



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza



OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DEL PROCESADO DE MATERIALES COMPUESTOS REFORZADOS CON FIBRAS DE SÍLICE

MERCEDES EMBID ROMEO

DIRECTORES: MARÍA TOMÁS, MARIO MORA

ESPECIALIDAD: QUÍMICA INDUSTRIAL

CONVOCATORIA: FEBRERO 2013

AGRADECIMIENTOS

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

Agradecer muy especialmente a Amadeo, por su ayuda y su paciencia desde el primer momento y a todos mis amigos.

Por último dar las gracias a mi hermana Marta y a mi padre por apoyarme siempre y haberme dado la posibilidad de llegar hasta aquí. También a mis tíos María José y Martín por el ánimo e ilusión que me han dado siempre.

ÍNDICE.

1.	RESUMEN.	3
2.	INTRODUCCIÓN.....	4
3.	PROCESADO DE MATERIALES COMPUESTOS.	6
3.1.	CONCEPTOS BÁSICOS SOBRE EL MATERIAL.	6
3.2	TÉCNICAS DE FABRICACIÓN.	8
3.2.1	COI CERAMICS.	8
3.2.2	DLR. COLONIA.	9
3.2.3	W.E.C. PRITZKOW SPECIALKERAMIK.....	9
3.3	DAÑOS Y FALLOS DEL MATERIAL.....	10
4.	PROCESO SOL-GEL.	11
4.1	ESTABILIZACIÓN – DESESTABILIZACIÓN DE UNA SUSPENSIÓN COLOIDAL.	13
5.	MATERIALES EMPLEADOS.....	14
5.1	SÍLICE.	14
5.2	SILICASOL.	15
5.3	FIBRAS.....	16
5.3.1	CLASIFICACIÓN DE LAS FIBRAS EN FUNCIÓN DE SU COMPOSICIÓN.....	17
5.3.2	CLASIFICACIÓN DE LAS FIBRAS EN FUNCIÓN DE SUS DIMENSIONES Y ORIENTACIÓN.....	20
5.3.3	FABRICANTES DE FIBRAS.....	23
5.4	DURAMAX D3005.....	28
5.5	CLORURO DE AMONIO.....	29
5.6	MYLAR.....	30
6.	TÉCNICAS EMPLEADAS.....	31
6.1	ULTRASONIDOS.....	31
6.2	MOLINO PLANETARIO DE BOLAS.....	33
6.3	PRENSA.	35
6.4	PROCESO DE SINTERIZACIÓN.....	36
6.5	ENSAYOS DE FLEXIÓN A TRES PUNTOS.	38
6.6	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	40
6.6.1	FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA.	41

6.6.2	PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.	42
6.6.3	PRINCIPALES APLICACIONES.....	43
7.	DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	45
7.1	CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.....	45
7.1.1	SÍLICE.....	45
7.1.2	SILICASOL.....	46
7.1.3	FIBRAS.	46
7.2	FABRICACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO.	48
7.2.1	PREPARACIÓN DE LAS SUSPENSIONES.	48
7.2.2	PROCESO DE FABRICACIÓN.	50
7.3	CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS.....	51
7.3.1	NOMENCLATURA DE LAS MUESTRAS.	51
7.3.2	CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS.	52
7.4	EFEECTO DEL CONTENIDO EN SÓLIDO.	52
7.4.1	EFEECTO SOBRE DENSIDAD.	52
7.4.2	EFEECTO SOBRE LA RESISTENCIA A FLEXIÓN (σ_f).	53
7.4.3	EFEECTO DE LA POROSIDAD.	56
7.4.4	EFEECTO SOBRE EL VOLUMEN DE SÍLICE Y FIBRAS.....	57
7.4.5	ANÁLISIS DE LA MICROESTRUCTURA (SEM).	58
7.5	EFEECTO DE LA VARIACIÓN DEL NÚMERO DE CAPAS DE FIBRAS.	60
7.5.1	EFEECTO SOBRE LA DENSIDAD.....	60
7.5.2	EFEECTO DE LA RESISTENCIA A FLEXIÓN (σ_f).....	61
7.5.3	EFEECTO DE LA POROSIDAD.	62
7.5.4	EFEECTO SOBRE EL VOLUMEN DE SÍLICE Y FIBRAS.....	63
7.6	REALIZACIÓN DE UN PROCESO DE INFILTRACIÓN.	65
7.6.1	EFEECTO SOBRE LA DENSIDAD.....	67
7.6.2	EFEECTO DE LA RESISTENCIA A FLEXIÓN (σ_f).....	67
7.6.3	EFEECTO DE LA POROSIDAD.	68
7.6.4	EFEECTO SOBRE EL VOLUMEN DE SÍLICE Y FIBRAS.....	69
8.	CONCLUSIONES.....	71
9.	BIBLIOGRAFÍA.....	72

1. RESUMEN.

El objetivo del presente Proyecto Fin de Carrera es analizar la influencia del contenido en sólido, del número de capas de fibras y la realización de un proceso de infiltración con sílicasol sobre las propiedades de los materiales compuestos cerámicos de sílice reforzado con fibras. Los materiales se han caracterizado en cuanto a su densidad, resistencia a la flexión, fracción en volumen de sílice, fibras y la porosidad.

En primer lugar, se ha realizado una revisión bibliográfica de los diferentes tipos de fibras disponible y de los métodos de fabricación de este tipo de materiales compuestos. Las fibras utilizadas como refuerzo de la matriz son fibras de sílice de tipo manta. El procedimiento seleccionado para la fabricación del material compuesto consiste en la preparación de una suspensión estable y homogénea con la que posteriormente se impregnan las fibras. La consolidación del material tiene lugar bajo presión a la vez que ocurre la etapa de secado a temperatura controlada. Finalmente el material se somete a un tratamiento térmico de sinterización a 900°C durante 6 horas.

Experimentalmente, se ha analizado el efecto del contenido en sílice de la suspensión cerámica de partida y el número de capas de fibras sobre las propiedades de los composites procesados. Se ha observado que cuanto mayor es el contenido de sílice de la suspensión de partida, la fracción en volumen de sílice de los materiales compuesto es mayor, manteniéndose constante el volumen de fibras y disminuyendo la porosidad de las muestras, lo que se traduce en un aumento de la resistencia a la flexión de estos materiales. Por otro lado, al aumentar el número de capas de fibras, aumenta la fracción en volumen de éstas y también la resistencia a flexión de las muestras. Sin embargo, para un espesor de los composites de 6 mm se ha demostrado que el número de capas límite es 2 porque para procesar materiales con mayor número de capas de fibras la presión necesaria es muy elevada lo que provoca la degradación mecánica de las fibras.

Finalmente, se ha demostrado que la realización de un proceso de infiltración con sílicasol posterior, supone una mejora de las propiedades finales de los materiales compuestos y sugiere que la realización de varias de estas etapas permitirá obtener un material con propiedades superiores.

2. INTRODUCCIÓN.

Los materiales cerámicos son materiales inorgánicos no metálicos, constituidos por elementos metálicos y no metálicos enlazados principalmente mediante enlaces iónicos y/o covalentes. Las composiciones químicas de los materiales cerámicos varían considerablemente, desde compuestos sencillos a mezclas de muchas fases complejas.

Sus propiedades varían mucho debido a las diferencias que existen entre sus enlaces. En general, son duros y frágiles, con baja tenacidad y ductilidad. Son buenos aislantes eléctricos y térmicos debido a la ausencia de electrones conductores. Poseen elevadas temperaturas de fusión y una estabilidad relativamente alta frente a medios agresivos.

El principal inconveniente que presentan muchas cerámicas es su fragilidad lo que plantea la necesidad de buscar alternativas para la mejora de sus propiedades mecánicas. Una de las alternativas es la incorporación de fibras como refuerzo de la matriz cerámica. Las fibras aportan fundamentalmente resistencia mecánica, rigidez y dureza y son determinantes en las propiedades mecánicas finales del material. Por tanto, la combinación adecuada de matriz y fibras origina materiales con mejores propiedades que las partes que los componen por separado [1].

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

El procesado del material que se ha utilizado en este proyecto se puede resumir de forma general de la siguiente manera. La incorporación de las fibras en la matriz tiene lugar a través de la impregnación de las fibras con una suspensión estable que contiene el polvo cerámico de partida, la cual hemos variado en la composición. Posteriormente, la consolidación inicial del material tiene lugar bajo presión a temperatura controlada.

Durante la compactación tiene lugar la transición de la suspensión fluida, sol, a un estado de gel, posteriormente se realiza la sinterización que es el proceso de tratamiento térmico de un sistema de partículas individuales en forma de un aglomerado poroso, previamente conformado, con el objeto de transformarlo en un producto denso que evoluciona hacia un estado de máxima compactación (reducción de la porosidad) y resistente. Se consigue que pequeñas partículas de un material se mantengan unidas por difusión al estado sólido. En el proceso de sinterizado las partículas coalescen por difusión al estado sólido a muy altas temperaturas pero por debajo del punto de fusión del compuesto que se desea sinterizar. En este proyecto se ha realizado el proceso de sinterización a la temperatura de 900°C con una rampa de subida y bajada de 5 °C/min durante 6 horas.

En este proyecto se presenta un estudio de la influencia de la variación del contenido de sílice de la suspensión de partida y el número de capas de fibras y la realización de una etapa adicional de infiltración con silicasol, sobre las piezas finales procesadas.

Los materiales compuestos fabricados se han caracterizado en cuanto a su densidad, resistencia a flexión, porosidad, volumen de fibras y de sílice. Con el objeto de ayudar a explicar el comportamiento de estos composites.

3. PROCESADO DE MATERIALES COMPUESTOS.

En este proyecto se han procesado materiales compuestos cerámicos reforzados con fibras. Los componentes fabricados de materiales compuestos de matriz cerámica sobre base de fibras de óxido cerámico como, por ejemplo 3M™ Nextel™ 610, y de matrices de óxido cerámico (Al_2O_3 , SiO_2 , 8YSZ) son cada vez más importantes en todo el mundo. Un gran número de empresas, como COI Ceramics (EE.UU.), DLR – WHIPOX (Alemania) y W.E.C. Pritzkow Spezialkeramik (Alemania) desarrollan componentes a partir de estos materiales.

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

3.1. CONCEPTOS BÁSICOS SOBRE EL MATERIAL.

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

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

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

A mediados de la década de 1990 se demostró que una matriz porosa y débil por lo tanto es una alternativa prometedora. La función principal de la matriz es mantener las fibras unidas. La carga se transmite fundamentalmente por la fibra, es decir, en un cuerpo repleto de grietas, con el límite de carga de la matriz cerámica sobrepasado, las fibras todavía pueden mantener la estructura unida. Las fuerzas están por lo tanto desviadas o transferidas desde la matriz a las fibras, a través de la interfaz. De esta manera, se puede obtener un comportamiento pseudoplástico. La curva de fractura en la figura 1 y el tipo de fractura figura 2 muestran la absorción de energía de mecanismos tales como el "efecto de la fibra extraíble" y la desviación de la grieta, que tienen un efecto positivo en la resistencia a los daños y el comportamiento frente al choque térmico.

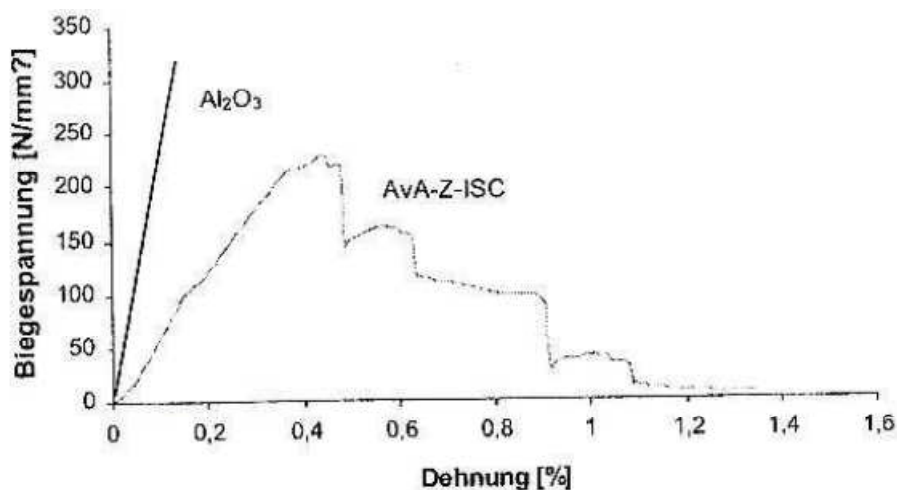


Figura 1: Curva de rotura transversal de una lámina cerámica tipo AvA-Z-ISC. Esfuerzo de flexión (N/mm²) vs. Alargamiento (%).

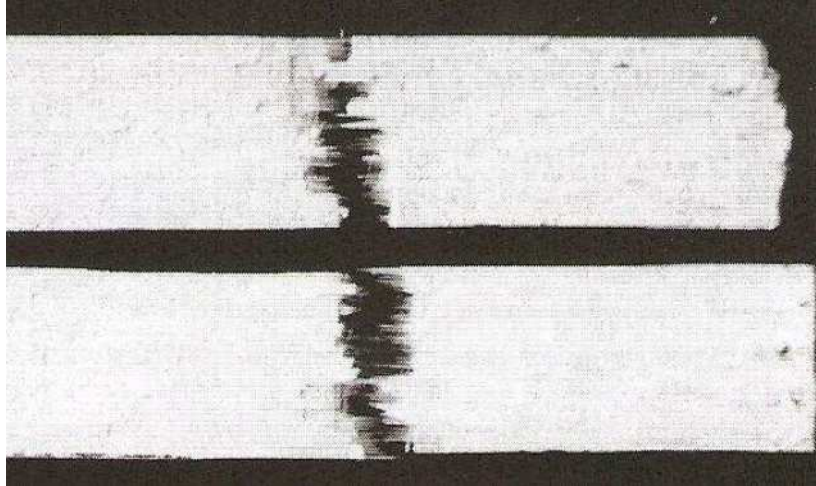


Figura 2: Muestras después de ensayos de flexión, se ve claramente el efecto de la fibra extraíble.

3.2 TÉCNICAS DE FABRICACIÓN.

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

3.2.1 COI CERAMICS.

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

3.2.2 DLR. COLONIA.

El proceso desarrollado en el DLR (Centro Aeroespacial Alemán), Colonia se puede describir como un proceso de devanado. El material fabricado se denomina WHIPOX. La matriz se compone de precursores de óxido cerámico a partir del sistema Al_2O_3/SiO_2 . En el proceso de devanado continuo, primero la fibra 3MTM NextelTM 610 o 720 se cambia de tamaño en un horno de tubo y luego se infiltra en un baño de suspensión. La infiltración es seguida por un secado previo, después de infiltrado el hilo, todavía húmedo, se enrolla en una forma definida alrededor de un núcleo simétrico. La estructura enrollada se seca. También puede ser retirada del núcleo cuando todavía está húmeda para ser laminada en moldes y formar componentes complejos. Después de secarse, las piezas se desmoldan y hornean independientemente. Aquí también los componentes pueden ser acabados para obtener el contorno final.

3.2.3 W.E.C. PRITZKOW SPECIALKERAMIK.

El proceso aplicado por W.E.C. Pritzkow Spezialkeramik puede ser descrito como un recubrimiento con cuchilla. El material fabricado con espesores típicos de 0,3- 5 mm se conoce como "lámina de cerámica". El mínimo espesor posible depende del grosor del tejido. Las matrices son suspensiones acuosas del sistema Al_2O_3/SiO_2 o suspensiones basadas en soles orgánicos (Al_2O_3/SiO_2 /mullita/8YSZ) y rellenas de polvos (Al_2O_3/SiO_2). El tejido compuesto por 3MTM NextelTM 610, Nitivy o sílice es infiltrado por recubrimiento con cuchilla.

