrio
MP = Máscara de poliuretano

Figura 14: Esquema de la máscara de poliuretano utilizada para poder hacer las medidas de conductividad.

Dado que esta máscara también contribuye a la conductividad térmica, ya que se sitúa en la zona de medida, será necesario corregir la conductividad. Dicha conductividad de la muestra vendrá dada por la ecuación 23 [27]:

$$\lambda_{muestra} = \frac{\lambda_{medida} - V_{PU}\lambda_{PU}}{V_{muestra}} \quad (23)$$

Siendo λ_{medida} la conductividad térmica medida en el conductivímetro, V_{PU} la fracción en tanto por uno de volumen que ocupa el poliuretano dentro del sensor, λ_{PU} la

conductividad térmica del poliuretano y V_{muestra} la fracción en tanto por uno de volumen que ocupa la muestra dentro del sensor (representada en la tabla 3).

5.1.2 Picnometría

Esta técnica se va a utilizar para medir el porcentaje de celdas que están conectadas con el exterior, es decir, el contenido en celda abierta (OC) ^[4]. Se va a medir el volumen geométrico de una pieza de cada muestra, y este se va a comparar con el volumen obtenido mediante un picnómetro AccuPyc II 1340 de Micromeritics (Figura 15):



Figura 15: AccuPyc II 1340 de Micromeritics.

El fundamento de medida de este equipo se basa en la existencia de dos cámaras de volumen conocido, una en la que se introduce la muestra, y la cámara de expansión (Figura 16).

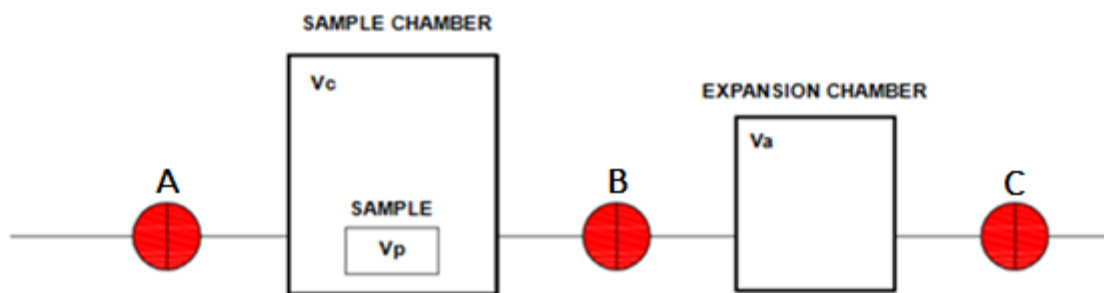


Figura 16: Esquema del picnómetro.

En ellas se introduce un gas inerte, nitrógeno en este caso, para que no interactúe con el material que se va a medir. El proceso para medir el volumen de la muestra bajo estudio es el siguiente:

- Se abre la válvula A y entra el gas inerte al picnómetro hasta que se llega a la presión de medida.
- Una vez alcanzado el equilibrio, se cierra la válvula A, acto seguido se abre la válvula B y se deja pasar parte del gas a la cámara de expansión, de volumen constante y conocido, hasta que se equilibran las presiones.

- Tenemos 3 situaciones, la cámara de la muestra en el primer paso, la cámara de expansión en el primer paso y el conjunto de las dos en el segundo. Usando la ley de los gases ideales en cada situación, se obtiene el volumen medido por el picnómetro:

$$V_P = V_{CM} + \frac{V_{CE}}{1 - P_1/P_2} \quad (24)$$

Siendo V_P el volumen medido por el picnómetro, V_{CM} el volumen de la cámara de muestra, V_{CE} el volumen de la cámara de expansión, P_1 la presión en la cámara de la muestra en el primer paso y P_2 la presión en la cámara de la muestra en el segundo paso.

Una vez obtenido el volumen del picnómetro se obtiene el contenido de celda abierta mediante la ecuación 5.

5.1.3 Microscopía electrónica de barrido

Para caracterizar la estructura interna de las espumas se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido (SEM), modelo FlexSEM 1000 VP, Hitachi.

En este microscopio, un haz de electrones acelerados a cientos de eV de forma que adquieran un comportamiento ondulatorio, se hace incidir sobre la muestra. El haz realiza un barrido que nos permite observar la superficie de esta.

De las radiaciones resultantes de la interacción entre el haz y la muestra, los más importantes son los electrones secundarios. Estos son de baja energía, son emitidos por los átomos de la muestra debido a la colisión con el haz y son aquellos que se recogen por el detector para formar la imagen.

Las espumas se cortan mediante una cuchilla y se cubren de una superficie de oro para que sean conductoras. Esto provoca que sean capaces de interactuar con el haz de electrones y puedan ser analizadas por el SEM.

Esta técnica se utilizará en este trabajo para dar un valor al tamaño medio de celda y un valor del coeficiente de anisotropía en la dirección del espesor para todas las muestras, es decir, analizar la estructura de las celdas de cada espuma y la influencia de la densidad en esta estructura.

El análisis de estas imágenes se ha realizado mediante un software desarrollado en el entorno ImageJ/Fiji^[28], el cual proporciona valores del coeficiente de anisotropía de las celdas, así como del tamaño medio de celda. Como estas imágenes se encuentran en 2D, al pasar a 3D será necesario un factor de corrección para el tamaño medio de celda (F_v , de valor 1,23):

$$\phi_{3D} = \phi_{2D} F_v \quad (25)$$

La figura 17 muestra un ejemplo de la estructura celular de los materiales bajo estudio.

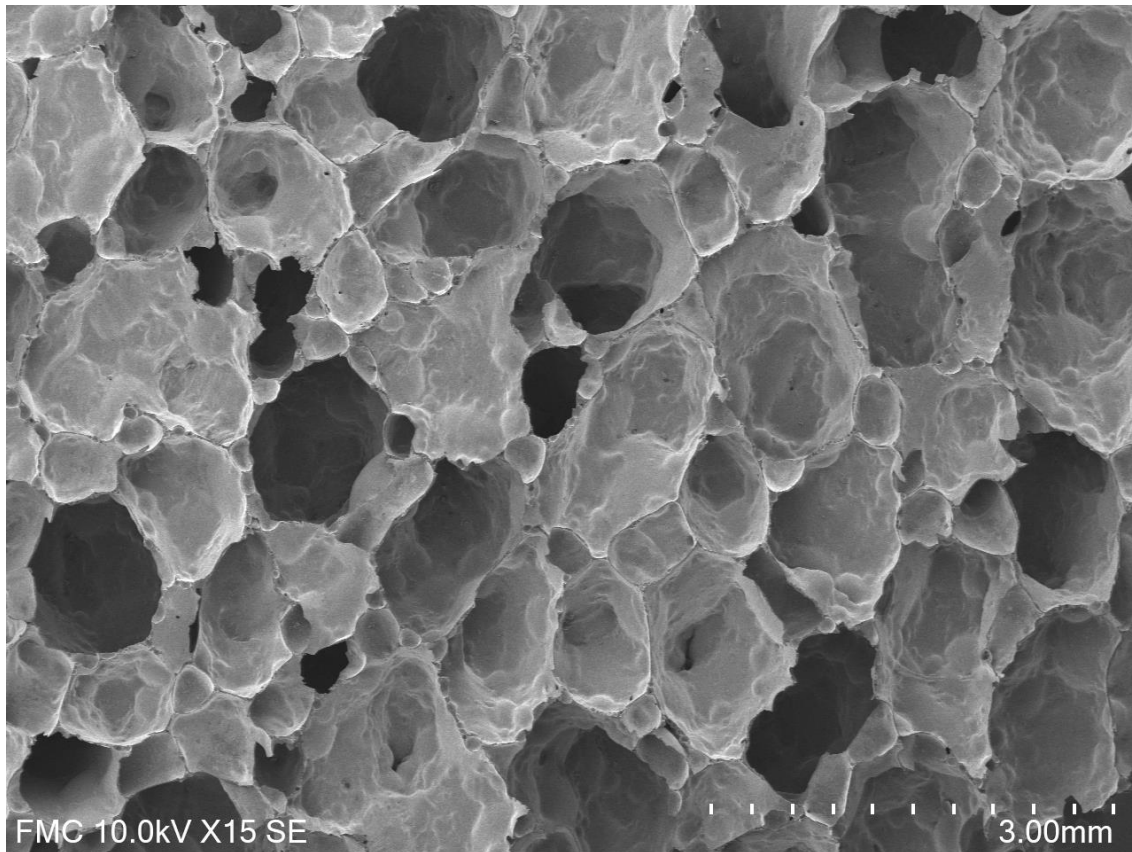


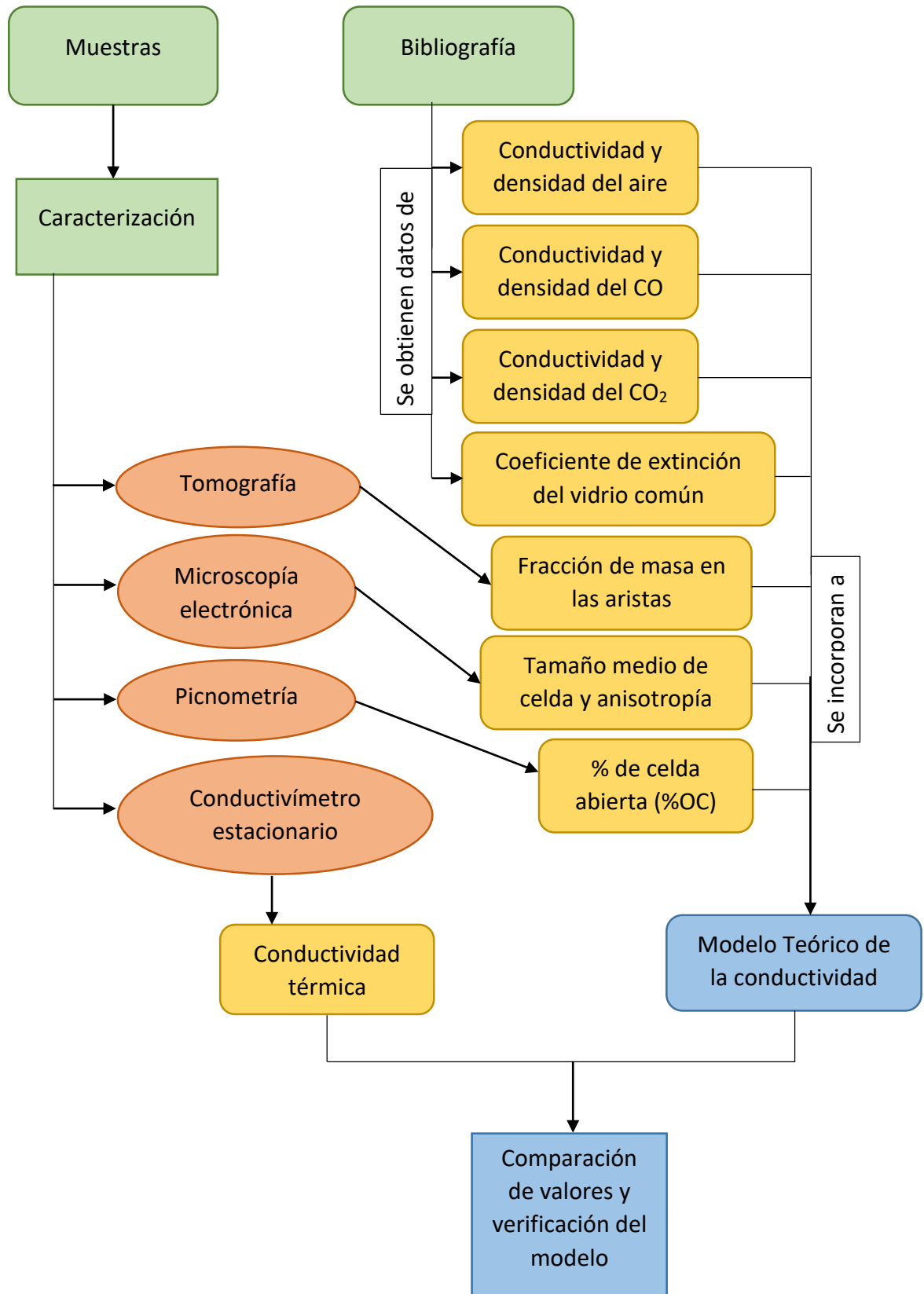
Figura 17: Ejemplo de imagen de la estructura de una espuma de vidrio (Muestra GF147) obtenida en el SEM.

5.2 Metodología

En el siguiente esquema se resume la metodología seguida en la parte experimental del estudio. A través de la literatura se han obtenido parámetros, como son las conductividades térmicas y densidades de distintos gases, a los cuales se han incorporado otros parámetros como el tamaño medio de celda, o el coeficiente de anisotropía, obtenidos de la caracterización de unas muestras espumas de vidrio. A través de estos parámetros se ha desarrollado un modelo para predecir la conductividad térmica de espumas de vidrio. Para comprobar la validez de dicho modelo, se han comparado finalmente datos de la conductividad de las muestras con datos del modelo.

El trabajo se ha realizado en un principio estimando el valor del coeficiente de extinción a partir de datos obtenidos en la bibliografía ^[29], pero estos datos son para vidrio común o vidrio de ventana (soda lime glass, en inglés), que no tiene exactamente la misma composición del que estamos usando como base para las espumas.

Además, se han realizado medidas de la fracción de masa en las aristas mediante tomografía, pero dado que la caracterización de este parámetro no forma parte de este trabajo, solo se incluirán los resultados de estas medidas.



6. Resultados Experimentales

6.1 Caracterización de las espumas de vidrio

En este apartado se presentarán los resultados experimentales obtenidos al caracterizar las espumas, presentadas en la tabla 3, empleando las técnicas indicadas en la sección 5 (SEM, Picnometría de gases, etc.).

6.1.1 Caracterización de la estructura celular

Para estudiar detalladamente la estructura celular de cada una de las espumas se tomaron varias micrografías de su superficie mediante microscopía electrónica de barrido, las cuales fueron analizadas mediante el software detallado previamente.

Cualitativamente, se ve como la espuma tiene una serie de celdas típicamente cerradas de tamaño grande (Figura 18), separadas por paredes finas que a su vez tienen celdas de tamaño mucho menor en su interior (Figura 19). Estas celdas, con un tamaño inferior a $50\ \mu\text{m}$, apenas contribuyen a un 1% de la porosidad total del material, por lo que no se han tenido en cuenta al calcular los parámetros de la estructura celular.

También se debe tener en cuenta que, según la literatura, las paredes de las celdas tienden a tener un mayor grosor según aumenta la densidad^[6], lo cual afectará a ciertas propiedades del material, como las propiedades mecánicas, la difusividad de gases o la transmitividad de la radiación a través de las paredes de las celdas.

