

UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN AGUSTÍN DE AREQUIPA

FACULTAD DE INGENIERÍA DE PROCESOS

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA DE MATERIALES



APROVECHAMIENTO DE ASERRÍN DE LA INDUSTRIA MADERERA PARA LA POSIBLE FABRICACIÓN DE CARBURO DE SILICIO CON GEOMETRÍAS COMPLEJAS Y ALTA PRECISIÓN DIMENSIONAL USANDO TÉCNICAS AVANZADAS DE IMPRESIÓN 3D DE POLVO CERÁMICO E INFILTRACIÓN REACTIVA

Tesis presentada por:

Benavides Salinas, Miranda Lucia

Para optar el Título Profesional de:

Ingeniera de Materiales

Asesor:

Ph.D. Huamán Mamani, Fredy Alberto

Arequipa – Perú

2022

Dedicatoria

A Dios, porque mi vida es para su gloria. *Soli Deo Gloria*

Porque si no fuera por Él, esta asombrosa travesía no hubiera sido la misma.

A mis padres, Gonzalo y Miriam, por su constante amor, guía y ánimo que me equipan e impulsan a dar lo mejor de mí.

Agradecimientos

A Dios, por su constante fidelidad y gracia inagotable. Por darme la increíble oportunidad de ser parte de este proyecto, superando mis expectativas más allá de lo que podía soñar o esperar.

A mis padres, Miriam y Gonzalo, por su amor y apoyo incondicional, por sus valiosas enseñanzas y por su cálida compañía tanto en las cimas como en los valles.

A mi hermano, Gabriel, por compartir su vida conmigo y llenarla de perspectiva, alegría y luz cuando más lo necesito.

A mi asesor, Fredy, que más que mi asesor fue una guía, inspiración y ejemplo. Por la confianza y apoyo a lo largo de este viaje. Lo aprecio y valoro mucho.

Al equipo CITEM, Cris, Daily, Denis, Verónica, Frank, Fernando y Paul; por llenar estos días con su alegría, ánimo y amistad que valoro y llevaré conmigo siempre.

A Guilhem Dezanneau, Giulio, Milad y todo el grupo SPMS, por su amabilidad, apoyo y paciencia durante mi estancia en el laboratorio.

A Silvia Ponce, por su mentoría, confianza y apoyo en todo momento.

Al Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica (CONCYTEC-PROCIENCIA), Fondo Nacional de Desarrollo Científico, Tecnológico y de Innovación Tecnológica (FONDECYT); por el financiamiento de este trabajo de investigación y por las oportunidades de internacionalización brindadas.

A todas las personas y circunstancias que fueron parte de este viaje increíblemente enriquecedor.

Muchas gracias.

Índice

Resumen.....	6
Abstract.....	7
Capítulo 1.	
Introducción.....	12
1.1. Antecedentes.....	12
1.2. Objetivos.....	15
1.3. Descripción general de la memoria.....	15
1.4. Justificación.....	16
1.5. Hipótesis.....	17
1.6. Alcances y limitaciones.....	17
1.7. Variables de investigación.....	18
Capítulo 2. Marco teórico.....	20
2.1. Definiciones importantes.....	20
2.1.1. Carburo de silicio.....	20
2.1.2. Técnicas tradicionales y avanzadas de SiC.....	21
2.1.3. Impresión 3D en materiales cerámicos.....	24
2.2. Materiales de partida.....	27
2.2.1. Aserrín.....	27
2.2.2. Silicio.....	33
2.2.3. Resina fenólica.....	33
Capítulo 3. Fabricación de los materiales.....	34
3.1. Introducción.....	34
3.2. Muestreo y selección de residuos de madera.....	34
3.3. Obtención de polvo de carbón.....	36
3.4. Diseño experimental (matriz de mezclas)	40
3.5. Fabricación de Carburo de Silicio/Silicio.....	41

3.6. Fabricación de SiC/Si usando impresión 3D.....	43
Capítulo 4. Caracterización física, estructural, microestructural, mecánica y termomecánica de los materiales.....	44
4.1. Introducción.....	44
4.2. Técnicas de caracterización.....	42
4.2.1. Densidad de los materiales.....	42
4.2.2. Contenido de humedad.....	45
4.2.3. Difracción de rayos X.....	47
4.2.4. Análisis por microscopía óptica y electrónica.....	50
4.2.5. Análisis térmico por DSC/TGA.....	52
4.2.6. Ensayos mecánicos y termomecánicos.....	53
Capítulo 5. Resultados y análisis.....	58
5.1. Introducción.....	58
5.2. Resultados experimentales.....	59
5.2.1. Densidad real, aparente y porosidad.....	59
5.2.2. Determinación de contenido de humedad del aserrín.....	60
5.2.3. Porcentaje de pérdida de masa durante la pirolisis.....	61
5.2.4. Identificación de fases cristalinas.....	62
5.2.5. Caracterización microestructural.....	65
5.2.6. Análisis térmicos	70
5.2.7. Comportamiento mecánico y termomecánico	73
5.2.8. Comportamiento termomecánico en atmosfera controlada	77
5.3. Análisis de los resultados.....	83
Capítulo 6. Conclusiones.....	92
6.1. Recomendaciones.....	92
Referencias.....	94

Resumen

El carburo de silicio (SiC) es uno de los materiales cerámicos de ingeniería que destaca por sus excelentes propiedades físico-mecánicas, entre ellas tenemos: alta dureza (cercana a la del diamante), excelente estabilidad dimensional y química en ambientes corrosivos y elevada resistencia a la fluencia a altas temperaturas. Sin embargo, el método convencional de fabricación del SiC tiene una grave problemática ambiental, debido a (i) la necesidad de grandes cantidades de energía (normalmente derivada del petróleo) para llegar a la temperatura de procesamiento (típicamente 2500 °C), y (ii) la reacción química que da lugar a la formación del SiC tiene como subproductos al CO y CO₂.

Por otro lado, la manufactura aditiva está siendo considerada una tecnología revolucionaria para la obtención piezas y componentes mecánicos con geometrías complejas y alto nivel de precisión dimensional. La impresión 3D es el resultado del desarrollo de la manufactura aditiva y nace de la necesidad de contar con una herramienta versátil y económica de apoyo al modelamiento y prototipado en ingeniería. Al principio, la impresión 3D se centró en los materiales poliméricos como material de aporte, sin embargo, a medida que se verificó el gran potencial de esta tecnología, muchos investigadores se vienen enfocando en ampliar el alcance de la impresión 3D, logrando construir y validar impresoras que usan otro tipo de materiales (cerámicos, metálicos y compuestos).

Por lo tanto, en el presente proyecto se busca el aprovechamiento de residuos de la industria maderera peruana para el diseño y fabricación de componentes mecánicos (consumibles para la industria) de SiC y SiC/Si con geometrías complejas y alta precisión dimensional, técnicas avanzadas de impresión 3D de polvo cerámico (carbón obtenido por calcinación en vacío de residuo de madera) e infiltración reactiva (de silicio metálico en preformas de carbón) a través de una propuesta novedosa para obtener alta precisión dimensional gracias a la manufactura aditiva.

Abstract

Silicon carbide (SiC) is one of the engineering ceramic materials that stands out for its excellent physical-mechanical properties, including: high hardness (close to the hardness of diamond), excellent dimensional and chemical stability in corrosive environments and high creep resistance at high temperatures. However, the conventional method of manufacturing SiC has a serious environmental problem, due to (i) the need for large amounts of energy (usually derived from petroleum) to reach the processing temperature (typically 2500 °C), and (ii) the chemical reaction that leads to the formation of SiC has CO and CO₂ as by-products.

On the other hand, additive manufacturing is being considered a revolutionary technology for obtaining mechanical parts and components with complex geometries and a high level of dimensional accuracy. 3D printing is the result of the development of additive manufacturing and was born out of the need for a versatile and economical tool to support modeling and prototyping in engineering. At the beginning, 3D printing was focused on polymeric materials as input material, however, as the great potential of this technology was verified, many researchers have been focusing on expanding the scope of 3D printing, managing to build and validate printers that use other types of materials (ceramic, metallic and composite).

Therefore, the present project seeks to take advantage of waste from the Peruvian wood industry for the design and manufacture of SiC and SiC/Si mechanical components (consumables for the industry) with complex geometries and high dimensional precision, using advanced 3D printing techniques of ceramic powder (carbon obtained by vacuum calcination of wood waste) and reactive infiltration (of metallic silicon in carbon preforms) through a novel proposal to obtain high dimensional precision thanks to additive manufacturing.

Lista de tablas

Tabla 1. Densidades del SiC a temperatura ambiente.

Tabla 2. Módulos de elasticidad para los diferentes politipos de SiC.

Tabla 3. Composición química básica de la madera.

Tabla 4. Propiedades físicas de la madera

Tabla 5. Propiedades mecánicas de la madera.

Tabla 6. Propiedades físicas de la madera.

Tabla 7. Propiedades mecánicas de la madera.

Tabla 8. Nomenclatura de materia prima.

Tabla 9. Relación volumétrica utilizada en la preparación de las preformas de carbono.

Tabla 10. Tipos de mezclas para ensayos mecánicos

Tabla 11. Densidad real promedio de las especies de aserrín

Tabla 12. Densidad real promedio del carbón obtenido

Tabla 13. Densidad real promedio de los compuestos de SiC/Si obtenidos

Tabla 14. Porcentaje de humedad en la madera precursora

Tabla 15. Porcentaje de pérdida de masa durante la pirolisis

Tabla 16. Datos mecánicos encontrados para SiC/Si ensayados en condiciones variables de atmósfera

Lista de figuras

Figura 1. Diferentes politipos de carburo de silicio.

Figura 2. Proceso de impresión 3D por inyección de aglutinante: 1- caja de trabajo de la cama de polvo. 2- cabezal de impresión con inyector. 3- muestras impresas. 4- sistema de suministro de aglutinante. 5- tolva dispensadora de polvo

Figura 3. Piezas producidas mediante impresión 3D por inyección de aglutinante.

Figura 4. Reutilización de aserrín en galpones de pollos y abono de plantas.

Figura 5. Residuos de aserrín de madera

Figura 6. Residuos de madera en forma de viruta

Figura 7. Tipos de aserrín

Figura 8. Laboratorio de investigación de la Universidad Católica San Pablo

Figura 9. Horno tubular para pirólisis en funcionamiento.

Figura 10. Aserrín compactado para proceso de pirolisis

Figura 11. Crisol de alúmina con aserrín compactado previo al inicio de la pirolisis

Figura 12. Carbón obtenido mediante pirolisis

Figura 13. Carbón en molino planetario

Figura 14. Proceso de molienda de muestras de carbón

Figura 15. Etiqueta de resina fenólica

Figura 16. Proceso de mezclado de polvo de carbón con resina fenólica

Figura 17. Mezclas de carbón y aglutinante prensadas previas a la pirolisis

Figura 18. Crisoles con preformas de carbón

Figura 19. Horno tubular para infiltración en funcionamiento

Figura 20. Discos de carburo de silicio después del pulido

Figura 21. Escáner 3D marca ENVAL, modelo Handyscan 307 y procedimiento de escaneamiento.

Figura 22. Procesos de eliminación de residuos/secado (a), reducción de tamaño de residuos (b) y residuos triturados (c)

Figura 23. Proceso de tamizado del polvo de aserrín

Figura 24. Proceso de prensado para la obtención de briquetas de polvo de aserrín

Figura 25. Aspecto macroscópico de briquetas de aserrín.

Figura 26. Proceso de calcinación de briquetas de aserrín de madera para la obtención de polvo de carbón

Figura 27. Proceso de molienda, tamizado y embolsado de polvo de carbón.

Figura 28. Impresora 3D de polvo cerámico usado en este trabajo

Figura 29. Preformas carbonosas luego de la eliminación de la resina aglutinante.

Figura 30. Proceso de infiltración de silicio en preformas carbonosas.

Figura 31. Proceso de validación dimensional de piezas industriales, luego del proceso de infiltración de silicio en preformas carbonosas.

Figura 32. Equipo de Picnometría de Helio utilizado en este trabajo

Figura 33. Secado de probetas.

Figura 34. Probetas en el desecador.

Figura 35. Interacción de los rayos X con los átomos

Figura 36. Esquema de la geometría Bragg-Brentano.

Figura 37. Fotografía del difractómetro de rayos X

Figura 38. Bases de la Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Figura 39. Sistema de formación de imágenes en SEM

Figura 40. Microscopio óptico digital.

Figura 41. Curva termo-diferencial típica de un análisis por DTA

Figura 42. Curva termo-gravimétrica típica de un análisis por TGA

Figura 43. Termogramas diferencial (curva superior, eje derecho) y convencional (curva inferior, eje izquierdo).

Figura 44. Equipo de medidas térmicas SDT Q600 (Simultaneous DSC/TGA) de la casa TA Instruments.

Figura 45. Esquema de ensayo de evaluación mecánica para atmosfera controlada

Figura 46. Etapas para la obtención de paralelepípedos: (a) aspecto macroscópico de una probeta de geometría circular, (b) paralelepípedos obtenidos luego de cortes perpendiculares a la sección transversal.

Figura 47. Sistema de compresión uniaxial con horno acoplado (a) horno cerrado, (b) horno abierto con muestra de SiC

Figura 48. Sistema integrado para la evaluación mecánica de materiales en compresión uniaxial y condiciones variables de temperatura y atmosfera

Figura 49. Valores de: (a) densidad geométrica, (b) densidad real y (c) porosidad para los compuestos SiC/Si estudiados.

Figura 50. Nomenclatura para la identificación de probetas de aserrín del ensayo de contenido de humedad.

Figura 51. Difractograma con la identificación de picos cristalinos de polvo de carbón proveniente del aserrín tipo A, B y C

Figura 52. Difractograma con la identificación de picos cristalinos de compuestos SiC/Si fabricados de tipo de mezcla A-1, A-2, A-3 y A-4

Figura 53. Preparación de muestras de tipos de aserrín.

Figura 54. Micrografías de los tipos de aserrín. (A) Capirona (B) Capinuri (C) Varias especies

Figura 55. Micrografías del polvo de carbón a partir de aserrín tipo. (A) Capirona. (B)Capinuri. (C) Varias especies

Figura 56. Micrografías de los tipos de compuestos de SiC/Si

Figura 57. Micrografías de compuestos de SiC/Si por microscopia electrónica de barrido (SEM)

Figura 58. Resultados de estudios térmicos para aserrín de la especie capirona. Variación del flujo de calor (a) y de la masa (b) en función del aumento de la temperatura.

Figura 59. Resultados de estudios térmicos para aserrín de la especie capinuri. Variación del flujo de calor (a) y de la masa (b) en función del aumento de la temperatura.

Figura 60. Resultados de estudios térmicos para aserrín de varias especies-C. Variación del flujo de calor (a) y de la masa (b) en función del aumento de la temperatura.

Figura 61. Curvas de esfuerzo vs. deformación de compuestos SiC/Si evaluado en ensayos termomecánicos a (a) temperatura ambiente, (b) 1100 °C y (c) 1400 °C.

Figura 62. Valores de resistencia máxima en función de la temperatura de ensayo de los compuestos SiC/Si (a) tipo A, (b) tipo B, (c) tipo C y (d) tipo D.

Figura 63. Valores del módulo de Young en función de la temperatura de ensayo para los compuestos de SiC/Si (a) tipo A, (b) tipo B, (c) tipo C y (d) tipo D.

Figura 64. Densidad geométrica y densidad real medida por picnometría del compuesto SiC/Si con diseño de mezcla A-2

Figura 65. Curvas de tensión vs. deformación para los materiales compuestos de SiC/Si en atmósferas de aire ambiente, seco y húmedo, Ar, N₂, CO₂ y Ar+ H₂

Figura 66. Comparación de curvas de tensión vs. deformación para los materiales compuestos de SiC/Si/C en atmósferas de aire ambiente, seco y húmedo, Ar, N₂, CO₂ y Ar+ H₂

Figura 67. Valores máximos de resistencia, módulo de Young y densidad geométrica de los materiales compuestos SiC/Si a 1100 °C, en atmósferas de aire ambiente, seco y húmedo, Ar, N₂, CO₂ y Ar+ H₂

Capítulo 1

Introducción

Contenido

- 1.1. Antecedentes
 - 1.2. Objetivos
 - 1.3. Descripción general de la memoria
 - 1.4. Justificación
 - 1.5. Hipótesis
 - 1.6. Alcances y limitaciones
 - 1.7. Variables de investigación
-

1.1. Antecedentes

Un primer trabajo realizado el año 2016 por Gómez-Martín y colaboradores titulado: “Thermal conductivity of porous biomorphic SiC derived from wood precursors” en el cual fabrican SiC biomórfico elaborado mediante la infiltración reactiva de silicio líquido por capilaridad en una preforma de carbono a partir de la pirólisis a alta temperatura de un precursor poroso de madera. Cuando se elimina el exceso de silicio, se obtiene un material poroso de SiC con una porosidad muy interconectada. Al elegir diferentes precursores de madera, se pueden obtener diferentes distribuciones de tamaño de poro adaptando así las propiedades resultantes. Se estudió la conductividad térmica del SiC biomórfico poroso de cinco precursores diferentes, incluyendo un producto de madera reciclada, con el fin de determinar la correlación microestructura-conductividad. Aquí, se elimina el exceso de silicio mediante un método de extracción-evaporación capilar a alta temperatura. Se utilizó la técnica de láser flash para medir la difusividad térmica en el rango de 300 K a 973 K, con el fin de determinar la conductividad térmica. Se lograron conductividades térmicas en el rango de 4-88 W/mK. La temperatura, la porosidad, la forma y orientación de los poros; y

el tratamiento utilizado para eliminar el silicio restante tienen un impacto significativo en la conductividad térmica resultante (Gómez-Martín et al., 2016).