En función de la complejidad del componente, el número requerido de capas de tejido impregnado se laminan en uno o múltiples moldes de acuerdo con los diseños definidos y se secan. El tejido infiltrado se puede enrollar en forma de tubos o en formas simétricas.

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

3.3 DAÑOS Y FALLOS DEL MATERIAL.

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

4. PROCESO SOL-GEL.

El proceso sol-gel permite la fabricación de materiales amorfos y policristalinos con características especiales en su composición y propiedades. Su utilidad radica en que necesita menor temperatura en comparación con los métodos tradicionales de fabricación de vidrios por fusión. [3]

El sol-gel es una ruta química que comienza con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) seguida de la hidrólisis y condensación de este sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). Mediante este método se pueden sintetizar materiales en forma de polvos, fibras o películas dependiendo de la aplicación deseada.

En cualquiera de los casos anteriores es necesario eliminar los solventes y el agua utilizados durante el proceso. Esto se puede lograr simplemente dejando reposar el gel a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y el agua residual.

Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico. Al final de este procedimiento se obtiene un material en forma de monolito, polvos, fibras o de película delgada.

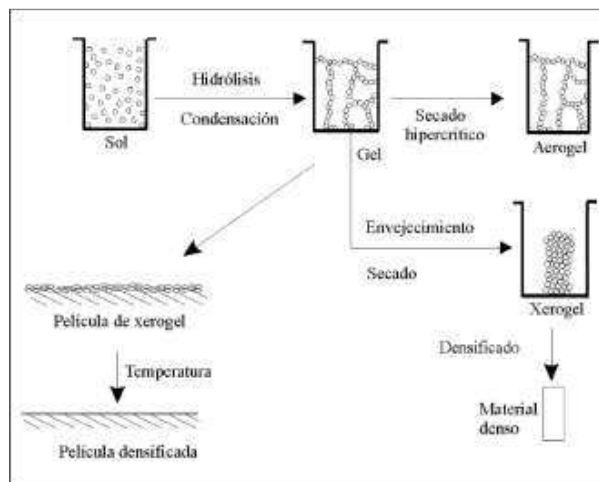


Figura 3: Proceso sol-gel.

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

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

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

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

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

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

Las desventajas que proporciona son:

- Elevado costo de materias primas (para el caso de síntesis vía alcóxidos).
- Lentitud en el proceso de gelación.

- Formación de grietas en recubrimientos por el desprendimiento de material volátil en el formado de piezas.

4.1 ESTABILIZACIÓN – DESESTABILIZACIÓN DE UNA SUSPENSIÓN COLOIDAL.

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

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

La estabilidad de una suspensión coloidal es la propiedad inherente de las partículas coloidales a permanecer en dispersión durante mucho tiempo. En los sistemas de coloides hidrófilos, se admite que el mantenimiento de la estabilidad se debe al fenómeno de hidratación, es decir las moléculas de agua atraídas hacia la superficie de las partículas forman una barrera que impide el contacto entre estas.

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

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

5. MATERIALES EMPLEADOS.

5.1 SÍLICE.

El óxido de silicio (IV) o dióxido de silicio (SiO_2) es un compuesto de silicio y oxígeno, llamado comúnmente sílice. Es uno de los componentes de la arena. Este compuesto ordenado espacialmente en una red tridimensional (cristalizado) forma el cuarzo y todas sus variedades. Si se encuentra en estado amorfo constituye el ópalo, que suele incluir un porcentaje elevado de agua, y el sílex. En este proyecto se ha utilizado polvo de sílice amorfo. En la figura 4 se muestra la estructura de ambas.

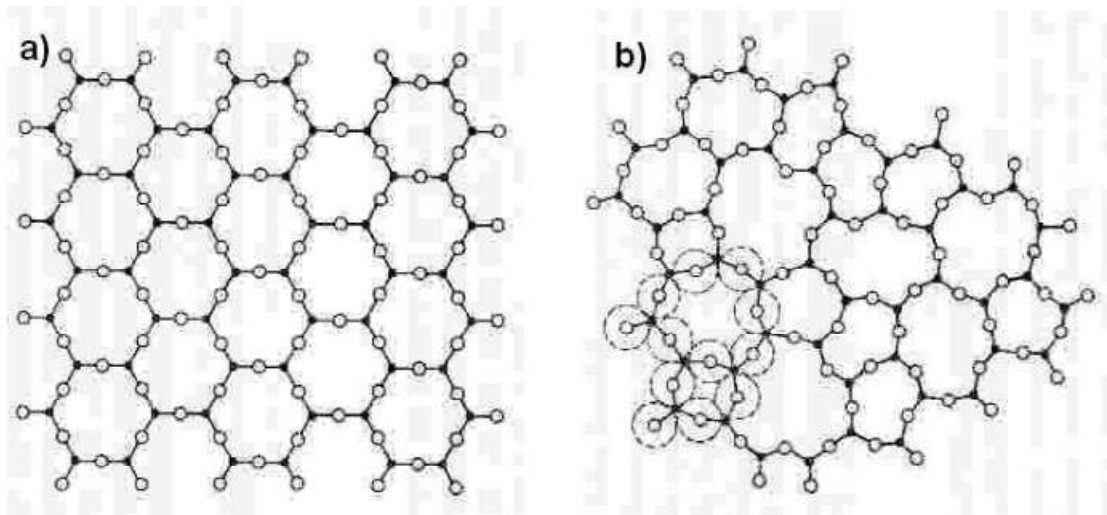


Figura 4: Redes tridimensionales del SiO_2 cristalino (a) y amorfo (b).

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

Se trata de un compuesto muy duro y poco soluble que presenta un brillo metálico y color grisáceo. Aunque es un elemento relativamente inerte y resiste la acción de la mayoría de los ácidos, reacciona con los halógenos y álcalis diluidos. El silicio transmite más del 95 % de las longitudes de onda de la radiación infrarroja. La resistencia del enlace Si-O se refleja en una temperatura de fusión alta, 1713 °C.

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

Propiedades Físicas	
Peso molecular	60.1 g/mol
Punto de fusión	1713 °C
Punto de ebullición	2230 °C
Densidad	2634 Kg/m ³
Estructura cristalina	Cuarzo, cristobalita o tridimita
Solubilidad	0.012 g en 100 g de agua

Tabla 1: *Propiedades físicas de la sílice.*

Se prepara en forma de polvo amorfo amarillo pardo o de cristales negros-grisáceos. Se obtiene calentando sílice, o dióxido de silicio (SiO₂), con un agente reductor, como carbono o magnesio, en un horno eléctrico.

Se disuelve en ácido fluorhídrico formando el gas tetrafluoruro de silicio, SiF₄, y es atacado por los ácidos nítrico, clorhídrico y sulfúrico, aunque el dióxido de silicio formado inhibe la reacción [4].

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

5.2 SILICASOL.

Silicasol, también conocido por hidrosol de sílice, es una solución coloidal de alta hidratación molecular de partículas de sílice dispersas en agua. Es inodoro, insípido y no tóxico. Su fórmula química molecular es mSiO₂·nH₂O.

Gracias a la medida de sus partículas que oscila entre los 10 y 20 nanómetros, el área específica de superficie es muy amplia. Ofrece una excelente dispersión y penetración cuando se mezcla con otros materiales, esto es debido a su baja viscosidad.

Propiedades	
Contenido en SiO ₂ (% peso)	30
Contenido en Na ₂ O (% peso)	0.3
pH	8.5 - 10
Viscosidad (25 °C)	7 mPa·s
Densidad (25 °C)	1.19-1.21 g/cm ³
Tamaño de partícula	10 - 20 nm
Superficie específica	200 m ² /g

Tabla 2: *Propiedades del silicasol.*

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

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

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

5.3 FIBRAS.

En este proyecto el refuerzo de la matriz cerámica se ha llevado a cabo mediante la incorporación de fibras, y por tanto las propiedades de estas condicionan las propiedades finales de los materiales compuestos. En general, las fibras pueden aportar resistencia mecánica, rigidez y dureza.

A continuación se va a realizar un estudio comparativo y detallado de los diferentes tipos de fibras que se pueden encontrar en el mercado. Por un lado las fibras se pueden clasificar de acuerdo con su composición química lo que condicionará fundamentalmente su estabilidad térmica, y por otro lado, pueden clasificarse según su conformación, disposición y orientación en los materiales compuestos.

5.3.1 CLASIFICACIÓN DE LAS FIBRAS EN FUNCIÓN DE SU COMPOSICIÓN.

Las fibras, de acuerdo con su composición, pueden distinguirse en cuatro grupos: cerámicas, metálicas, inorgánicas y orgánicas, sus propiedades y características fundamentales se describen a continuación.

- **FIBRAS DE VIDRIO:** de gran resistencia a tracción, duras, resistentes al ataque químico y flexible.

Este tipo de fibras son también conocidas como fibras de tipo óxido, y están basadas mayoritariamente en sílice (del 50% al 70% de su composición) y se le añaden otros óxidos que les confieren diferentes propiedades, lo que da lugar a gran variedad de fibras por características diferentes.

En la tabla 3 y 4 se muestra algunos ejemplos de diferentes tipos de fibras de vidrio, sus composiciones y propiedades fundamentales.

Tipo	A	E	S	R	C	D
SiO ₂	72	54	65	60	65	74
Al ₂ O ₃	1	15	25	25	4	
CaO	10	18		9	14	0.2
MgO	3	4	10	6	3	0.2
B ₂ O ₃		8			5.5	23
Li ₂ O						
F ₂		0.3				
Fe ₂ O ₃		0.3				
TiO ₂						0.1
Na ₂ O	14				8	1.2
K ₂ O		0.4			0.5	1.3
ZrO ₂						

Tabla 3: Composición (%wt) de varios tipos de fibras de vidrio.

Tipo	Definición	Propiedades y aplicaciones
E	Eléctrico	Representa casi la totalidad de vidrio textil utilizado en materiales compuestos, más del 90% de los refuerzos, de uso general y tiene buenas propiedades eléctricas.
A	Alto contenido álcali	Menos resistente y tiene un módulo más bajo que el vidrio E. Presenta gran resistencia química
C	Químico	Se sitúa entre el A y el E y se utiliza en las capas superficiales de estructuras anticorrosión, tiene una alta resistencia química
R o S	Resistente	Empleadas en estructuras de elevadas características mecánicas, tiene una resistencia a la tracción y un módulo de elasticidad muy superiores a los otros tipos de vidrio
D	Dieléctrico	Se utiliza en materiales electrónicos de telecomunicación, fabricación de radares y ventanas electromagnéticas.

Tabla 4: Propiedades de los tipos de fibras de vidrio.

El hecho de que las fibras de vidrio incorporen alúmina supone una mejora de sus propiedades refractarias y son utilizadas como aislantes térmicos de elevadas temperaturas y tiene una resistencia mecánica superior a otros tipos de vidrios. La adición de óxidos como CaO y MgO, hacen que las fibras tengan elevada estabilidad térmica y resistencia química. Existen diferentes tipos de fibras, en cuanto a su composición química, y su utilización se limita a los requerimientos del material según su aplicación.

- **FIBRAS CERÁMICAS**, se pueden clasificar en tipo óxido y no óxido. Las fibra de tipo óxido contienen una elevada pureza de sílice o alúmina, tanto amorfa como cristalina. Al no incorporar otros óxidos mantienen las propiedades de la sílice por tanto tienen una gran resistencia al choque térmico y una baja conductividad térmicas. En ocasiones también contienen alúmina para mejorar sus propiedades refractarias. En definitiva, este tipo de fibras, junto con las vítreas descritas en el apartado anterior, constituyen lo que se conoce como fibras de tipo óxido.
Por otro lado, entre las fibras cerámicas de tipo no óxido, se pueden destacar las de carburo o nitruro de silicio.
- **FIBRAS DE CARBONO**, se trata de fibras de muy alta resistencia y rigidez, por la estructura cristalográfica del grafito. Se distinguen los siguientes tipos:
 - De muy alto módulo (para aplicaciones que requieran rigidez 500 GPa de Módulo elástico).
 - De alto módulo (400 GPa).
 - De módulo intermedio (300 GPa).
 - De alta resistencia (200 GPa).

- FIBRAS ORGÁNICAS, se obtienen a partir de polímeros.

La más utilizada es el KEVLAR y están basadas en poliamida. Entre sus propiedades destacan las siguientes:

- Muy rígidas.
- Coeficiente de dilatación térmica longitudinal nulo.
- Baja densidad.
- Radio transparente.
- Con excelente resistencia al impacto.

- FIBRAS METÁLICAS, Estas fibras están basadas en aluminio, acero y titanio.

Entre sus características destacan:

- Muy densas.
- Mayor duración.
- Elevada conductividad térmica y eléctrica.
- No absorben humedad.
- Mayor resistencia al desgaste. [6]

Para la fabricación del material compuesto cerámico que se pretende desarrollar, se han seleccionado las basadas en sílice, o bien cerámicas o vítreas, porque son las más resistentes a mayores temperaturas de servicio. Entre las propiedades de este tipo de fibras destacan:

- Son fibras refractarias.
- Son aislantes de altas temperaturas.
- Tienen gran estabilidad térmica a elevada temperatura.
- Son resistentes químicamente.
- Tienen elevada resistencia mecánica.
- Tienen baja contracción a elevada temperatura.
- Poseen elevada resistencia al choque térmico.

5.3.2 CLASIFICACIÓN DE LAS FIBRAS EN FUNCIÓN DE SUS DIMENSIONES Y ORIENTACIÓN.

En primer lugar cabe destacar que las fibras, independientemente de su composición, pueden clasificarse según su conformación. Existen por un lado las fibras cortas o whiskers que tienen diámetros muy pequeños y proporcionan elevada resistencia. Las más fabricadas en esta conformación son las de carbono, carburo de silicio, nitruro de silicio, etc. Por otro lado, existe lo que se conocen como fibras de hilo que están formadas por un conjunto de fibras con un diámetro uniforme y longitud indefinida.

Finalmente, las fibras en forma de hilo pueden entrelazarse dando lugar a fibras continuas o semi-continuas. Dentro de este tipo de fibras existen dos conformaciones, las de tipo tejido (fabrics) y las de tipo manta (MAT) que se diferencian en función de cómo están entrelazadas las fibras y la densidad de las mismas. La mayor densidad de las fibras de tipo tejido, debido a una mayor cantidad de fibras por unidad de volumen, hace que proporcionen materiales con propiedades superiores respecto de las de tipo manta. Por otro lado, cabe destacar que en las de tipo tejido, las fibras están orientadas de una determinada dirección, y en función de dicha orientación y la dirección del esfuerzo que sufre el material, se pueden obtener materiales con propiedades diferentes. Sin embargo, las fibras de tipo manta se disponen al azar y proporcionan peores propiedades.

CLASIFICACIÓN EN FUNCIÓN DE SU FORMA DENTRO DEL COMPOSITE.

En referencia a la influencia de la orientación y colocación de las fibras, como parece lógico, es de trascendental importancia en las propiedades de los materiales compuestos la cantidad y la orientación de las fibras que lo refuerzan.

En este último aspecto, se puede encontrar dos situaciones extremas:

- Las fibras se encuentren perfectamente alineadas. Esto suele ocurrir en los compuestos reforzados con fibras continuas.
- Las fibras se encuentran al azar.

Ahora bien, lo que sí que se puede afirmar es que las mejores propiedades de los materiales compuestos se consiguen cuando las fibras están uniformemente distribuidas.