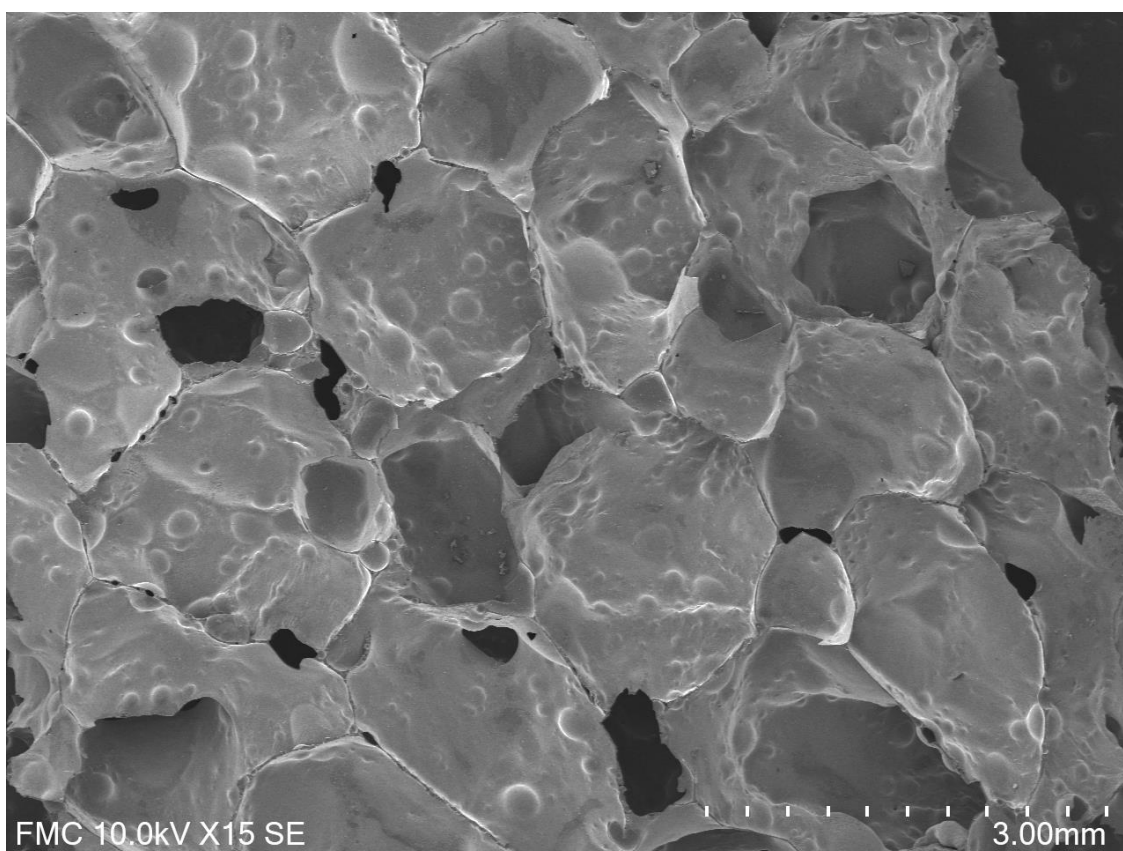


Figura 18: Micrografía de la espuma GF113 a 15 aumentos.

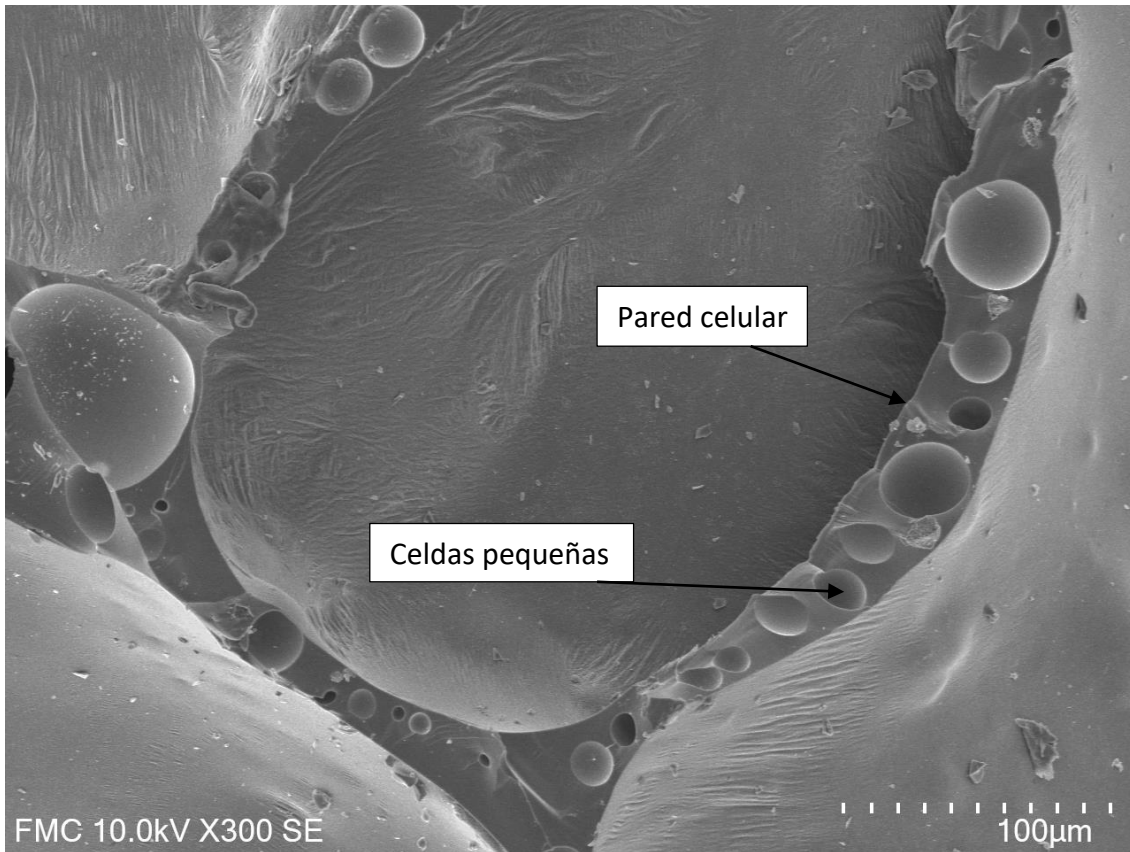


Figura 19: Micrografía de la espuma GF113 a 300 aumentos que muestra la presencia de celdas en las paredes celulares.

6.1.1.1 Tamaño medio de celda

Para el cálculo de este parámetro, se han tomado varias imágenes de cada una de las muestras con el fin de tener un análisis lo suficientemente representativo de la estructura celular. En la tabla 4 vienen indicadas el número de micrografías analizadas y el número de celdas medidas para obtener el tamaño de celda promedio de cada espuma:

Espuma	Imágenes	Celdas medidas
GF92	9	100
GF107	6	77
GF113	3	42
GF127	6	218
GF147	6	326
GF159	3	95

Tabla 4: Número de celdas medidas en cada muestra.

A pesar de que se midieron un número de celdas diferente para los diferentes materiales, el número mínimo es suficiente como para dar un resultado representativo del tamaño medio de celda. Los resultados para el tamaño medio de celda se recogen en la tabla 5:

Espuma	Tamaño medio de celda (Φ) (μm)	Desviación estándar (μm)	Desviación estándar/ Φ
GF92	1572,35	695,24	0,442
GF107	1501,54	851,62	0,567
GF113	1337,76	570,77	0,427
GF127	1047,71	407,18	0,389
GF147	881,53	411,72	0,467
GF159	839,29	415,94	0,496

Tabla 5: Resultados del tamaño medio de celda.

Se observa como las celdas evaluadas tienen un tamaño de entre 0,5 y 1,5 mm, aproximadamente y como el incremento de la densidad de los materiales da lugar a celdas de menores diámetros (Figura 20).

Se puede comprobar a simple vista la diferencia de tamaño de celda entre las espumas de mayor y menor densidad en la figura 20. Tras ser evaluadas con el software descrito en el apartado 5.1.3, se obtiene que la micrografía de la espuma GF92 (Figura 20a) tiene 134 celdas/cm³, mientras que la de la espuma GF147 (Figura 20b) tiene 750 celdas/cm³.

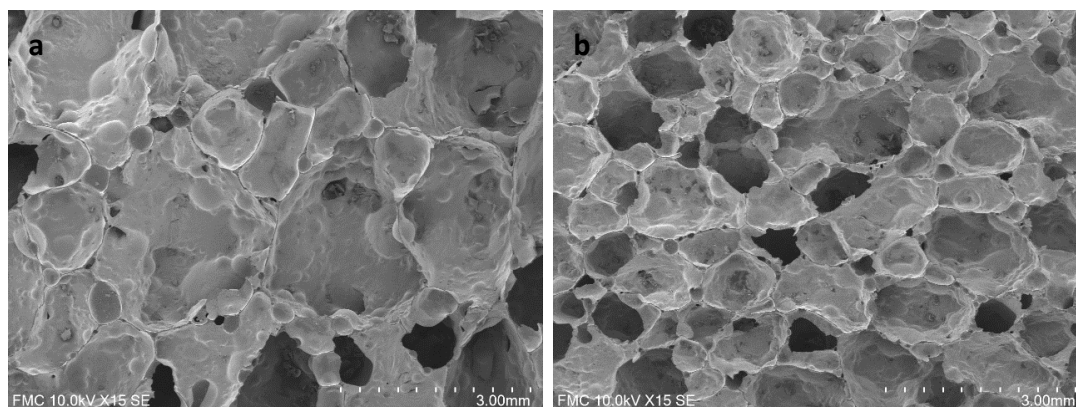


Figura 20: Imagen de SEM de la espuma GF92 (a) y de la espuma GF147 (b).

El parámetro Desviación estándar/ Φ indica la homogeneidad de la estructura celular. Un SD/Φ muy por debajo de 1 indica una estructura homogénea, mientras que valores de 1 o por encima denotan heterogeneidad. Para los materiales bajo estudio, este parámetro se mantiene en valores entre 0,4 y 0,6, no observándose ninguna tendencia con la densidad.

Esta discusión cualitativa nos lleva a deducir que, a menor densidad de la espuma, menor número de celdas por unidad de volumen, y por tanto el tamaño medio de celda será mayor según se reduce la densidad. Estos resultados se representan en la figura 21. Los datos se han ajustado a una línea de tendencia polinómica de segundo grado con una aceptable correlación. Esta es la ecuación que se incorporará posteriormente al modelo teórico para predecir la conductividad térmica.

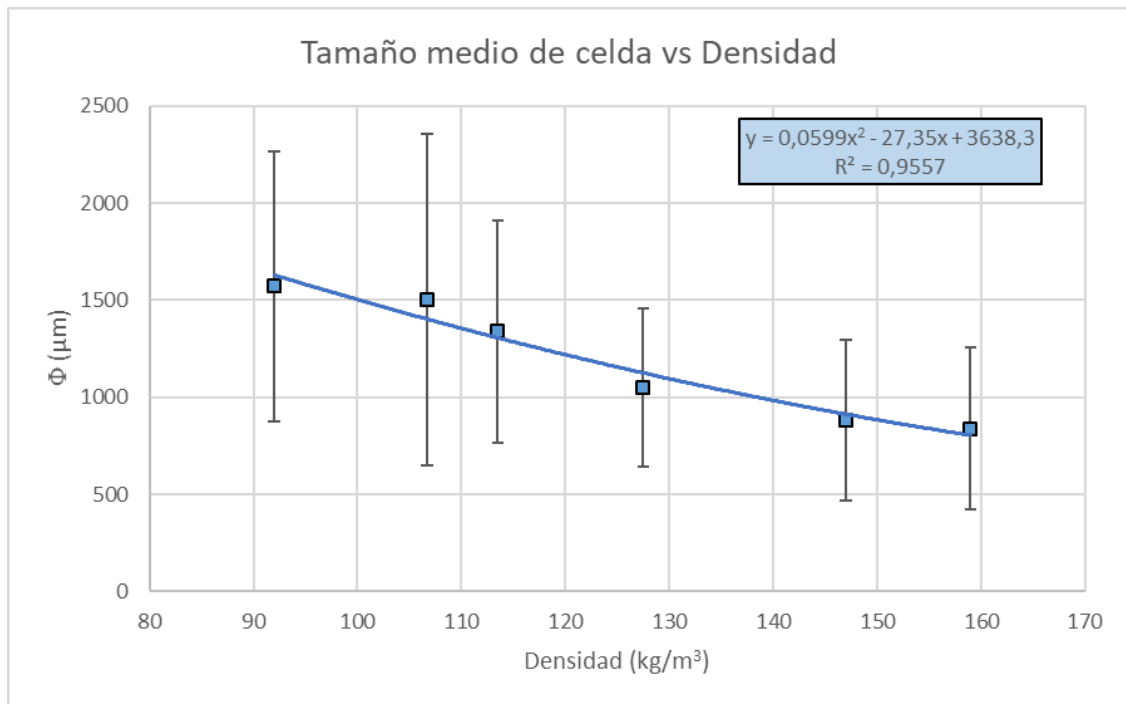


Figura 21: Gráfica del tamaño medio de celda en función de la densidad de la espuma.

6.1.1.2 Coeficiente de anisotropía de las celdas

A partir de las micrografías del apartado anterior, se determinó también el coeficiente de anisotropía de las celdas en la dirección Y. La dirección Y es la dirección del flujo de calor cuando se mide la conductividad. Estos datos vienen recogidos en la tabla 6:

Espuma	Coeficiente de anisotropía (Tamaño de celda en Y/Tamaño de celda en X)	Desviación media
GF92	1,150	0,420
GF107	1,109	0,387
GF113	1,072	0,425
GF127	1,056	0,438
GF147	1,101	0,504
GF159	1,074	0,292

Tabla 6: Resultados del coeficiente de anisotropía.

En términos generales, se puede decir que todas las muestras tienen una anisotropía en la dirección Y en el entorno de 1,1. Por otro lado, se ve como los datos no siguen una tendencia clara en función de la densidad, lo cual se confirma obteniendo el valor de R^2 de la regresión lineal (Figura 22), de valor 0,34. La ecuación obtenida a partir de la regresión se ha usado para cuantificar la anisotropía de las muestras en el modelo teórico. También se puede observar que la desviación estándar para estos valores es muy grande debido a las grandes diferencias de orientación y forma entre unas celdas y otras. Se puede decir que la heterogeneidad de este parámetro es significativa.

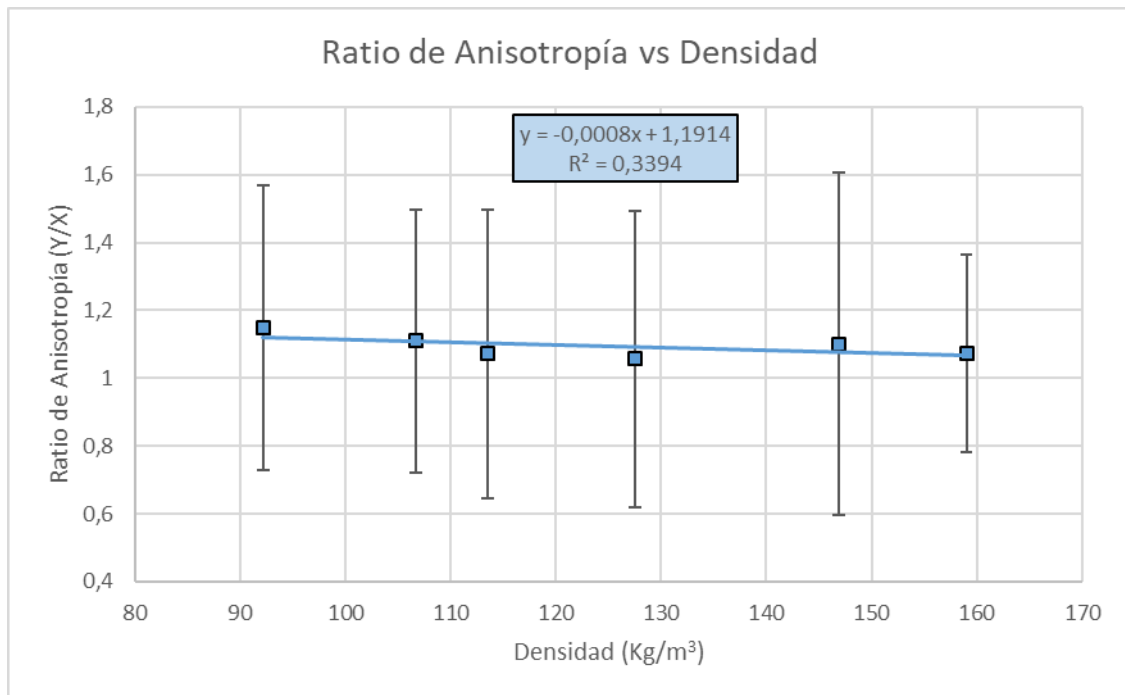


Figura 22: Gráfica del coeficiente de anisotropía frente a la densidad de la muestra.

6.1.1.3 Porcentaje de celda abierta

Tras comprobar que introducir las muestras a una presión de 19.5 psig no provoca la ruptura de la pared celular, se eligió esta presión para la realización de las medidas de contenido de celda abierta. Para la medida del porcentaje de celda abierta se cortaron las muestras en volúmenes más pequeños de un tamaño similar y con una forma geométrica sencilla, para facilitar la medida de su volumen geométrico. Primero se midió el volumen geométrico de la espuma y acto seguido se midió su volumen por picnometría, obteniendo los resultados de la tabla 7:

Espuma	Volumen geométrico (cm ³)	Volumen picnómetro (cm ³)
GF92	33,08	20,66
GF107	37,21	27,38
GF113	30,63	24,71
GF127	33,77	29,77
GF147	27,35	26,23
GF159	22,25	20,84

Tabla 7: Volumen geométrico y picnométrico de las muestras.