En el año 2016 se realiza un segundo trabajo por Zhang y colaboradores bajo el nombre “Influence of Carbon Content on Ceramic Injection Molding of Reaction-Bonded Silicon Carbide” en el cual carburo de silicio unido por reacción (RBSC) es preparado mediante la técnica de moldeo por inyección de cerámica (CIM) con materias primas que contienen carburo de silicio (SiC), un sistema orgánico a base de cera y diferentes cantidades de negro de carbón. Como efecto crítico del proceso de sinterización por reacción, se introdujo carbono del negro de carbón y del producto de descomposición de los polímeros orgánicos, respectivamente. Este estudio en primer lugar, describió la influencia del contenido de carbono en el proceso de mezcla e inyección y luego enfatizó el proceso de desaglomeración, ya que jugó un papel importante en el proceso de pirólisis de orgánicos. Los resultados indicaron que la desunión térmica preferible se realizó en N₂ y el rendimiento óptimo se obtuvo para RBSC con 7% en peso de negro de carbón, con una densidad de 2.98 g/cm³, porosidad aparente de 0.24%, resistencia a la flexión de 301.59 MPa y tenacidad de fractura 4.18 MPa.m^{1/2} (Zhang et al., 2016).

Un tercer trabajo realizado el año 2018 por Zhu y colaboradores, los cuales titulan: “Fabrication and characterization of carbon fiber reinforced SiC ceramic matrix composites based on 3D printing technology” desarrollan un método para fabricar compuestos de SiC reforzados con fibra de carbono mediante la combinación de impresión 3D e infiltración de silicio líquido. La preforma se fabricó mediante impresión 3D a partir de polvo compuesto de fibra de carbono recubierto de resina fenólica; luego la preforma se somete a infiltración de resina al vacío seguido de una pirólisis para obtener preformas de Cf/C; finalmente las preformas de Cf/C fueron infiltradas con silicio líquido para obtener compuestos de Cf/SiC. Los parámetros de procesamientos de la impresión 3D muestran efectos significativos sobre las propiedades físicas de las preformas previas a la infiltración y las preformas Cf/C resultantes, lo que afecta en gran medida la microestructura y el rendimiento mecánico de los compuestos finales de Cf/SiC. La contracción lineal de los compuestos de Cf/SiC es inferior al 3%, y la densidad máxima, la resistencia a la flexión y la tenacidad a la fractura son 2.83 ± 0.03 g/cm³, 249 ± 17.0 MPa y 3.48 ± 0.24 MPa m^{1/2}, respectivamente. Eso demuestra la capacidad de fabricar piezas compuestas de Cf/SiC con estructuras complejas (Zhu et al., 2018).

Fleisher y colaboradores realizan una investigación en el año 2019 titulada “Reaction bonding of silicon carbides by Binder Jet 3D-Printing, phenolic resin binder impregnation and capillary liquid silicon infiltration” en la cual se examinó el proceso de fabricación de

carburo de silicio por unión de reacción, impreso en 3D por inyección de aglutinante, sometido a una carbonización adicional por impregnación de resina fenólica como aglutinante; e infiltración capilar de silicio líquido. Se investigó un efecto de la carbonización adicional por la impregnación de aglutinante de resina fenólica en la estructura porosa de SiC impresa en 3D sobre el contenido de Si residual después de la infiltración capilar de silicio líquido y sobre la microestructura del SiC secundario. Los investigadores demostraron que el 50% del contenido de carbón requerido puede ser obtenido mediante este método de carbonización de la misma estructura porosa impresa en 3D antes de la infiltración capilar de silicio líquido. El método de carbonización adicional permitió una disminución significativa del contenido de silicio residual. Fleisher y colaboradores confirmaron experimentalmente la alta eficiencia de la infiltración capilar de silicio líquido para el relleno completo de formas geométricas complejas de paredes delgadas. Esta tecnología de tres pasos permite la fabricación de carburo de silicio unido por reacción de formas geométricas complejas con un espesor de pared inferior a 1 mm y un Si residual inferior al 10-15% (Fleisher et al., 2019).

Finalmente, en el año 2020 se publica un trabajo realizado por Bringas-Rodriguez y colaboradores, titulado: "Evaluación del comportamiento termomecánico en atmosferas controladas de carburo de silicio obtenido a partir de residuos de aserrín de la industria maderera peruana" que consiste en la síntesis de carburo de silicio a partir de residuos de aserrín de madera peruana. Los residuos se prensaron en piezas solidas cilíndricas y posteriormente se pirolizaron en atmosfera inerte y finalmente se infiltraron con silicio metálico en atmosfera de vacío. Se obtuvieron piezas de SiC con silicio remanente en sus poros, por lo que se realizó un ataque químico para limpiar las muestras. Se evaluaron las propiedades mecánicas y termomecánicas en diferentes entornos para conocer el comportamiento del SiC mediante ensayos de compresión. Los valores más altos se obtuvieron a temperatura ambiente en condiciones normales, se logró un esfuerzo máximo de 686 MPa. En todos los casos, las muestras tuvieron un comportamiento frágil como se esperaba. En las pruebas termomecánicas se observó que la resistencia disminuía según el aumento gradual de la temperatura. Finalmente, las pruebas a 500 °C en atmósferas oxidantes, inertes y reductoras mostraron que el SiC mantuvo su esfuerzo máximo de compresión dentro del rango de las pruebas termomecánicas en condiciones normales, lo que significa que este material no fue sensible a los cambios químicos, siendo estable en todas las pruebas (Bringas-Rodríguez et al., 2020).

1.2. Objetivos

Objetivo General

Aprovechar los residuos de la industria maderera (aserrín) peruana para obtener compuestos mecánicos de SiC y SiC/Si con geometrías complejas y alta precisión dimensional que sean compatibles con el uso de técnicas avanzadas de impresión 3D de polvo cerámico e infiltración reactiva.

Objetivos Específicos

- Obtener un material compuesto de carburo de silicio a partir de la pirolisis del aserrín.
- Infiltrar el material precursor de polvo de carbón y aglutinante, con silicio para obtener el compuesto de carburo de silicio, a través de una metodología compatible con el uso de técnicas avanzadas de impresión 3D.
- Evaluar física, mecánica, termo-mecánica, estructural y microestructural los compuestos fabricados.

1.3. Descripción general de la memoria

Esta memoria consta de seis capítulos. Este capítulo 1 (Introducción) comienza con una breve descripción de los principales antecedentes de estudios de fabricación de materiales de SiC, desarrollo e importancia dentro del campo de la investigación y su potencial aplicación en diferentes campos de la industria.

A continuación, se describen los principales objetivos de este trabajo, finalizando con la descripción general de la memoria.

En el capítulo 2 (Marco teórico) se incluyen definiciones importantes para brindar un contexto amplio y adecuado de manera que la información expuesta se comprenda de manera óptima, a través de la explicación definiciones de los términos claves.

En el capítulo 3 (Fabricación de los materiales), se describen las etapas seguidas en la tesis para la fabricación de los materiales, se hacen precisiones respecto a los parámetros utilizados en los procesos de muestreo, pirolisis, molienda, tamizado, mezclado e infiltración.

En el capítulo 4 (Caracterización física, estructural, microestructural, mecánica y termomecánica de los materiales) se describen las técnicas, equipos y parámetros utilizados para la evaluación de la materia prima y los materiales fabricados.

En el capítulo 5 (Resultados y análisis) se presentan datos de la etapa de caracterización de la materia prima y de los materiales fabricados. Se enfatiza en el análisis de los datos mecánicos y termomecánicos y su relación con los datos encontrados en la etapa de caracterización física y microestructural de la materia prima y de los compuestos fabricados.

Finalmente, el capítulo 6 (Conclusiones) se sintetiza la información expuesta, con un enfoque a los resultados y análisis más relevantes de la tesis. Este capítulo busca promover la continuación del estudio de este material en la línea de la optimización de procesos alternativos de manufactura y manufactura aditiva.

1.4. Justificación

La industria maderera en Perú se desarrolla principalmente en la amazonia peruana, generando grandes cantidades de residuos; los cuales son tratados como desechos de manera irresponsable contaminando el medio ambiente y generando grandes pérdidas, con impacto en el medio ambiente. (J. López et al., 2017)

Para superar las desventajas que implican el proceso convencional de fabricación de SiC por el método de Acheson y el posterior sinterizado o mecanizado para la obtención de la pieza, se propone obtener piezas de materiales cerámicos biomórficos de SiC por infiltración de silicio en un carbón obtenido de la pirólisis de residuos de aserrín, lo que conlleva a reducir los costos de materia prima y del proceso de producción ya que las temperaturas de trabajo son evidentemente mucho menores que las del método convencional y el mecanizado de la pieza se realiza en el carbón antes de la infiltración. La producción de SiC a partir de precursores de origen natural, como el aserrín, ha despertado un gran interés en la producción de material ecocerámico. (Hyie et al., 2017)

El presente trabajo usará como precursor celulósico a los residuos provenientes de la industria maderera peruana (aserrín), buscando su aprovechamiento y revalorización industrial. Para esto se cuenta con la participación del Dr. Alegría de la UNAP (Universidad Nacional de la Amazonía Peruana), quien con su experiencia nos permitirá estudiar y seleccionar el tipo de residuo más adecuado para ser usado como materia prima.

Por otro lado, se plantea el uso de la tecnología de Impresión 3D de polvo cerámico, como herramienta para obtener preformas de carbón con geometrías complejas, que luego serán

infiltradas con silicio para obtener piezas y componentes mecánicos de SiC y SiC/Si, y que mantengan la forma y dimensiones de la plantilla de carbón impresa. El uso de la impresión 3D en la fabricación de piezas industriales de SiC y SiC/Si de relativa complejidad, resuelve varios problemas asociados al método convencional, como por ejemplo: (i) elevadas temperaturas de sinterización de polvo de SiC, (ii) mecanizado complejo de SiC bulk para obtener piezas de geometría controlada, (iii) costo y tiempo empleado en el mecanizado, (iv) cantidad de piezas descartadas por fractura durante el mecanizado, (v) limitaciones en la geometría final de las piezas (vi) y baja precisión dimensional.

1.5. Hipótesis

Es posible el aprovechamiento y revalorización de residuos de la industria maderera peruana (aserrín) para el diseño y fabricación de componentes mecánicos de SiC y SiC/Si con geometrías complejas a través de técnicas avanzadas de impresión 3D de polvo cerámico e infiltración reactiva.

1.6. Alcances y limitaciones

Alcances de la investigación

Esta investigación se realizará a nivel de laboratorio, usando como materia prima los residuos de madera (aserrín) de la Amazonía peruana.

Limitación

- Limitación espacial: La investigación se realizará en los laboratorios del Departamento de Ciencias Naturales de la Universidad Católica San Pablo de Arequipa.

- Limitación temporal: El desarrollo de la investigación tiene una duración proyectada de 18 meses.

1.7. Variables de investigación

1.7.1. Variables independientes

- Tipo de precursor maderero (alta densidad y baja densidad)
- Porcentaje de Silicio

1.7.2. Variables dependientes

- Densidad real
- Porcentaje de porosidad
- Rigidez (Modulo de Young)
- Resistencia máxima a la compresión uniaxial

Este trabajo fue financiado por CONCYTEC - PROCIENCIA en el marco de las convocatorias E063-2020-01-BM con contrato N° 002-2020-FONDECYT-BM, y N° 019-2021-prociencia, fue ejecutado en los laboratorios de la Universidad Católica San Pablo.

Capítulo 2

Marco teórico

Contenido

2.1. Definiciones importantes

2.1.1. Carburo de silicio

2.1.2. Técnicas tradicionales y avanzadas de SiC

2.1.3. Impresión 3D en materiales cerámicos

2.2. Materiales de partida

2.2.1. Aserrín

2.2.2. Silicio

2.2.3. Resina fenólica

2.1 Definiciones importantes

2.1.1 Carburo de silicio

El carburo de silicio es un material cerámico que posee diversas aplicaciones industriales, con propiedades exclusivas como alta dureza y resistencia, estabilidad química y térmica, alto punto de fusión, resistencia a la oxidación, alta resistencia a la erosión, etc (Abderrazak & Hadj Hmi, 2011).

Las propiedades del SiC se deben principalmente a su estructura cristalina, la cual puede ser cúbica (β) o hexagonal (α), siendo esta última la más estable química y mecánicamente, incluso a temperaturas superiores a 2000°C. El tipo de estructura obtenida depende en gran medida del método utilizado para su producción.

A pesar de que este material fue descubierto en estado natural desde 1893 por el premio Nobel Dr. Henry Moissan, la mayoría del polvo de carburo del silicio que se consume actualmente a nivel industrial es producido por el proceso de Acheson, que consiste en la reducción de la arena de sílice en contacto con coque del petróleo a una

temperatura cercana a 2400 °C durante 36 horas, para formar el SiC α de grado comercial (Vargas, 2008).

Sin embargo, este proceso tiene asociados graves problemas ambientales, tales como: altos consumos de energía para llegar a las temperaturas de procesamiento, generación de gases de efecto invernadero (subproductos de reacción: CO y CO₂), altos costos de mecanizado (por el uso de herramientas adiamantadas), alto consumo de energía en el proceso de sinterizado de polvo de SiC, entre otros.

El carburo de silicio es el único compuesto binario estable de silicio y carbono que existe en la fase sólida. La estructura del SiC se basa en unidades de bicapas de silicio hexagonal y capas de carbono (Gonzalez Szwacki, 2017). El SiC tiene una característica llamativa que es su politipo, es decir, la formación de un gran número de modificaciones estructurales diferentes sin ningún cambio en la composición y a su vez como pueden reducir la necesidad de elaborar sistemas de gestión térmica que añaden tamaño, peso y coste cuando se usan dispositivos de silicio (Borrego et al., n.d.).

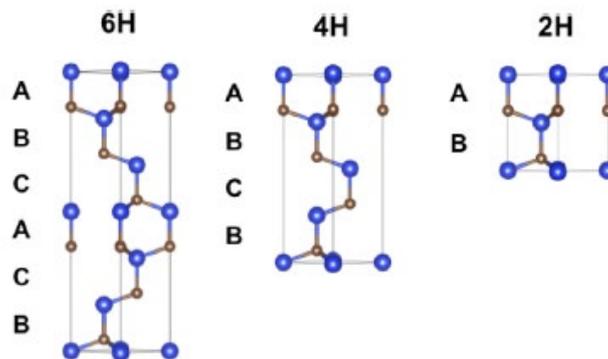


Figura 1. Diferentes politipos de carburo de silicio.

El carburo de silicio sólido existe en formas cristalinas diferentes, la unidad estructural fundamental de este material es un tetraedro coordinado primario unido covalentemente, ya sea SiC₄ o CSi₄. Los cristales de SiC se construyen con estas unidades uniéndose en las esquinas (Bringas Rodriguez, 2021).

2.1.1.1 Propiedades físicas del SiC

Densidad

El valor de la densidad depende del politipo de Carburo de Silicio, y las medidas se obtienen a través de técnicas como rayos-X y realizando el cálculo mediante la siguiente formula:

$$d = \frac{4M}{NV} \quad (1)$$

Donde, M es el peso molecular para SiC (M=40.09715 g/mol), N es el número de Avogadro (6.0221367×10^{23} /mol), y V es el volumen de la celda unitaria (el cubo del parámetro de red para el politipo 3C), y 4 es el número de unidades en la celda.

Tabla 1. Densidades del SiC a temperatura ambiente.

Densidad (g/cm ³)	Politipo	Temperatura(K)
3.214	2H	293
3.166	3C	300
3.211	6H	300

Módulo de Young

El módulo de Young bibliográfico del SiC se ha obtenido utilizando mediciones de carga-deflexión de vigas en voladizo de 3C-SiC. Se determinó que el coeficiente de temperatura para el módulo de Young era $3.2 \times 10^{-5} \text{ GPa}^{\circ}\text{C}^{-1}$ (Harris, 1997).

Tabla 2. Módulos de elasticidad para los diferentes politipos de SiC.

Espesor (mm)	Módulo de Young (GPa)	Temperatura(K)
3.13	392	297
2.35	447	297
1.29	442	297

Resistencia mecánica

El carburo de silicio fabricado a partir de preformas de carbón de origen vegetal mediante el proceso de infiltración reactiva de silicio líquido, permite la obtención de una cerámica porosa con buenas propiedades termo mecánicas, con

microestructuras controlables, y con características atractivas para un amplio número de aplicaciones (Robledo et al., 2005). Estas propiedades dependen de los parámetros y condiciones experimentales, ya sea condiciones de ambiente, de carga; entre otros (Gamarra-Delgado, 2020).