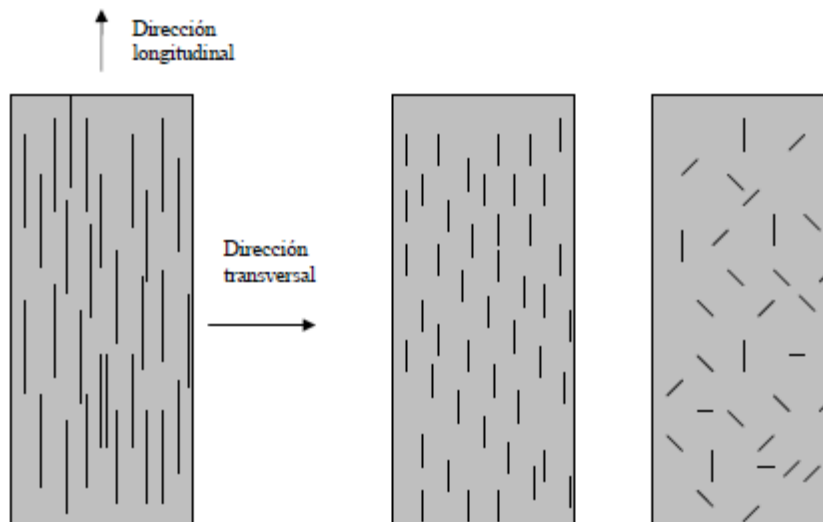


Figura 5: Representaciones esquemáticas de compuestos reforzados con fibras a) continuas y alineadas, b) discontinuas y alineadas y c) discontinuas y orientadas al azar.

Características de los materiales compuestos con el tipo de fibra.

- Materiales compuestos con fibras continuas alineadas.
 - En cualquier material compuesto deberemos distinguir en el modo de aplicación de las cargas.
 - No es lo mismo aplicar la carga en el sentido longitudinal a las fibras que en sentido transversal.
 - Un material compuesto reforzado con fibras alineadas se usa para trabajar con cargas paralelas al eje de sus fibras.

- Materiales compuestos con fibras discontinuas y alineadas.
 - Aunque la eficacia del refuerzo con fibras discontinuas es inferior al que se alcanza reforzando con fibras continuas, este tipo de materiales compuestos está cobrando cada vez más importancia.

A modo de ejemplo, se puede destacar que en materiales reforzados con fibra discontinua de vidrio o de carbono se están consiguiendo alcanzar módulos de elasticidad y resistencias de aproximadamente el 90% de las conseguidas con fibras continuas.

- Materiales compuestos reforzados con fibras discontinuas orientadas al azar.

Normalmente, cuando los Materiales compuestos tienen fibras al azar, estas suelen ser discontinuas y cortas. En esta ocasión, el módulo (o la resistencia) se

expresa con una ecuación muy parecida a la regla de las mezclas vista cuando hablamos de los materiales compuestos reforzados con partículas.

CLASIFICACIÓN EN FUNCIÓN DE SU TIPO DE FIBRA DENTRO DEL COMPOSITE.

- FIBRAS CORTAS Y LARGAS.

Las fibras cortas se introducen habitualmente al azar (caso de la fibra de vidrio), lo cual proporciona un comportamiento isotrópico y facilita mucho la preparación. Por el contrario, las fibras largas y continuas se colocan habitualmente alineadas en una determinada dirección. Sin embargo, su capacidad de soportar cargas en la dirección transversal es muy pequeña.

- FIBRAS WHISKERS.

Las fibras whiskers son monocristales muy delgados que presentan las mayores relaciones longitud/diámetro. Debido a su pequeño diámetro tienen muy pocos defectos y por tanto resistencias muy elevadas. Sin embargo son difíciles de incorporar a las matrices y sus precios son muy elevados. Al ser monocristalinas, no hay límites de grano. Por lo general, los whiskers tienen un diámetro de unas pocas micras y una longitud de unos pocos milímetros. Por lo tanto, su relación de aspecto (longitud / diámetro) puede variar entre 50 y 10000. Sin embargo, los whiskers no tienen dimensiones uniformes o propiedades. Este es quizás su mayor desventaja, es decir, la extensión de las propiedades es muy grande. El manejo y la alineación de los whiskers en una matriz para producir un material compuesto es otro de los problemas.

- FIBRAS TIPO MANTAS.

La manta de fibra cerámica está compuesta de fibras largas, flexibles, entrelazadas, fabricadas por el proceso de "extinción" y "spun", lo que da lugar a una manta resistente, ligera y duradera para su uso en temperaturas que oscilan entre 1260°C a 1600°C. Posee una alta resistencia al calor, con unas características similares a los materiales refractarios, y una capacidad de aislamiento cinco veces mayor.

Las características fundamentales de este tipo de fibras son las siguientes:

- Baja conductividad térmica.
- Capacidad térmica muy baja.
- Alta resistencia a la tracción.

- Resistencia al choque térmico.
- Atenuación acústica.
- Reparación rápida.
- No contiene aglutinantes, no produce humo ni contaminación atmosférica.
- No contiene asbesto.
- No requiere ciclos de curado o secado.

5.3.3 FABRICANTES DE FIBRAS.

En este proyecto se han seleccionado las fibras de tipo óxido en cuanto a su composición, y de tipo manta debido a su fácil impregnación. Para la selección de los diferentes tipos de fibras, es necesario realizar un estudio de los fabricantes y de las características de cada una de ellas. En primer lugar se van a comentar los fabricantes de mantas, y en segundo lugar se hará una breve introducción a las fibras de tipo tejido.

De acuerdo con la información encontrada en la Asociación Europea de Fabricantes de Fibras (ECFIA) en Europa existen 3 fabricantes de fibras de tipo MAT [7]. A continuación se detalla cada una de estas empresas, así como los productos y sus características.

- **RATH.**

Se trata de una empresa original de Austria que en la actualidad cuenta con fábricas en Austria, Alemania, Hungría y Estados Unidos. Son especialistas en tecnologías refractarias y fabrican productos de elevada calidad para aplicaciones especiales. Fabrican sus propias mantas refractarias, denominadas comúnmente, lanas. La principal aplicación de este tipo de productos es el aislamiento en hornos. Las lanas aislantes de elevada temperatura (HTIW) se utilizan para sintetizar agregados de fibras de diferentes longitudes y diámetros hechos a partir de material primas. En la imagen de la izquierda puede observarse lo que se conoce como lana (wool) y en la de la derecha lo que se conoce como manta (blanket).



Figura 6: Lana (wool) (a) y manta (blanket) (b).

Este tipo de mantas están disponibles en espesores mayores a 50 mm y longitudes superiores a 21 m. Pueden fabricarse mantas con otras dimensiones para aplicaciones especiales. En las tablas 5 y 6 se muestran las propiedades físico-químicas de cada una de las mantas disponibles que corresponden a los nombres comerciales de calsitra, alsitra y altra [8].

Nombre	Alsitra Mat			Altra Mat		
	1300	1400	1400Z	72	80	97
Materia prima	ASW	ASW	ASW	PCW	PCW	PCW
Calificación de temperatura	1300	1400	1400	1650	1600	1500
T máxima [°C]	1150	1300	1300	1650	1600	1500
Densidad [kg/m ³]	96-160	96-160	96-160	60-120	60-120	60-120
Análisis químico						
Al ₂ O ₃	48	54	35	72	80	97
SiO ₂	52	46	50	28	20	3
Otros	-	-	15 [ZrO ₂]	-	-	-

Tabla 5: Propiedades fibras Alsitra y Altra.

Nombre	Calsitra Mat		
	CMS 1100	MS 1200	CMS 1250
Materia prima	AES	AES	AES
Calificación de temperatura	1100	1200	1250
T máxima [°C]	1150	1300	1300
Densidad [kg/m ³]	96-160	96-160	96-160
Análisis químico			
SiO ₂	62-68	79-80	70-80
CaO + MgO	29-39	19-20	18-25

Tabla 6: Propiedades fibras Calsitra.

Las diferencias entre los tres tipos de fibras, se deben a su composición química y por tanto a las temperaturas máximas de trabajo.

- **MORGAN THERMAL CERAMICS.**

Es una empresa inglesa que en los años 70 y 80 se expandió por todo el mundo y se fusiono con otras empresas. Actualmente, cuenta con 34 fábricas en diferentes países. Algunos ejemplos son, en Estados Unidos donde se conoce como Thermal Inc. Ceramics, en Europa tiene sedes en Francia, Italia y Holanda, entre otras. También puede encontrarse en China, bajo el nombre de Dalian Morgan Refractories. Proporciona productos como fibras cerámicas aislantes, cerámicas refractarias y de protección pasiva a incendios. Ofrecen productos para trabajar entre 500 y 1600 °C.

Se distinguen dos tipos de productos: Superwool® Fibre y Refactory Ceramic Fibre (RCF) y dentro de cada uno de estos tipos hay diferentes nombres de productos comerciales con diferentes propiedades térmicas, lo cual indica que tienen diferentes composición [9].

- Superwool® Fibre: Superwool® (1200°C) y Superwool 607 HT (1300°C).
- Refractory Ceramic Fibre (RCF): Kaowool (1260°C), Kaowool RT (1260°C), Cerablanket (1316°C), Cerachem y Cerachrome (1427°C), Maftec (1593°C) y Saffil (1600 °C).

Además, cabe destacar que esta empresa también fabrica sus propias placas, denominadas igual que las fibras descritas con anterioridad. La única característica que proporcionan es la temperatura máxima de servicio y en este caso son inferiores a las indicadas para las fibras, a pesar de estar constituidas por dichos tipos de fibras. Esto se puede deber a la composición de la matriz o a la incorporación de aditivos que hagan que disminuya su estabilidad térmica.

- **UNIFRAX.**

Es una empresa con sedes en todos los continentes que fabrica 3 tipos de mantas cerámicas. Este tipo de productos tienen una gran eficiencia como materiales aislantes que combinan un bajo almacenamiento de calor y una gran resistencia al choque térmico. Los 3 tipos de fibras que comercializan se diferencian en sus propiedades físico-químicas que les proporcionan diferentes capacidades térmicas para diferentes aplicaciones [10].

- Fiberfrax: productos de sílice y alúmina por tanto presentan una gran estabilidad térmica, baja conductividad térmica, bajo almacenamiento de calor,

excelente resistencia al choque térmico, bajo peso y gran resistencia a la corrosión. Útiles hasta 1300 °C.

- Insulfrax: fibras basadas en silicatos de calcio y magnesio capaces de trabajar a 1100 °C de continuo. Este tipo de fibras son biosolubles y no suponen ningún riesgo para la salud. A menudo se denominan fibras vítreas, debido a su composición.
- Isofrax: fibras de sílice y magnesia capaces de soportar temperaturas de unos 1300 °C. También son consideradas biosolubles. Su precio es superior a las de tipo Insulfrax.

En la tabla 7, se obtiene un resumen con las propiedades físico-químicas de las fibras Insulfrax.

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

Tabla 7: Propiedades físico-químicas de las fibras de tipo Insulfrax.

- **ZIRCAR.**

Además de las 3 empresas europeas descritas anteriormente, ZIRCAR Products Inc. es una empresa de EE.UU que se dedica a la fabricación y comercialización de productos refractarios, tales como fibras, cerámicas y composites. Disponen de fibras de tipo manta y tejido de características similares. En la tabla se muestran las propiedades físico-químicas de las fibras de tipo manta comercializadas por ZIRCAR [11] con el nombre SB-2000.

Las fibras SB-2000 son mantas de sílice, con una pureza próxima al 98% que resisten elevadas temperaturas y proporcionan buenas propiedades mecánicas hasta temperaturas elevadas. Debido a la gran cantidad de sílice son prácticamente inertes, tienen gran resistencia al choque térmico y una conductividad térmica baja. Este tipo de fibras son comercializadas con espesores entre 3 y 20 mm.

Composición Química (% peso)		Propiedades físicas		Conductividad térmica (W/mK)	
SiO ₂	97.85	Color	Blanco	92 °C	0.045
TiO ₂	0.80	T. fusión	1698 °C	203 °C	0.059
Al ₂ O ₃	0.71	T. máxima	1100 °C	316 °C	0.076
CaO	0.23	Diámetro	6-9 µm	537 °C	0.124
MgO	0.17	Densidad	0.14 g/cm ³	649 °C	0.160
B ₂ O ₃	0.16	Espesor	6.3 mm		
Otros	<0.08				

Tabla 9. Propiedades físico-químicas de las fibras SB-2000 de ZIRCAR.

- **FIBRAS TIPO TEJIDO.**

Las fibras cerámicas de tipo tejido más ampliamente utilizadas son comercializadas por la empresa 3M, denominadas bajo las siglas Nextel, y han constituido uno de los más importantes avances en la tecnología de fibras cerámicas. Las fibras cerámicas Nextel son fibras policristalinas, con posible fase amorfa residual según la clase de fibra, basadas en compuestos de sílice (SiO₂) y alúmina (Al₂O₃).

Pueden ser tejidas para la formación de tubos, mantas, o cualquier forma bidimensional. A su vez, pueden ser usadas en materiales compuestos como tejido bidireccional, fibra corta, o fibra unidireccional. En la figura 7 se muestran algunas de las aplicaciones en las que actualmente se usan las fibras Nextel.



Figura 7: Ejemplo de configuración comercial de fibras Nextel.

Por otro lado, presentan una muy baja dilatación a altas temperaturas, así como una muy baja conductividad térmica, una excelente resistencia al ataque químico y al choque térmico, y una casi nula porosidad. Todas estas propiedades las hacen ser candidatas a la aplicación que se plantea. A continuación se muestra un cuadro de propiedades de las distintas clases de fibras que actualmente comercializa 3M.

	Nextel 312	Nextel 440	Nextel 550	Nextel 610	Nextel 720
Composición química [wt%]	62.5 Al ₂ O ₃ 24.5 SiO ₂ 13 B ₂ O ₃	70 Al ₂ O ₃ 28 SiO ₂ 2 B ₂ O ₃	73 Al ₂ O ₃ 27 SiO ₂	>99 Al ₂ O ₃	85 Al ₂ O ₃ 15 SiO ₂
T fusión [°C]	1800	1800	1800	2000	2000
Diámetro filamento [µm]	10	10	10	10	10
Tamaño cristales [nm]	<500	<500	<500	<500	<500
Fase cristalina	MU, SA	GA, MU, SA	GA, SA	GA	GA, MU
Densidad [g/cc]	2.7	3.05	3.03	3.9	3.4
Área superficial [m ² /g]	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Coef. Dil. Térmica (100-1100 °C) [ppm/°C]	3	5.3	5.3	8	6
Resistencia a fractura [MPa]	1700	2000	2000	3100	2100
Constante dieléctrica [@ 9,375 GHz]	5.2	5.7	5.8	8	6
Tangente de pérdidas [@ 9,375 GHz]	0.018	0.015	No Disponible	No Disponible	No Disponible
Calor específico (500°C) [cal/g.°C]	0.25	0.27	No Disponible	No Disponible	No Disponible

Tabla 8: Propiedades de las fibras Nextel.

A grandes rasgos, lo que distingue unas fibras de otras es su composición y su microestructura. Por eso existen fibras que presentan fases cristalinas y amorfas y otras que no tienen fase amorfa, cada una realizada para aplicaciones diferentes.

En un principio, las fibras más adecuadas para la aplicación son las de naturaleza cristalina, como estas últimas, aunque el resto de las clases también serían adecuadas, las temperaturas de trabajo son muy bajas para que estos materiales presenten un empeoramiento de sus propiedades mecánicas con el tiempo, aunque la existencia de una fase vítrea empeora la unión entre matriz y fibra.