Una vez obtenidos estos datos, se calcula el porcentaje de celdas abiertas mediante la ecuación 5 y se corrige con el tamaño medio de celda obtenido para cada espuma (Tabla 8):

Espuma	%OC	%OC corregido
GF92	38,80	27,68
GF107	27,45	14,87
GF113	20,13	7,73
GF127	12,39	2,12
GF147	4,30	1,026
GF159	6,72	0,767

Tabla 8: Resultado del porcentaje de celda abierta sin corregir (%OC) y corregido (%OC corregido).

Es importante comentar que el %OC se suele dar como tanto por uno, sin embargo, en este apartado se analizará cómo tanto por cien para facilitar la interpretación.

Se puede observar que el porcentaje de celdas abiertas disminuye conforme se aumenta la densidad hasta un punto en el cual se hace prácticamente cero. Para espumas con densidad por encima de 125 kg/m³, se puede considerar que no existen prácticamente celdas del interior de la espuma conectadas con el exterior.

La evolución del contenido en celda abierta con la densidad viene recogida en la figura 23:

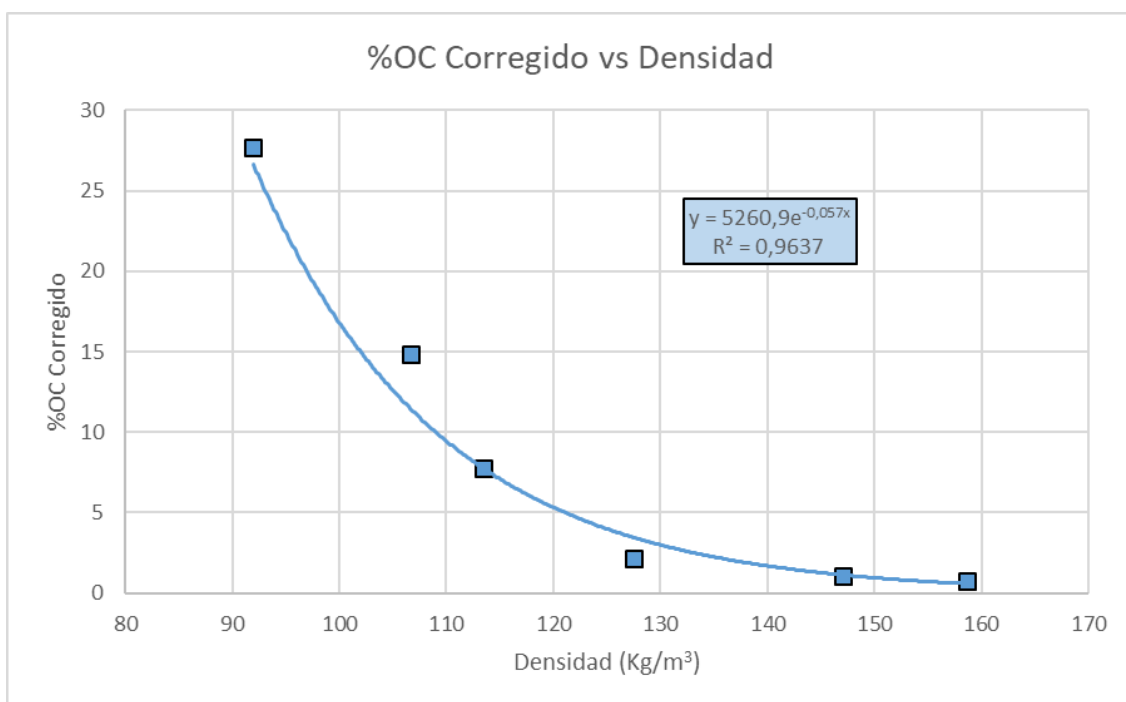


Figura 23: Gráfica del %OC corregido frente a la densidad.

Para implementar esta tendencia en el modelo teórico, se ha ajustado una función exponencial. Este ajuste recoge bien la tendencia a que no existan celdas en contacto con el exterior a altas densidades, mientras que también representa el gran aumento en %OC al disminuir la densidad.

6.1.1.4 Fracción de masa en las aristas

Estas medidas de fracción de masa en las aristas fueron realizadas mediante tomografía, la cual fue realizada en otro laboratorio (CENIEH, Burgos). Solo se enviaron tres de las muestras, tratando de cubrir todo el espectro de densidades. Los datos obtenidos se han recogido en la tabla 9. Como se puede observar, la fracción de masa en las aristas se reduce conforme se incrementa la densidad de las espumas:

Espuma	Fracción de masa en las aristas
GF92	0,76
GF113	0,43
GF159	0,33

Tabla 9: Datos de la fracción de masa en las aristas obtenidos en la tomografía.

Los datos se representan en la figura 24. Debido a los pocos datos con los que se cuenta, se ha decidido ajustarlos a dos rectas (que aparecen en dicha figura), que son las que se incorporarán al modelo teórico. Una futura fuente de mejora del modelo sería la incorporación de más datos experimentales de esta fracción de masa en aristas y la correspondiente mejora de la tendencia de esta característica con la densidad de los materiales.

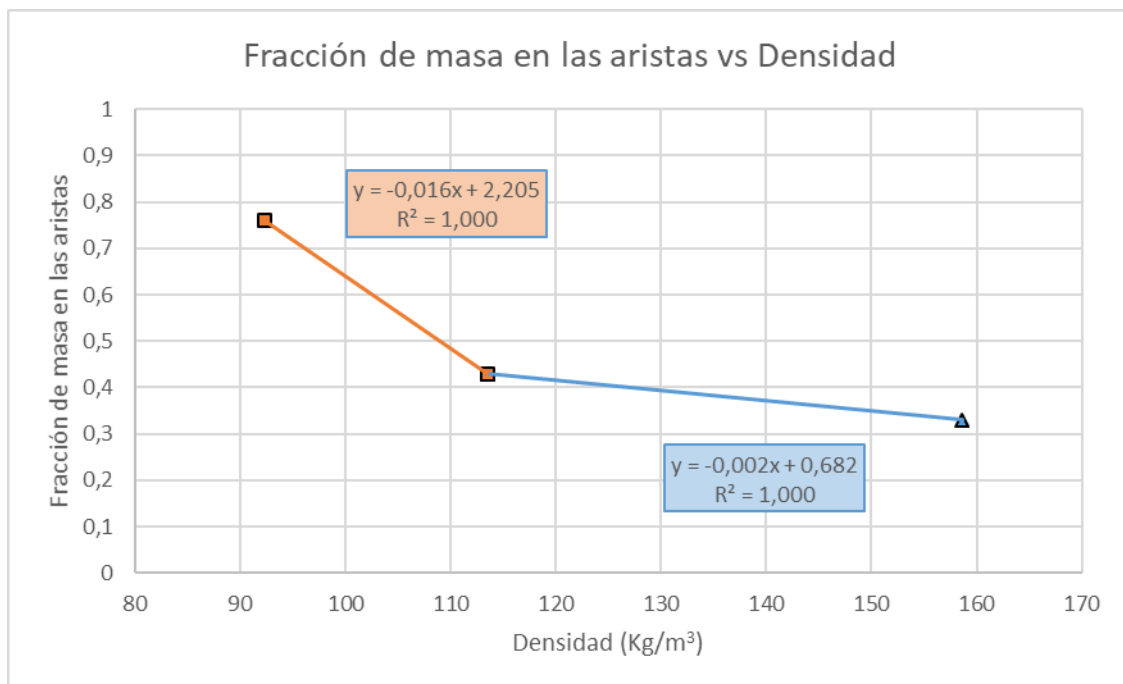


Figura 24: Gráfica de la fracción de masa en las aristas en función de la densidad.

6.2 Modelización de la conductividad térmica en las espumas de vidrio.

El principal objetivo de este trabajo de fin de grado es modelizar la conductividad térmica en espumas de vidrio a partir de los modelos teóricos existentes para materiales celulares. De este modo y a partir de la caracterización estructural del grupo de espumas contempladas en este trabajo, se obtendrá un modelo capaz de predecir la evolución de la conductividad térmica al variar la densidad y la temperatura de la medida.

Las ecuaciones que gobiernan este modelo se han explicado en el apartado 3.4, y de este punto en adelante se aplicará lo explicado en dicha sección a nuestro caso.

6.2.1 Conductividad de la fase gaseosa

Lo primero a tener en cuenta al calcular la contribución de la fase gaseosa es que el gas del interior de las celdas es una mezcla entre CO y CO₂ [24], y la proporción de estos gases varía únicamente con la densidad. La medida del contenido de gases para espumas de diferentes densidades no formaba parte del trabajo experimental de este trabajo. Sin embargo, fue realizada mediante espectroscopía de masas por el equipo de trabajo del instituto “Jožef Stefan Institute” que nos proporcionaron los valores que se recogen en la tabla 10:

Densidad de la espuma (kg/m ³)	Fracción de CO ₂ en tanto por uno
101	0,608
107	0,682
137	0,825
200	0,944

Tabla 10: Fracción de CO₂ en las celdas cerradas a distintas densidades.

Estos datos, representados gráficamente y ajustados a un polinomio de segundo orden se recogen en la figura 25:

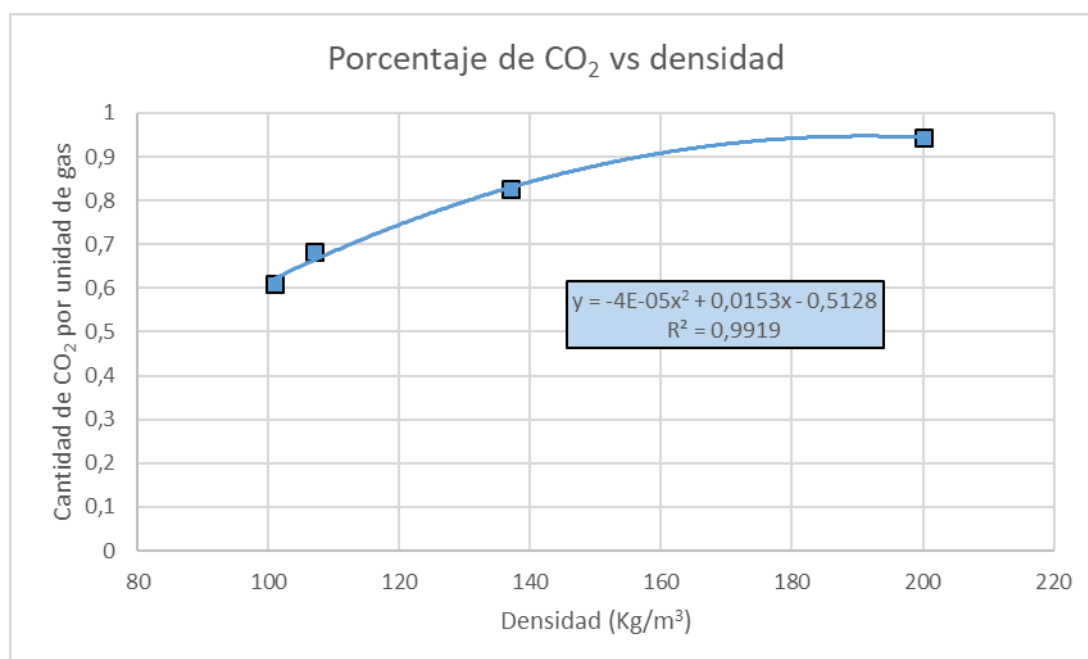


Figura 25: Gráfica de la composición de gases del interior de las celdas cerradas.

Este ajuste polinómico es el que se incorpora al modelo para predecir en qué proporción se encuentran el CO y el CO₂ en el interior de las celdas, al cambiar la densidad de la espuma. Se aprecia claramente como al disminuir la densidad de las espumas fabricadas, el contenido de CO₂ se reduce, aumentando el de CO.

Como se presentó en el estado del arte, la contribución a la conductividad de la fase gaseosa de la espuma viene dada por la ecuación 14.

Es decir, la conductividad de la fase gaseosa presente en las espumas de vidrio modelizadas en este trabajo viene dada por la conductividad de la mezcla de CO y CO₂ del interior de las celdas cerradas y la conductividad del aire en las celdas interconectadas entre sí y el exterior. Observando término a término la ecuación, se determina la dependencia de cada término:

- V_g : La porosidad del material (Ecuación 4), depende de la densidad de la espuma y de la del sólido. La densidad del sólido se considera constante en el rango de temperaturas con el que trabajamos y la densidad de la espuma es una de las dos variables del modelo. Por tanto, este parámetro solo variará según cambie la densidad de la espuma.

- λ_{CO-CO_2} : La conductividad de la mezcla de gases en el interior de las celdas cerradas se ha calculado mediante las ecuaciones (11-13) teniendo en cuenta datos obtenidos de la literatura [30, 31, 32] para la viscosidad y conductividad térmica de cada gas. Ambas son lineales con la temperatura y dicho ajuste es el que se incorpora al modelo. El ajuste de la conductividad térmica con la temperatura de estos gases se representa en la figura 26.

- λ_{aire} : La conductividad térmica del aire depende de linealmente con la temperatura según los datos de la Organización de Aviación Civil Internacional (OACI) [33]. La tendencia se ha incluido en la figura 26:

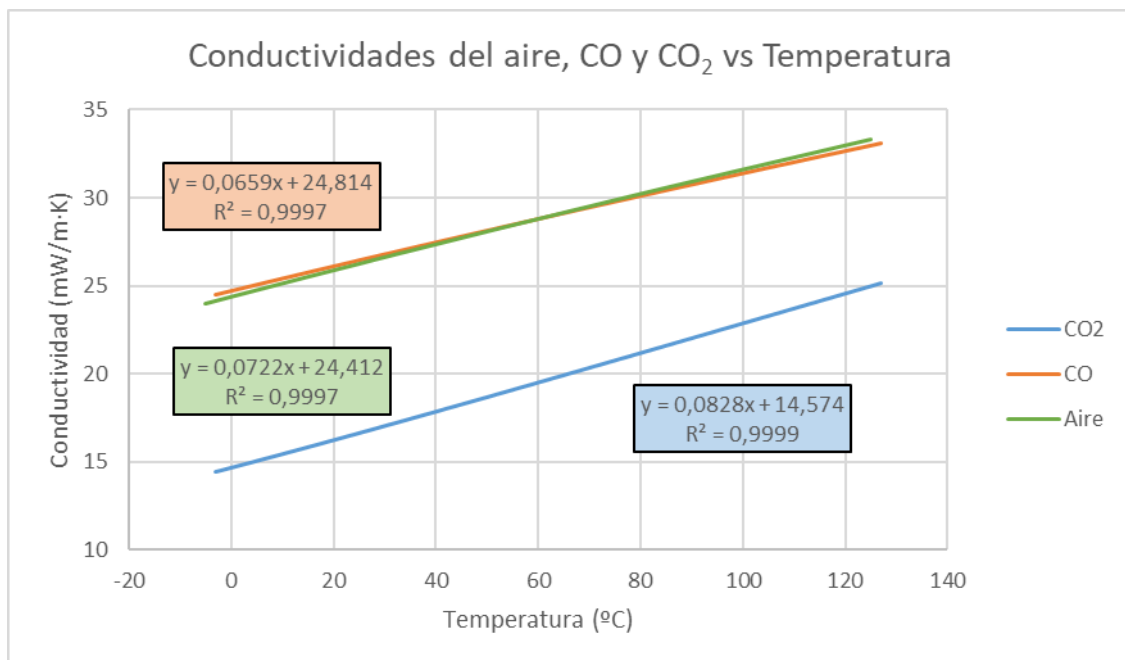


Figura 26: Gráfica de la conductividad del aire, CO y CO₂ frente a la temperatura.

Se ve como la conductividad del aire y el CO son notablemente mayores que la del CO₂ (24,4 y 24,8 mW/m·K, respectivamente, frente a 14,6 mW/m·K a 0°C). Así pues, cuanto más proporción de CO₂ haya en el interior de las celdas, menor será la conductividad de

la fase gaseosa. En este sentido, es interesante mencionar que las espumas más densas son las que tienen una mayor cantidad de CO₂ en las celdas.