2.1.2 Técnicas tradicionales y avanzadas de SiC

El carburo de silicio poroso (SiC) es uno de los materiales más empleados debido a su combinación única de propiedades, como su excelente resistencia mecánica, su baja densidad y su relativamente alta tenacidad a la fractura tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura (M. Singh & Salem, 2002). Las cerámicas de SiC han sido objeto de investigación en diferentes campos y ámbitos, desde el sector de la automoción hasta aplicaciones ópticas, eléctricas y electrónicas.

Hasta la fecha, la producción a gran escala de SiC se basa en el histórico proceso de Acheson, cuya patente se solicitó hace más de un siglo.

La producción clásica de cerámica de SiC implica la entrada de un exceso de energía en dos aspectos, el exceso de energía térmica para la síntesis y el exceso de energía mecánica para el proceso de pulverización (Kriegesmann, 2014). Esta metodología tradicional para obtener SiC (por sinterización de polvos o moldeo) involucra gran consumo de energía (no amigable ambientalmente) e incluye etapas de elaboración que son costosas y complejas, debido a que es necesario alcanzar altas temperaturas y por diversos métodos para dar una forma específica a la pieza obtenida.

Sin embargo, se están realizando varios esfuerzos en la investigación de metodologías de fabricación alternativas para el SiC.

Las investigaciones más estudiadas en relación con esta problemática son las que utilizan precursores vegetales como materia prima. El carburo de silicio biomórfico (bioSiC) es un material cerámico avanzado basado en el SiC, fabricado mediante un proceso rentable y respetuoso con el medio ambiente, que utiliza la celulosa (madera y aserrín) como precursor de partida. Estos precursores pasan por procesos de calcinación térmica (para obtener carbono) e infiltración reactiva de silicio metálico en preformas carbonosas para obtener piezas de SiC (Bringas-Rodríguez et al., 2020; Presas et al., 2005).

Este avance en la fabricación de SiC a partir de la madera, tiene ventajas como su bajo coste de producción, la diversidad de microestructuras de las maderas y la posibilidad

de generar piezas con formas complejas. Estas características se basan en una estructura de origen biológico, jerarquizada, desarrollada y optimizada por los procesos evolutivos (Bringas-Rodríguez et al., 2020; Presas et al., 2005) para obtener alta resistencia mecánica, baja densidad y alta conectividad entre poros. Por ende, esta metodología de fabricación permite ser aplicada en escalas industriales sin mayor dificultad.

2.1.3 Impresión 3D en materiales cerámicos

La impresión 3D, también llamada Manufactura Aditiva, brinda la oportunidad de producir objetos con una alta tasa de precisión basada en un diseño digital del producto. Recientemente, la impresión 3D ha ganado una inmensa popularidad debido a su capacidad para ofrecer prototipos rápidamente, fabricar moldes y plantillas para facilitar la producción a gran escala, diseños orientados al cliente, un alto grado de precisión para estructuras complejas y eficientes y rápidas fabricaciones personalizadas para la producción a pequeña escala con costos económicos.

La impresión 3D está realizando cambios significativos en varios sectores, incluidos el embalaje, la arquitectura y la construcción, la medicina, la energía, la aviación, la alimentación y otros (Sharma et al., 2021).

La manufactura aditiva es un método de fabricación que funciona agregando material capa por capa para crear un objeto. Esta "adición" de material se puede lograr por varios medios, que incluyen extrusión, soldadura, curado, entre otros.

El proceso comienza con un diseño digital en 3D realizado en un software CAD que enviará a la impresora la información sobre las capas horizontales del objeto. El dispositivo determina una trayectoria para crear cada una de esas capas y una vez que se inicia la impresión, la impresora sigue esa trayectoria para cada capa hasta que se completa la pieza.

Las ventajas de producir piezas capa por capa a través de la impresión 3D incluyen un alto nivel de libertad de diseño, reducción del desperdicio de material mediante el reciclaje de materia prima y la capacidad de crear una variedad de geometrías en una sola impresión, entre otros beneficios. Además, la naturaleza de forma libre de la manufactura aditiva permite la producción única de piezas complejas con propiedades deseables en muchas aplicaciones, como aplicaciones médicas y componentes aeroespaciales (Mostafaei et al., 2021).

El avance de la tecnología de la impresión 3D es exponencial y solo limitado por la imaginación de los usuarios; gracias a su facilidad de uso, la flexibilidad de manufactura y la complejidad de los diseños que se pueden crear (Cabrera, 2019).

Impresión 3D por inyección de aglutinante

Según la norma ISO. ASTM 52900.2015 Standard Terminology for Additive Manufacturing – General Principles –Terminology se definen 7 categorías dentro de la manufactura aditiva:

- Inyección de aglutinante (binder jetting)
- Deposición de energía directa
- Manufactura por extrusión
- Inyección de material
- Fusión de lecho de polvo
- Manufactura por laminación de objetos
- Estereolitografía
- Modelación por deposición fundida

La inyección de aglutinante o binder jetting, es método de fabricación aditiva perteneciente a la familia de tecnologías de fusión de polvo. El proceso de impresión consiste en la inyección de un aglutinante líquido sobre un lecho de polvo que luego se solidifica en sección transversal. (Dini et al., 2020; Mostafaei et al., 2021)

El agente aglutinante es depositado sobre un lecho de polvo, capa por capa, para formar una pieza. Estas capas se forman, una tras otra, hasta obtener la pieza completa a través del cabezal de impresión, el cual pasa sobre la superficie del polvo, depositando gotas de aglutinante (con un diámetro alrededor de 50 μ m) que une las partículas de polvo para formar cada capa del eventual modelo 3D.

Una vez que se termina una capa, se extiende una nueva capa de polvo sobre la capa previamente impresa para que el cabezal de impresión deposite el agente aglutinante (Printing Technologies, 2016).

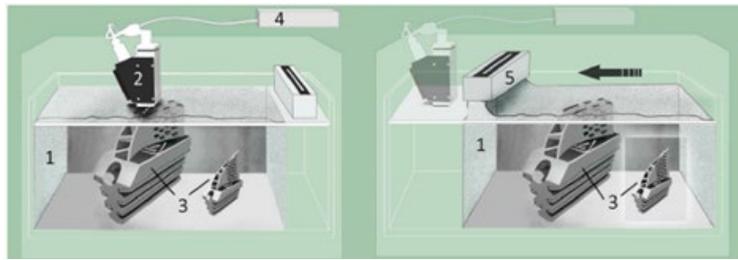


Figura 2. Proceso de impresión 3D por inyección de aglutinante: 1- caja de trabajo de la cama de polvo. 2- cabezal de impresión con inyector. 3- muestras impresas. 4- sistema de suministro de aglutinante. 5- tolva dispensadora de polvo

El proceso de inyección de aglutinante tiene varias ventajas en comparación con otros procesos de manufactura aditiva, por ejemplo:

- Mayormente, es compatible con cualquier material en polvo, tiene el potencial de superar la fusión de lecho de polvo y posee la selección más amplia de materiales de todos los procesos de manufactura aditiva (Utela et al., 2008).
- El proceso de modelado ocurre a temperatura ambiente y condición atmosférica, evitando problemas relacionados con la oxidación, estrés residual, segregación elemental y cambios de fase, lo que hace que el polvo alrededor de las piezas en la caja de construcción sea altamente reciclable.
- No se requiere estructura de soporte para ninguna pieza geométrica que se produzca.
- No se produce un calentamiento o fusión significativa durante la impresión, ya que el calentamiento requerido es mínimo en el proceso de construcción para curar ligeramente el aglutinante (Mostafaei et al., 2018).
- En comparación con los procesos de manufactura aditiva de fusión en lecho de polvo donde la tasa de producción de piezas es baja debido a las limitaciones de la velocidad de escaneo, la inyección de aglutinante tiene altas tasas de producción y puede producir grandes volúmenes de piezas de manera más rentable que otros métodos de fabricación aditiva. Además, algunas geometrías y características finas son más adecuadas para la inyección de aglutinante que la fusión en lecho de polvo u otras tecnologías de manufactura aditiva.
- Es posible lograr varias densidades con porosidad controlada en términos de forma y tamaño utilizando un chorro de aglutinante en función de la temperatura y el tiempo de sinterización.

Los principales inconvenientes de la inyección de aglutinante son:

- Al ser un proceso de varios pasos, se requieren pasos de post-procesamiento (curado y densificación).
- Se obtiene una mayor rugosidad de la superficie y una resolución más baja en comparación con algunos procesos de impresión por fusión de lecho de polvo (Mostafaei et al., 2021).

Recientemente, la inyección por aglutinante es utilizada en diferentes aplicaciones como dispositivos electrónicos (Lakhdar et al., 2021), tecnología alimentaria (Holland et al., 2018), moldes para fundición en arena (Kang et al., 2020), construcción de hormigón (El-Sayegh et al., 2020; Mostafaei et al., 2021), materiales de base biológica renovables (Suárez & Domínguez, 2020), andamios de cerámica (Brunello et al., 2016) y biopolímeros (Utela et al., 2008).

A continuación, en la Figura 3 se ilustra la aplicación del chorro de aglutinante en la industria para crear estructuras de formas complejas.

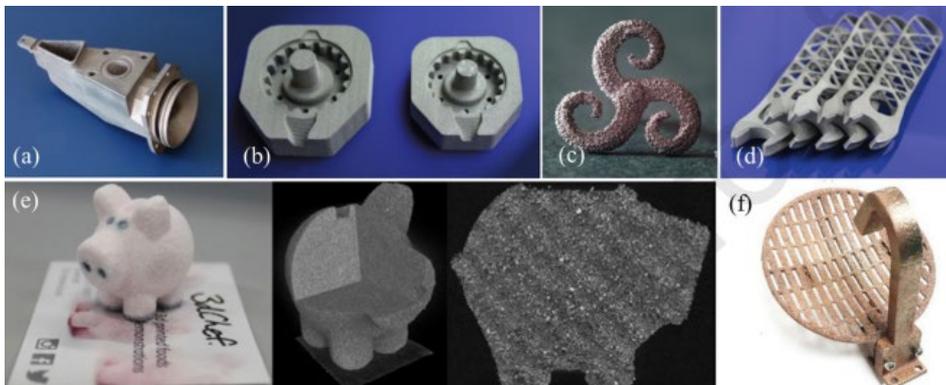


Figura 3. Piezas producidas mediante impresión 3D por inyección de aglutinante: (a) componente de turbina infiltrado con bronce (diseño: Airbus Deutschland GmbH); (b) inserto de molde de acero para herramientas sinterizado a densidad completa (derecha); (c) arete; y (d) llave inglesa (Mostafaei et al., 2019). (e) Pieza impresa que muestra la capacidad de inyección de aglutinante en la industria alimentaria (Holland et al., 2018). f) Antena reflectora de inyección de aglutinante de acero inoxidable 316 e infiltrada con cobre (Rojas-Nastrucci et al., 2017)

2.2 Materiales de partida

2.2.1 Aserrín

Desde una perspectiva global, la gestión actual de residuos y recursos carece de un enfoque holístico que cubra toda la cadena de diseño de productos, extracción de

materias primas, producción, consumo, reciclaje y gestión de residuos (J. Singh et al., 2014).

Los residuos que generan las industrias en el Perú, son una fuente de materiales potencialmente aprovechables, que lamentablemente no son segregados ni clasificados para su recuperación y, a pesar de ello, son transportados para su disposición final a rellenos sanitarios o botaderos que no presentan las condiciones necesarias para un adecuado almacenamiento, lo que posteriormente desencadenará un gran número de impactos negativos, en perjuicio de los ecosistemas y sus habitantes (Bringas-Rodríguez et al., 2020). Esta liberación de grandes volúmenes de desechos al medio ambiente es consecuencia del modelo económico y productivo en el cual las industrias se han fundamentado para su desarrollo: La economía lineal. Esta economía está basada en «tomar, hacer, desechar» y consiste en el consumo de grandes cantidades de materias y energías baratas de fácil acceso, que ha generado un nivel de crecimiento sin precedentes (J. Singh et al., 2014).

Por otro lado, el modelo de economía circular que se viene desarrollando en los últimos años posee un sistema en el cual la obtención de materia prima proviene principalmente de subproductos o “residuos”.

En la actualidad la utilización de los subproductos forestales tiene un alto grado de desaprovechamiento. El aserrín, virutas, despuntes, entre otros, se almacenan en grandes cerros o se quema en calderas, sin poseer un mayor valor agregado o alcanzar una eficiencia energética mayor (Y. M. López et al., 2014).

Es por ello que, en este trabajo se plantea la reutilización de residuos como el aserrín, lo cual otorgará una valorización a este subproducto; para la fabricación de un material de ingeniería de alta precisión y geometría compleja.

El aserrín es el producto de todas las operaciones mecánicas de elaboración de la madera, especialmente del aserrío, y que por lo general no se considera como material primario para la fabricación de pasta debido a su diminuto tamaño.

En la región Loreto, existen miles de toneladas de residuos sólidos, producto de una industria forestal de más de 100 años de vigencia, que se desperdician porque no se le da ningún valor agregado, en la región solo se utiliza para piso de galpones de pollo y también como abono de plantas.



Figura 4. Reutilización de aserrín en galpones de pollos y abono de plantas.

Composición química de los residuos de la industria maderera

La madera es una sustancia fibrosa principalmente compuesta por tres elementos químicos: carbono, hidrogeno y oxígeno, como se muestra en la Tabla 3. Estos elementos básicos son incorporados en una serie de compuestos orgánicos, es decir celulosa, hemicelulosa, lignina y extractos formados en una estructura celular. La estructura celular, las características y cantidades de estos componentes varían de una especie a otra (Asif, 2009).

La estructura de la madera atraviesa un proceso evolutivo que depende del ambiente en el que el árbol maderero crece, es por esto que, la madera tiene diferentes propiedades mecánicas en cuanto a cada especie diferente. La densidad básica de la madera tiene un rango entre $0.3-1 \text{ g/cm}^3$ clasificando así las maderas de baja densidad ($0.3-0.5 \text{ g/cm}^3$), media densidad ($0.5-0.6 \text{ g/cm}^3$) y alta densidad ($0.6-1 \text{ g/cm}^3$) (CPM, 2008).

La biomasa procedente de los residuos forestales presenta concentraciones relativas de estos compuestos (expresadas en % en peso) de hemicelulosa entre un 15-30%, de celulosa entre 40-60% y lignina entre 10-30% (Bringas Rodriguez, 2021).

Tabla 3. Composición química básica de la madera.

Elemento	Porcentaje de peso seco de la madera
Carbón	49
Hidrógeno	6
Oxígeno	44
Nitrógeno	Poca huella

- **Celulosa**

La celulosa es el principal constituyente de la pared celular. Se trata de un homopolisacárido compuesto por unidades de D-glucosa unidos mediante enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals provocando la agregación de cadenas de celulosas para formar estructuras denominadas microfibrillas de celulosa (María et al., 2018). La resistencia de las fibras de celulosa es similar a la del acero y las uniones entre las moléculas de celulosa mediante puentes de hidrógeno hacen que las microfibrillas de celulosa tengan unas propiedades cristalinas en algunas regiones, mientras que el resto adquiere propiedades paracristalinas (Bringas-Rodríguez et al., 2020).

- **Hemicelulosa**

La hemicelulosa es un heteropolisacárido que, a diferencia de la celulosa, la hemicelulosa es un polímero amorfo, irregular y ramificado. Debido a su estructura y composición química, este polímero sirve de enlace entre la lignina y la celulosa en la pared celular (María et al., 2018).

- **Lignina**

La lignina es un polímero amorfo y complejo que cementa las fibras de celulosa, proporciona la rigidez a la pared celular y actúa como barrera contra la degradación microbiana o fúngica de las fibras de celulosa. La lignina supone entre el 20 y el 35 % de la madera en base seca (Mohan et al., 2017).

2.2.1.1 Tipos de residuos utilizados

A partir del diagnóstico de la realidad de uso de residuos de la industria maderera peruana realizado por el Dr. Alegría (investigador asociado del proyecto al cual

pertenece este trabajo), se pudo concluir que las principales especies de madera rolliza de mayor producción en el país, destaca la especie de Shihuahuaco, seguidas de Cachimbo, Tornillo, Cumala, Bolaina, Capinurí, Copaiba, Lupuna, Capirona, Anacasi, Huayruro, Eucalipto, Panguana, Mashonaste, Estoraque y Catahua. A partir de este estudio se determinaron dos especies forestales para realizar estudios en el presente trabajo, estas especies son: *Calycophyllum spruceanum* Capirona, catalogada como madera dura y *Maquira coriacea* Capinurí catalogada como madera blanda; las cuales son especies que abundan en la amazonia peruana y producen un 30% de residuos sólidos en aserrío y laminado. Además de un tercer tipo de muestra de aserrín, el cual es una mezcla de varias especies de diferentes densidades como: *Carapa guianensis* Aubl. *Andiroba*, *Hura crepitans* L. *Catahua amarilla*, *Virola sebifera* Aubl. *Cumala*, entre otras.

A) Capirona

Especie: *Calycophyllum spruceanum* (Benth) Hook.