5.4 DURAMAX D3005.

Es un polielectrólito comercial consistente en una sal amónica de ácido poliacrílico para estabilizar la mezcla mediante un mecanismo electrostérico. Su bajo peso molecular no sólo lo hace efectivo en bajos niveles de uso, sino que también elimina el cambio de viscosidad de deslizamiento debido a la adsorción del dispersante [12].

Propiedades	
Apariencia	Líquido amarillo claro
Contenido total en sólido	35 %
Peso molecular	2400 g/mol
Densidad a 23 °C	1.16 g/cm ³
Viscosidad	<100 cP
pH	6,0 - 7,0
Forma iónica	Sal de amonio

Tabla 10: *Propiedades del dispersante Duramax D3005.*

5.5 CLORURO DE AMONIO.

El cloruro de amonio es una sal de amonio, y su fórmula química es NH_4Cl . Esta sal se obtiene a partir de la reacción de ácido clorhídrico y amoníaco. Habitualmente se encuentra en forma de polvo blanco o incoloro. Es inodoro e higroscópico (tiene afinidad por la humedad ambiental) [13]

Propiedades Físicas	
Estado de agregación	Sólido
Apariencia	Blanco
Densidad	1.527 Kg/m ³
Peso molecular	53.49 g/mol
Punto de fusión	340 °C
Punto de ebullición	520 °C

Tabla 11: *Propiedades físicas del cloruro de amonio.*

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

Esta sustancia puede reaccionar con violencia en contacto con nitrato de amonio y clorato de potasio, causando explosiones y peligro de incendio. Se debe conservar en lugar seco y fresco, alejado de las sustancias con las que pueda reaccionar [14].

El cloruro de amonio tiene distintas y variadas aplicaciones, se usa en la fabricación de pilas secas, en los procesos de galvanizado y estañado de zinc, como

fundente en soldaduras, como eliminador de óxido en metales, también es utilizado en la industria textil, en alfarería, fertilizante, etc.

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

5.6 MYLAR.

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

El film de poliéster Mylar es un film flexible, fuerte y duradero con un abanico de propiedades que lo hacen recomendable en múltiples aplicaciones industriales y que presenta un punto de fusión de 260 °C acompañado de una alta resistencia al desgaste y la corrosión, una alta resistencia química y buenas propiedades térmicas pues posee una gran indeformabilidad al calor.

Además, el Mylar es adecuado para una amplia gama de usos tales como embalaje, impresión, troquelado, electrónica, como capa protectora y otras aplicaciones industriales. En este proyecto se ha utilizado para evitar que las muestras se peguen al molde de acero y se contaminen [14].

6. TÉCNICAS EMPLEADAS.

6.1 ULTRASONIDOS.

Los procesadores de ultrasonidos se utilizan como homogeneizadores, para reducir las pequeñas partículas en un líquido y para mejorar la uniformidad y la estabilidad. Estas partículas en fase dispersa pueden ser sólidas o líquidas. La homogeneización de ultrasonidos es muy eficiente para la reducción de las partículas blandas y duras. Una reducción en el diámetro medio de las partículas aumenta el número de partículas individuales. Esto conduce a una reducción de la distancia media de las partículas y aumenta la superficie de las partículas. Si hay una diferencia de densidad entre las partículas y el líquido, la homogeneidad de la mezcla puede influir en la estabilidad de la dispersión. Si el tamaño de las partículas es similar para la mayoría de las partículas, la tendencia a aglomerarse en la solución o el aumento se reduce, porque las partículas similares tienen una velocidad similar de aumento o de sedimentación.

La homogeneización de ultrasonidos es muy eficiente para la reducción de las partículas blandas y duras. La homogeneización se basa en la cavitación. Cuando los líquidos están expuestos a las ondas de sonido intenso ultrasonidos se propagan a través del líquido que causa alterna de alta presión y baja en ciclos de presión (aprox. 20.000 ciclos /s). Durante el ciclo de baja presión, de alta intensidad son pequeñas burbujas de vacío creado en el líquido, como se alcanza la presión de vapor líquido. Cuando las burbujas alcanzan un cierto tamaño, se colapsan violentamente durante un ciclo de alta presión. Durante esta implosión de muy alta presión y alta velocidad chorros líquidos se generan localmente. Las corrientes resultantes y las turbulencias de interrumpir aglomerados de partículas y plomo a las violentas colisiones entre partículas individuales.

Una ventaja importante de los homogeneizadores de ultrasonidos es el bajo número de partes en contacto y en movimiento. Esto reduce el desgaste por fricción y el tiempo de limpieza. Sólo hay dos partes en contacto: El sonotrodo y la celda de flujo. Ambos tienen geometrías simples y no de pequeños orificios o escondidos. [15]

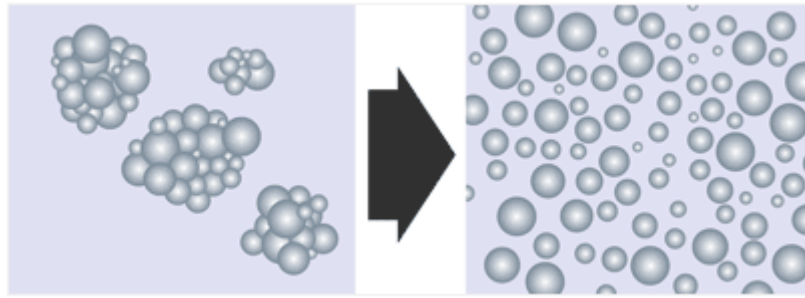


Figura 8: Proceso de desaglomeración de partículas mediante ultrasonidos.

En el laboratorio, hemos llevado la suspensión durante 3 minutos, con una amplitud de 70%. El ciclo de 0.5 segundos. Se iba procediendo a mover de posición la muestra para mejorar la dispersión de las partículas en la suspensión.



Figura 9: Ultrasonidos Hielscher UPS 2000S.

6.2 MOLINO PLANETARIO DE BOLAS.

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



Figura10: Molino planetario de bolas.

Los recipientes de molienda se encuentran colocados de forma excéntrica sobre la rueda principal. La rueda principal gira en sentido contrario que los recipientes de molienda con una relación de velocidad de 1:-2. El movimiento de las 50 bolas de óxido de zirconio de 1 cm de diámetro dentro de los recipientes es afectado por un efecto Coriolis debido al movimiento giratorio diferente de éstos con respecto a la rueda principal. La diferencia de velocidad entre las bolas y los recipientes se traduce en una acción combinada de fuerzas de choque y fricción que libera gran cantidad de energía dinámica. La gran interacción entre dichas fuerzas es responsable del alto grado de trituración de los molinos planetarios de bolas.

Los molinos planetarios con un solo puesto de molienda necesitan un contrapeso que balancee al recipiente de molienda. En el molino de bolas PM 100

dicho contrapeso puede deslizarse radialmente hacia fuera sobre un riel de guía inclinado. Esto permite balancear el centro de gravedad de recipientes de molienda de diferente tamaño y no se producen bamboleos fuertes en la máquina [16].

Entre las ventajas de estos molinos planetarios destacan las siguientes:

- Trituración potente y rápida hasta el rango submicrónico.
- Ventilación automática de la cámara de molienda para evitar sobrecalentamientos.
- Inicio automático programable.
- Energía y velocidad regulables, para garantizar resultados reproducibles.
- Para ensayos de larga duración y operación prolongada.
- Moliendas en seco y en húmedo.
- Sistema de medición de presión y temperatura (opcional).
- Medición del rendimiento energético.
- Amplia selección de materiales que permite la preparación de muestras para cualquier tipo de análisis.

Las características más importantes del molino planetario de bolas utilizado:

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

6.3 PRENSA.

La prensa que se ha utilizado en este proyecto es 15 Toneladas Mega, modelo KSC-15 serie 51050. Esta prensa se ha utilizado para aplicar una presión en la placa de la probeta reduciendo su espesor a 6 mm.

Hemos aplicado una presión en todas las probetas realizadas durante un tiempo determinado [17].

Características de la prensa utilizada:

- Diseño más compacto y funcional que integra todos los elementos hidráulicos dentro del chasis protegiéndolos y ahorrando espacio en el transporte. Se suministran completamente montadas y listas para trabajar.
- Tiene la mesa de trabajo ajustable en distintas alturas que incluyen 2 apoyos en V.
- Tiene un manómetro con amortiguación para prolongar su vida útil, donde esta posicionado a la altura de la vista para facilitar su lectura.
- Tiene pistón con retorno automático y limitador de recorrido.



Figura 11: Prensa 15 toneladas Mega.

6.4 PROCESO DE SINTERIZACIÓN.

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

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

La sinterización puede ocurrir con la presencia o ausencia de una fase líquida.

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

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

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

Los factores más importantes que intervienen en el proceso de sinterización pueden dividirse en dos categorías: las variables relacionadas con el material y las relacionadas con el propio proceso de sinterización.

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

Tabla 13: Variables que afectan al proceso de sinterización.

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

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

- Máxima temperatura de operación: 1300 °C.
- Volumen de la cámara: 5 litros.
- Rápida velocidad de calentamiento, hasta 1000 °C en 30 minutos y 1300 °C en 40 minutos.
- Potentes elementos radiantes a ambos lados de la cámara para garantizar una buena uniformidad térmica.
- Aislamiento refractario alrededor de la cámara y en la puerta que ofrece una buena resistencia a la abrasión.
- Puerta de apertura vertical con contrapeso, perfectamente aislada y con interruptor de seguridad que aísla la cámara de la fuente de alimentación cuando se abre.
- Aislamiento de doble cámara, de baja conductividad térmica que reduce al mínimo las pérdidas caloríficas y la temperatura externa del horno.
- Regulador de temperatura con resolución de 1 °C y controlador PI con programador digital de hasta 8 rampas.

Las aplicaciones más comunes de estos hornos son las siguientes:

- En la industria en general: tratamientos térmicos de metales, recocido, templado, endurecimiento, revenido y simulación de procesos industriales a escala de laboratorio.

- Control de calidad: ensayos de materiales de fabricación o productos acabados.
- Fabricación y mantenimiento de herramientas: tratamiento térmico de herramientas de metal y acero para herramientas.
- Fabricación de revestimientos: ensayos de recubrimientos resistentes al fuego y ensayos de durabilidad de los revestimientos acabados.

6.5 ENSAYOS DE FLEXIÓN A TRES PUNTOS.

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

La configuración elegida para la realización de este ensayo es la denominada a “tres puntos”. Este ensayo consiste en apoyar en dos puntos (mandriles) la probeta a ensayar y aplicar sobre su centro superior una carga mediante un tercer mandril, de manera que la probeta flexione. En la figura 8 puede verse un esquema de este tipo de ensayo.

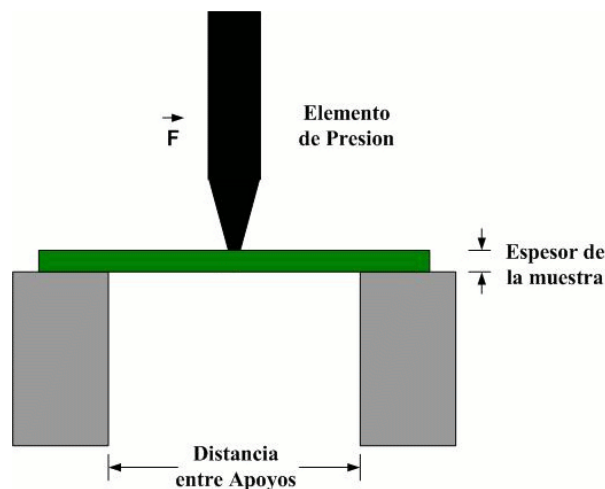


Figura 12: Esquema de flexión a tres puntos.

Según la teoría general de la flexión, la mitad superior de la probeta trabaja a compresión, mientras que la mitad inferior lo hace a tracción. Así, existe una sección longitudinal de la misma, a medio camino entre las superficies superior e inferior, que no está sometida ni a esfuerzos de compresión ni de tracción. A esta sección se la denomina fibra neutra. Los esfuerzos máximos de tracción se dan en la fibra más externa de la mitad inferior, longitudinalmente justo a medio camino entre los apoyos de la probeta (punto de aplicación de la carga), y son los responsables de la rotura de la misma. En la figura 9 se muestra un esquema de los esfuerzos a los que está sometida la probeta durante el ensayo.

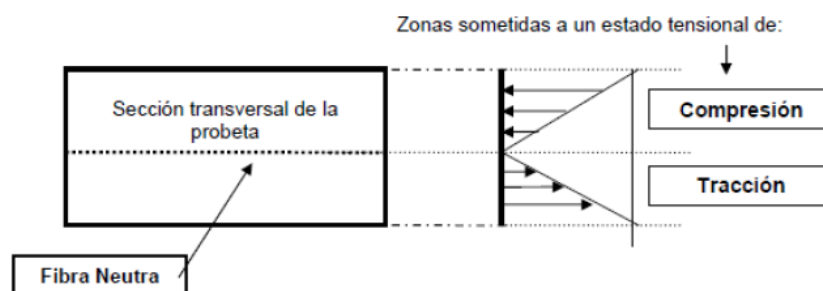


Figura 13: Esquema del estado tensional al que está sometida la probeta en el ensayo de flexión.

Los ensayos realizados en este proyecto se llevaron a cabo en una máquina INSTRON 5565. El equipo aplica fuerzas o desplazamientos a la muestra de ensayo con objeto de medir la resistencia del material, rigidez y demás parámetros que definen su comportamiento mecánico [20].

Sus características técnicas son:

- Capacidad de carga: 5 kN.
- Velocidad máxima: 1000 mm/min.
- Velocidad mínima: 0,001 mm/min.
- Recorrido total de la cruceta: 1135 mm.
- Espacio entre columnas: 420 mm.

Sus aplicaciones son las siguientes:

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

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

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

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

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

6.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope), es aquel que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Este microscopio es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos

morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. [21]

Las principales características del SEM son:

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

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

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

6.6.1 FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA.

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

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

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

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

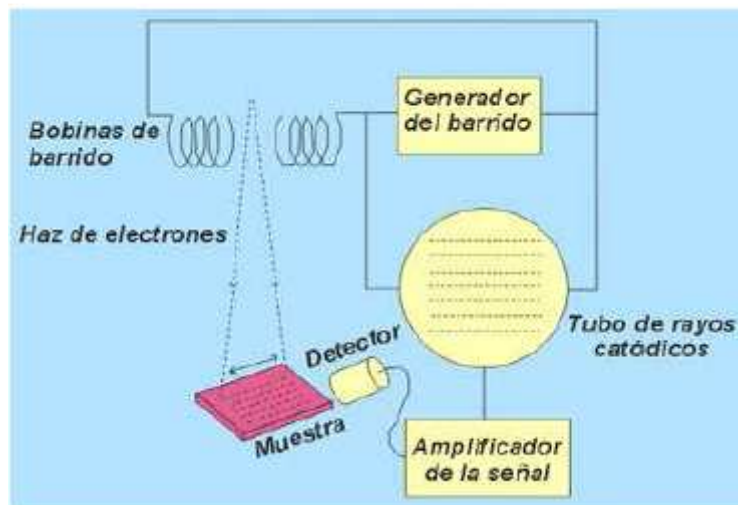


Figura 14: Esquema del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido.

6.6.2 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.

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

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

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

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

6.6.3 PRINCIPALES APLICACIONES.

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

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

- Geología: Estudio morfológico y estructural de las muestras.
- Estudio de los materiales: Caracterización microestructural, valoración de su deterioro, presencia de defectos, tipo de degradación (fatiga, corrosión, fragilidad, etc.) de materiales cerámicos, metálicos, semiconductores, polímeros.