- %OC: Se incorporan los resultados del apartado 6.1.1.3, en el que se apreciaba como el contenido en celda abierta disminuye al crecer la densidad de las espumas, de modo que la presencia de aire en las espumas irá decreciendo al aumentar la densidad de las mismas.

6.2.2 Conductividad de la fase sólida

Para el cálculo de esta contribución se utiliza la ecuación 15. Igual que antes, se analiza cada término:

- V_s: Al tener la fracción de volumen de sólido en la espuma una relación lineal con la porosidad (Ecuación 16), su dependencia con la temperatura y la densidad es la misma que la de la porosidad.

- λ_{sol}: Para determinar la conductividad del vidrio sólido se ha empleado el método desarrollado por Primenko et al [34]. Este método asume que la conductividad de un vidrio es una función lineal del porcentaje en masa de cada componente i (P_i) y de unos coeficientes que representan la conductividad parcial de dicho componente i en el vidrio a la temperatura t (λ_{i,t}). La expresión que resume este método es la siguiente:

$$\lambda = \sum_{i=1}^n \lambda_{i,t} P_i \quad (26)$$

Los coeficientes λ_{i,t} se obtienen empíricamente y en este trabajo se han extraído de la literatura [34, 35, 36]. Utilizando el porcentaje en masa de cada óxido en el vidrio base de nuestras espumas (Tablas 1 y 2) y su coeficiente de la conductividad parcial para cada temperatura, se obtiene una conductividad aproximada del dicho vidrio. Los coeficientes de conductividad parcial de cada óxido a temperaturas entre 0°C y 150°C se representan en la tabla 11:

Óxido	Coficiente de conductividad parcial a 0°C	Coficiente de conductividad parcial a 50°C	Coficiente de conductividad parcial a 100°C	Coficiente de conductividad parcial a 150°C
SiO ₂	1,299	1,405	1,513	1,565
Al ₂ O ₃	1,298	1,152	1,007	0,960
Na ₂ O	-0,517	-0,418	-0,318	-0,002
K ₂ O	0,217	0,258	0,299	0,368
SrO	0,840	0,840	0,840	0,840
BaO	0,186	0,239	0,291	0,327
ZrO ₂	2,000	2,000	2,000	2,000
PbO	0,350	0,350	0,350	0,350

Tabla 11: Coeficientes de las conductividades parciales de los distintos óxidos que componen la fase sólida de las muestras.

La tabla 11 se representa gráficamente en la figura 27, para facilitar la comprensión:

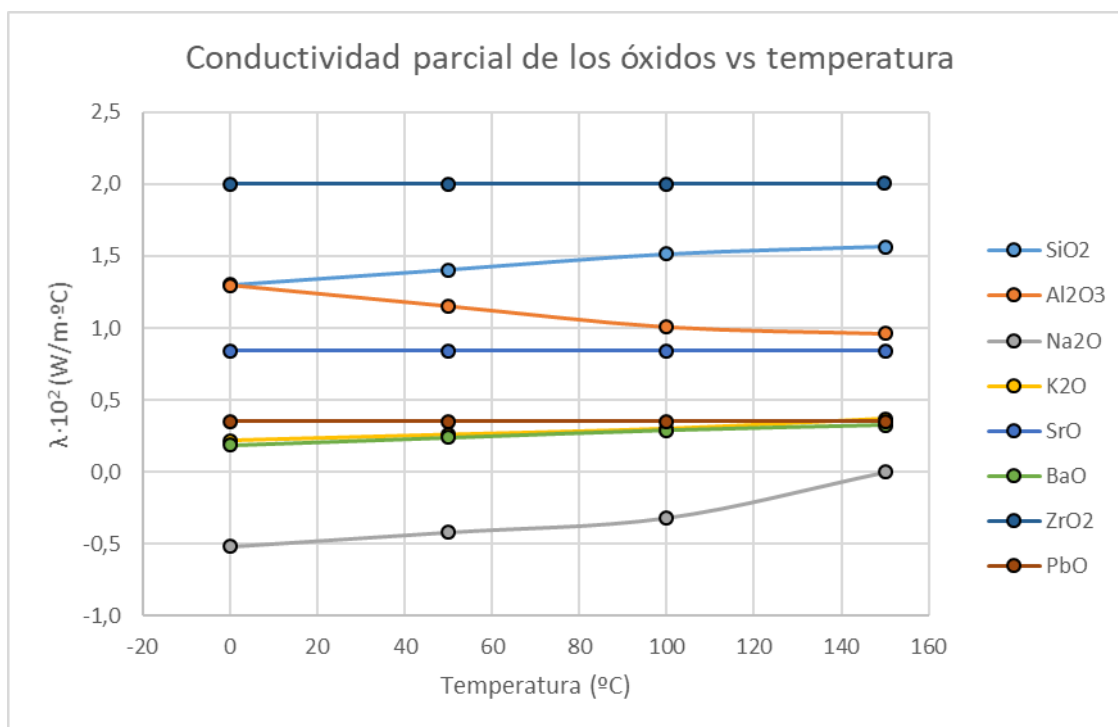


Figura 27: Coeficientes de las conductividades parciales de los distintos óxidos que componen la fase sólida de las muestras.

En la tabla se observan conductividades parciales negativas. Esto se debe a que el estudio está realizado en cristales basados en SiO₂, y al ser mezclado con ciertos compuestos, como Na₂O, se reduce la conductividad térmica del cristal resultante. El rango de aplicación de este método es válido hasta cristales con un 26% en masa de Na₂O, lo cual entra dentro de la composición de nuestras muestras. Utilizando los coeficientes de la tabla 10 y ecuación 26 se ha estimado la dependencia con la temperatura de la conductividad térmica del vidrio de tubos de rayos catódicos con el que se han fabricado las espumas. Como se puede observar en la figura 28, las variaciones de la conductividad no son muy elevadas, ya que este valor varía entre 0,94 y 1,15 en el rango de temperaturas entre 0 y 140°C.

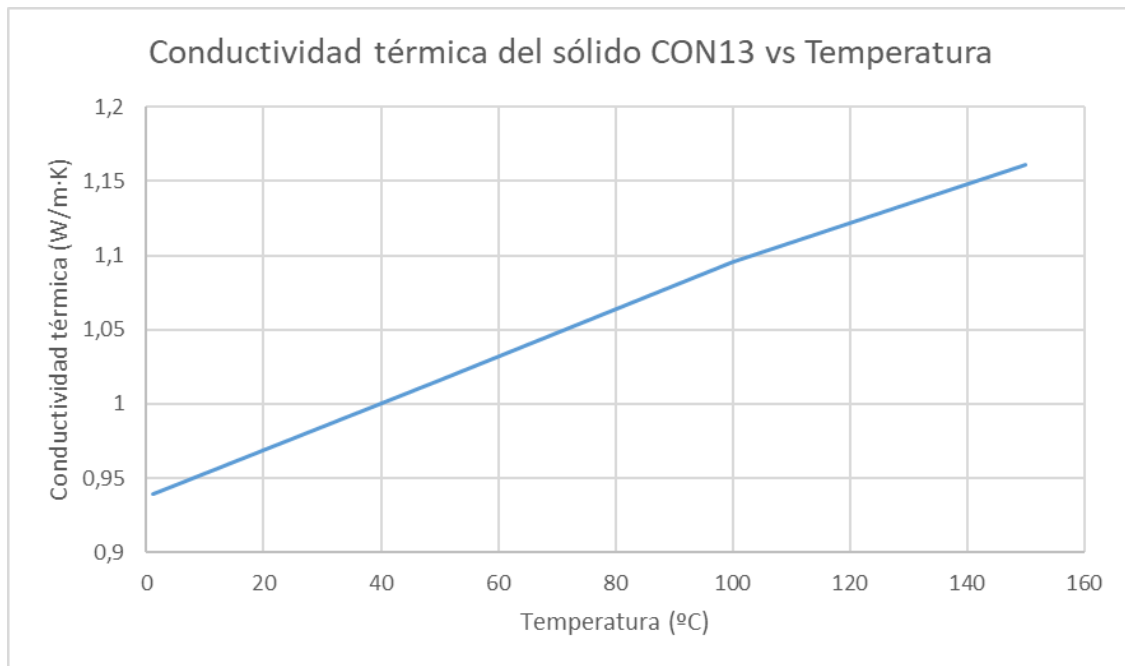


Figura 28: Gráfica de la conductividad térmica del sólido de vidrio frente a la temperatura.

- f_s : Se incorporan los datos de la variación de la fracción de masa en las aristas con la densidad indicados en el apartado 6.1.1.4.
- R : Se incorporan los datos de la variación del coeficiente de anisotropía con la densidad indicados en el apartado 6.1.1.2.

6.2.3 Conductividad por radiación

Para determinar el peso de la transferencia de calor radiativo en las espumas de vidrio se emplea la ecuación 17, introducida en el apartado 3.4.4.

Como se comentó en dicho apartado, se toma el índice de refracción como 1 por estar tratando con espumas de baja densidad. Analizando otra vez las magnitudes que aparecen en la ecuación:

- $K_{e,R}$: Coeficiente de extinción de la espuma (K_e a partir de ahora). Para la obtención de este parámetro se ha utilizado la ecuación 18. En esta expresión se han introducido los ajustes obtenidos para la evolución de los parámetros representativos de la estructura celular con la densidad: tamaño de celda, fracción de masa en las aristas y densidad relativa. Para la obtención del coeficiente de extinción del vidrio sólido se han empleado datos de la literatura ^[29]. El proceso a seguir se explica a continuación y ha sido resumido en la figura 29:

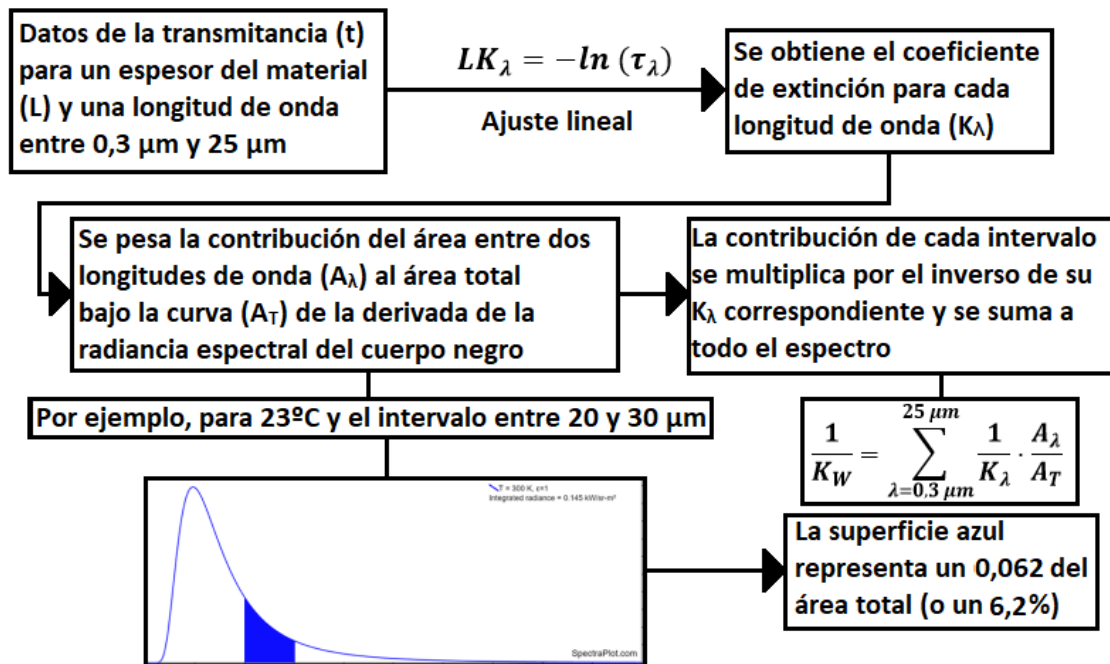


Figura 29: Esquema del cálculo del coeficiente de extinción.

○ Rubín [29] mide la transmitancia para láminas de vidrio común de distintos espesores, desde $0,25 \text{ mm}$ hasta 10 cm , del material a lo largo del espectro electromagnético, para longitudes de onda desde $0,3 \mu\text{m}$ hasta $25 \mu\text{m}$.

Este vidrio se diferencia del utilizado en este trabajo en que el vidrio utilizado por Rubín es vidrio usado en la fabricación de ventanas, compuesto fundamentalmente de SiO_2 ($70\text{-}75\%$), Na_2O ($12\text{-}16\%$), CaO ($10\text{-}15\%$) y otros componentes en pequeñas cantidades [37]. Además, el vidrio utilizado por Rubín es transparente, mientras que el utilizado en este trabajo, por añadirle negro de carbono, tiene un color negro que complica el paso de la radiación.

○ Se calcula el logaritmo neperiano negativo de dichos datos y se realiza un ajuste lineal entre los valores de dicho logaritmo para cada longitud de onda y el espesor del material para obtener un K_{λ} para cada longitud de onda estudiada, según la ecuación 19. Los resultados de dichos K_{λ} vienen dados en la figura 30:

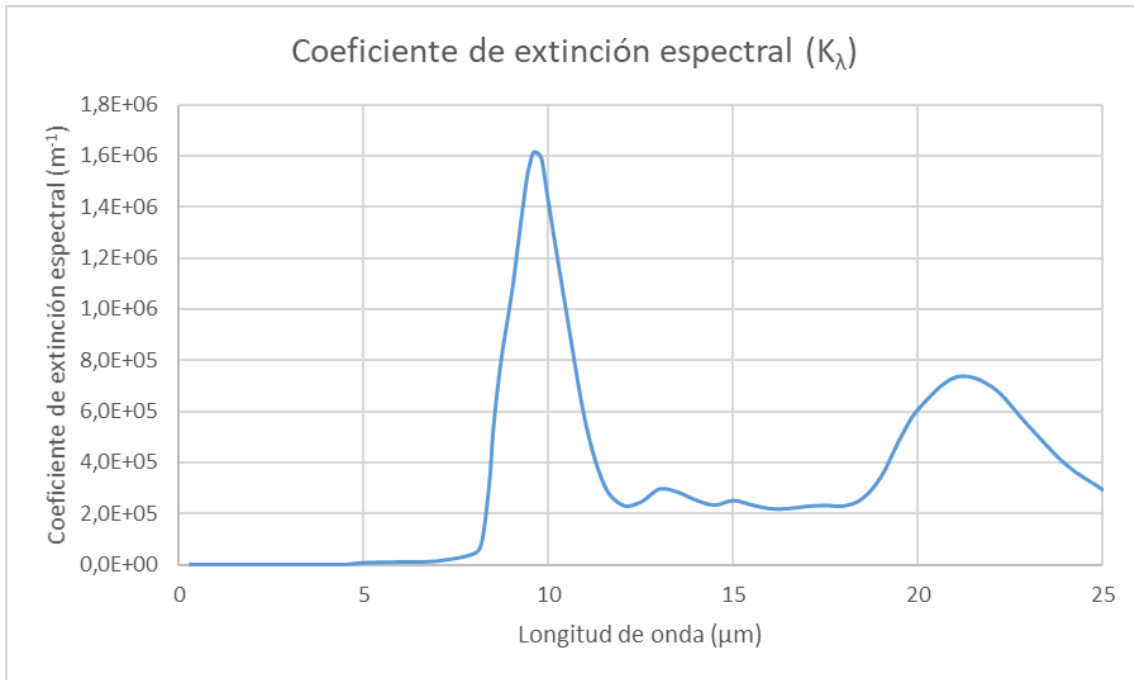


Figura 30: Coeficiente de extinción espectral en función de la longitud de onda.