Familia: Rubiaceae

Sinonimia: *Eukylista spruceana* Benth

Nombres comunes:

- Perú: capirona, palo mulato.
- Bolivia: guayabochi, palo blanco.
- Argentina: ibira moroti.
- Brasil: pau mulato.
- Colombia: capirona de altura, guayabete.
- Ecuador: capirona, corusicaa.
- Venezuela: araguato.

Nombre comercial internacional: Pau mulato.

Se encuentra en la Amazonia del Perú y Brasil, en el Perú se encuentra en los departamentos de Amazonas, San Martín, Huánuco, Loreto, Madre de Dios y Ucayali. Se encuentra en los bosques primarios y secundarios, en terrenos periódicamente inundados, en las formaciones ecológicas de bosque seco tropical (bs – T), bosque húmedo tropical (bh – T) o bosque muy húmedo tropical (bmh – T). A veces crece en comunidades o “Manchales” llamadas “Capironales” (CPM, 2008).

Tabla 4. Propiedades físicas de la madera

Densidad básica	0.76 gr/cm ³
Contracción Tangencial	9%
Contracción Radial	5%
Contracción Volumétrica	15%
Relación T/R	2.30

Tabla 5. Propiedades mecánicas de la madera.

Módulo de elasticidad en flexión	100 000 kg/cm ²
Módulo de rotura en flexión	723 kg/cm ²
Compresión paralela (RM)	283 kg/cm ²
Compresión perpendicular (ELP)	67 kg/cm ²
Corte paralelo a las fibras	87 kg/cm ²
Dureza en los lados	425 kg/cm ²
Tenacidad (resistencia al choque)	2.00 Kg-m

La capirona es una madera muy pesada de alta densidad, que presenta contracciones lineales bajas y la contracción volumétrica es moderadamente estable. Para la resistencia mecánica se sitúa en el límite de la categoría media a alta. Considerada moderadamente fácil de aserrar y de buen comportamiento a la trabajabilidad. Al secado artificial se comporta en forma regular, requiere un programa suave para evitar el riesgo de agrietamiento. Tiene buena resistencia al ataque biológico, no requiere preservación, madera durable, especialmente en elementos fuera del contacto con el suelo.

B) Capinuri

Especie: *Maquira coriacea* (Karsten).

Familia: Moraceae

Sinonimia: *Olmediophaena coriacea* Karsten, *Pseudolmedia coriacea*

Nombres comunes:

- Perú: Capinurí
- Brasil: Muiratinga, capinurí

Nombre comercial: Capinurí

Se encuentra distribuida en zonas neo tropicales, presentes principalmente en la parte norte de América del Sur, muy común en la cuenca amazónica, la del Orinoco y la cuenca alta del río Paraguay. Prefiere los bosques de llanuras aluviales

inundables. En Perú se encuentran en grandes cantidades (manchales) en los departamentos de Loreto, Ucayali y Madre de Dios.

Tabla 6. Propiedades físicas de la madera.

Densidad básica	0.37 gr/cm ³
Contracción Tangencial	6.07%
Contracción Radial	3.27%
Contracción Volumétrica	9.53%
Relación T/R	1.85

Tabla 7. Propiedades mecánicas de la madera.

Módulo de elasticidad en flexión	48 000 kg/cm ²
Módulo de rotura en flexión	192 kg/cm ²
Compresión paralela (RM)	124 kg/cm ²
Compresión perpendicular (ELP)	74 kg/cm ²
Corte paralelo a las fibras	47 kg/cm ²
Dureza en los lados	112 kg/cm ²
Tenacidad (resistencia al choque)	3.40 Kg-m

Es de fácil aserrar, pero crea una superficie lanosa y el alto contenido de sílice desafila las sierras. Se puede laminar mediante corte rotativo o plano a temperatura ambiente. La madera puede ser secada en dos días con un ligero riesgo de alabeo y rajaduras. Es de baja durabilidad natural y generalmente se usa en la fabricación de tablero contrachapado (Juros Mendoza, 2009; Maderas ODL, n.d.).

2.2.2 Silicio

El silicio empleado para la fabricación de los compuestos SiC/Si, fue en forma de polvo, con un porcentaje de pureza de 99.9%.

2.2.3 Resina fenólica

La resina empleada fue Resina fenol-formaldehído (CAS no. 9003-35-4) utilizada como aglomerante. La resina fue comprada en estado líquido viscoso, con una apariencia de color rojizo-marrón. Para disminuir la viscosidad, la resina fue mezclada con etanol con una relación volumétrica de 40% de resina + 60% de alcohol.

Capítulo 3

Fabricación de los materiales

Contenido

- 3.1. Introducción
 - 3.2. Muestreo y homogenización de residuos de madera
 - 3.3. Obtención de polvo de carbón
 - 3.3.1 Molienda y tamizado
 - 3.4. Diseño experimental (matriz de mezclas)
 - 3.5. Fabricación de Carburo de Silicio/Silicio
 - 3.6. Fabricación de SiC/Silicio usando impresión 3D
-

3.1 Introducción

En este capítulo se detallan todas las etapas y los parámetros usados en la fabricación de los compuestos estudiados en esta tesis, partiendo de la selección y caracterización de la materia prima (aserrín) obtenidos de la amazonia peruana (Iquitos, Loreto), hasta la etapa de infiltración y pulido de los compuestos fabricados; el cual está esquematizado en el siguiente gráfico.



3.2 Muestreo y homogenización de residuos de madera

Se utiliza como materia prima dos tipos de aserrín que fueron recolectados y seleccionados a partir de un diagnóstico de la realidad de residuos en la industria maderera peruana, adicionalmente se consideró un tercer tipo de aserrín que contiene una mezcla de varias especies.



Figura 5. Residuos de aserrín de madera

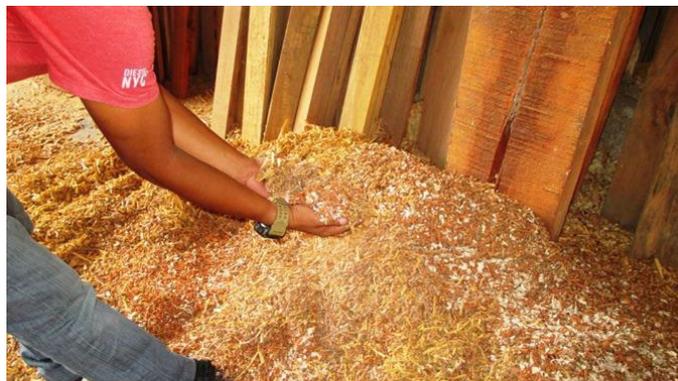


Figura 6. Residuos de madera en forma de viruta

La nomenclatura establecida para la identificación de los 3 tipos de aserrín es la siguiente:

Tabla 8. Nomenclatura de materia prima.

Código	Aserrín
A	Capirona
B	Capinurí
C	Varias especies

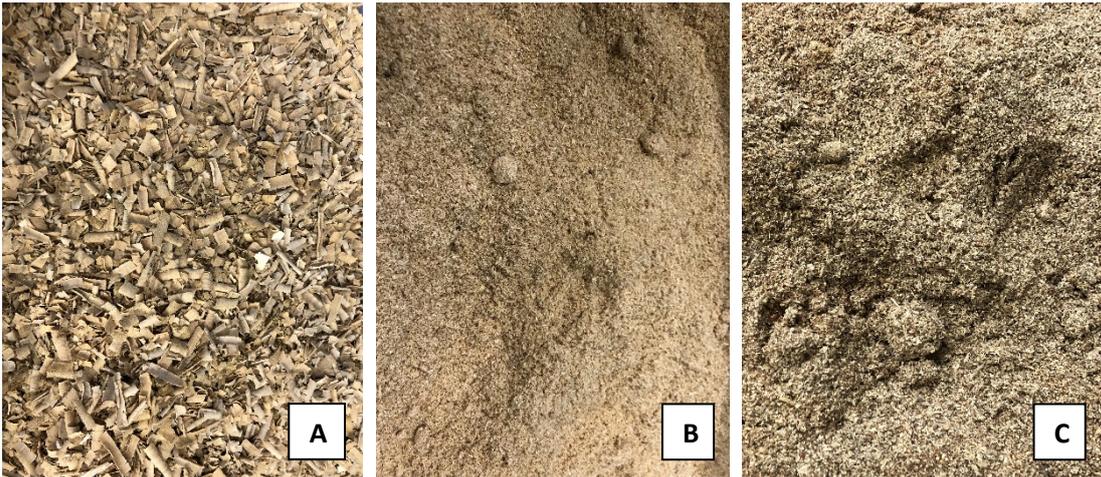


Figura 7. Tipos de aserrín

Los tres tipos de aserrín seleccionados para su estudio y caracterización, se secaron en un horno a 100 °C durante 24 horas, y luego se procedió al proceso de picado para disminuir el tamaño de partículas, finalmente el polvo de aserrín fue tamizado por el tamiz No. 80, para homogenizar el tamaño de partícula de los tres tipos de muestras.



Figura 8. Laboratorio de investigación de la Universidad Católica San Pablo

3.3 Obtención de polvo de carbón

Para transformar el aserrín en carbón, el aserrín es sometido a un proceso de calcinación en atmosfera inerte, en este caso de Argón, al cual también se le conoce como pirólisis.

El aserrín fue comprimido en un molde cilíndrico para obtener una geometría cilíndrica como se muestra en la Figura 10, esto con el fin de optimizar del proceso, obteniendo mayor cantidad en menor tiempo.

Mediante el proceso de pirólisis se da una descomposición térmica de la materia orgánica (aserrín) transformándose en carbón. Para este proceso se utilizó un horno tubular de alúmina de marca OTF-1200X MTI CORPORATION el cual su temperatura máxima de calentamiento es de 1200°C.



Figura 9. Horno tubular para pirólisis en funcionamiento.

Las masas fueron depositadas en un crisol de alúmina, y luego fueron registradas antes de iniciar el proceso térmico a fin de calcular el porcentaje de pérdida de masa; para luego ser introducidas en el horno. Posteriormente, se procedió con el sellado de ambos extremos del tubo con juntas tóricas y bridas de conexión para gas, lo que permitió el calentamiento con un flujo constante de Argón, creando una atmósfera inerte en ausencia de oxígeno, la cual influye en la calidad del carbón obtenido, evitando así la aparición de ceniza.

El horno se programó para que alcanzara la temperatura de 800°C. El perfil térmico para alcanzar esta temperatura consistió en 3 etapas. La velocidad de la primera rampa de calentamiento de a una velocidad de 10 °C/min hasta la temperatura objetivo. La segunda etapa fue la isoterma en la temperatura objetivo, que tuvo una duración de 1 hora. Finalmente, la última etapa fue la rampa de enfriamiento hasta temperatura ambiente, con una velocidad de 10 °C/min.



Figura 10. Aserrín compactado para proceso de pirolisis



Figura 11. Crisol de alúmina con aserrín compactado previo al inicio de la pirolisis



Figura 12. Carbón obtenido mediante pirolisis

3.3.1 Molienda y tamizado

El carbón obtenido por medio de la pirólisis, se somete al proceso de molienda usando un molino planetario, a fin de homogeneizar el tamaño de las partículas de carbón. Seguidamente el polvo obtenido fue tamizado a través de una malla ASTM nº 140, obteniendo partículas con un tamaño menor a 105μ .



Figura 13. Carbón en molino planetario



Figura 14. Proceso de molienda de muestras de carbón

3.4 Diseño experimental (matriz de mezclas)

El polvo de carbón tamizado se utilizó para la fabricación de diversas mezclas de carbón y aglutinante, en este trabajo se utilizó resina fenólica (nº CAS 9003-35-4) como aglutinante. El aglutinante se disolvió en alcohol para mayor facilidad en su manipulación y mezcla con el polvo de carbón.

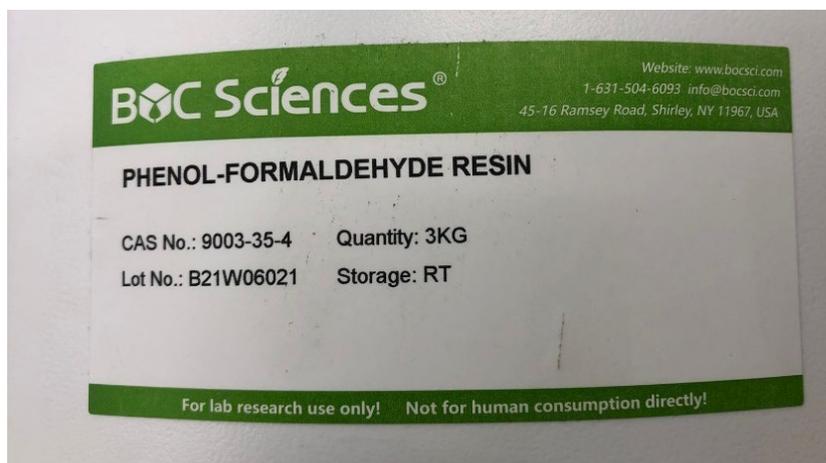


Figura 15. Etiqueta de resina fenólica

Se prepararon cuatro tipos de mezclas de polvo de carbón con aglutinante, cuyas proporciones volumétricas C-A se muestran en la Tabla 12.

Tabla 9. Relación volumétrica utilizada en la preparación de las preformas de carbono.

Tipo	Carbon (C)	Aglutinante (A)
A-1	0.7	1
A-2	1	1
A-3	1.5	1
A-4	2	1

La mezcla se agitó por 10 minutos y luego se prensó en un molde cilíndrico de acero con una presión de 5 toneladas. Las muestras prensadas se depositaron en un crisol de alúmina y se sometieron al proceso de pirólisis en las mismas condiciones de temperatura, tiempo y atmosfera (800 °C, 1 h, Ar), obteniéndose preformas de carbón de geometría cilíndrica.



Figura 16. Proceso de mezclado de polvo de carbón con resina fenólica

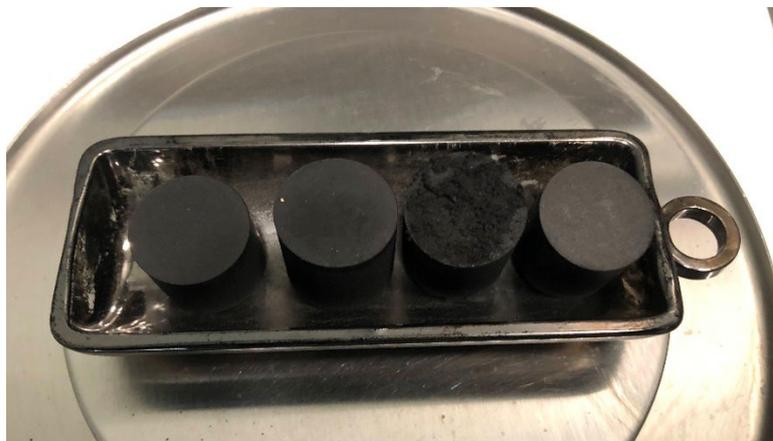


Figura 17. Mezclas de carbón y aglutinante prensadas previas a la pirolisis

Cabe mencionar que esta etapa del proceso, presentó dificultades al momento del mezclado para obtener una mezcla totalmente homogénea.

3.5 Fabricación de Carburo de silicio

Las muestras de carbón obtenidas fueron cortadas en discos de 2,5 mm de espesor, estas preformas se limpiaron con agua destiladas en un sonicador durante 15 minutos, seguido se secaron en una estufa por 10 minutos a 80 °C. Finalizado el secado, los discos de carbón estuvieron listos para ser infiltrados.



Figura 18. Crisoles con preformas de carbón

Los discos de carbón se pesaron para realizar el cálculo estequiométrico de la cantidad de polvo de silicio que debe ser añadido. La relación volumétrica Si:C fue de 2,96 : 1 (30% de exceso de silicio respecto a la cantidad estequiométrica para la cantidad de carbono a infiltrar). Ambos materiales fueron depositados en crisoles de nitruro de boro; colocando una cama de polvo de silicio y el disco de carbón, los cuales fueron introducidos en un horno tubular de marca GSL-1600X-50-UL MTI CORPORATION que tiene una capacidad máxima de calentamiento de 1600 °C.



Figura 19. Horno tubular para infiltración en funcionamiento

El proceso de infiltración consistió en 3 etapas del perfil térmico. Se inició con una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta alcanzar la temperatura objetivo de 1550 °C. Durante los primeros 15 minutos del proceso se hizo un barrido de Argón, después de cumplirse este tiempo se suspendió el flujo y se encendió la bomba de vacío hasta que el vacío se mantuvo constante. El flujo de gas y la ulterior desgasificación al vacío se aplicaron para garantizar

que el tubo no tuviera aire ni gases impuros que pudieran reaccionar con el silicio y puedan ocasionar formación de óxidos durante el proceso (Túlbez et al., 2016).

Seguidamente, la siguiente etapa del perfil térmico fue mantener constante la isoterma en 1550 °C durante 1 hora, y la última etapa fue el enfriamiento hasta alcanzar la temperatura ambiente a una velocidad de 10°C/min.

Las piezas obtenidas de carburo de silicio, presentaron silicio remanente en la superficie, el cual fue removido a través del pulido.