- Control de calidad: En este campo, el microscopio electrónico de barrido es de gran utilidad para el seguimiento morfológico de procesos y su aplicación en el control de calidad de productos de uso y consumo.
- Botánica, biomedicina y medicina: Estudio morfológico.

7. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

7.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.

Como compuesto cerámico principal de la matriz se ha utilizado polvo de sílice amorfa, SiO₂. Entre sus propiedades destacan su bajo coeficiente de expansión térmica ($0,54 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) que le confiere una alta resistencia al choque térmico, su baja conductividad térmica (1,38 W/mK), su alta dureza (600 Kg/mm²) y que es inerte químicamente a temperaturas moderadas (excepto en ácido fluorhídrico que se disuelve).

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

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

A continuación se indican las propiedades físico-químicas de los materiales de partida utilizados en este proyecto.

7.1.1 SÍLICE.

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

El tamaño de partícula del polvo de sílice inicial es micrométrico siendo el tamaño medio de las partículas, d_{50} , en torno a 6 μm , y el d_{90} , 36 μm . Esto significa que el 50 % y el 90 % de las partículas tienen un tamaño inferior a dichos valores. La densidad específica media del polvo de sílice utilizado es 2,28 g/cm³ y el área específica superficial es de 3,24 m²/g. La preparación de la suspensión en un molino planetario de bolas conlleva la reducción del tamaño de partícula del polvo de sílice,

obteniéndose una distribución caracterizada por los parámetros d50 y d90 de 3,8 y 10,8 μm , respectivamente. Además, el área específica del polvo molido aumenta hasta 8 m^2/g .

Por otro lado, el difractograma de Rayos X muestra que el polvo de sílice suministrado es amorfo.

7.1.2 SILICASOL.

En la preparación de las suspensiones se utiliza como medio dispersante silicasol, que es una solución coloidal de alta hidratación molecular de nanopartículas de sílice dispersas en agua, 30% en peso de SiO_2 y estabilizadas a pH 9,2.

El tamaño medio de las partículas de sílice contenidas en él es de 22,85 nm por lo que el área específica de superficie es muy amplia de 200 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, lo cual indica que es un polvo muy reactivo. Su viscosidad media es de 5 mPa·s.

7.1.3 FIBRAS.

Las fibras utilizadas en este proyecto como refuerzo de la matriz cerámica son de tipo manta y han sido suministradas por ZIRCAR (USA) con el nombre SB-2000. Las propiedades físico-químicas de las fibras suministradas se indican en la tabla 14.

Composición Química (% peso)		Propiedades físicas		Conductividad térmica (W/mK)	
SiO_2	97.85	Color	Blanco	92 °C	0.045
TiO_2	0.80	T. fusión	1698 °C	203 °C	0.059
Al_2O_3	0.71	T. máxima	1100 °C	316 °C	0.076
CaO	0.23	Diámetro	6-9 μm	537 °C	0.124
MgO	0.17	Densidad	0.14 g/cm^3	649 °C	0.160
B_2O_3	0.16	Espesor	6.3 mm		
Otros	<0.08				

Tabla 14. Propiedades físico-químicas de las fibras SB-2000 de ZIRCAR.

De acuerdo con las especificaciones suministradas por el fabricante, las fibras SB-2000 son mantas de sílice, con una pureza próxima al 98% que resisten elevadas temperaturas y proporcionan buenas propiedades mecánicas hasta temperaturas elevadas. En la tabla 13 se puede observar además de sílice, contiene pequeñas

cantidades de otros óxidos como impurezas. Debido a la gran cantidad de sílice son prácticamente inertes, tienen gran resistencia al choque térmico y una conductividad térmica baja. Además, entre sus propiedades cabe destacar su color blanco, su densidad de 0.14 g/cm^3 y su diámetro medio entre 6 y $9 \text{ }\mu\text{m}$.

Con el objetivo de analizar su estabilidad térmica se ha realizado un DTA/TG con el equipo SDT Q600 V8.3 (TA Instruments). En la figura xx se muestra la representación gráfica del DTA/TG realizado con una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ hasta $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de aire.

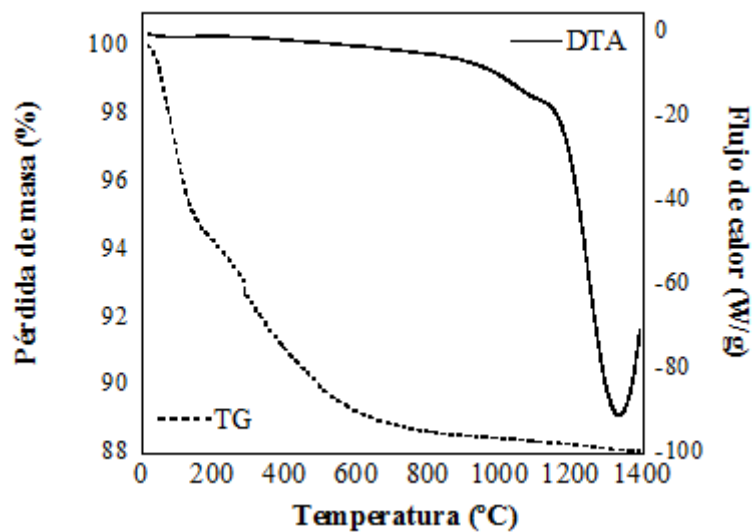


Figura 15: DTA/TG de las fibras suministradas.

En la figura 15 se observa el DTA/TG de las fibras suministradas por ZIRCAR y puede observarse que la masa de la muestra disminuye al aumentar la temperatura hasta un 12 % y se podría decir que este descenso finaliza a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, lo que corresponde a la eliminación de agua e impurezas de tipo orgánico. Esto sugiere que sería adecuado realizar un tratamiento térmico previo de quemado de las fibras en torno a $500 \text{ }^\circ\text{C}$. A mayor temperatura no se observa ninguna pérdida de masa, lo que indica que hasta $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ las fibras de ZIRCAR no se funden, lo que corrobora la elevada temperatura de fusión que proporciona el fabricante, próxima a $1700 \text{ }^\circ\text{C}$. A pesar de ello, no recomiendan trabajar con este tipo de fibras a más de $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Esto se debe a que dicha temperatura comienza la transformación de fase de la sílice, originariamente amorfa, y por tanto no garantizan su estabilidad térmica a temperaturas mayores a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. El pico endotérmico que se observa en la figura 15 se debe a la transformación de fase de la sílice amorfa a cristalina.

7.2 FABRICACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO.

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

7.2.1 PREPARACIÓN DE LAS SUSPENSIONES.

En este proyecto las suspensiones cerámicas se preparan siguiendo los resultados obtenidos en trabajos previos sobre el procesado de materiales compuestos cerámicos y sobre la estabilización de partículas micrométricas de sílice vítrea dispersas en silicasol. [22]

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

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

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

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

Una vez conocida la masa de sílice en función del volumen de líquido, se determina la cantidad de defloculante necesaria y se añade sobre el volumen de silicasol establecido. En este proyecto las suspensiones contienen 1,8 % en peso de Duramax D3005 respecto del polvo de sílice adicionado.

Se adiciona el polvo de sílice poco a poco manteniendo la suspensión en agitación. Finalmente, la suspensión se somete a ultrasonidos con una potencia de 300 W durante 3 minutos con ciclos de 0,5 s para romper los aglomerados.

Para reducir el tamaño de partícula del polvo de sílice suministrado, la suspensión se somete a un proceso de molienda en vía húmeda en un molino planetario de bolas (PM 100, Retsch) durante dos horas y media a 300 rpm. Se ha trabajado con 50 bolas de óxido de zirconio de 1 cm de diámetro para un contenido de aproximadamente 150 ml y se ha aplicado un ciclo de cambio de giro de 3 minutos en cada sentido y 1 minuto parado. Una vez finalizado el proceso de molienda la suspensión se mantiene en agitación.

En este proyecto se ha trabajado con suspensiones con un contenido de sílice en volumen total de 29%, 37% y 41%, considerando las micropartículas de polvo adicionadas así como las nanopartículas que contiene el silicasol, con la adición de 1,8 % de Duramax D3005.

Para la fabricación de una placa de material compuesto de dimensiones 10x10 cm² es necesaria una suspensión con un volumen final de 150 ml. Por tanto, para la preparación de estas suspensiones se ha fijado un volumen de silicasol de 100 ml y se añaden las cantidades de sílice y Duramax D3005 indicadas en la tabla 15.

Vol. % SiO₂	V_{silicasol} (mL)	m_{SiO₂ total} (g)	m_{SiO₂ nanoparticulas} (g)	m_{SiO₂ polvo} (g)	m_{D3005} (g)
29	100	93.1	36	57.1	1.1
37	100	133.9	36	97.9	1.8
41	100	158.8	36	122.8	2.2

Tabla 15: Cantidades añadidas para la preparación de la suspensión de las muestras.

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

Para desestabilizar la suspensión se le añade la concentración de cloruro de amonio que provoca la gelificación de la misma al cabo de 30-40 minutos, este tiempo es suficiente para impregnar las fibras y que la gelificación comience cuando el material ya esté sometido a presión.

7.2.2 PROCESO DE FABRICACIÓN.

Una vez preparada la suspensión de sílice y adicionada la cantidad de cloruro de amonio necesaria, se procede a la impregnación de las fibras. Para ello se vierte la suspensión sobre las fibras y con la ayuda de un rodillo se hace que la suspensión penetre por el interior de las fibras. Además, aplicando una suave presión con el rodillo sobre las mantas se elimina el exceso de suspensión. Los materiales compuestos en este proyecto tienen un espesor de 6 mm y de dimensiones 10x10 cm².

Las etapas seguidas para la realización del proceso, son las siguientes:

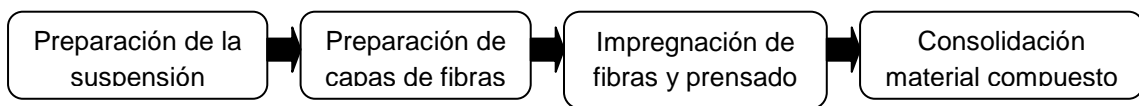


Figura 16: Etapas del proceso de obtención del material compuesto cerámico.



Figura 17: Imágenes de las etapas del proceso de obtención del material compuesto cerámico.

Posteriormente, las fibras impregnadas con las suspensiones se colocan en un molde de acero inoxidable de 30x20 cm². Para evitar que las muestras se peguen al molde y se contaminen se coloca sobre la superficie interior del mismo una lámina de Mylar adherido mediante grasa. La gelificación de la suspensión cerámica y la consolidación del material compuesto tienen lugar bajo presión. Para fijar el espesor de las placas fabricadas en 6 mm se han utilizado unas pletinas de dicho espesor. La presión se aplica mediante presa hidráulica hasta que las dos placas del molde, con las fibras impregnadas en su interior, lleguen al espesor fijado por las pletinas. Finalmente, el molde se sella con unos tornillos que mantienen la presión necesaria al ser retirado de la prensa.

A continuación tiene lugar una etapa de secado a temperatura controlada, a 40 y 60°C durante 20 horas. En esta etapa tiene lugar la gelificación de la suspensión que atrapa en su interior las fibras utilizadas como refuerzo y la eliminación de la mayor

parte de agua procedente de la suspensión. Una vez completada esta etapa previa de secado se retira la muestra del molde y se deja secar a 60 °C para eliminar el resto de agua que contiene el material. Las piezas una vez finalizada la etapa de secado, se pulen para darles la forma deseada y se cortan obteniendo las probetas del tamaño requerido para su posterior ensayo de flexión. [23]

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

7.3 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS.

7.3.1 NOMENCLATURA DE LAS MUESTRAS.

En este proyecto se han fabricado muestras de materiales compuestos cerámicos reforzados con fibras de tipo ZIRCAR con el objetivo de analizar la influencia que tiene el contenido de sílice en la suspensión de partida, el número de capas y la realización de un tratamiento posterior de infiltración con silicasol, sobre la microestructura y las propiedades mecánicas de los materiales procesados.

En la tabla 15 se indica la nomenclatura que se ha establecido para identificar cada una de las muestras con el objetivo de determinar una metodología de trabajo y con la que a partir de ahora se hará referencia a cada una de ellas.

Las muestras se nombran de acuerdo con el contenido inicial de sílice en la suspensión cerámica, el número de capas de fibras que contiene cada una de ellas y las dos últimas son las realizadas mediante el proceso de infiltración.

Muestra	Nombre abreviado
29% de suspensión y 2 capas	29%_2
37% de suspensión y 2 capas	37%_2
41% de suspensión y 2 capas	41%_2
41% de suspensión y 1 capa	41%_1
37% de suspensión y 2 capas infiltrada	37%_2_inf
41% de suspensión y 2 capas infiltrada	41%_2_inf

Tabla 16: Nomenclatura de las probetas fabricadas.

7.3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS.

La caracterización de las muestras procesadas en este proyecto se ha realizado mediante la determinación de su resistencia a flexión, su densidad, porosidad y el volumen de fibras y sílice que contiene cada una de ellas.

Además, se ha realizado un análisis de la microestructura, mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), de las muestras. Se ha realizado un estudio del efecto del contenido en sólidos de la matriz cerámica y del número de capas de fibras impregnadas sobre las propiedades finales del material. También se ha evaluado la realización de un tratamiento de infiltración con silicasol para mejorar las propiedades de estos materiales.

7.4 EFECTO DEL CONTENIDO EN SÓLIDO.

En primer lugar se ha analizado el efecto del contenido de sílice de la suspensión de partida sobre las propiedades de las muestras finales procesadas. Se han fabricado composites partiendo de suspensiones con un contenido de sílice total de 29, 37 y 41 vol.%. Las muestras procesadas contienen 2 capas de fibras SB-2000, y se han compactado hasta un espesor de 6 mm con una presión de 0.5 MPa, La cantidad de cloruro de amonio añadida es de 0.175, 0.125 y 0.075 M para la de 29, 37 y 41 vol. %, respectivamente. De esta forma, el proceso de gelificación tiene lugar en todas ellas unos 30-40 minutos. Finalmente, las muestras son sometidas a un tratamiento térmico de 900 °C durante 6 horas.

7.4.1 EFECTO SOBRE DENSIDAD.

La densidad de las muestras cerámicas permite determinar el empaquetamiento de las partículas que componen un material. La densidad de los composites se ha calculado mediante la determinación directa de la masa y el volumen de las muestras. Los resultados de densidad obtenidos se expresan como la media \pm desviación estándar de 4 probetas de cada tipo muestra.

En la tabla 17 se indican los valores de densidad obtenidos para todas las probetas preparadas con suspensiones de 29, 37 y 41 vol. %.

Muestra	Densidad de probeta (g/cm ³)				Densidad media (g/cm ³)
29%_2	0.885	0.887	0.878	0.891	0.886 ± 0.005
37%_2	1.027	1.046	1.001	1.02	1.023 ± 0.018
41%_2	1.102	1.062	1.064	1.066	1.074 ± 0.07

Tabla 17: Densidades del material compuesto fabricado.

De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla 17, se puede observar que conforme aumenta el contenido en sólido de la suspensión de partida la densidad final de las piezas procesadas aumenta. Por tanto, la concentración inicial de sílice afecta notablemente en la densidad en este tipo de materiales.

7.4.2 EFECTO SOBRE LA RESISTENCIA A FLEXIÓN (σ_f).

La evaluación de la resistencia a flexión de estos materiales se ha realizado mediante ensayos de flexión a 3 puntos.

En la figura 18 se esquematiza el dispositivo utilizado para realizar el ensayo de flexión a tres puntos. La distancia entre apoyos para colocar la muestra se ha fijado en 90 mm de acuerdo con las especificaciones de Norma ASTM C1341 donde se indica que la relación entre la distancia entre los apoyos y el espesor de las muestras, fijados en 6 mm (L/e) tiene que ser mayor o igual que 15 para garantizar que el ensayo se ha realizado correctamente. La velocidad utilizada en este ensayo es 0,05 mm/min.