○ Se invierte este valor y se pesa la contribución de cada intervalo de longitudes de onda en el espectro total de la derivada del poder emisor de Planck para el cuerpo negro, como se indica en la ecuación 20. Para realizar la integral se realiza una suma de Riemann, como se recoge en la ecuación 27:

$$\frac{1}{K_W} = \sum_{\lambda_i=0,3 \mu\text{m}}^{25 \mu\text{m}} \frac{1}{K_{\lambda_i}} \cdot \frac{\partial e_{b,\lambda_i}}{\partial T} \cdot (\lambda_{i+1} - \lambda_i) \quad (27)$$

Donde $\delta e_{b,\lambda_i}/\delta T$ es la altura de la derivada de la curva del poder emisor del cuerpo negro en λ_i y A_T es el área total bajo la curva, la cual se representa en la figura 31:

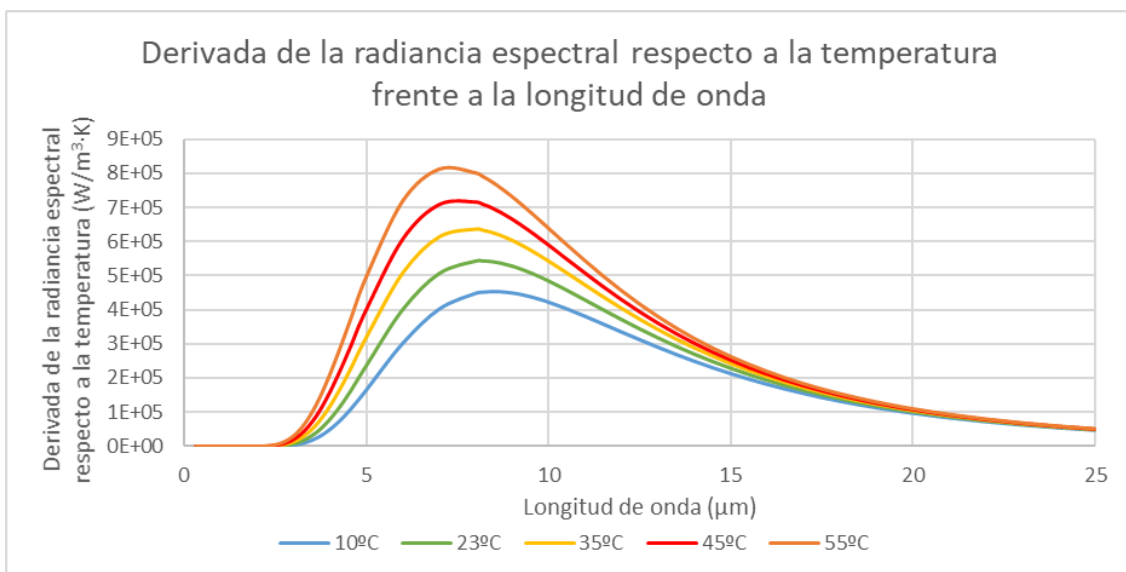


Figura 31: Derivada de la radiancia espectral respecto a la temperatura frente a la longitud de onda para distintas temperaturas.

- Para observar mejor este proceso, se ha representado en la figura el coeficiente de extinción espectral y la curva de la derivada de la radiancia espectral a 10 °C:

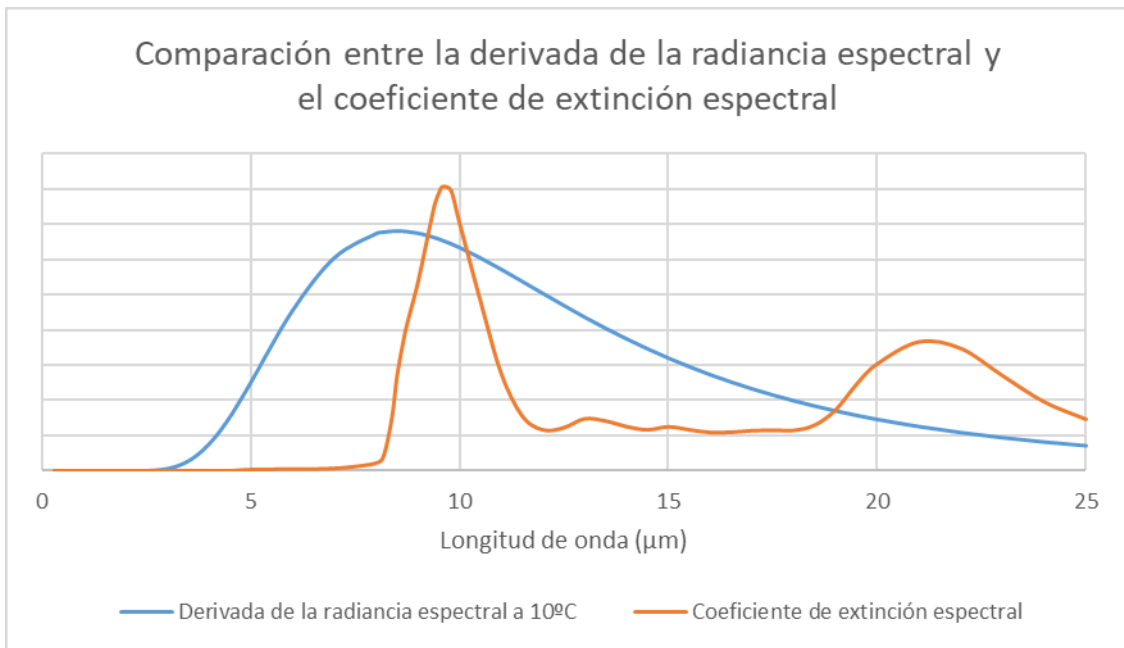


Figura 32: Comparación entre la derivada de la radiancia espectral y el coeficiente de extinción espectral.

- Así se obtiene la contribución total al coeficiente de extinción del sólido de cada intervalo de longitudes de onda ($k_{\lambda,w}$). Sumando todas las contribuciones se obtiene el coeficiente de extinción para una cierta temperatura (K_w). Llevando a cabo este proceso para diferentes temperaturas se obtiene la dependencia del coeficiente de extinción del sólido con la temperatura (Figura 33):

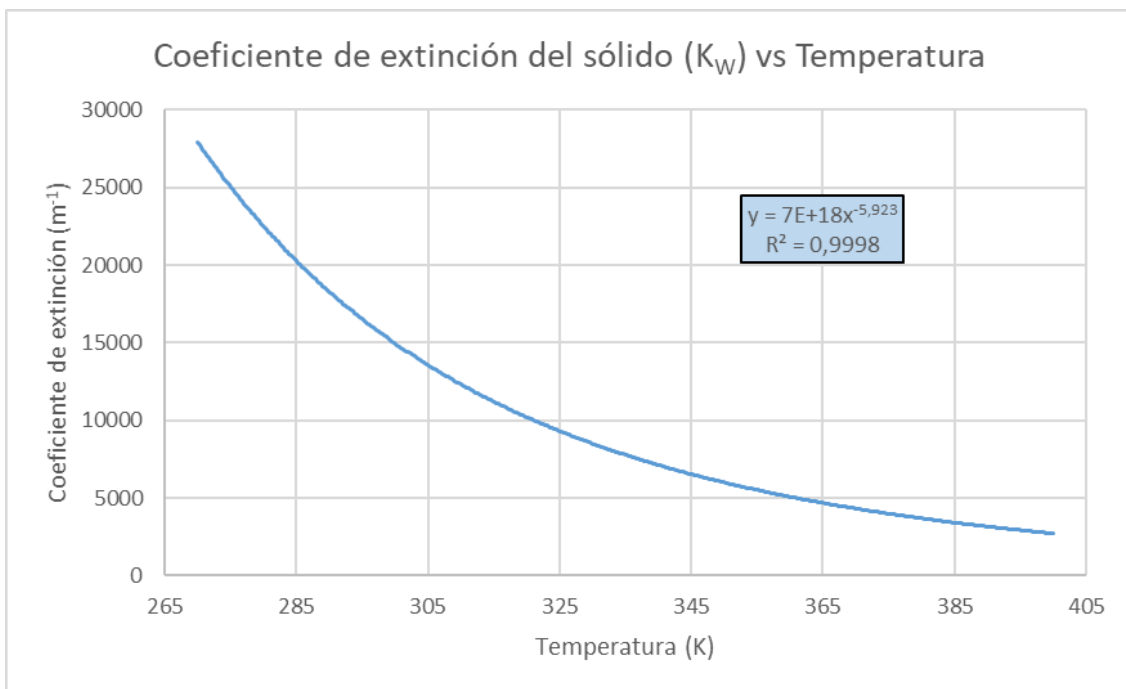


Figura 33: Gráfica de la dependencia del coeficiente de extinción del sólido con la temperatura.

Los resultados muestran que existe una fuerte dependencia del coeficiente de extinción con la temperatura variando desde 26500 m⁻¹ a 0°C a 4000 m⁻¹ a 100°C.

A partir de dicho coeficiente de extinción y de la temperatura se calcula la contribución del término radiativo. Al comparar dicho coeficiente de extinción del sólido con valores conocidos de otros sólidos, como por ejemplo el del polietileno de baja densidad (LDPE), de valor 14000 m⁻¹ a temperatura ambiente [38], se ve como el coeficiente de nuestro sólido, con un valor de 17000 m⁻¹ a 20°C; tiene un valor similar.

Una vez determinado cada término, podremos obtener la conductividad total sumando cada uno de ellos, es decir, usando la ecuación 28:

$$\lambda = V_g[\lambda_{CO-CO_2}(1 - OC) + \lambda_{aire}OC] + \frac{V_s\lambda_{sol}}{3} [f_s\sqrt{R} + 2(1 - f_s)(R)^{1/4}] + \frac{16\sigma T^3}{3K_{e,R}} \quad (28)$$

6.2.4 Contribuciones de cada término

A continuación, se presentan los resultados predichos para la conductividad térmica en espumas de vidrio de diferentes densidades y a distintas temperaturas. Se han seleccionado tres temperaturas (10°C, 35°C y 55°C) y un rango de densidades entre 80 y 200 kg/m³. Además, se ha evaluado el peso que tiene cada mecanismo de transferencia de calor en la conductividad térmica del material.

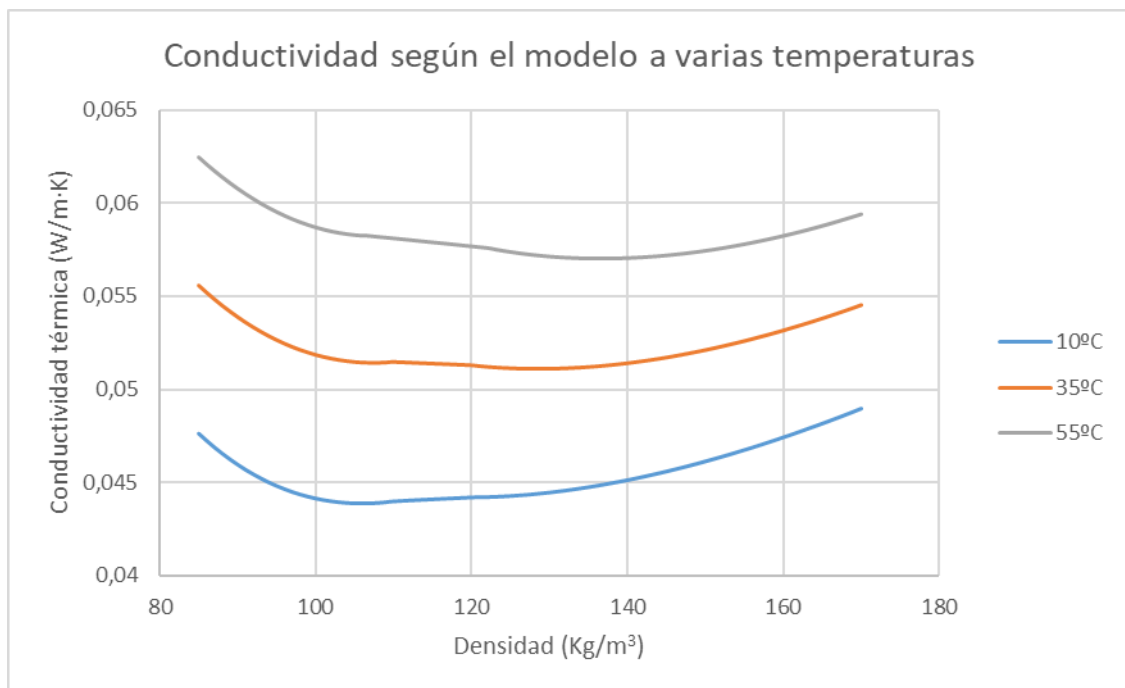


Figura 34: Conductividad que predice el modelo a varias temperaturas.

En la figura 34 se observa como la conductividad presenta un mínimo en torno a densidades de 95-110 Kg/m³ para temperaturas bajas y que este mínimo aumenta con la temperatura. Esto es lógico analizando la ecuación 28, ya que las conductividades del

sólido y de los gases son lineales con la temperatura, mientras que el término radiativo varía con T^3 .

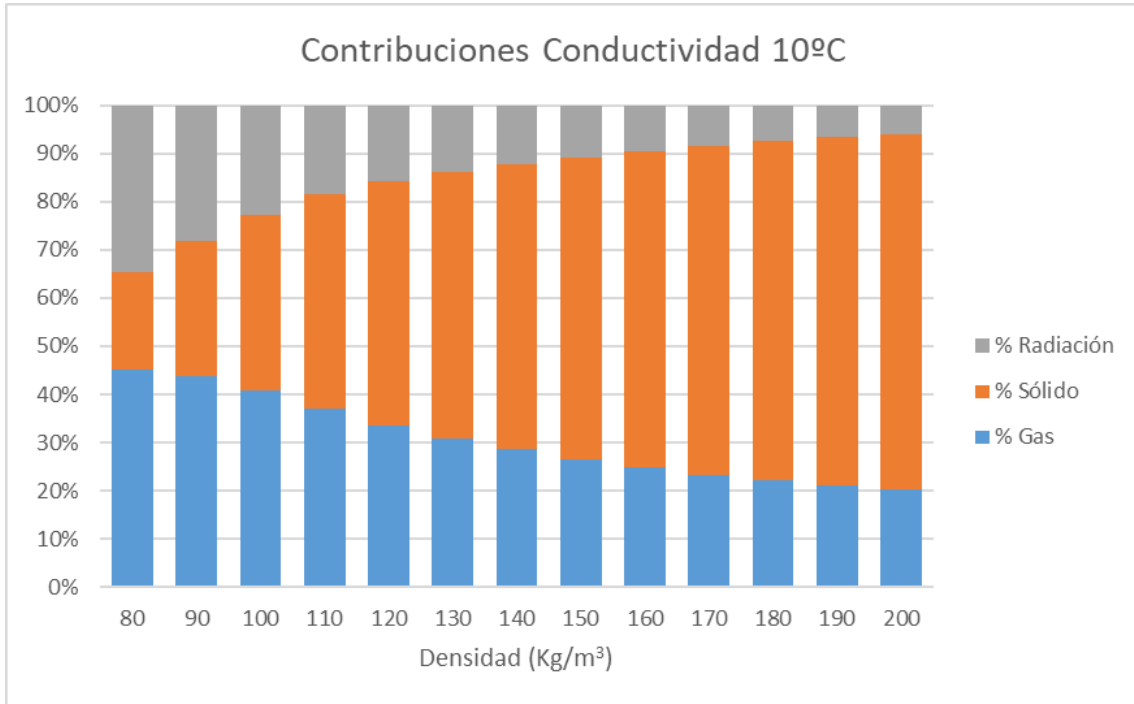


Figura 35: Contribución a la conductividad de cada término a 10°C.