Figura 20. Discos de carburo de silicio después del pulido

3.6 Fabricación de SiC usando impresión 3D

Este apartado describe las etapas, validadas a nivel de laboratorio, para la fabricación de piezas y componentes industriales de carburo de silicio con geometrías complejas y precisión dimensional. Se empezará con la descripción de la adecuación de la materia prima principal (aserrín de madera), luego se continuará con la descripción del proceso de obtención del carbón por calcinación en atmósfera inerte, luego se detallará la etapa de manufactura aditiva, mediante el uso de la tecnología de impresión 3D de polvo de carbón con ayuda de un aglomerante orgánico comercial (resina fenólica). Finalmente, se describirá el proceso de infiltración de silicio metálico en preformas carbonosas obtenidas previamente por pirolisis de piezas de carbón-aglomerante derivadas del proceso de impresión 3D. Es importante señalar el uso de una etapa de escaneamiento 3D al inicio (para escanear piezas y componentes industriales metálicas) y al final del proceso (para validar la precisión dimensional de las piezas de SiC obtenidas).

3.6.1. Descripción de la tecnología

La tecnología desarrollada se puede dividir en las siguientes 7 etapas claves:

- Escaneamiento 3D de piezas industriales
- Adecuación de la materia prima
- Obtención de carbón
- Impresión 3D de preformas de carbón-resina
- Obtención de preformas carbonosas
- Obtención de piezas industriales de SiC
- Validación dimensional

Cada una de las etapas anteriores requiere de un cuidado importante. A continuación, se describen cada una de las etapas:

3.6.1.1. Escaneamiento 3D de piezas industriales

El proceso de escaneamiento 3D nos permitió obtener archivos digitales de cualquier objeto (piezas o componentes mecánicos industriales) con alta precisión dimensional, esto permitió que dichos archivos, puedan ser usados como modelos tridimensionales para la obtención de piezas de la misma geometría y dimensiones, pero en otro material (en nuestro trabajo carbón, que luego se convirtió en Carburo de Silicio), mediante manufactura aditiva (impresión 3D de polvo cerámico). En nuestro trabajo se usó un escáner 3D marca ENVAL, modelo Handyscan 307. La figura 21 muestra el equipo y el proceso de escaneamiento.



Figura 21. Escáner 3D marca ENVAL, modelo Handyscan 307 y procedimiento de escaneamiento.

3.6.1.2. Adecuación de la materia prima

El proceso de adecuación de la materia prima principal (aserrín de madera) consistió de la evacuación/eliminación de residuos de tamaño macroscópico y secado del material (figura 22(a)). Luego, y de ser el caso, se procedió a la reducción del tamaño de los residuos (figura 22(b)), para obtener polvo de aserrín de tamaño pequeño, tal como se aprecia en la figura 22(c). El secado se realizó colocando el aserrín en bandejas metálicas y llevando luego a temperaturas de 80 °C durante 24 horas, en un horno estufa.

La reducción de tamaños de fibras de madera se realizó con la ayuda de una picadora de plástico y sobre el material seco. Es importante mencionar la necesidad de reducir el tamaño de los residuos de madera para facilitar el prensado de briquetas en una etapa posterior.



Figura 22. Procesos de eliminación de residuos/secado (a), reducción de tamaño de residuos (b) y residuos triturados (c)

Luego de la obtención del residuo reducido se volvió a secar a 80°C durante otras 24 horas, posterior a esto, el material fue tamizado (figura 23) y quedó listo para las siguientes etapas.

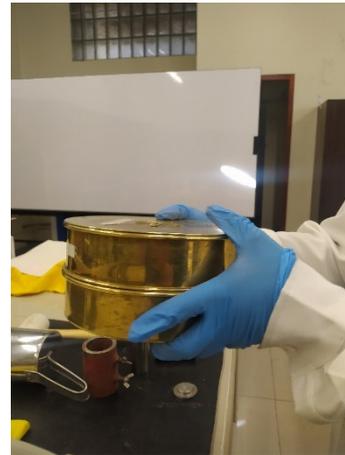


Figura 23. Proceso de tamizado del polvo de aserrín

3.6.1.3. Obtención de carbón

La obtención del carbón (materia prima principal para la impresora 3D) se realizó a partir del polvo de aserrín. En esta etapa primero se usó un molde metálico como el de la figura 4(a) y una prensa hidráulica manual como el de la figura 24(d). El objetivo del prensado fue poder aglomerar la mayor cantidad de aserrín en un preforma, para poder luego llevar dichas briquetas a un proceso de calcinación (considerar el volumen limitado en el horno tubular usado). El aspecto de las briquetas obtenidas se presenta en la figura 25.



Figura 24. Proceso de prensado para la obtención de briquetas de polvo de aserrín



Figura 25. Aspecto macroscópico de briquetas de aserrín.

Luego del prensado de un buen número de briquetas, estas fueron colocadas en crisoles de cuarzo y sometidas a un proceso de calcinación a temperaturas entre 500 y 800 °C en atmosfera inerte de argón. La figura 26 muestra el proceso de calcinación de briquetas para la obtención de polvo de carbón.

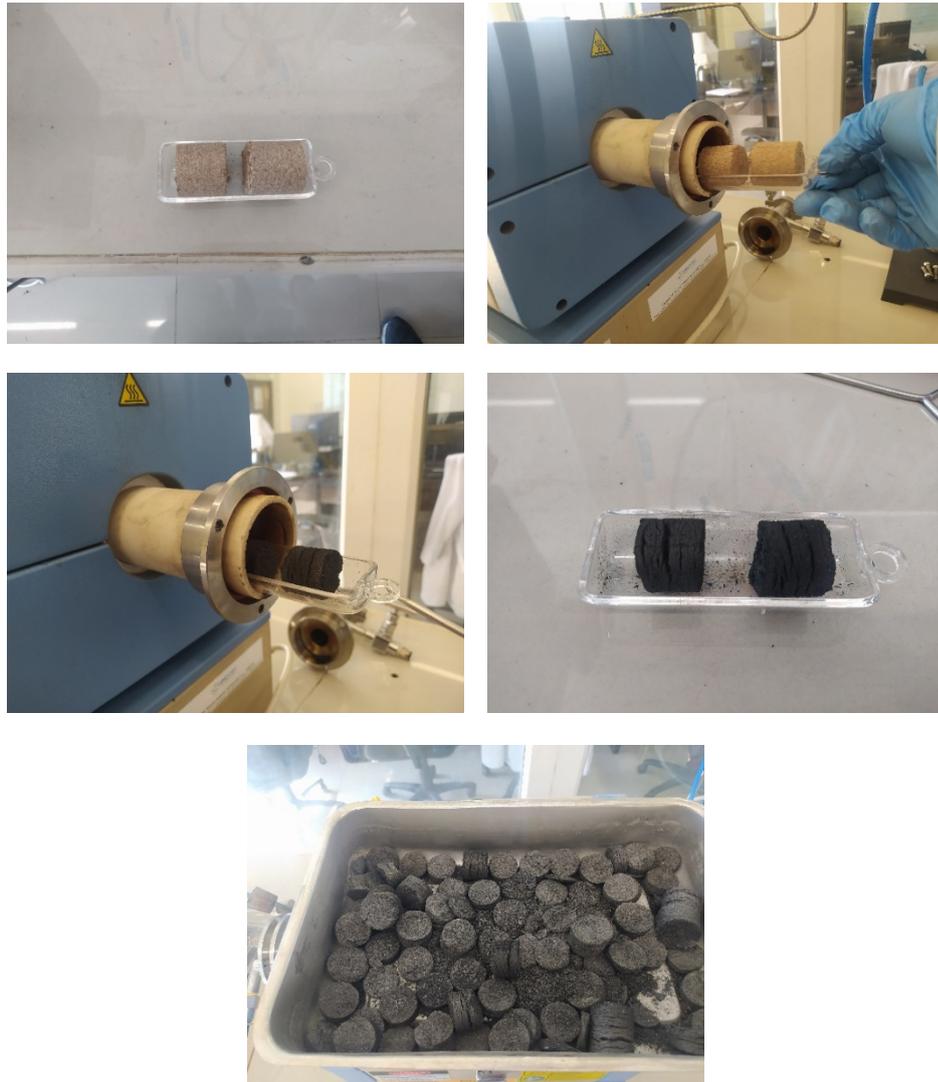


Figura 26. Proceso de calcinación de briquetas de aserrín de madera para la obtención de polvo de carbón

Posteriormente se realizó el proceso de molienda de las briquetas calcinadas, para esto se usó un molino planetario con bolas de acero (500 RPM, 5 minutos). El polvo de carbón obtenido se tamizó por malla ASTM N° 140 y se colocó en bolsas herméticas, tal como se observa en la figura 27



Figura 27. Proceso de molienda, tamizado y embolsado de polvo de carbón.

3.6.1.4. Impresión 3D de preformas de carbón-resina

El polvo de carbón tamizado obtenido en la etapa 3 se usó como materia prima de la impresora 3D mostrada en la figura 28, el funcionamiento de la impresora 3D consiste en colocar capas de pequeño espesor de carbón intercaladas con capas de resina fenólica

(aglutinante), esta secuencia se repite varias veces hasta completar la construcción del sólido con la forma y geometría previamente definidas.



Figura 28. Impresora 3D de polvo cerámico usado en este trabajo

3.6.1.5. Obtención de preformas carbonosas

Las preformas carbonosas se obtuvieron luego de que se eliminara la resina (aglutinante) usada en la etapa previa de impresión 3D, en esta etapa se usaron los mismos parámetros que se usaron en la calcinación de las briquetas de aserrín, es decir, temperaturas entre 500 y 800 °C y en atmosfera inerte. La figura 29 muestra el aspecto de las preformas carbonosas obtenidas.



Figura 29. Preformas carbonosas luego de la eliminación de la resina aglutinante.

3.6.1.6. Obtención de piezas industriales de SiC

En esta etapa las preformas carbonosas son convertidas en piezas de carburo de silicio, mediante el proceso de infiltración de silicio metálico a altas temperaturas (entre 1500 o 1600 °C) y en vacío. La figura 30 presenta el proceso de infiltración de silicio en preformas carbonosas.

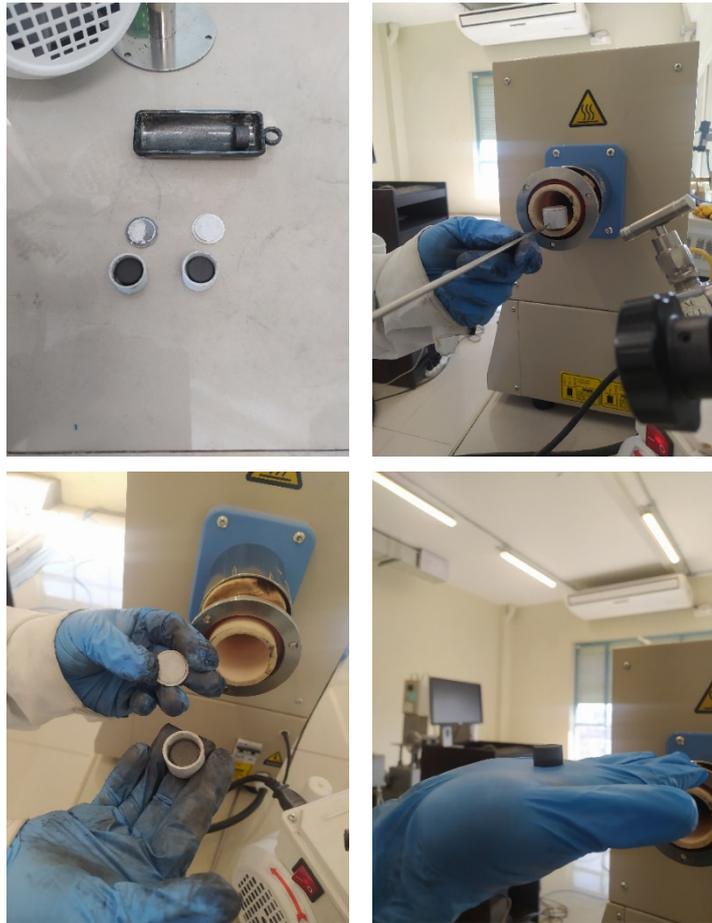


Figura 30. Proceso de infiltración de silicio en preformas carbonosas.

3.6.1.7. Validación dimensional

La etapa final busca validar, por escaneamiento 3D, la forma y dimensiones de la pieza industrial, luego del proceso de infiltración de silicio en preformas carbonosas (figura 31)

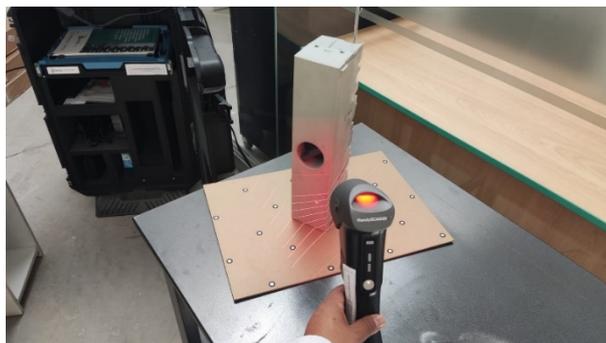


Figura 31. Proceso de validación dimensional de piezas industriales, luego del proceso de infiltración de silicio en preformas carbonosas.

Capítulo 4

Caracterización física, estructural, microestructural, mecánica y termomecánica de los materiales

Contenido

- 4.1. Introducción
 - 4.2. Técnicas de caracterización
 - 4.2.1. Densidad de los materiales
 - 4.2.2. Contenido de humedad
 - 4.2.3. Difracción de rayos X
 - 4.2.4. Análisis por microscopía óptica y electrónica
 - 4.2.5. Análisis térmico por DSC/TGA
 - 4.2.6. Ensayos mecánicos y termomecánicos
-

4.1. Introducción

En este capítulo se describen las técnicas y parámetros usados en la caracterización de los materiales de partida y los compuestos fabricados. Se presenta el fundamento de cada una de las técnicas y la información que se puede obtener de cada una.

4.2. Técnicas de caracterización

4.2.1. Densidad de los materiales

Fundamento de la técnica

La determinación de la densidad real de los materiales sólidos (materias primas y morteros fabricados) se realizó en un equipo de Picnometría de Helio marca Micromeritics, modelo AccuPyc II 1345. Esta técnica de caracterización de materiales se basa en el principio de Arquímedes. El picnómetro es un recipiente de volumen estable que se llena con un fluido de densidad conocida (Helio en este caso). Cuando posteriormente se introduce la muestra cuya densidad se quiere conocer, ésta desplaza un cierto volumen de fluido equivalente al

volumen de la muestra objeto de estudio. Conocida la masa de la muestra con gran exactitud, es posible calcular su densidad.

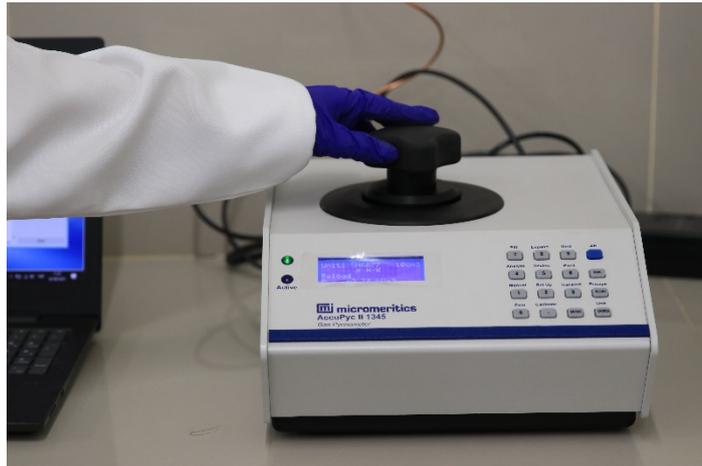


Figura 32. Equipo de Pícnometría de Helio utilizado en este trabajo

4.2.2. Contenido de humedad

Tomando como referencia la Norma Técnica Peruana NTP 251.0.10 se preparó el material del ensayo, obtenido 18 probetas, 6 por cada tipo de aserrín; para el ensayo de determinación de contenido de humedad. Cada una de las 18 probetas fueron pesadas antes del secado (M_1).

Las 18 probetas fueron puestas en una estufa Isotherm Forced Convection Oven, en la cual se programó la temperatura a 108 °C durante 30 horas para asegurar su secado total. Después del secado las probetas se introdujeron a un desecador con Silica Gel desecante indicador J.T. Baker hasta que alcanzaron la temperatura ambiente, finalmente se realizó el pesaje de cada una de las muestras (M_2).



Figura 33. Secado de probetas.

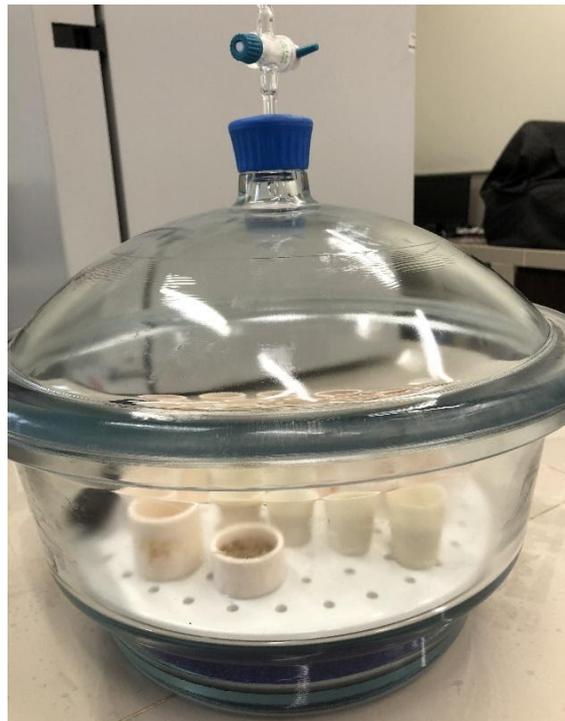


Figura 34. Probetas en el desecador.