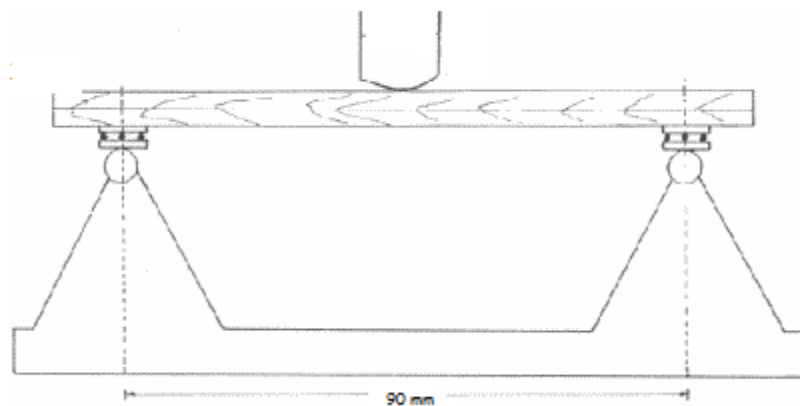


Figura 18: Esquema del ensayo de flexión a tres puntos.

Este ensayo consiste en registrar los valores de la carga aplicada (N) en función del desplazamiento (mm) y a través de la ecuación 1 se pueden obtener los valores de tensión o deformación, donde F es la carga aplicada (N), L es la distancia entre apoyos (mm), W es el ancho (mm), y e el espesor (mm), de cada muestra.

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

El valor máximo de tensión que soporta el material es lo que se considera como resistencia a flexión y se corresponde con el máximo valor de carga aplicada sobre el material antes de romperse.

En la tabla 18 se muestran los resultados de resistencia a flexión obtenidos para las muestras analizadas en este proyecto. La resistencia a flexión se expresa como el promedio de 4 medidas \pm desviación estándar de las 4 medidas.

Muestra	σ flexión (MPa)				σ flexión media (MPa)
29%_2	9.1	7.9	7.8	7.8	8.2 \pm 0.6
37%_2	8.8	8.8	9.8	8.3	9.2 \pm 0.7
41%_2	12.5	12.3	8.6	9.4	11.2 \pm 1.8

Tabla 18: Resultados de resistencia a flexión obtenidos.

En la figura 19 se muestra el comportamiento observado para las muestras procesadas a partir de suspensiones del 29, 37 y 41 vol. % de sílice.

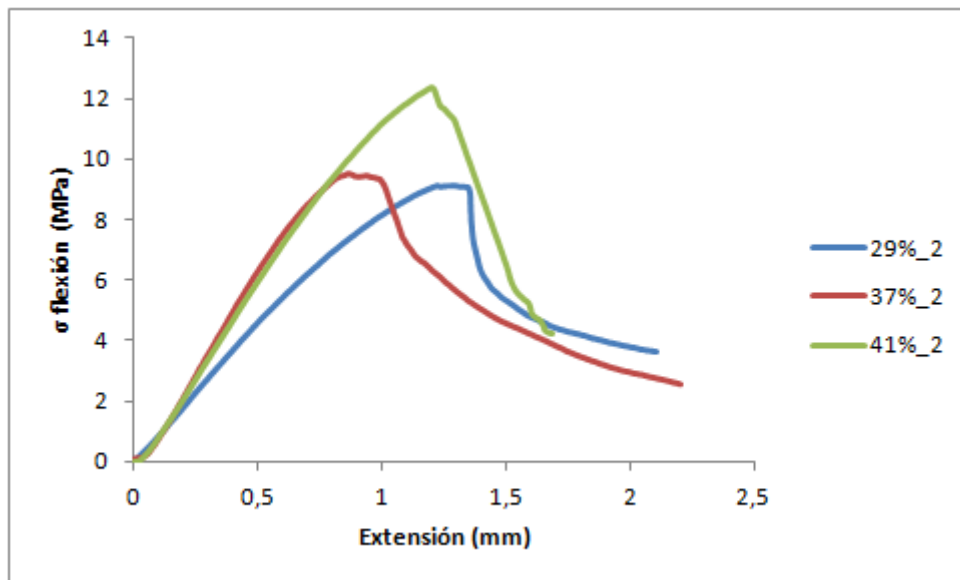


Figura 19: Curva de σ flexión vs. deformación de material compuesto.

En la figura 19, se observa la curva de tensión en función de la deformación para las muestras con un contenido del 29, 37 y 41 vol. % de sílice. En primer lugar se

ha analizado el comportamiento de fractura de estos materiales y se puede observar que el refuerzo en forma de fibras utilizado provoca que el comportamiento de estos materiales a fractura sea pseudoplástico, es decir, las muestras no se rompen inmediatamente, sino que después de iniciarse la rotura los materiales son capaces de aguantar una mayor deformación sin llegar a romperse completamente. Esta es la principal ventaja que presentan los materiales compuestos reforzados con fibras respecto de las cerámicas convencionales.

En la figura 20 se muestra un ejemplo del comportamiento típico que presentan las cerámicas y los materiales compuestos reforzados con fibras. Se puede observar que la principal diferencia entre los materiales estudiados se encuentra en que las cerámicas presentan un comportamiento frágil y en cuanto la probeta se rompe la tensión disminuye inmediatamente. Sin embargo, la incorporación de fibras como refuerzo de la matriz cerámica, hace que el comportamiento de flexión cambie, observándose un comportamiento pseudoplástico, es decir, las fibras son capaces de soportar la carga aplicada y el material se rompe poco a poco.

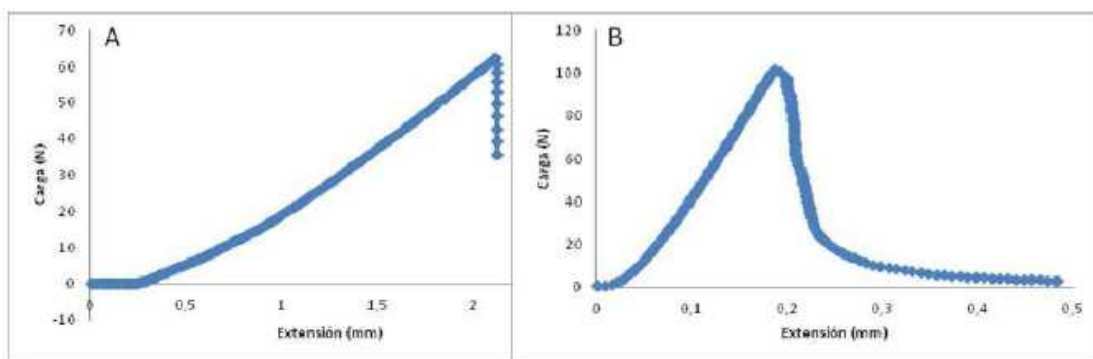


Figura 20: Curva de carga vs. deformación de cerámicas (A) y de materiales compuestos cerámicos (B).

En cuanto a los valores de resistencia a flexión obtenidos en función del contenido en sólido, se puede observar en la tabla 18 que conforme aumenta el contenido de sílice de la suspensión, la resistencia a flexión aumenta. Esto quiere decir que es la matriz cerámica la que condiciona las propiedades de estos materiales y que las fibras sólo modifican el tipo de comportamiento de fractura en comparación con las cerámicas convencionales. Por tanto, es necesario conocer la fracción en volumen de los constituyentes, fibras, sílice y la porosidad de las muestras para relacionar las propiedades obtenidas con la microestructura de las muestra.

7.4.3 EFECTO DE LA POROSIDAD.

En los composites procesados es importante conocer la porosidad de las muestras porque condiciona las propiedades finales de los materiales. Este tipo de materiales suelen ser utilizados como aislante térmico en hornos de alta temperatura debido a la estabilidad térmica de sus constituyentes y a su porosidad. El aire impide el paso del calor por conducción, gracias a su baja conductividad térmica lo que hace que sean muy buenos aislantes debido a que el aire presente en los poros del mismo es uno de los mejores aislamientos posibles.

Para la determinación de la porosidad de las muestras se ha utilizado el método de Arquímedes que consiste en determinar la masa y el volumen iniciales de la muestra y posteriormente se sumergen en agua destilada, de tal forma que el agua es absorbida por el material y rellena los poros del mismo tras expulsar el aire que contiene ésta.

En este caso, las muestras han sido sumergidas en agua durante 30 segundos y posteriormente se introduce la muestra en una estufa a 40 y 60°C durante 24 horas para eliminar el agua que ha absorbido el material. Por diferencia de masa entre la muestra con agua absorbida y la muestra seca se puede conocer el volumen de poro o porosidad del material.

Por lo tanto, la porosidad se calcula como el porcentaje en volumen de agua que absorbe la muestra respecto del volumen total de la muestra.

$$\% \text{ porosidad} = \frac{(m_{\text{muestra sumergida}} - m_{\text{muestra}}) \cdot \rho_{\text{agua}}}{V_{\text{muestra}}} \cdot 100 \quad (4)$$

La tabla 19 muestra los valores obtenidos en la determinación de la porosidad de las muestras en función del contenido de sílice.

Muestra	m _{sumergida} (g)	m _{muestra} (g)	V _{agua} (cm ³)	V _{muestra} (cm ³)	Porosidad (%)
29%_2	3.629	2.452	1.177	2.784	42 %
37%_2	3.092	2.253	0.839	2.248	37 %
41%_2	3.336	2.623	0.713	2.371	31 %

Tabla 19: Medida de la porosidad.

Los resultados mostrados en la tabla 19 indican que al aumentar el contenido en sílice en la suspensión, la porosidad disminuye. Estos resultados están de acuerdo con los valores de densidad y resistencia a flexión comentados con anterioridad ya que la menor cantidad de sílice se traduce en aumento de la porosidad y por tanto una disminución de sus propiedades, lo que nuevamente corrobora que es la matriz cerámica la que condiciona las propiedades de este tipo de composites.

7.4.4 EFECTO SOBRE EL VOLUMEN DE SÍLICE Y FIBRAS.

Los dos constituyentes de estos materiales, además de los poros, son las fibras y la matriz de sílice. Por tanto es necesario conocer la fracción en volumen de fibras y matriz para poder relacionarla con sus propiedades.

La fracción en volumen de sílice se ha estimado mediante la determinación directa de la cantidad de sílice que contiene cada una de las muestras. Los cálculos se han realizado de acuerdo con las expresiones siguientes.

$$m_{sílice} = m_{muestra} - m_{fibra} \quad (5)$$

$$V_{sílice} = \frac{m_{sílice}}{\rho_{sílice}} \quad (6)$$

$$\%V_{sílice \text{ en muestra}} = \frac{V_{sílice}}{V_{muestra}} \cdot 100 \quad (7)$$

Donde se puede observar que en primer lugar es necesario pesar las fibras (m_{fibra}) antes de ser impregnadas. Después del tratamiento térmico, la muestra sólo se compone de sílice y fibras y por tanto, por diferencia de peso se conoce la masa de sílice que tiene cada una de las probetas. La relación entre la masa y el volumen es la densidad (2.28 g/cm^3) y por tanto permite determinar el volumen de sílice (6) y finalmente la fracción en volumen de sílice es el volumen de sílice (7) respecto al volumen total de cada muestra.

En la tabla 20 se muestran los resultados de volumen de fibras y sílice para las muestras fabricadas con diferentes contenidos en sólido.

Muestra	m _{muestra} (g)	m _{sílice} (g)	V _{sílice} (cm ³)	V _{muestra} (cm ³)	%V _{sílice}
29%_2	2.452	1.622	0.711	2.785	26%
37%_2	2.253	1.601	0.702	2.248	31%
41%_2	2.623	1.907	0.836	2.476	36%

Tabla 20: Porcentaje de volumen en sílice en la muestra.

En la tabla 20, se puede comprobar que al aumentar la cantidad de sílice en la suspensión cerámica de partida, la fracción en volumen de sílice en los materiales compuestos finales es mayor

En segundo lugar, se ha calculado el volumen que ocupan las fibras en cada uno de los materiales. Así, para conocer la fracción en volumen de fibras es necesario conocer previamente la porosidad y la fracción en volumen de sílice, ya que tiene que cumplirse la ecuación 8.

$$V_{Fibras} + V_{sílice} + Porosidad = 1 \quad (8)$$

En la tabla 21 se muestra los resultados obtenidos.

Muestra	Porosidad	%V _{sílice}	%V _{fibras}
29%_2	42%	26%	32%
37%_2	37%	31%	32%
41%_2	31%	36%	33%

Tabla 21: Porcentaje de volumen en fibra en la muestra.

En la tabla 21, se comprueba que en función que se aumenta el contenido en sólido en la muestra, la porosidad disminuye, el porcentaje en volumen de sílice aumenta mientras el porcentaje en volumen de fibras se mantiene constante, ya que en estas muestras están fabricadas con el mismo número de capas de fibras del mismo tamaño.

7.4.5 ANÁLISIS DE LA MICROESTRUCTA (SEM).

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

Para su observación de las muestras en el SEM es necesario embutirlas en resina epoxi y tras un proceso de secado y endurecimiento de la resina se realizan varios pulidos para conseguir que la muestra esté completamente pulida y plana. Las muestras de sílice no son conductoras, por lo que para su observación en SEM es necesario recubrirlas con una capa muy fina, generalmente de carbono. En este proyecto se han realizado observaciones de la sección transversal de los composites con el objetivo de correlacionar la microestructura con las propiedades de los materiales. En la figuras 21 se muestran unas imágenes SEM de la sección transversal de una pieza de material compuesto procesado de 29, 37 y 41 vol. % con dos capas de fibras.

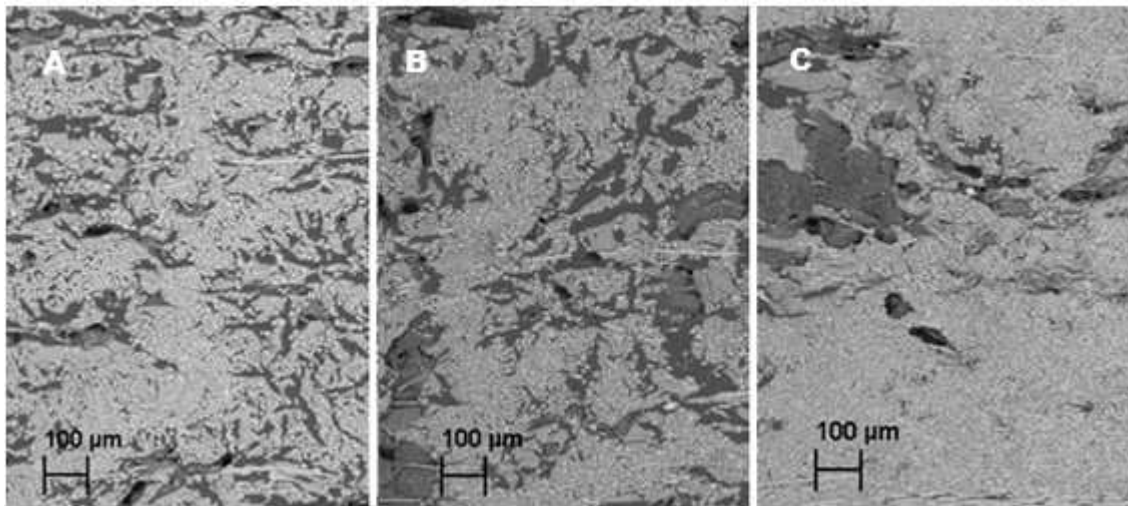


Figura 21: Imagen SEM de la sección transversal de composición 29 a), 37 b) y 41 vol. % en sílice c).