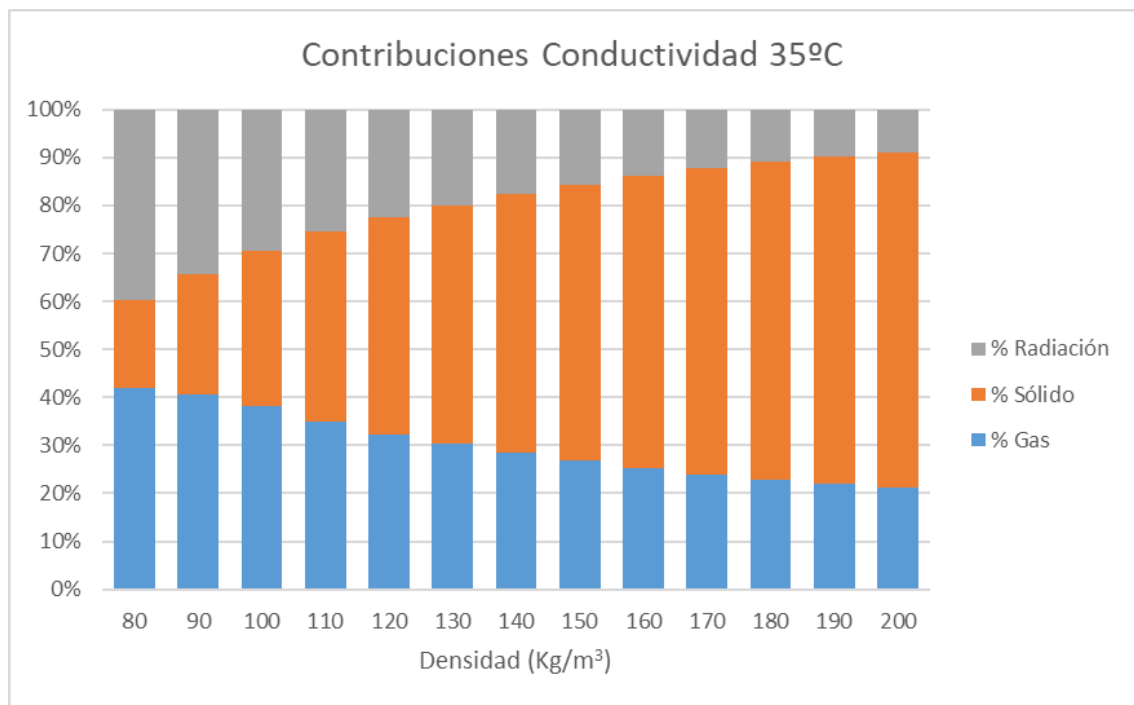


Figura 36: Contribución a la conductividad de cada término a 35°C.

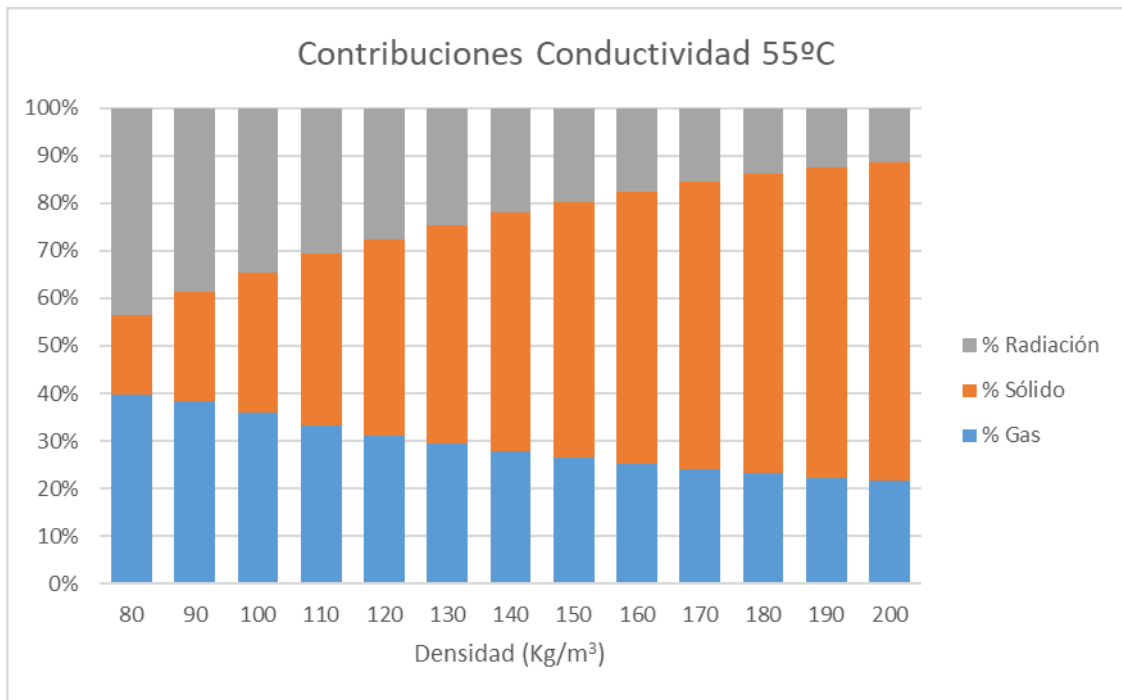


Figura 37: Contribución a la conductividad de cada término a 55°C.

Las gráficas anteriores explican el porqué de los aumentos de la conductividad térmica a densidades menores de 95 Kg/m³ y a densidades mayores de 110 Kg/m³.

La conductividad térmica se hace mayor a densidades menores de 95 Kg/m³ por el aumento de la contribución del término radiativo. Dado que como la densidad relativa va en el denominador del término radiativo, cuando se reduce mucho la densidad relativa, las paredes se van haciendo cada vez más finas por lo que la radiación las atraviesa más fácilmente resultando en un incremento de la conductividad debido a la transferencia de calor por radiación [8].

A densidades mayores de 110 Kg/m³, la conductividad también crece. Esto se debe al aumento de la importancia de la contribución de la fase sólida. En la bibliografía [2, 23] se afirma que no existe contribución del término radiativo en la conductividad de las espumas de vidrio, sin embargo, según nuestro modelo, se puede observar como sí que es significativa, contribuyendo con un 23% a 10°C en una espuma de 100 Kg/m³, por ejemplo. Esta contribución se acentúa según se aumenta la temperatura, ya que el término radiativo tiene una dependencia cúbica con la temperatura. De hecho, a 55°C para 100 Kg/m³, el peso del término radiativo supera el 40% de peso. Sin embargo, como se ha comentado en el apartado 6.2.3, el haber determinado el coeficiente de extinción usando datos de la literatura para un vidrio con una composición química diferente al que realmente se tienen en las espumas, puede estar dando lugar a que se esté sobreestimando este término. En el siguiente apartado se darán más resultados que apoyan la hipótesis de la existencia de transmisión de calor por el mecanismo radiativo.

6.3 Resultados experimentales de la conductividad

Para comprobar la precisión del modelo desarrollado se ha medido la conductividad del conjunto de espumas indicadas en la tabla 3. Dicha conductividad se ha medido usando el procedimiento descrito en la sección 5.1.1. Los resultados se recogen en la tabla 12, y en las figuras 38 y 39:

Temperatura	10°C	23°C	35°C	45°C	55°C
Espuma	Conductividad (W/m·K)				
GF92	0,0398	0,0421	0,0446	0,0468	0,0491
GF107	0,0394	0,0415	0,0437	0,0456	0,0476
GF113	0,0399	0,0419	0,0440	0,0458	0,0478
GF127	0,0411	0,0430	0,0451	0,0469	0,0488
GF147	0,0436	0,0455	0,0476	0,0494	0,0513
GF159	0,0445	0,0464	0,0485	0,0502	0,0520

Tabla 12: Datos de conductividad determinados en el conductímetro estacionario.

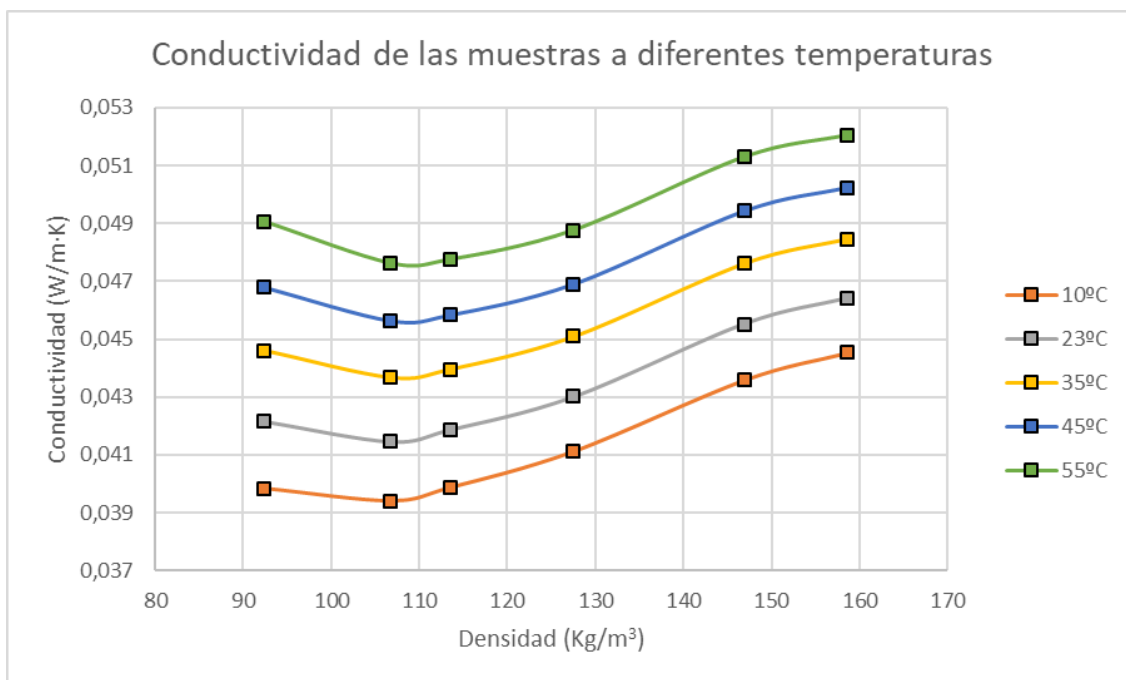


Figura 38: Conductividad térmica como función de la densidad para diferentes temperaturas.

Estos resultados implican que las espumas más útiles en cuanto a aislamiento, es decir, las que tienen menor conductividad térmica, son las espumas de a 100 Kg/m³ cuando se utilizan en entornos a 10°C de temperatura. La densidad a la cual se da esta conductividad mínima aumenta según crece la temperatura, a 55°C la densidad ideal sería 110 Kg/m³.

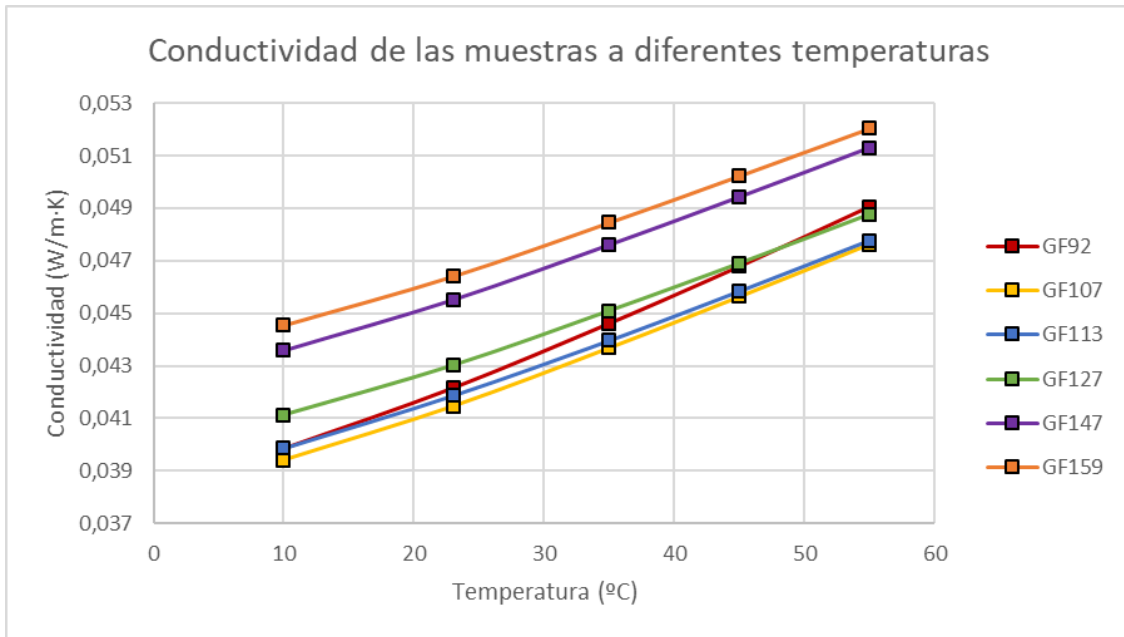


Figura 39: Conductividad térmica frente a la temperatura para los materiales con diferentes densidades.

Como puede apreciarse en la figura 39, la conductividad de la espuma se relaciona linealmente con la temperatura. Esto se debe a que la conductividad del vidrio sólido y de los gases presentes en el interior de la espuma dependen linealmente con la temperatura. Esta dependencia lineal también está también relacionada con la baja contribución del término radiativo, ya que este término depende de T^3 (Ecuación 17). Sin embargo, sí se puede ver como para la espuma menos densa (GF92), la conductividad aumenta más rápidamente que en las más densas (Figura 39). Así, se puede concluir que existe una contribución innegable del término radiativo, ya que las contribuciones del sólido y el gas son similares para espumas de diferentes densidades. Este hecho se puede observar mejor en la siguiente gráfica, en la que se representan las conductividades de las espumas menos densa y más densa en función de la temperatura:

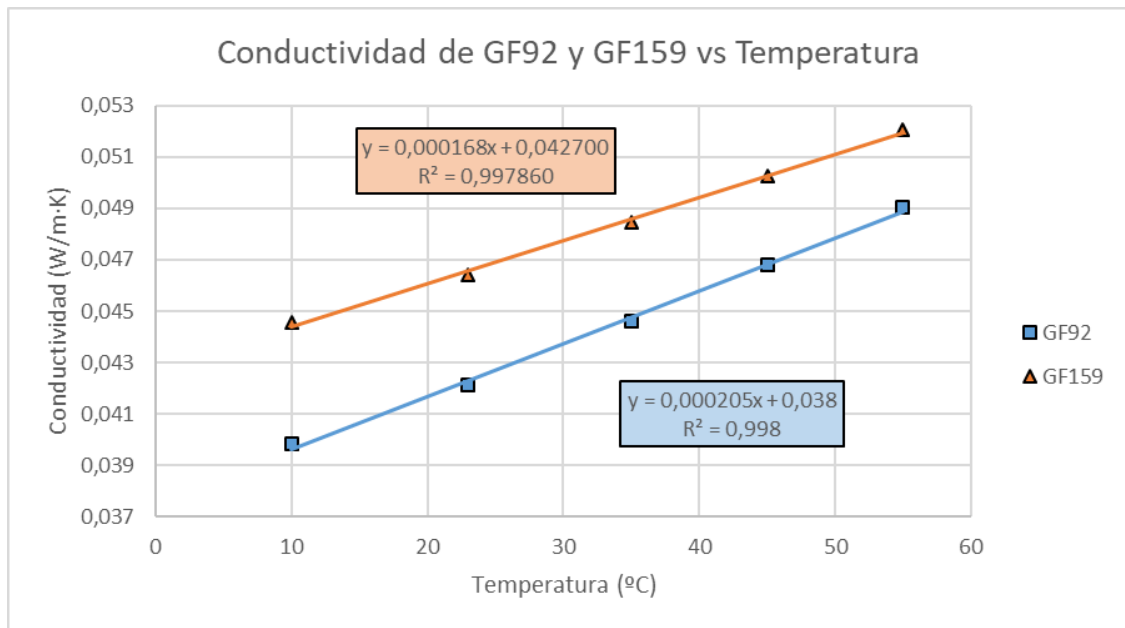


Figura 40: Gráfica de la conductividad de GF92 y GF159 frente a la temperatura.

Se ve como la pendiente de la espuma menos densa es mayor que la pendiente de la más densa. Esto es una tendencia que se repite para el resto de materiales, tal y como se recoge en la tabla 13:

Espuma	Pendiente de Conductividad vs Temperatura
GF92	$2,05 \cdot 10^{-4}$
GF107	$1,83 \cdot 10^{-4}$
GF113	$1,76 \cdot 10^{-4}$
GF127	$1,71 \cdot 10^{-4}$
GF147	$1,72 \cdot 10^{-4}$
GF159	$1,68 \cdot 10^{-4}$

Tabla 13: Pendiente de la conductividad frente a la temperatura.

Dados estos datos, se puede suponer que el plateau, es decir, la zona en la que la conductividad térmica total es mínima, de las espumas de vidrio se encuentra en torno a 95-110 Kg/m³. Esto se debe a que, a menores densidades la contribución radiativa aumenta rápidamente, mientras que, a densidades mayores, la contribución de la fase sólida aumenta bastante. Esta tendencia observada en los datos experimentales también se observa en las predicciones del modelo.