El contenido de humedad se calculó utilizando la siguiente fórmula:

$$CH\% = \frac{M_1 - M_2}{M_2} \times 100 \quad (2)$$

CH% = Contenido de humedad en porcentaje

M_1 = Masa de la probeta antes del secado

M_2 = Masa de la probeta después del secado

4.2.3. Difracción de rayos X

Fundamento de la técnica

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización estructural de alta precisión, versátil y no destructiva. Consiste en hacer incidir un haz de rayos X a través de un cristal o polvo cristalino de la sustancia estudiada.

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda, del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando los rayos X alcanzan un átomo interactúan con sus electrones exteriores. Estos reemiten la radiación electromagnética incidente en diferentes direcciones y con pequeños cambios en su frecuencia. Este fenómeno se conoce como “Dispersión de Rayleigh”.

Los rayos X reemitidos desde átomos cercanos interfieren entre sí constructiva o destructivamente. Cuando los rayos X atraviesan un material cristalino, los átomos al estar agrupados de manera ordenada, difunden la radiación simultáneamente, reforzando el frente de onda en algunas direcciones privilegiadas (interferencia constructiva). Este fenómeno es lo que se conoce como “Difracción”.

La condición para que una familia de planos paralelos difracte un haz de rayos X, viene dada por la “Ley de Bragg”:

$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta \quad (3)$$

Dónde:

n: es un número entero

λ : es la longitud de onda de los rayos X

d: es la distancia entre los planos de la red cristalina

θ : es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

Trazando las posiciones angulares y las intensidades de los picos producidos por la radiación resultante se genera un espectro que es característico de la muestra y sirve para caracterizarlo estructuralmente.

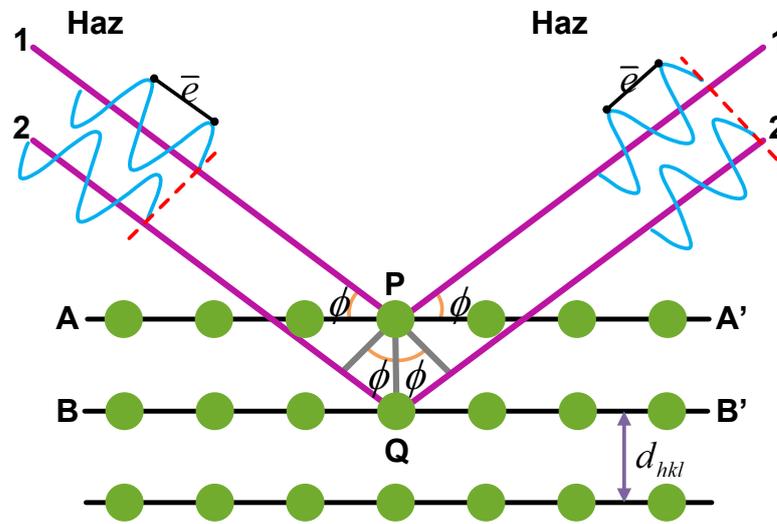


Figura 35. Interacción de los rayos X con los átomos

Para la determinación de las fases cristalinas presentes en los materiales estudiados en este trabajo se ha empleado un difractómetro de rayos X con geometría Bragg-Brentano (figura 35), donde los rayos X filtrados divergen desde una línea origen e inciden sobre la muestra. Los rayos difractados por los planos cristalinos son recogidos por un detector y convertidos en impulsos eléctricos que se traducen en un gráfico característico.

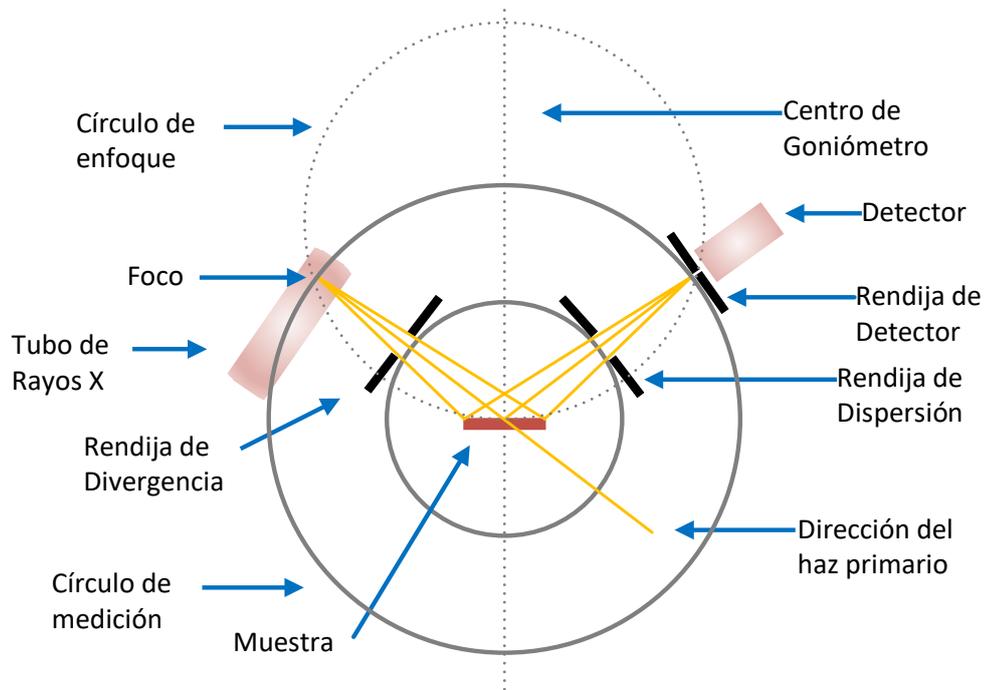


Figura 36. Esquema de la geometría Bragg-Brentano.

El equipo utilizado en la caracterización estructural del polvo de carbón y de los compuestos de carburo de silicio, fue un difractómetro Panalytical Aeris (figura 36). Se han empleado las siguientes condiciones de trabajo: configuración Bragg-Brentano con radiación CuK_α ($\lambda = 1.5418$ angstroms), y filtro de Ni, con una tensión del tubo de rayos X de 40 kV y una intensidad de corriente de 30 mA, se empleó un modo de barrido angular continuo con un rango 2θ desde 10° a 70° , en pasos de 0.015° con pasos de $0,02^\circ$ en 2, utilizando la longitud de onda del Cu Ka.



Figura 37. Fotografía del difractómetro de rayos X

4.2.4. Análisis por microscopía óptica y electrónica

Fundamento de la técnica

Respecto al estudio por microscopía electrónica de barrido, cuando un haz de electrones incide sobre un material, el haz puede interactuar tanto con el núcleo como con la nube electrónica de los átomos constituyentes de dicho material. En el caso en que la interacción tenga lugar con el núcleo de los átomos, los electrones son “retrodispersados” por estos núcleos por la acción de las fuerzas coulombianas. Estos electrones pierden muy poca energía en la interacción y pueden alcanzar la superficie desde zonas profundas del material. Evidentemente el número de electrones retrodispersados dependerá del núcleo con el cual ha interactuado lo que nos permite obtener una “información del material a nivel de su composición elemental”.

Durante el proceso antes descrito, ocurre también que tanto los electrones incidentes como los retrodispersados interactúan con los electrones que forman los átomos del material, pudiendo originar la expulsión de electrones de las capas externas, lo que se conoce como “Electrones Secundarios”. Estos electrones poseen una energía reducida y sólo aquellos que

estén próximos a la superficie podrán abandonar el material. Estos electrones salen en todas direcciones, permitiéndonos realizar un estudio de la morfología del material.

Estos dos procesos descritos (figura 38), son las bases de la Microscopía Electrónica de Barrido” (SEM)

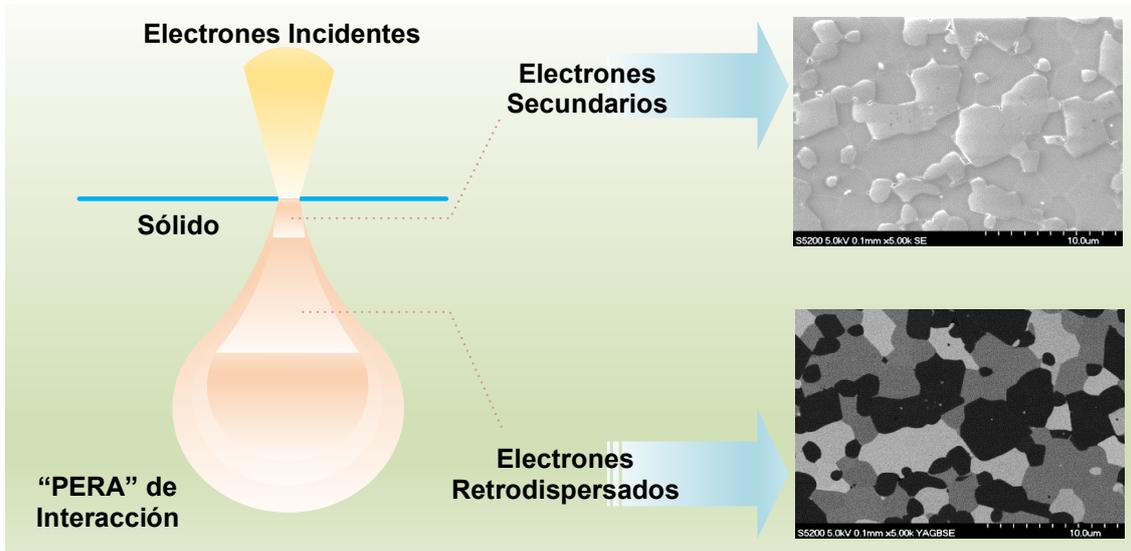


Figura 38. Bases de la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Un microscopio electrónico de barrido, consiste básicamente de una columna que debe estar en vacío, y es donde se encuentra el sistema de iluminación, a saber: cañón de electrones (Electron gun) y sistema de lentes electromagnéticas (condensadora y objetivo).

El haz de electrones pasa a través de las lentes condensadoras y de objetivo, y es barrido a lo largo de la superficie de la muestra por las bobinas de barrido, mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie. Al mismo tiempo se utiliza el foco de un tubo de rayos catódicos (TRC) para proporcionar contraste a la imagen. Tanto el haz de electrones que proviene del detector como el foco (TRC) son barridos de forma similar a la de un receptor de televisión dando lugar a la imagen ampliada. El voltaje de aceleración de un microscopio electrónico de barrido se encuentra entre 2 Kv y 50 Kv.

En la figura 39 se muestra un esquema del sistema de formación de imágenes en el Microscopio Electrónico de Barrido. En esta tesis se usó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Zeiss Leo 1530 Gemini (FE-SEM) (figura 39), para observar las partículas de los materiales de partida. Se tomaron micrografías en modo de electrones secundarios y retrodispersados.

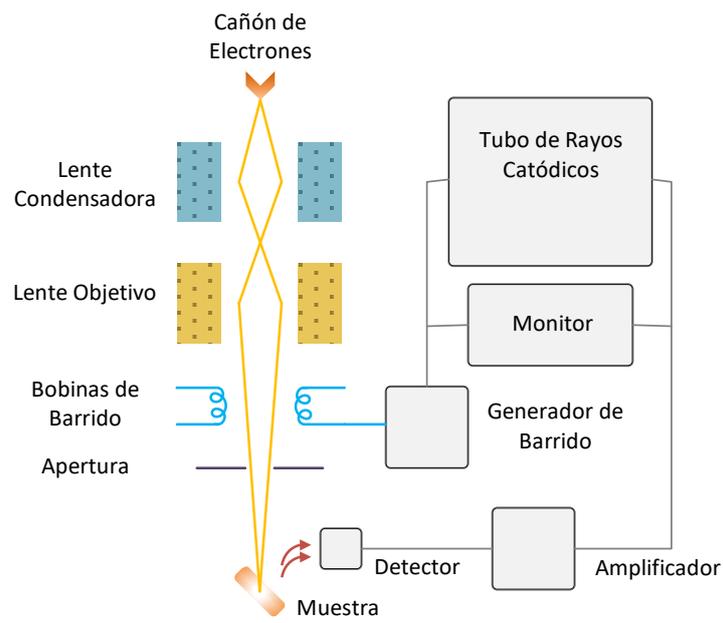


Figura 39. Sistema de formación de imágenes en SEM

La morfología de los compuestos fabricados se estudió mediante observaciones bajo un microscopio óptico Cooling-Tech modelo 1600X. Las muestras observadas fueron previamente pulidas.



Figura 40. Microscopio óptico digital.

4.2.5. Análisis térmico por DSC/TGA

Fundamento de la técnica

El término análisis térmico engloba una serie de técnicas en las cuales algún parámetro físico del sistema es medido de manera continua en función de la temperatura.

El análisis térmico diferencial (DTA), es una técnica en la que se miden las variaciones de temperatura entre dos sustancias cuando ambas se someten a un calentamiento programado. Una de las sustancias es la muestra problema y la otra un material inerte de referencia, que suele ser corindón o platino. En el material inerte las variaciones de temperatura no se manifiestan, mientras que en la muestra problema se producen reacciones endotérmicas o exotérmicas que vendrán reflejadas en el gráfico correspondiente (figura 41).

Tanto el material inerte como la muestra problema, se colocan en sus respectivos portamuestras (crisoles de alúmina, Pt/Rh 18%, etc.) que llevan en su base un termopar de platino (tipo S). Al comenzar el ensayo, la señal que envían ambos termopares es la misma, pero en el momento en que en la muestra problema tiene lugar un proceso que involucre transferencia de calor, se manifiesta una diferencia de señal respecto al termopar del material inerte. Así, si la temperatura registrada en la muestra problema está por encima de la del material inerte significa que están teniendo lugar procesos exotérmicos mientras que, por el contrario, si está por debajo los procesos son endotérmicos (figura 41).

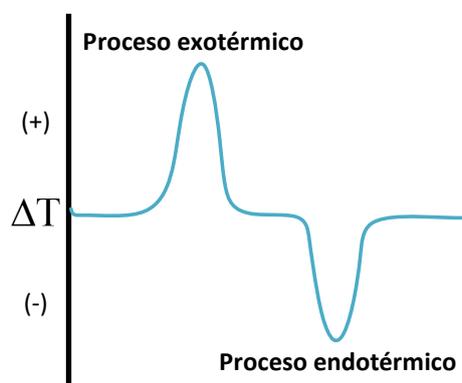


Figura 41. Curva termo-diferencial típica de un análisis por DTA

El análisis térmico gravimétrico (TGA), es una técnica que determina las variaciones de masa de una determinada muestra problema en función de la temperatura o del tiempo, en el primer caso (experimento dinámico) la temperatura de la muestra va aumentando de

manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo), y en el segundo (experimento isoterma), la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento.

La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina "termograma". En el registro de un termograma, la ordenada representa la variación de masa mientras que la abscisa refleja el incremento de temperatura o la variación del tiempo del ensayo (figura 42)

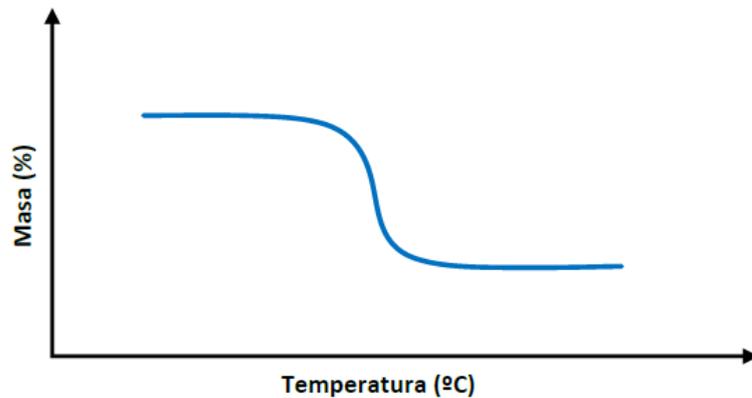


Figura 42. Curva termo-gravimétrica típica de un análisis por TGA

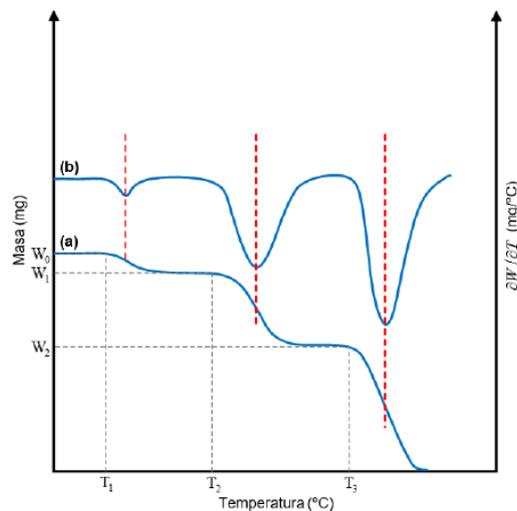


Figura 43. Termogramas diferencial (curva superior, eje derecho) y convencional (curva inferior, eje izquierdo).