En la figura 21 se puede observar que cuanto menor es el contenido en sólido de la suspensión de partida mayor es la porosidad de las muestras. Además en la figura 21.a parece que la baja concentración de sílice utilizada no es suficiente para atrapar las fibras en su interior y consolidar un material compuesto con buenas propiedades, a pesar de que la relación entre nanopartículas y micropartículas sea mayor que en el resto de los casos estudiados.

A continuación se va a comprobar la imagen SEM de la muestra de 41vol. % de sílice, obtenida a más aumentos para poder analizar con mayor detalle la microestructura del material compuesto.

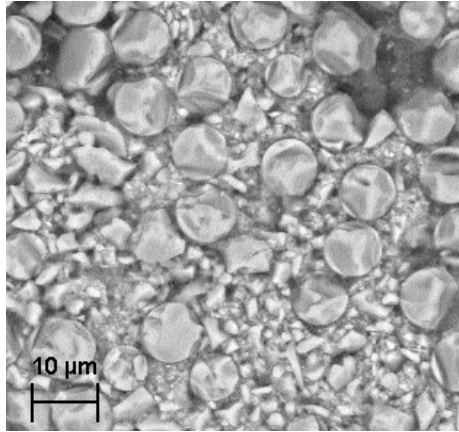


Figura 22: Imagen SEM con varios aumentos de 41 vol. % de sílice.

En la figura 22 se puede observar la imagen SEM obtenida con más aumentos, se han encontrado fibras con diámetros desde 6 a 9 µm, como los proporcionados por el fabricante.

7.5 EFECTO DE LA VARIACIÓN DEL NÚMERO DE CAPAS DE FIBRAS.

En segundo lugar se ha analizado el efecto que tiene el número de capas impregnadas sobre las propiedades de los materiales. En cuanto la densidad, resistencia a la flexión, porosidad, volumen de sílice y volumen de fibras. Se han fabricado muestras partiendo de un contenido en sólido del 41 vol. % de sílice y se han impregnado 1, 2 y 3 capas de fibras SB-2000.

7.5.1 EFECTO SOBRE LA DENSIDAD.

La densidad de los composites se ha calculado mediante la determinación directa de la masa y el volumen de las muestras. Los resultados de densidad obtenidos se expresan como la media \pm desviación estándar de 4 probetas de cada tipo muestra.

En la tabla 22 se indican los valores de densidad obtenidos para todas las probetas preparadas con suspensión de 41 vol. % de sílice con 1 y 2 capas de fibras impregnadas manteniendo un espesor de 6 mm. En el caso de la muestra de 1 capa, es espesor final de la muestra es prácticamente igual al espesor inicial de la manta de

fibras (6.3 mm), lo que conlleva a no ser necesario aplicar presión para fijar el espesor en la muestra de 1 capa.

Muestra	Densidad de probeta (g/cm ³)				Densidad media (g/cm ³)
41%_1	1.118	1.113	1.085	1.060	1.094 ± 0.027
41%_2	1.102	1.062	1.064	1.066	1.074 ± 0.07

Tabla 22: Densidades del material compuesto fabricado.

De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla 22, se puede observar la densidad de las piezas procesadas es independiente del número de capas utilizadas. Por tanto, el número de capas de fibras no afecta en la densidad en este tipo de materiales e indica que la utilización de menor cantidad de fibras se verá compensada con un aumento de la cantidad de sílice en el material final.

7.5.2 EFECTO DE LA RESISTENCIA A FLEXIÓN (σ_f).

La evaluación de la resistencia a flexión de estos materiales se ha realizado mediante ensayos de flexión a 3 puntos.

En la tabla 23 se muestran los resultados de resistencia a flexión obtenidos para las muestras. Expresados como el promedio de 4 medidas ± desviación estándar de las 4 medidas.

Muestra	σ flexión (MPa)				σ flexión (MPa)
41%_1	5.38	5.63	3.32	4.59	8.2 ± 1.7
41%_2	12.5	12.3	8.6	9.4	11.2 ± 1.8

Tabla 23: Resultados de resistencia a flexión obtenidos.

En cuanto a los valores de resistencia a flexión, mostrados en la tabla 23 indican que para un mismo contenido en sólido de la suspensión cerámica de partida, al aumentar el número de capas de fibras, la resistencia a flexión del material aumenta. Además en la fabricación de materiales compuestos reforzados con fibras, se sabe que al aumentar el número de capas se mejora algunas propiedades de los materiales. Por tanto, sería de esperar que al impregnar un mayor número de capas de fibras se puedan obtener valores mayores de resistencia a flexión. Sin embargo, hay que tener en cuenta que las fibras de tipo manta pueden sufrir degradación. De hecho, este proyecto se ha fabricado muestras con 3 capas de fibras de ZIRCAR y se

han compactado hasta el espesor fijo de 6 mm aplicando una presión de 4 MPa. La resistencia a flexión obtenida en este caso es de 1.8 ± 0.4 MPa, valor muy inferior al obtenido para 1 y 2 capas de fibras, lo que indica que la presión ejercida para procesar un composite con 3 capas supone la degradación mecánica de las fibras y por tanto la pérdida de sus propiedades. En definitiva, para un espesor fijo de 6 mm el número máximo de capas que se pueden impregnar es 2.

En la figura 23 se muestra el comportamiento observado para las muestras procesadas a partir de suspensión de 41 vol. % con 1 y 2 capas de fibras.

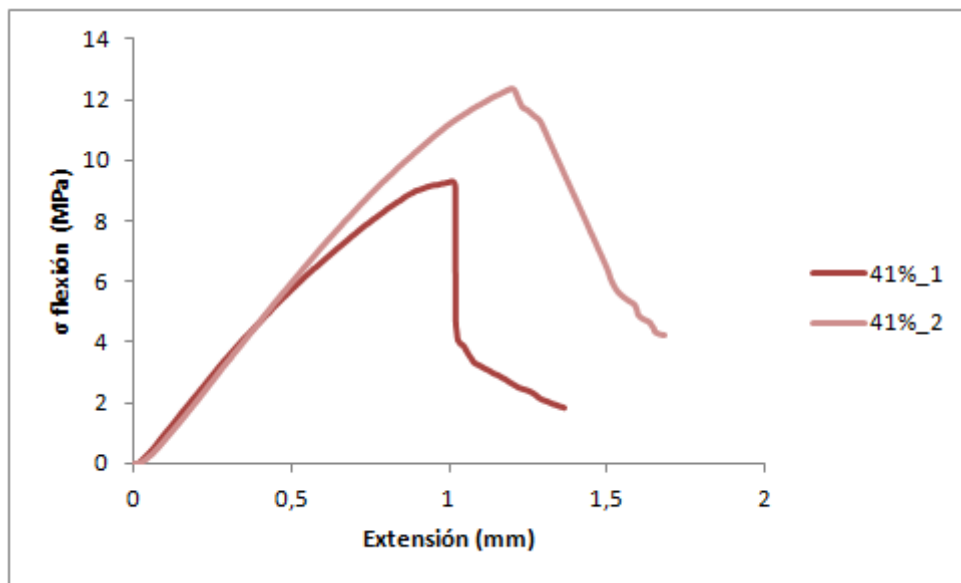


Figura 23: Curva de la flexión vs. deformación de las muestras fabricadas.

En la figura 23, las curvas de tensión en función de la deformación para las muestras con 1 y 2 capas de fibras indican nuevamente un comportamiento pseudoplástico de este tipo de materiales.

7.5.3 EFECTO DE LA POROSIDAD.

Siguiendo el procedimiento anterior y con el objetivo de correlacionar el aumento de la resistencia a flexión y la densidad cuando se utilizan 2 capas de fibras, se ha determinado la fracción en volumen de fibras, sílice y porosidad de cada una de las muestras.

La tabla 24 muestra los valores obtenidos en la determinación de la porosidad de las muestras en función del número de capas de fibras.

Muestra	m_{sumergida} (g)	m_{muestra} (g)	V_{agua} (cm³)	V_{muestra} (cm³)	Porosidad (%)
41%_1	2.419	1.816	0.603	1.685	36%
41%_2	3.549	2.876	0.673	2.482	31%

Tabla 24: Medida de la porosidad.

Los resultados mostrados en la tabla 24 indican que al aumentar el número de capas de fibras, la porosidad de las muestras disminuye. Estos resultados están de acuerdo con los valores de densidad y resistencia a flexión comentados con anterioridad en los que se ha expuesto que la utilización de 2 capas proporciona mayores valores de resistencia a flexión y de densidad y está relacionado con una ligera disminución de la porosidad.

7.5.4 EFECTO SOBRE EL VOLUMEN DE SÍLICE Y FIBRAS.

En la tabla 25 se muestra los resultados obtenidos en la determinación de el porcentaje en volumen de sílice en la muestras de 41 vol.% de sílice con una y dos capas.

Muestra	m_{muestra}(g)	m_{sílice}(g)	V_{sílice}(cm³)	V_{muestra}(cm³)	%V_{sílice}
41%_1	1.816	1.581	0.693	1.693	41%
41%_2	2.623	1.907	0.836	2.476	36%

Tabla 25: Porcentaje de Volumen de sílice en la muestra fabricada.

En la tabla 24, se puede comprobar que al aumentar el número de capas de fibras en la muestra, la fracción en volumen de sílice en los composites es menor.

Por otro lado, se ha calculado el porcentaje de fibras en volumen para cada una de estas muestras, calculado con la ecuación 8. Y en la tabla 26 se resumen los resultados porosidad, volumen de fibras y sílice para las muestras de 1 y 2 pasa obtenidas a partir de una suspensión del 41 vol. %. En dicha tabla se puede observar que al aumentar el número de capas se produce un aumento volumen de fibras en los materiales finales.

Muestra	Porosidad	%V sílice	%V fibras
41%_1	36%	41%	23%
41%_2	31%	36%	33%

Tabla 26: Porcentaje en volumen de fibras en la muestra fabricada.

Los resultados obtenidos en la tabla 26 indican que al aumentar el número de capas de fibras se produce un aumento del volumen de fibras de las muestras que está relacionado, además con una disminución del volumen de sílice y de la porosidad.

7.5.5 ANALISIS DE LA MICROESTRUCTURA.

La microestructura del material compuesto fabricado se ha estudiado mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Mediante esta técnica se ha observado la cantidad de fibras que aparecen en una imagen en función del número de capas de fibras impregnadas.

En la figura 24 se muestran las imágenes SEM de la sección transversal de las muestras de 41 vol. % de sílice con 1,2 y 3 capas de fibras.

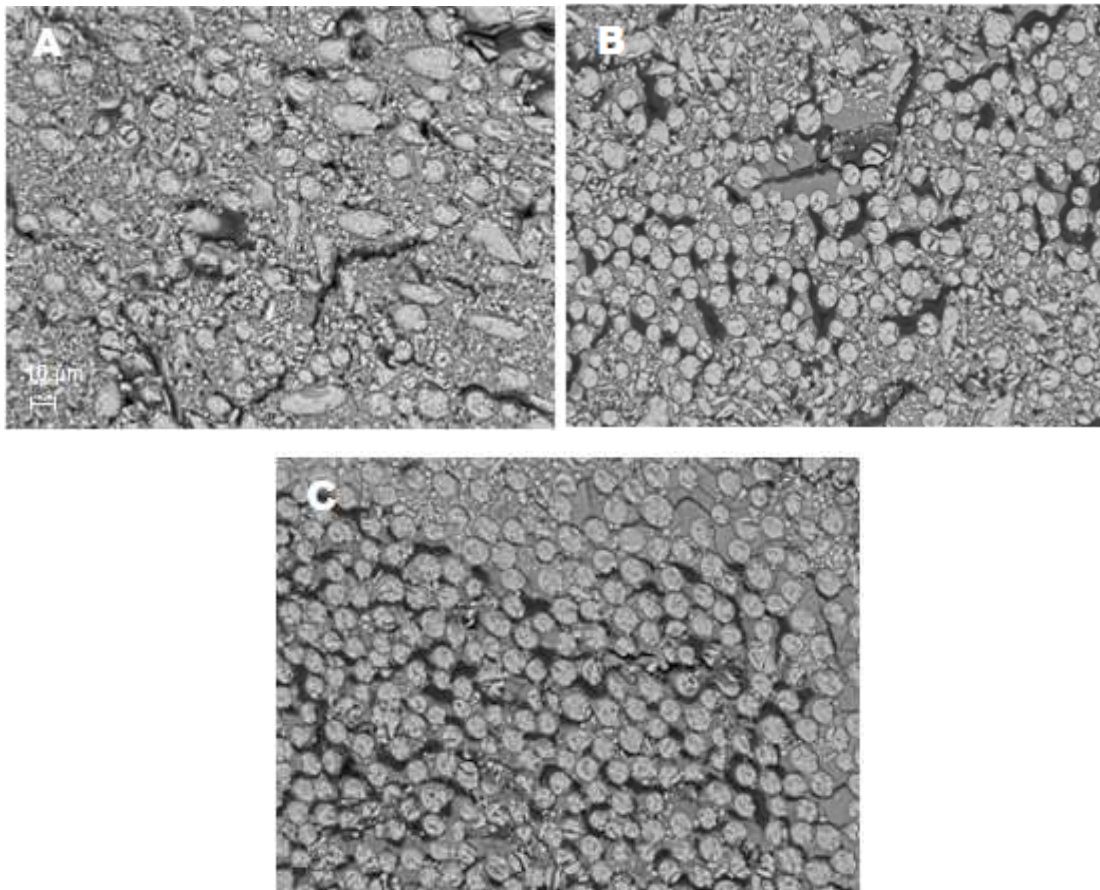


Figura 24: Imágenes SEM con varios aumentos de 41 vol. % de sílice con una capa a), con dos capas b) y 3 capas c).

En la figura 24 se puede observar que la cantidad de fibras aumenta conforme aumenta el número de capas impregnadas, como era de esperar.

Por otro lado, en la figura 25 se muestra una imagen SEM del material compuesto procesado con 3 capas de fibras en la que puede observarse la presencia de fibras rotas como consecuencia de la gran presión ejercida para conseguir un espesor de 6 mm.

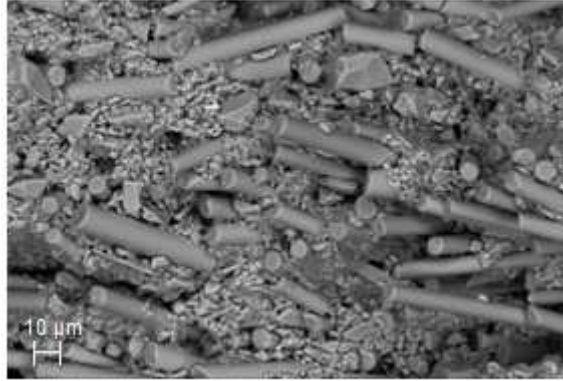


Figura 25: Imagen SEM del compuesto fabricado de 41 vol. % de sílice con 3 capas de fibras.

7.6 REALIZACIÓN DE UN PROCESO DE INFILTRACIÓN.

Una vez realizados el estudio de la influencia de la variación del contenido en porcentaje de volumen en las muestras fabricadas y la influencia del número de capas fibras añadidas sobre las propiedades de las muestras y el porcentaje de componentes incluidos, se ha procedido a realizar un proceso de infiltración para la mejora de las propiedades de este tipo de materiales.

El proceso de infiltración con silicasol consiste en realizar una etapa adicional de infiltración en el silicasol de partida, utilizado como medio dispersante de las muestras procesadas, una vez sinterizadas. Su baja viscosidad permite que el silicasol penetre por los poros del material y tras una etapa de secado y sinterización las nanopartículas queden atrapadas en su interior y supone una mejora de sus propiedades.