6.4 Comparación de las conductividades

En este apartado se compararán las conductividades obtenidas en el modelo teórico con las conductividades medidas mediante el conductímetro estacionario. En las siguientes gráficas se representan estos valores de la conductividad para distintas temperaturas:

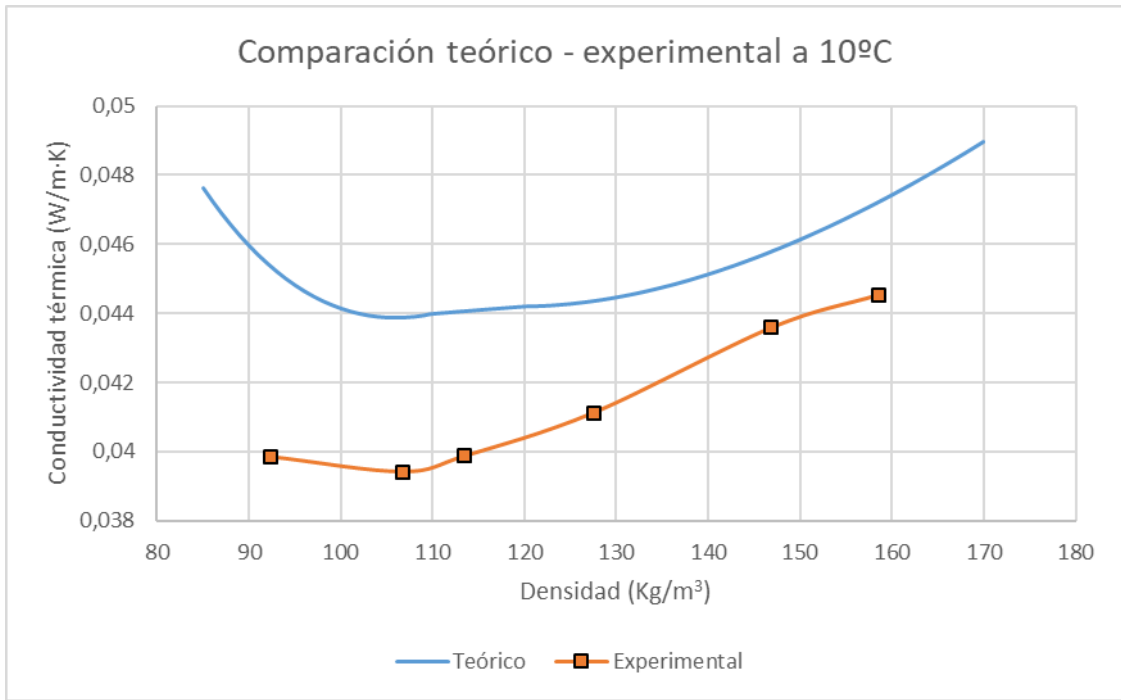


Figura 41: Conductividad del modelo teórico y medida experimentalmente a 10°C.

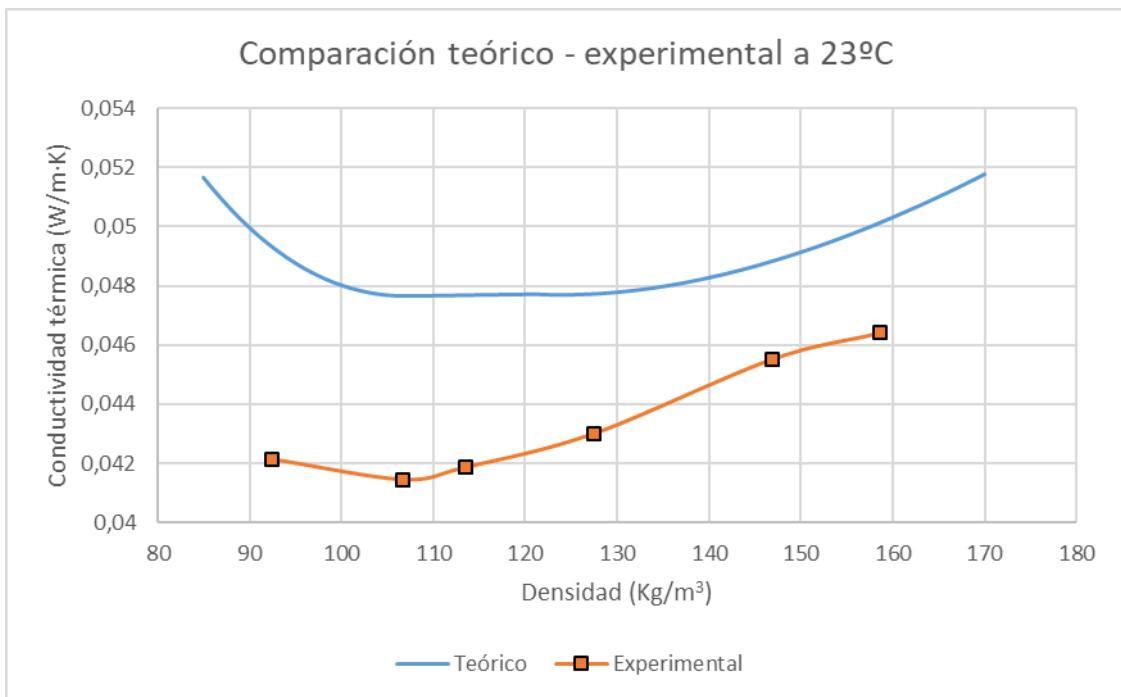


Figura 42: Conductividad del modelo teórico y medida experimentalmente a 23°C.

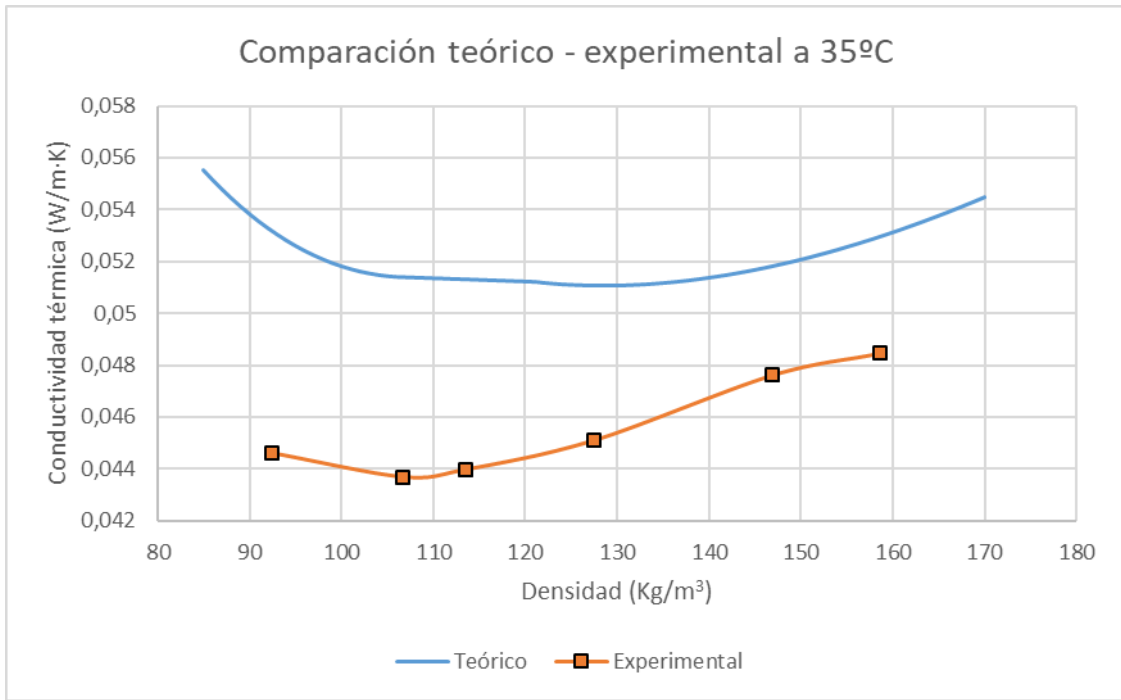


Figura 43: Conductividad del modelo teórico y medida experimentalmente a 35°C.

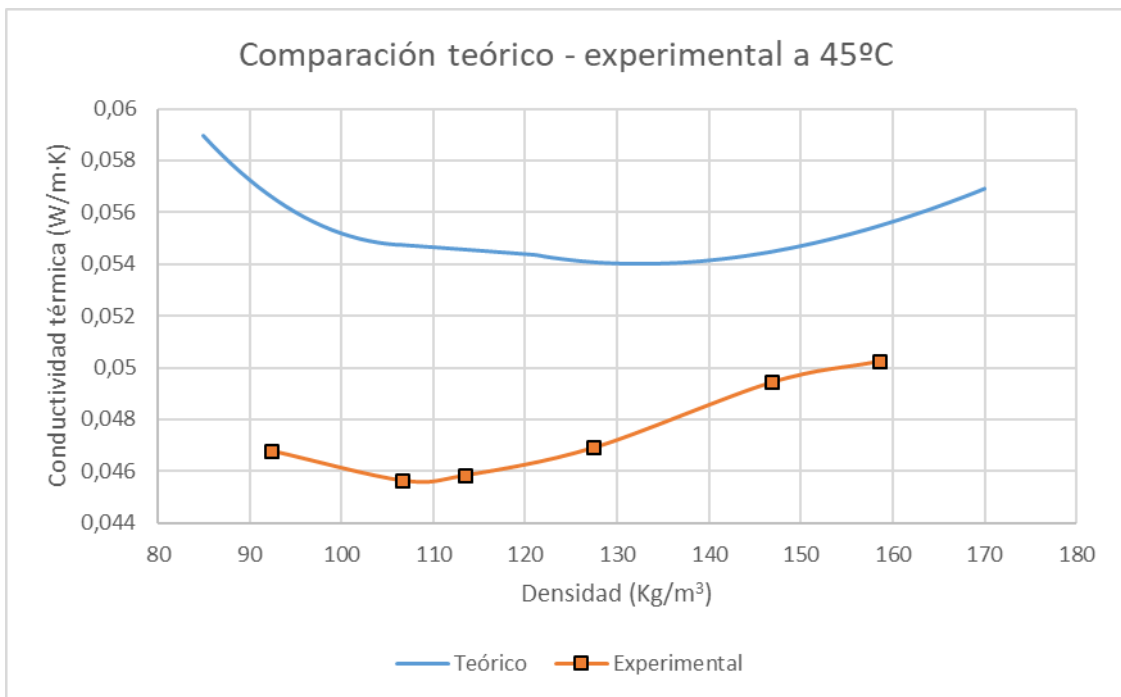


Figura 44: Conductividad del modelo teórico y medida experimentalmente a 45°C.

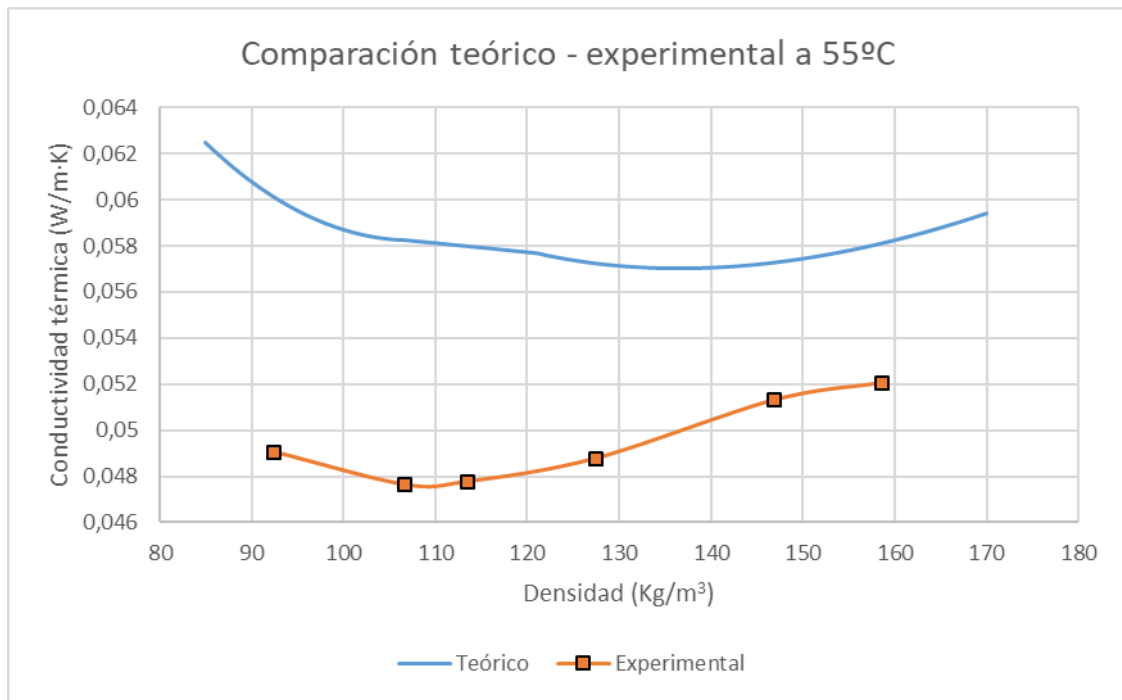


Figura 45: Conductividad del modelo teórico y medida experimentalmente a 55°C.

Como se puede ver en las figuras previas, la tendencia de los datos proporcionados por el modelo sobreestima en general los datos experimentales. Sin embargo, el modelo es capaz de predecir que la conductividad tiene un mínimo con densidades en torno a 100 kg/m³ para 10°C y también predice como la conductividad se incrementa con la densidad para densidades superiores a aproximadamente 120 kg/m³.

Esta sobreestimación se debe principalmente a que la estimación del coeficiente de extinción del vidrio no se corresponde con el vidrio que tenemos, y por tanto se sobreestima la radiación que dicho vidrio deja pasar. Principalmente se puede suponer que el vidrio de las espumas deja pasar menos radiación dado que es de color negro, por tanto, es posible que haya bloqueadores de la radiación infrarroja en la composición del material. También es probable que existan más partículas que desvían la radiación en el interior del vidrio de las espumas que en el vidrio de ventana.

Las diferencias entre el modelo y los resultados experimentales se han cuantificado para cada temperatura y para cada espuma. Para ello, se ha determinado la diferencia de los valores medidos y los calculados por el modelo en tanto por ciento promediados para cada temperatura (Tabla 14) o para cada espuma (Tabla 15):

Temperatura	Diferencia media en la conductividad (%)
10°C	8,75
23°C	11,35
35°C	13,30
45°C	14,87
55°C	16,45

Tabla 14: Diferencia media modelo-experimental en la conductividad para cada temperatura.

Espuma	Diferencia media en la conductividad (%)
GF92	17,10
GF107	15,82
GF113	15,70
GF127	12,13
GF147	8,24
GF159	8,68

Tabla 15: Diferencia media modelo-experimental en la conductividad para cada espuma.

Estas diferencias medias hacen ver que la diferencia experimental-modelo aumenta con la temperatura y disminuye con la densidad de la espuma. De esto se puede deducir que, con un modelo con un coeficiente de extinción mayor, se obtendría mayor similitud entre los datos experimentales y los obtenidos del modelo, ya que según aumenta la temperatura, mayor importancia tiene el mecanismo de transmisión radiativo. Esto se puede ver también en la espuma, ya que, a menor densidad, mayor importancia tiene la transmisión radiativa, y se observan mayores diferencias entre modelo y resultados experimentales.

7. Conclusiones

En la primera parte del trabajo, se han caracterizado un conjunto de espumas de vidrio fabricadas a partir de vidrio reciclado. En lo referente a la estructura celular de los materiales, se ha observado que la estructura interna de las espumas consta de celdas grandes, de entre 0,5 mm y 1,5 mm, separadas por paredes finas que contienen celdas con tamaños inferiores a 50 micras en su interior. Esta segunda proporción de celdas solo representa el 1% de la porosidad del material y por esa razón se han despreciado en la modelización de la conductividad térmica. El tamaño medio de las celdas se reduce según se aumenta la densidad de la espuma. La fracción de masa en las aristas también comparte esta tendencia. Además, se ha observado una cierta anisotropía en la dirección de transmisión del calor en las espumas, pero de poca magnitud (Las celdas tienen un diámetro un 10% mayor en la dirección del flujo de calor).

El porcentaje de celdas en contacto con el exterior se reduce con la densidad hasta aproximadamente 125 Kg/m³, donde se vuelve prácticamente nulo.