Existen otros tipos de análisis denominados de termogravimetría diferencial donde se registra o representa la derivada de la variación de masa con respecto a la temperatura o respecto al tiempo dependiendo de que el experimento sea dinámico o isoterma respectivamente. En la figura 43 se representan los dos tipos de termogramas: a) convencional, b) diferencial.

En esta tesis se muestran los resultados de DSC y TGA de muestras de las especies de aserrín. El equipo utilizado para los estudios térmicos fue un SDT Q600 (Simultaneous DSC/TGA) (figura 44), de la casa TA Instruments, con el cual se han medido simultáneamente la diferencia de flujo de calor (DSC) y el cambio de masa (TGA).

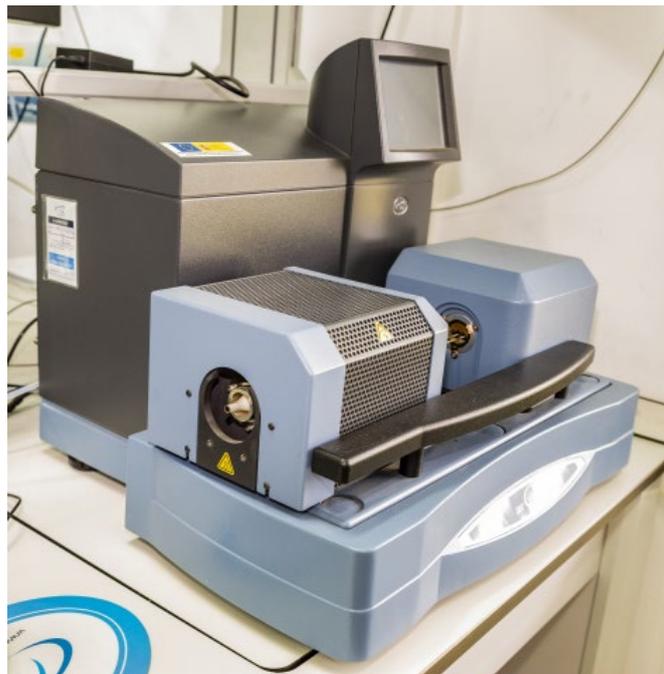


Figura 44. Equipo de medidas térmicas SDT Q600 (Simultaneous DSC/TGA) de la casa TA Instruments.

4.2.6. Ensayos mecánicos y termomecánicos

La caracterización mecánica y termomecánica se realizó mediante ensayos de compresión uniaxial a velocidades de compresión constante de 0.05 mm/min., hasta la fractura del material. Las pruebas de compresión se realizaron sobre muestras en forma de paralelepípedos de 2.5mm x 2.5mm x 5mm, éstas pruebas permitieron la obtención de los valores de resistencia máxima a la compresión y módulo de Young.

La primera etapa fue la evaluación mecánica y termomecánica de a temperatura ambiente, 1100 °C y 1400 °C de los 4 tipos de mezclas.

Tabla 10. Tipos de mezclas para ensayos mecánicos

Tipo	Nombre	Carbon (C)	Aglutinante (A)
A-1	A	0.7	1
A-2	B	1	1
A-3	C	1.5	1
A-4	D	2	1

Por otro lado, y luego de analizar los datos de la primera etapa de evaluación mecánica, para la segunda etapa de ensayos mecánicos se seleccionó una de los 4 tipos de mezclas (A-2), para realizar ensayos de compresión uniaxial con una velocidad constante de 0.05 mm/min, a alta temperatura (1100°C) en diferentes tipos de atmosfera controlada (ambiente, aire seco, aire húmedo, Ar, N₂, CO₂ y Ar+H₂)

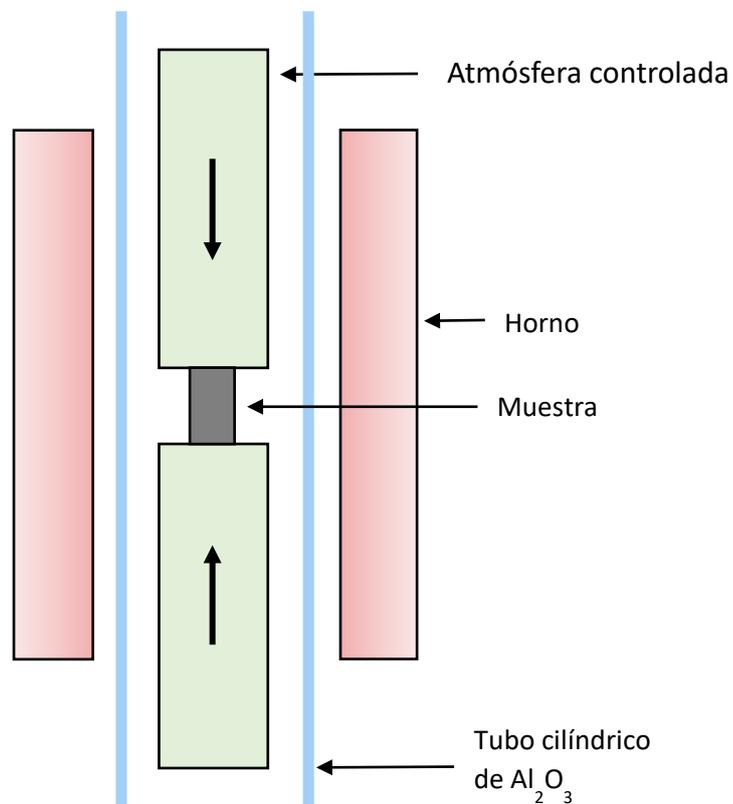


Figura 45. Esquema de ensayo de evaluación mecánica para atmosfera controlada

Para garantizar el equilibrio térmico de las muestras, la velocidad de calentamiento hasta la temperatura objetivo fue de 10 °C/min y la duración de la isoterma fue de treinta minutos antes de realizar la prueba.

En la figura 47 se muestra el equipo utilizado para las pruebas de compresión uniaxial, marca MICROTTEST, modelo EM1/FR y en la figura 45 se presenta la configuración de las pruebas mecánicas en compresión uniaxial de paralelepípedos.



Figura 46. Etapas para la obtención de paralelepípedos: (a) aspecto macroscópico de una probeta de geometría circular, (b) paralelepípedos obtenidos luego de cortes perpendiculares a la sección transversal.



Figura 47. Sistema de compresión uniaxial con horno acoplado (a) horno cerrado, (b y c) horno abierto con muestra de SiC.



Figura 48. Sistema integrado para la evaluación mecánica de materiales en compresión uniaxial y condiciones variables de temperatura y atmosfera

Capítulo 5

Resultados y análisis

Contenido

5.1. Introducción

5.2. Resultados experimentales

5.2.1. Densidad real, aparente y porosidad

5.2.2. Determinación de contenido de humedad del aserrín

5.2.3. Porcentaje de pérdida de masa durante la pirolisis

5.2.4. Identificación de fases cristalinas

5.2.5. Caracterización microestructural

5.2.6. Análisis térmicos

5.2.7. Comportamiento mecánico y termomecánico

5.2.8. Comportamiento termomecánico en atmosfera controlada

5.1. Introducción

En este capítulo se recogen los resultados encontrados durante el desarrollo del trabajo experimental programado. Los datos se agrupan por técnica de caracterización, empezando por la caracterización física, estructural, microestructural y térmica de la materia prima, seguido de los resultados de las pruebas de compresión uniaxial y de caracterización microestructural de compuestos fabricados. La evaluación mecánica se realizó en dos etapas, en la primera, se evaluó el efecto del tipo de mezclas (relación volumétrica carbón-aglutinante), sobre los valores medios de resistencia máxima a la compresión uniaxial, módulo de Young, densidad real y porosidad; a temperatura ambiente, 1100°C y 1400 °C,

En una segunda etapa, se realizaron prueba de compresión termomecánicas en atmosferas variables, para lo cual se selección un tipo de mezcla, a partir de los resultados obtenidos en la primera etapa.

5.2. Resultados experimentales

5.2.1. Densidad real, aparente y porosidad

La tabla 11, 12 y 13 muestra los resultados, por Picnometría de Helio, encontrados para la densidad real de los materiales de partida, para el polvo de carbón obtenido y finalmente para las piezas de los compuestos de carburo de silicio.

Tabla 11. Densidad real promedio de las especies de aserrín

Tipo de aserrin	Densidad promedio (g/cc)
Capirona (A)	1.5495 g/cc
Capinuri (B)	0.2518 g/cc
Varias especies (C)	1.6728 g/cc

Tabla 12. Densidad real promedio del carbón obtenido

Tipo de carbon	Densidad promedio (g/cm ³)
Carbon A	2.2778
Carbon B	2.2014
Carbon C	2.2321

Tabla 13. Densidad real promedio de los compuestos de SiC/Si obtenidos

Compuestos de SiC fabricados	Densidad real (g/cm ³)	Densidad aparente (g/cm ³)	Porosidad (%)
A	2.637	2.61	1.067
B	2.397	2.37	1.682
C	2.482	2.37	4.288
D	2.632	2.62	0.977

En la tabla 13 se muestran los resultados de densidad real, densidad aparente y porosidad de los materiales obtenidos.

Las densidades obtenidas fueron de 2,37g/cm³ a 2,62 g/cm³. Por otra parte, los compuestos presentaron porosidades en un rango de 0,98% y 4,29%.

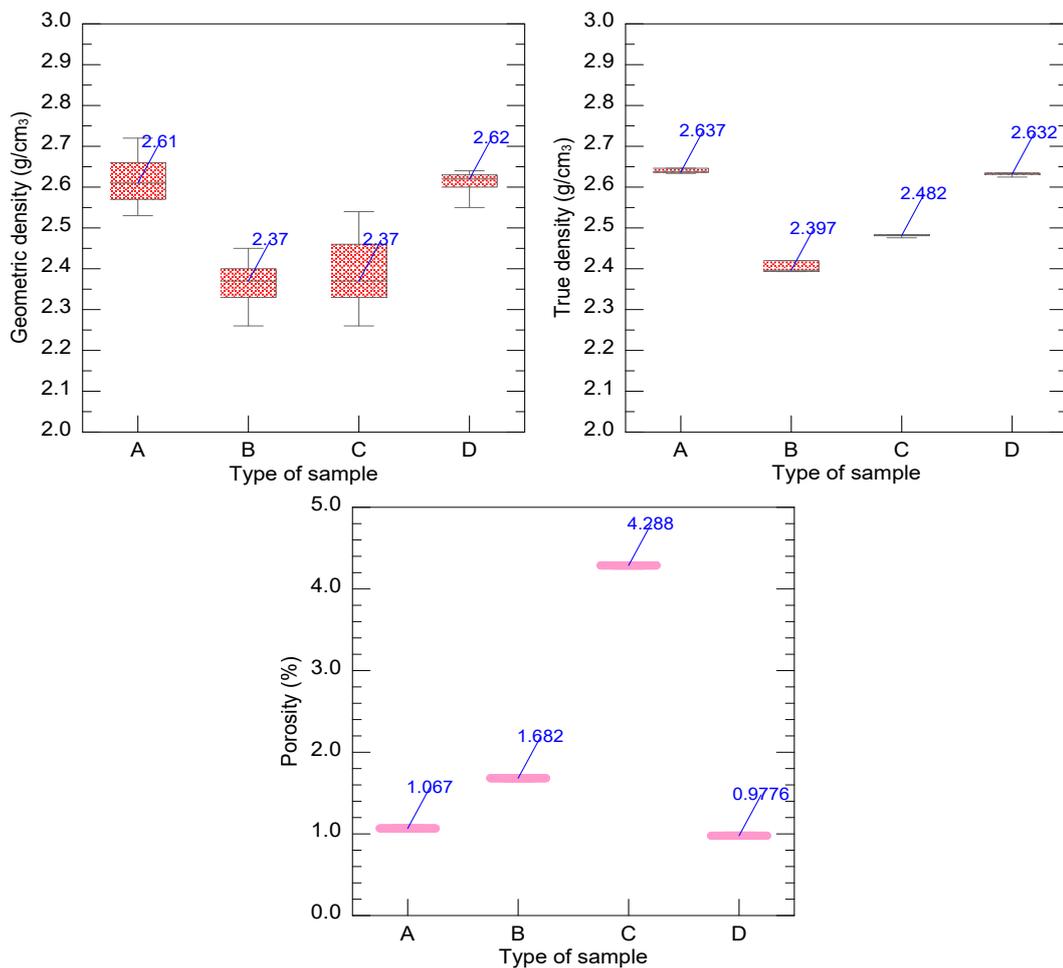


Figura 49. Valores de: (a) densidad geométrica, (b) densidad real y (c) porosidad para los compuestos SiC/Si estudiados.

5.2.2. Determinación de contenido de humedad del aserrín

La nomenclatura utilizada para la identificación de las probetas de la determinación de humedad está definida de la siguiente manera:

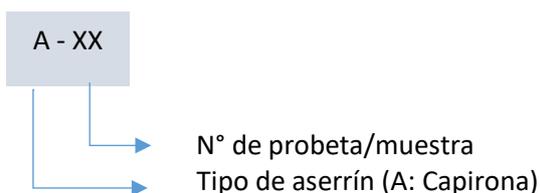


Figura 49. Nomenclatura para la identificación de probetas de aserrín del ensayo de contenido de humedad.

Con la masa obtenida por lectura de la balanza antes del secado y después del secado se calcula el contenido de humedad en porcentaje mediante la ecuación (2)

Los valores calculados se muestran en la tabla 14.

Tabla 14. Porcentaje de humedad en la madera precursora

Código probeta	Masa antes del secado (g) M ₁	Masa después del secado (g) M ₂	Porcentaje de humedad (%)
A-1	1.500	1.221	22.850
A-2	1.500	1.227	22.249
A-3	1.500	1.237	21.261
A-4	1.500	1.241	20.870
A-5	1.500	1.231	21.852
A-6	1.500	1.243	20.676
B-1	1.500	0.792	89.394
B-2	1.500	0.802	87.032
B-3	1.500	0.814	84.275
B-4	1.500	0.810	85.185
B-5	1.500	0.830	80.723
B-6	1.500	0.817	83.599
C-1	1.500	0.998	50.301
C-2	1.500	0.991	51.362
C-3	1.500	0.970	54.639
C-4	1.500	0.995	50.754
C-5	1.500	1.002	49.701
C-6	1.500	0.960	56.250

5.2.3. Porcentaje de pérdida de masa durante la pirolisis

Para determinar la pérdida de masa del material en el proceso térmico de pirolisis, se realizaron mediciones de la masa de cada una de las muestras. Se seleccionaron seis muestras por tipo de aserrín y se registraron las medidas antes y después del proceso de pirolisis como se muestra a continuación en la tabla.

Tabla 15. Porcentaje de pérdida de masa durante la pirolisis

Muestra	Masa Inicial (g)	Masa Final (g)	Porcentaje de pérdida de masa
A-1	7	1,809	74,16%
A-2	7	1,755	74,93%
A-3	7	1,798	74,31%
A-4	7	1,605	77,07%
A-5	7	1,748	75,03%

A-6	7	1,713	75,53%
B-1	7	1,908	72,74%
B-2	7	2,282	67,40%
B-3	7	1,434	79,51%
B-4	7	1,887	73,04%
B-5	7	1,831	73,84%
B-6	7	1,712	75,54%
C-1	7	1,828	73,89%
C-2	8	2,023	74,71%
C-3	9	1,789	80,12%
C-4	9	2,436	72,93%
C-5	9	2,305	74,39%
C-6	9	2,322	74,20%

De acuerdo a la tabla observada y los cálculos realizados, se aprecia que los valores de los porcentajes de pérdida promedio, son similares para los tres tipos de muestras; por lo que se infiere que el tipo de aserrín no ha tenido una influencia particular en este proceso de pirolisis. Así mismo, Los valores de pérdida de masa tuvieron concordancia con otros trabajos similares en madera y polvos de este mismo recurso (Bautista et al., 2011; Elias et al., 2016).

5.2.4. Identificación de fases cristalinas

En las figuras 50 y 51 se pueden observar los difractogramas, incluyendo la identificación de fases cristalinas, para muestras de polvo de carbón obtenido a partir de cada tipo de aserrín, y para muestras de compuestos obtenidos de SiC, respectivamente.