El procedimiento realizado para la infiltración de las muestras consiste en sumergirlas en silicasol, con una pequeña concentración de cloruro de amonio, durante 30 segundos y posteriormente se secan a 60°C durante 24 horas para eliminar el agua procedente del silicasol y se realiza de nuevo el tratamiento térmico de sinterización del material. Por diferencia de masa entre la muestra inicial y la muestra después de la etapa de secado y sinterización se puede conocer la masa y el volumen de nanopartículas que se han incorporado en el material.

Para la realización del estudio de infiltración se ha infiltrado muestras de un 37 y 41 vol. % de sílice, con dos capas de fibras.

La fracción en volumen de nanopartículas se ha estimado mediante la determinación directa de la cantidad de nanopartículas que contiene cada una de las muestras. Los cálculos se han realizado de acuerdo con las ecuaciones siguientes.

$$m_{nSiO_2} = m_{infiltrada} - m_{inicial} \quad (9)$$

$$V_{nSiO_2} = \frac{m_{nSiO_2}}{\rho_{nSiO_2}} \quad (11)$$

$$\%V_{nSiO_2} = \frac{V_{nSiO_2}}{V_{muestra}} \cdot 100 \quad (12)$$

Donde la cantidad de nanopartículas (m_{nSiO_2}) se calcula mediante la diferencia de la muestra infiltrada en silicasol ($m_{infiltrada}$), después de los correspondientes tratamientos térmicos, con la masa de la muestra inicial ($m_{inicial}$). Y a través de la densidad ($\rho_{sílice} = 2.28 \text{ g/cm}^3$), se obtiene la fracción en volumen de nanopartículas incorporadas en el material ($\% V_{nSiO_2}$).

En la tabla 27 y 28 se muestra los resultados obtenidos en la infiltración de la muestra de 37 y 41 vol. % de sílice respectivamente.

Muestra	m_{nSiO_2} (g)	$\% nSiO_2$	V_{nano} (cm ³)	$V_{probeta}$ (cm ³)	Vol. Nano
M1	1.822	13.6	5.878	11.971	7%
M2	1.682	14.0	5.268	11.008	7%
M3	1.577	13.9	4.985	10.38	7%
M4	1.711	14.3	5.260	10.71	7%
%vol.Nano					7%

Tabla 27: Estudio de la infiltración en las muestras fabricadas de 37 vol. %.

Muestra	m_{nSiO_2} (g)	$\% nSiO_2$	V_{nano} (cm ³)	$V_{probeta}$ (cm ³)	Vol. nano
M1	1.808	10.2	0.793	14.443	6%
M2	1.760	10.0	0.772	14.254	5%
M3	1.696	10.0	0.744	13.985	5%
M4	1.562	9.6	0.685	13.532	5%
%vol.Nano					5%

Tabla 28: Estudio de la infiltración en las muestras fabricadas de 41 vol. %.

Los resultados mostrados en las tablas 27 y 28 indican que en la muestra del 37 vol. % se introduce hasta un 7% en volumen de nanopartículas, mientras que en la del 41 vol. % la infiltración es de un 5% de nanopartículas. Estos resultados están de acuerdo con los esperados ya que la porosidad de las muestras del 37 vol. % es mayor y por tanto permiten que penetre mayor cantidad de silicasol. Además, el volumen de silicasol líquido infiltrado corresponde con la porosidad de las muestras, lo que indica que el silicasol penetra completamente en todo el material y por tanto en una única infiltración no pueden infiltrarse cantidades mayores de nanopartículas.

7.6.1 EFECTO SOBRE LA DENSIDAD.

La densidad de los composites se ha calculado mediante la determinación directa de la masa y el volumen de las muestras. Los resultados de densidad obtenidos se expresan como la media \pm desviación estándar de 4 probetas de cada tipo muestra.

En la tabla 29 se indican los valores de densidad obtenidos para todas las probetas preparadas con suspensión de 37 y 41 vol. % de sílice después del proceso de infiltración.

Muestra	Densidad de probeta (g/cm ³)				Densidad media (g/cm ³)
37%_2_inf	1.119	0.910	1.094	1.121	1.1 \pm 0.015
37%_2	1.027	1.046	1.001	1.020	1.023 \pm 0.02
41%_2_inf	1.222	1.238	1.209	1.200	1.2 \pm 0.02
41%_2	1.102	1.062	1.064	1.066	1.074 \pm 0.7

Tabla 29: Densidades del material compuesto fabricado.

De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla 29, se puede observar que al realizar el proceso de infiltración la densidad de las muestras aumenta debido a la incorporación de las nanopartículas de sílice en el interior del material.

7.6.2 EFECTO DE LA RESISTENCIA A FLEXIÓN (σ_f).

La evaluación de la resistencia a flexión de estos materiales se ha realizado mediante ensayos de flexión a 3 puntos.

En la tabla 30 se muestran los resultados de resistencia a flexión obtenidos para las muestras. Expresados como el promedio de 4 medidas \pm desviación estándar de las 4 medidas.

Muestra	σ flexión (MPa)				σ flexión (MPa)
37%_2_inf	8.8	12.4	11.3	11.1	11.5 \pm 0.7
37%_2	8.8	8.8	9.8	8.3	9.2 \pm 0.7
41%_2_inf	14.9	15.0	11.1	14.6	14.2 \pm 1.5
41%_2	12.5	12.3	8.6	9.4	11.2 \pm 1.8

Tabla 30: Resultados de resistencia a flexión obtenidos.

En cuanto a los valores de resistencia a flexión, mostrados en la tabla 30 indican que para un mismo contenido en sólido de la suspensión cerámica de partida, al realizar el proceso de infiltración, la resistencia a flexión del material aumenta. El aumento observado en ambos casos está en torno al 25%.

7.6.3 EFECTO DE LA POROSIDAD.

Siguiendo el procedimiento indicado con anterioridad y con el objetivo de relacionar la mejora de la resistencia a flexión con la microestructura de las muestras, se ha comparado la porosidad, volumen de fibras y sílice entre las probetas sin y con tratamiento de infiltración.

La tabla 31 muestra los valores obtenidos en la determinación de la porosidad de las muestras de 37 y 41 vol. % de sílice en función si la muestra ha sido realizada con un proceso de infiltración.

Muestra	m sumergida (g)	m muestra (g)	V agua (cm ³)	V muestra (cm ³)	Porosidad (%)
37%_2_inf	4.246	3.307	0.939	2.992	31%
37%_2	3.092	2.253	0.839	2.248	37 %
41%_2_inf	3.549	2.876	0.673	2.476	27%
41%_2	3.336	2.623	0.713	2.371	31 %

Tabla 31: Medida de la porosidad.

Los resultados mostrados en la tabla 31 indican que al realizar en las muestras el proceso de infiltración, la porosidad de las muestras disminuye. Estos resultados están de acuerdo con los valores de densidad y resistencia a flexión comentados con anterioridad en los que se ha expuesto que realizar el proceso de infiltración proporciona mayores valores de resistencia a flexión y de densidad y está relacionado

con una disminución de la porosidad debido a que el silicasol penetra en el composite y rellenar los poros del material.

7.6.4 EFECTO SOBRE EL VOLUMEN DE SÍLICE Y FIBRAS.

En la tabla 32 se muestra los resultados obtenidos en la determinación de el porcentaje en volumen de sílice en la muestras de 37 y 41 vol. % de sílice sin realizar el proceso de infiltración y realizándolo.

Muestra	$m_{\text{muestra}}(\text{g})$	$m_{\text{sílice}}(\text{g})$	$V_{\text{sílice}}(\text{cm}^3)$	$V_{\text{muestra}}(\text{cm}^3)$	%V sílice
37%_2_inf	3.307	2.488	1.091	2.992	36%
37%_2	2.253	1.601	0.702	2.248	31%
41%_2_inf	2.876	2.213	0.971	2.476	39%
41%_2	2.623	1.907	0.836	2.476	36%

Tabla 32: Porcentaje de Volumen de sílice en la muestra fabricada.

En la tabla 32, se puede comprobar que al realizar el proceso de infiltración, la fracción en volumen de sílice en los composites es mayor, como era de esperar.

Por otro lado, se ha calculado el porcentaje de fibras en volumen para cada una de estas muestras, calculado con la ecuación 8. Y en la tabla 33 se resumen los resultados porosidad, volumen de fibras y sílice para las muestras que están infiltradas, obtenidas a partir de una suspensión del 37 y 41 vol. % de sílice.

Muestra	Porosidad	%V sílice	%V fibras
37%_2_inf	31%	36%	32%
37%_2	37%	31%	32%
41%_2_inf	27%	39%	34%
41%_2	31%	36%	33%

Tabla 33: Porcentaje en volumen de fibras en la muestra fabricada.

Los resultados obtenidos en la tabla 33 indican que al realizar el proceso de infiltración la porosidad disminuye, el porcentaje en volumen de sílice aumenta mientras que el porcentaje en volumen de fibras se mantiene constante, ya que en estas muestras están fabricadas con el mismo número de capas de fibras del mismo tamaño.

En este apartado cabe destacar que la resistencia a flexión de las muestras del 37 vol. % infiltrada y 41 vol. % sin infiltrar son prácticamente iguales. Esto se debe a

que su porosidad y volumen de fibras y sílice son idénticos. Lo que quiere decir que se han procesado dos muestras con una microestructura y propiedades similares por dos rutas diferentes. Además, estos resultados ponen de manifiesto la mejora que supone la incorporación de nanopartículas en el material. Por tanto, con sucesivas etapas de infiltración se pueden mejorar en mayor medida las propiedades del material.

7.6.5 ANALISIS DE LA MICROESTRUCTURA.

A modo de ejemplo, en la figura 26 se muestra la sección transversal de las muestras de 41 vol. % de sílice sin realizar el proceso de infiltración y después de realizar el proceso de infiltración.

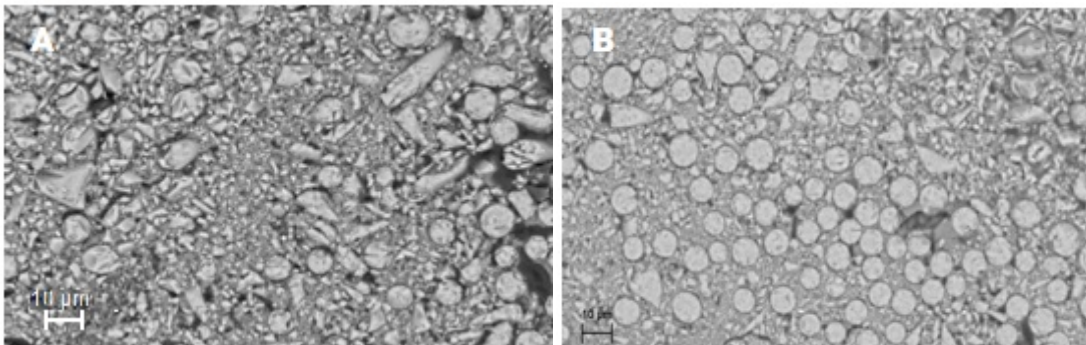


Figura 26: Imágenes SEM del compuesto fabricado de 41 vol. % de sílice sin proceso de infiltración a) y con proceso de infiltración b).

En la figura 26 se observar que al realizar el proceso de infiltración las muestras presentan una reducción de la porosidad debido a que el silicasol rellena los poros del material procesado.

8. CONCLUSIONES.

En este proyecto se ha realizado un estudio de la influencia del contenido en sólido, del número de capas de fibras y la realización de un proceso de infiltración con silicasol, con el objetivo de optimizar las condiciones del procesado de materiales compuestos cerámicos reforzados con fibras. Los materiales se han caracterizado en cuanto a su densidad, resistencia a la flexión, fracción en volumen de sílice y fibras y porosidad.

La incorporación de fibras como refuerzo de la matriz cerámica de sílice hace que el comportamiento de flexión de estos materiales sea pseudoplástico, a diferencia del comportamiento frágil de las cerámicas convencionales.

El estudio de la influencia del contenido en sólido de la suspensión de partida, revela que al aumentar el contenido de sílice se obtiene un aumento en la densidad y resistencia a flexión de los composites procesados, como consecuencia del aumento de la fracción en volumen de sílice y la disminución de la porosidad, manteniéndose constante el volumen de fibras. Esto indica que la matriz cerámica condiciona notablemente las propiedades finales de los materiales compuestos reforzados con fibras de tipo manta.

Al aumentar el número de capas de fibras impregnadas la resistencia a flexión aumenta. Sin embargo, para un espesor de 6 mm no pueden procesarse materiales con más de 2 capas de fibras debido a que es necesario ejercer una gran presión para lograr dicho espesor que origina la degradación mecánica de las fibras.

La realización de un proceso de infiltración con silicasol supone una mejora de las propiedades mecánicas, en torno al 25%. Esta mejora se debe a que la incorporación de nanopartículas rellena los poros del material y se traduce en un aumento del volumen de sílice y reducción de la porosidad. Lo que sugiere que la realización de sucesivos procesos de infiltración supondrá una mejora de las propiedades mecánicas de estos materiales.

El mayor valor de resistencia a flexión se ha conseguido impregnando 2 capas de fibras SB-2000 con una suspensión del 41 vol. % de sílice dispersa en silicasol. Y tras su consolidación en verde y tratamiento térmico a 900°C, las muestras se someten a un proceso de infiltración con silicasol.

9. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] <http://www.frm.utn.edu.ar/cmateriales/trab.%20inves.%28alum%29/materiales%20ceramicos.htm>
- [2] Pritzkow W.E.C. *Oxide-Fibre-Reinforced Oxide*. Process Engineering. 2008 (85) 31-35
- [3] J.Castañeda-Contreras. *Fabricación de materiales amorfos y policristalinos con la ruta sol-gel*. Centro Universitario de Los Lagos, Universidad de Guadalajara.
- [4] http://es.wikipedia.org/wiki/%C3%93xido_de_silicio_%28IV%29
- [5] <http://www.geldesilice.com/inicio/9.asp>
- [6] http://ocw.upm.es/expresion-grafica-en-la-ingenieria/ingenieria-grafica-metodologias-de-diseno-paraproyectos/Teoria/LECTURA_COMPLEMENTARIA/MATERIALES/materialescompuestos.pdf
- [7] <http://www.ecfia.eu>
- [8] www.rath-group.com
- [9] <http://www.morganthermalceramics.com>
- [10] www.unifrax.com
- [11] www.zrci.com
- [12] http://www.dow.com/assets/attachments/business/pmat/duramax/duramax_d-3005/tds/duramax_d-3005.pdf
- [13] <http://quimica.laguia2000.com/general/cloruro-de-amonio>
- [14] http://www.grafixplastics.com/mylar_what.asp
- [15] www.hielscher.com
- [16] www.retsch.es
- [17] http://www.mega.es/catalogo_automocion/catalogo_automocion_detalle.php?sldio ma=es&nldCategoria=8

[18]<http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Tema6.MaterialesCERAMICOS.SinterizacionEstadoSolido.pdf>

[19] <http://www.carbolite.com/products.asp?id=2&doc=3>

[20] <http://www.instron.com.ar/wa/library/default.aspx>

[21] http://www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis_instrumental/microscopia/sem.html

[22] Tomás, M. *Estudio del proceso de gelificación de suspensiones de sílice con adición de sales*. Trabajo Fin de Master. Departamento de Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos. Universidad de Zaragoza (2011).

[23] González, N. *Procesado de materiales compuestos cerámicos de matriz de sílice y fibras cerámicas*. Proyecto Fin de Carrera. Departamento de Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos. Universidad de Zaragoza (2012).