A partir de estos parámetros de la estructura celular, se ha desarrollado un modelo teórico para estimar la conductividad térmica de los materiales. Este modelo considera por separado los tres mecanismos de transmisión del calor involucrados en materiales celulares, conducción a través de la fase gaseosa, conducción a través del sólido y radiación. Las ecuaciones de este modelo se han incorporado en un libro de Microsoft Excel que devuelve la conductividad térmica de cada espuma fijando una temperatura y la densidad de la muestra.

Las mediciones de la conductividad térmica de los materiales bajo estudio nos han dado una serie de valores con los que comparar dicho modelo. El modelo predice los resultados, contando con un error medio del 13% y un error máximo del 20%.

Las diferencias entre el modelo y los resultados experimentales pueden tener diferentes orígenes. Se han identificado algunos de ellos. La mayor fuente de este error puede ser el cálculo del coeficiente de extinción, que resulta importante en el cálculo del término radiativo de la conductividad de las espumas. El coeficiente de extinción obtenido en el modelo es el coeficiente de extinción del vidrio común, en vez del vidrio de tubos de rayos catódicos utilizado para la fabricación de las muestras, el cual se sospecha que es superior.

También se ha calculado el peso relativo de cada mecanismo de transmisión del calor (Conducción en las fases sólida y gaseosa, y contribución radiativa) en función de la temperatura y la densidad de la espuma. Se ha demostrado que existe una importante contribución del término radiativo, al contrario de lo afirmado en la literatura, principalmente para temperaturas mayores de 30°C o para espumas de densidades menores de 120 Kg/m³.

8. Trabajo futuro

De cara investigaciones futuras sería interesante analizar de forma más sistemática la posible difusividad de los gases. Sería, por tanto, interesante estudiar la difusividad de la mezcla de CO-CO₂ midiendo la conductividad térmica de una espuma fabricada recientemente y analizar la conductividad térmica a lo largo del tiempo, por ejemplo, durante un año. Suponiendo que la única variación sufrida por los materiales es debida a la difusión, se podría obtener una tendencia de manera sencilla.

Por otro lado, para obtener un valor representativo del coeficiente de extinción del vidrio que forma las espumas, lo ideal sería analizar el espectro de transmisión en el infrarrojo del sólido base para distintos espesores, y realizar el proceso descrito en el apartado 6.2.3. Esto se intentó realizar en los laboratorios de la universidad, pero debido a la fuerte absorción del infrarrojo por parte del vidrio, la señal en el equipo de espectroscopía infrarroja se saturaba y no daba una lectura precisa de la transmitividad de los sólidos. Analizando estos sólidos en un equipo con una fuente más intensa se podría resolver esta limitación.

Una vez cerrados estos dos puntos, se obtendría un modelo preciso en el que predecir la conductividad de una espuma de vidrio a partir exclusivamente de su densidad, la temperatura a la que se encuentre, y el tiempo transcurrido desde su fabricación.

Una vez desarrollado y validado el modelo una aplicación inmediata del mismo estaría en buscar aquellas combinaciones de parámetros estructurales que minimizan la conductividad térmica del material.

Por ejemplo, a partir de este modelo, se podría obtener la densidad a la cual las espumas tienen la mínima conductividad. Esto sería aplicable al proceso de fabricación de espumas, para obtener las espumas idóneas para la aplicación de aislamiento, es decir, para las cuales la conductividad térmica sea mínima.

Dentro de este perfeccionamiento de la fabricación cabe evaluar también la importancia de factores como el tamaño de celda, el porcentaje de celdas abiertas o la fracción de masa en las aristas. Es decir, por ejemplo, una espuma de 100 Kg/m³ reduciría aún más su conductividad si sus poros fueran de menor tamaño. Este sería un dato a tener en cuenta en el proceso de fabricación de dichas espumas y sería interesante evaluar formas de reducir el tamaño de celda en estas espumas. En este mismo sentido reducir el contenido de celda abierta o reducir el grado de anisotropía son producciones del modelo que indican direcciones para reducir la conductividad de estos materiales.

9. Bibliografía

- [1] Extended Producer Responsibility Alliance, «Analysis of Eurostat packaging recycling data,» Data & Reporting Working Group of EXPRA, Brussels, 2015.
- [2] L. J. Gibson y M. F. Ashby, *Cellular Solids: Structure and Properties*, Oxford, England: Pergamon Press, 1988.
- [3] C. Saiz Arroyo, *Fabricación de materiales celulares mejorados basados en poliolefinas. Relación procesado - composición - estructura - propiedades* (Tesis Doctoral), Universidad de Valladolid, 2012.
- [4] «ASTM D6226-15, Standard Test Method for Open Cell Content of Rigid Cellular Plastics,» ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.
- [5] O. A. Almanza Montero, *Caracterización y modelización de las propiedades térmicas y mecánicas de espumas con base polietileno* (Tesis Doctoral), Universidad de Valladolid, 2000.
- [6] L. R. Glicksman, «Heat Transfer in Foams,» de *Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour*, Londres, Chapman and Hall, 1994, pp. 104-152.
- [7] J. P. Holman, *Heat Transfer*, Nueva York : McGraw-Hill, 1981.
- [8] E. Solórzano, M. A. Rodríguez-Perez, J. Lázaro y J. A. de Saja, «Influence of Solid Phase Conductivity and Cellular Structure on the Heat Transfer Mechanisms of Cellular Materials: Diverse Case Studies,» *Advanced Engineering Materials*, vol. 11, nº 10, pp. 818-824, 2009.
- [9] G. W. Ball, R. Hurd y M. G. Walker, «Thermal conductivity on rigid urethane foams,» *J Cell Plast* 6, p. 66–78, 1970.
- [10] T. Jones, *Plastics Polym.* 40, p. 33, 1972.
- [11] R. Siegel y J. Howell, *Thermal Radiation Heat Transfer*, Washington DC: Hemisphere Publishing Corporation, 1992.
- [12] L. Glicksman, M. Schuetz y M. Sinofsky, «Radiation heat transfer in foam insulation,» *International Journal of Heat and Mass Transfer*, pp. 187-197, 1987.
- [13] Pittsburgh Corning UK Ltd., «Foamglas,» [En línea]. Available: <https://int.foamglas.com/es-es/homepage>. [Último acceso: 24 01 2019].
- [14] S. Probert y S. Giani, «Thermal insulants,» *Applied Energy*, pp. 83-116, 1976.

- [15] J. D. Mackenzie, «New applications of glass,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, pp. 458-481, 1977.
- [16] J. Morgan, J. Wood y R. Bradt, «Cell size effects on the strength of foamed glass,» *Materials Science and Engineering*, pp. 37-42, 1981.
- [17] F. Andreola, L. Barbieri, A. Corradi y I. Lancellotti, «CRT glass state of the art. A case study: Recycling in ceramic glazes,» *Journal of the European Ceramic Society* 27, p. 1623–1629, 2007.
- [18] F. Méar, P. Yot, R. Viennois y M. Ribes, «Mechanical behaviour and thermal and electrical properties of foam glass,» *Ceramics International*, pp. 543-550, 2007.
- [19] Z. Matamoros-Veloza, J. Rendon-Angeles, K. Yanagisawa, M. Cisneros-Guerrero, M. Cisneros-Guerrero y L. Aguirre, «Preparation of foamed glasses from CRT TV glass by means of hydrothermal hot-pressing technique,» *Journal of the European Ceramic Society* 28, p. 739–745, 2008.
- [20] A. Saburit Llaudis, M. J. Orts Tari, F. J. García Ten, E. Bernardo y P. Colombo, «Foaming of flat glass cullet using Si₃N₄ and MnO₂ powders,» *Ceramics International* 35, p. 1953–1959, 2009.
- [21] J. König, R. Petersen y Y. Yue, «Fabrication of highly insulating foam glass made from CRT panel glass,» *Ceramics International* 41, p. 9793–9800, 2015.
- [22] M. B. Østergaard, J. König, R. Petersen, Y. Yue y H. Johra, «Influence of foaming agents on solid thermal conductivity of foam glasses prepared from CRT panel glass,» *Journal of Non-Crystalline Solids* 465, p. 59–64, 2017.
- [23] J. König, R. Petersen y Y. Yue, «Influence of the glass particle size on the foaming process and physical characteristics of foam glasses,» *Journal of Non-Crystalline Solids* 447, p. 190–197, 2016.
- [24] J. König, R. Petersen y Y. Yue, «Influence of the glass–calcium carbonate mixture’s characteristics on the foaming process and the properties of the foam glass,» *Journal of the European Ceramic Society* 34, p. 1591–1598, 2014.
- [25] Pittsburgh Corning UK Ltd., «Foamglas,» [En línea]. Available: <https://uk.foamglas.com/en-gb/products/product-overview/foamglas-slabs/foamglas-t4>. [Último acceso: 5 Diciembre 2018].
- [26] «ASTM C518-17, Standard Test Method for Steady-State Thermal Transmission Properties by Means of the Heat Flow Meter Apparatus,» ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.

- [27] M. Krishnaiah, G. Seenivasan, P. Srirama Murti y C. Mathews, «Thermal conductivity of selected cermet materials,» *Journal of Alloys and Compounds* 353, p. 315–321, 2003.
- [28] J. Pinto, E. Solorzano, M. a. Rodriguez-Perez y J. a. de Saja, «Characterization of the cellular structure based on user-interactive image analysis procedures,» *Journal of Cellular Plastics*, nº 49, pp. 555-575, 2013.
- [29] M. Rubin, «Optical properties of soda lime silica glasses,» *Solar Energy Materials* 12, pp. 275-288, 1985.
- [30] V. Vesovic, W. Wakeham, G. Olchow, J. Sengers, J. Watson y J. Millat, «The transport properties of carbon dioxide,» *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 19, pp. 763-808, 1990.
- [31] A. Fenghour, W. Wakeham y V. Vesovic, «The Viscosity of Carbon Dioxide,» *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 27, pp. 31-44, 1998.
- [32] G. Olchow y J. Sengers, «A simplified representation for the thermal conductivity of fluids in the critical region,» *Int. J. Thermophysics*, 10, pp. 417-426, 1989.
- [33] Organization International Civil Aviation, Manual of the ICAO Standard Atmosphere (extended to 80 kilometres (262 500 feet)) (Third ed.), 1993.
- [34] V. I. Primenko, «Theoretical method of determining the temperature dependence of thermal conductivity of glasses.,» *Glass Ceram.* 37, pp. 240-242, 1980.
- [35] M. Choudhary y R. Potter, «Heat transfer in glass-forming melts,» de *Properties of Glass-Forming Melts*, Boca Raton, FL, Taylor & Francis, 2005, pp. 249-294.
- [36] D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, Boca Raton, FL: CRC Press, 2004.
- [37] M. Baucio, Engineered Materials Reference Book, USA: ASM International, 1994.
- [38] R. Campo Arnáiz, Aplicación de Técnicas Espectroscópicas a Espumas de Poliiolefina (Tesis doctoral), Universidad de Valladolid.

10. Lista de figuras y tablas

10.1 Lista de figuras

Figura 1: Ejemplos de estructuras celulares en la naturaleza: Panal de abeja (a) y Esponja de mar (b).	7
Figura 2: Propiedades generales de los materiales celulares.	8
Figura 3: Etapas del proceso de espumado.....	9
Figura 4: Materiales celulares en función de su densidad relativa.	10
Figura 5: Materiales celulares en función de su tamaño de celda.....	10
Figura 6: Espuma de poliuretano de celda abierta (a) y espuma de polietileno de baja densidad de celda cerrada (b).	11
Figura 7: Imágenes de SEM para un material isótropo (a) y otro anisótropo (b).	12
Figura 8: Esquema de una celda como un poliedro de catorce caras.....	12
Figura 9: Distribución del sólido en espumas de polietileno de baja densidad (a, bajo valor de f_s) y de poliuretano (b, alto valor de f_s).	13
Figura 10: Publicaciones sobre espumas de vidrio a lo largo de los años.....	17
Figura 11: Muestras de espumas de vidrio T4+ ^[25] (a, $\rho=115$ Kg/m ³), GF92 (b) y GF107 (c).	20
Figura 12: Conductivímetro FOX 314.	21
Figura 13: Esquema del conductivímetro estacionario.	22
Figura 14: Esquema de la máscara de poliuretano utilizada para poder hacer las medidas de conductividad.	22
Figura 15: AccuPyc II 1340 de Micromeritics.	23
Figura 16: Esquema del picnómetro.....	23
Figura 17: Ejemplo de imagen de la estructura de una espuma de vidrio (Muestra GF147) obtenida en el SEM.....	25
Figura 18: Micrografía de la espuma GF113 a 15 aumentos.....	27
Figura 19: Micrografía de la espuma GF113 a 300 aumentos que muestra la presencia de celdas en las paredes celulares.	28
Figura 20: Imagen de SEM de la espuma GF92 (a) y de la espuma GF147 (b).	29
Figura 21: Gráfica del tamaño medio de celda en función de la densidad de la espuma.	30
Figura 22: Gráfica del coeficiente de anisotropía frente a la densidad de la muestra. .	31
Figura 23: Gráfica del %OC corregido frente a la densidad.	32
Figura 24: Gráfica de la fracción de masa en las aristas en función de la densidad.	33
Figura 25: Gráfica de la composición de gases del interior de las celdas cerradas.	34
Figura 26: Gráfica de la conductividad del aire, CO y CO ₂ frente a la temperatura.....	35
Figura 27: Coeficientes de las conductividades parciales de los distintos óxidos que componen la fase sólida de las muestras.....	37
Figura 28: Gráfica de la conductividad térmica del sólido de vidrio frente a la temperatura.	38
Figura 29: Esquema del cálculo del coeficiente de extinción.....	39
Figura 30: Coeficiente de extinción espectral en función de la longitud de onda.....	40

Figura 31: Derivada de la radiancia espectral respecto a la temperatura frente a la longitud de onda para distintas temperaturas.	40
Figura 32: Comparación entre la derivada de la radiancia espectral y el coeficiente de extinción espectral.	41
Figura 33: Gráfica de la dependencia del coeficiente de extinción del sólido con la temperatura.	41
Figura 34: Conductividad que predice el modelo a varias temperaturas.	42
Figura 35: Contribución a la conductividad de cada término a 10°C.....	43
Figura 36: Contribución a la conductividad de cada término a 35°C.....	43
Figura 37: Contribución a la conductividad de cada término a 55°C.....	44
Figura 38: Conductividad térmica como función de la densidad para diferentes temperaturas.....	45
Figura 39: Conductividad térmica frente a la temperatura para los materiales con diferentes densidades.	46
Figura 40: Gráfica de la conductividad de GF92 y GF159 frente a la temperatura.....	47
Figura 41: Conductividad del modelo teórico y medida experimentalmente a 10°C....	48
Figura 42: Conductividad del modelo teórico y medida experimentalmente a 23°C....	48
Figura 43: Conductividad del modelo teórico y medida experimentalmente a 35°C....	49
Figura 44: Conductividad del modelo teórico y medida experimentalmente a 45°C....	49
Figura 45: Conductividad del modelo teórico y medida experimentalmente a 55°C....	50

10.2 Lista de tablas

Tabla 1: Composición de los vidrios de tubos de rayos catódicos (CRT).....	19
Tabla 2: Composición del material que da lugar a la espuma CON13 ($\rho=111 \text{ kg/m}^3$) ...	19
Tabla 3: Muestras a estudiar en este TFG.	20
Tabla 4: Número de celdas medidas en cada muestra.	28
Tabla 5: Resultados del tamaño medio de celda.....	29
Tabla 6: Resultados del coeficiente de anisotropía.....	30
Tabla 7: Volumen geométrico y picnométrico de las muestras.....	31
Tabla 8: Resultado del porcentaje de celda abierta sin corregir (%OC) y corregido (%OC corregido).	32
Tabla 9: Datos de la fracción de masa en las aristas obtenidos en la tomografía.	33
Tabla 10: Fracción de CO ₂ en las celdas cerradas a distintas densidades.	34
Tabla 11: Coeficientes de las conductividades parciales de los distintos óxidos que componen la fase sólida de las muestras.....	36
Tabla 12: Datos de conductividad determinados en el conductímetro estacionario.	45
Tabla 13: Pendiente de la conductividad frente a la temperatura.	47
Tabla 14: Diferencia media modelo-experimental en la conductividad para cada temperatura.	50
Tabla 15: Diferencia media modelo-experimental en la conductividad para cada espuma.	51