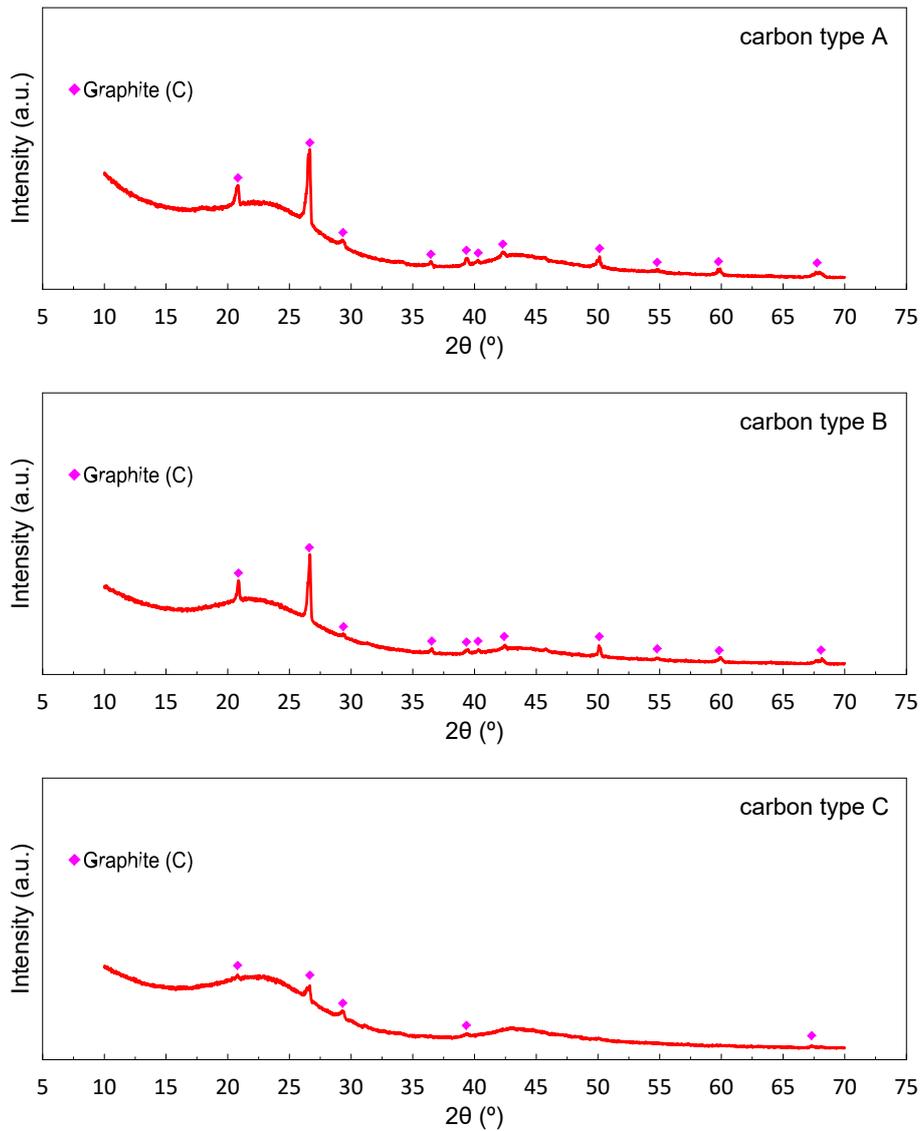
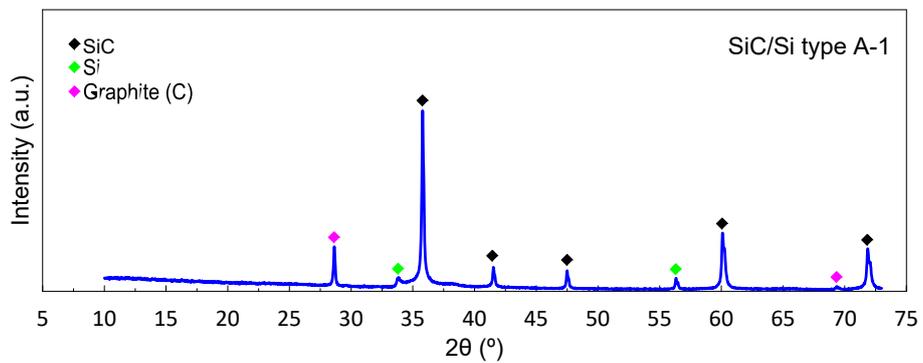


Figura 51. Difractograma con la identificación de picos cristalinos de polvo de carbón proveniente del aserrín tipo A, B y C



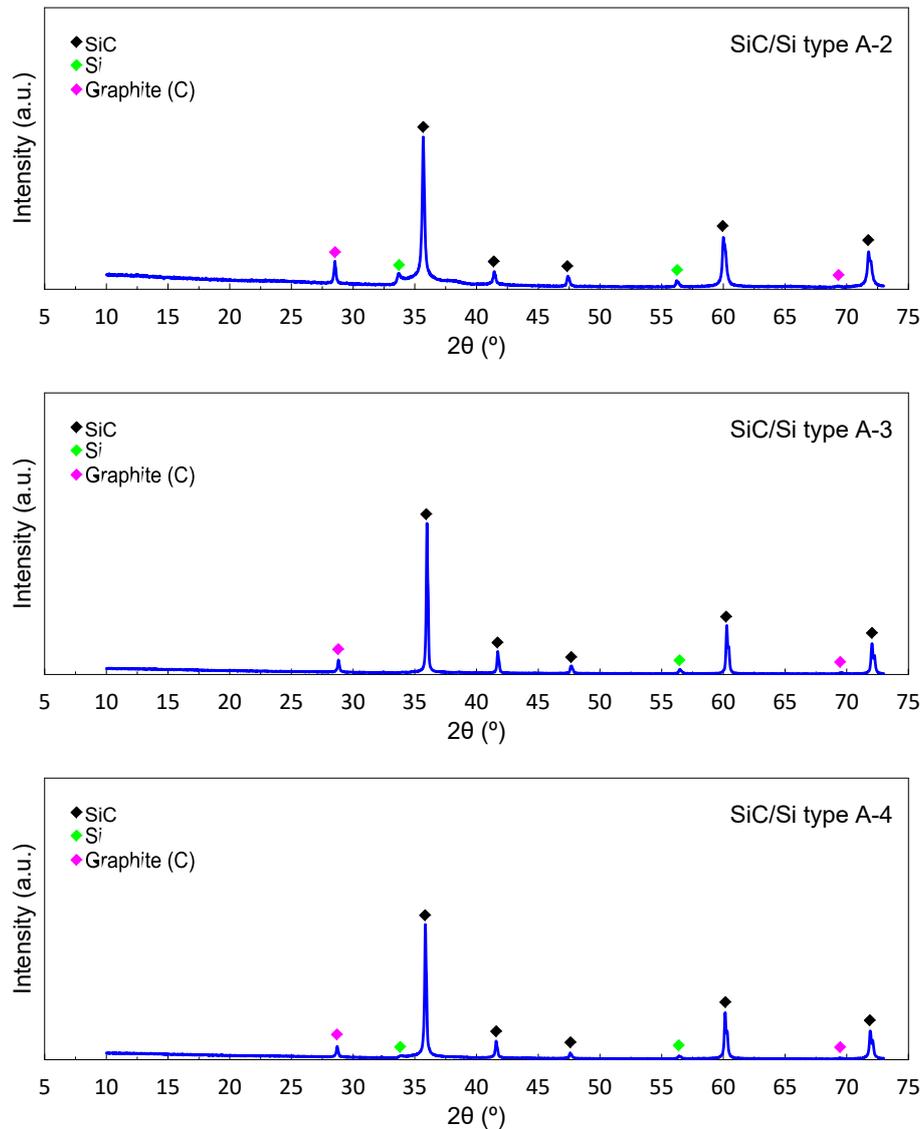


Figura 52. Difractograma con la identificación de picos cristalinos de compuestos SiC/Si fabricados de tipo de mezcla A-1, A-2, A-3 y A-4

El análisis estructural realizado por difracción de rayos X para el polvo de carbono en los 3 casos estudiados, revela la presencia de grafito cristalino. No obstante, la forma de la línea de base del difractograma indica que el precursor de carbono podría contener también una parte significativa de carbono amorfo.

La difracción de rayos X para cada uno de los tipos de los compuestos SiC/Si/C (Fig. 51) revela la presencia de tres fases diferentes: SiC (tipo 3C), Si y carbono (grafito).

5.2.5. Caracterización microestructural

La figura 53. muestra la preparación de las muestras de los 3 tipos de aserrín, en la cual se utilizaron portaobjetos de vidrio en los cuales se esparció una cantidad de cada tipo de las muestras



Figura 53. Preparación de muestras de tipos de aserrín.

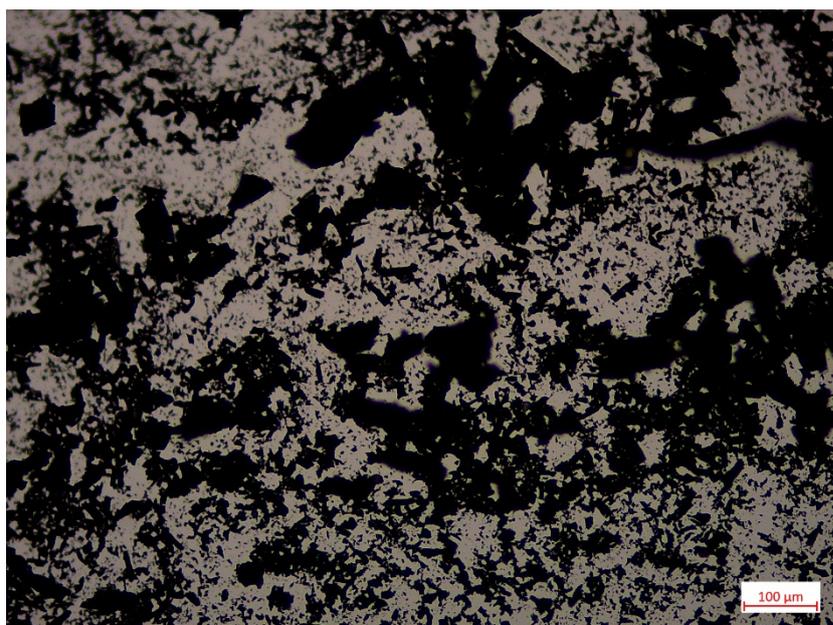
La figura 53 muestra micrografías por microscopía óptica para cada tipo de aserrín. En la primera micrografía que corresponde al aserrín proveniente de la especie capirona se observa la morfología de las fibras, las cuales son más grandes que las fibras que presenta el tipo B, lo que presenta concordancia con las densidades que presenta cada tipo de aserrín. Por otro lado, en las micrografías A y B, se observa que cada una tiene una coloración particular, uniforme y homogénea; sin embargo, en la micrografía correspondiente al tipo C se evidencia la heterogeneidad en el tamaño y color por la presencia de varias especies.





Figura 54. Micrografías de los tipos de aserrín. (A) Capirona (B) Capinuri (C) Varias especies

Las micrografías por microscopía óptica del polvo de carbón obtenido a partir de cada especie de aserrín. Las características observadas en cada una de estas micrografías presentan una similitud significativa, sugiriendo que el tipo de precursor no altera el polvo de carbón obtenido, entonces podríamos sugerir que el polvo de carbón obtenido no presenta diferencias significativas entre el tipo de aserrín A, B y C.



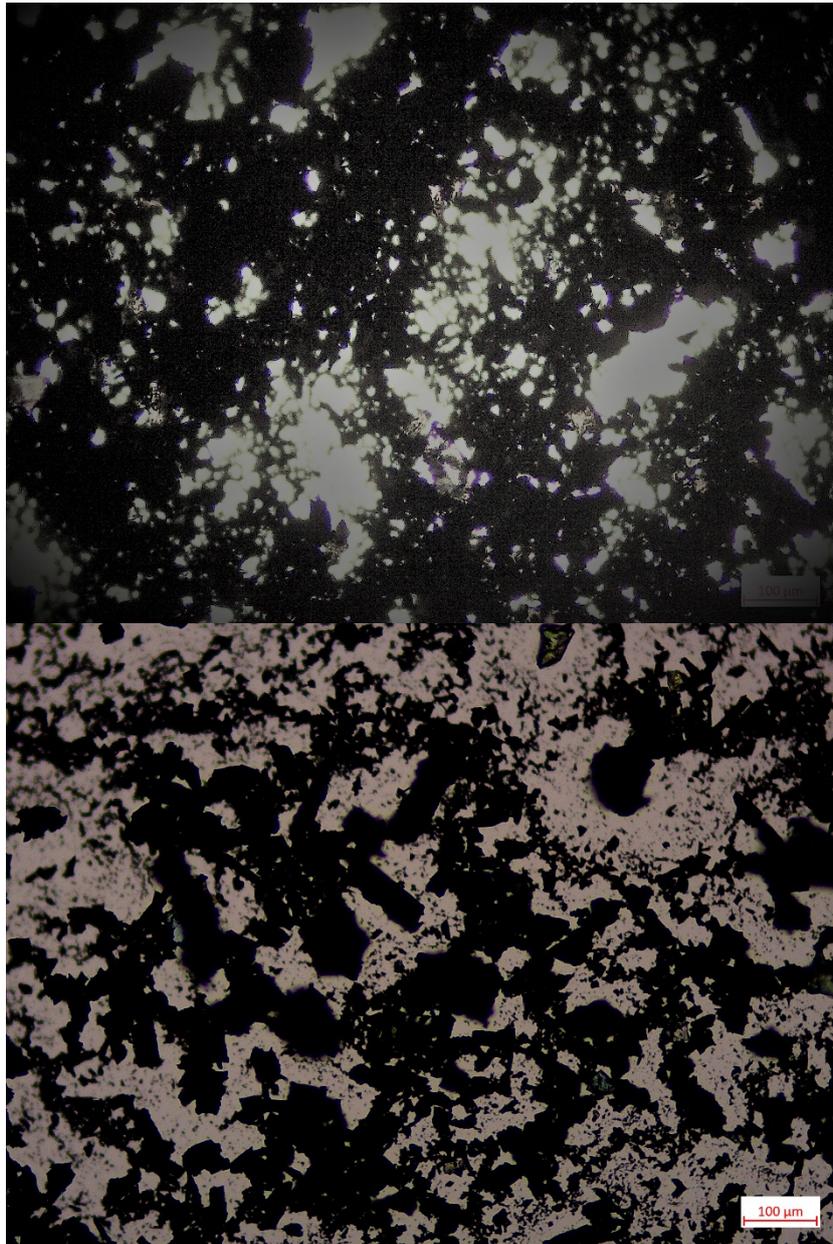


Figura 55. Micrografías del polvo de carbón a partir de aserrín tipo. (A) Capirona.
(B)Capinuri. (C) Varias especies

La figura 56 muestra micrografías por microscopia óptica de los compuestos fabricados de SiC para cada tipo de mezcla.

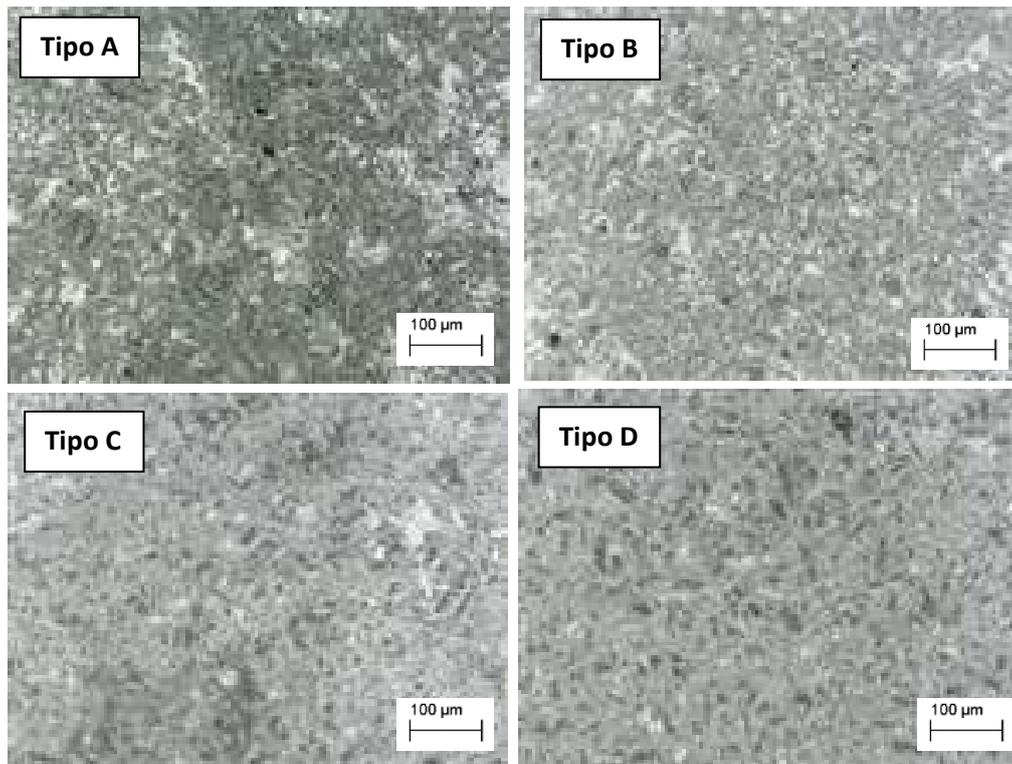


Figura 56. Micrografías de los tipos de compuestos de SiC/Si

La figura 57 muestra micrografías por microscopía electrónica de barrido en modo de electrones secundarios y retrodispersados de los compuestos fabricados de SiC/Si, a varias magnificaciones.

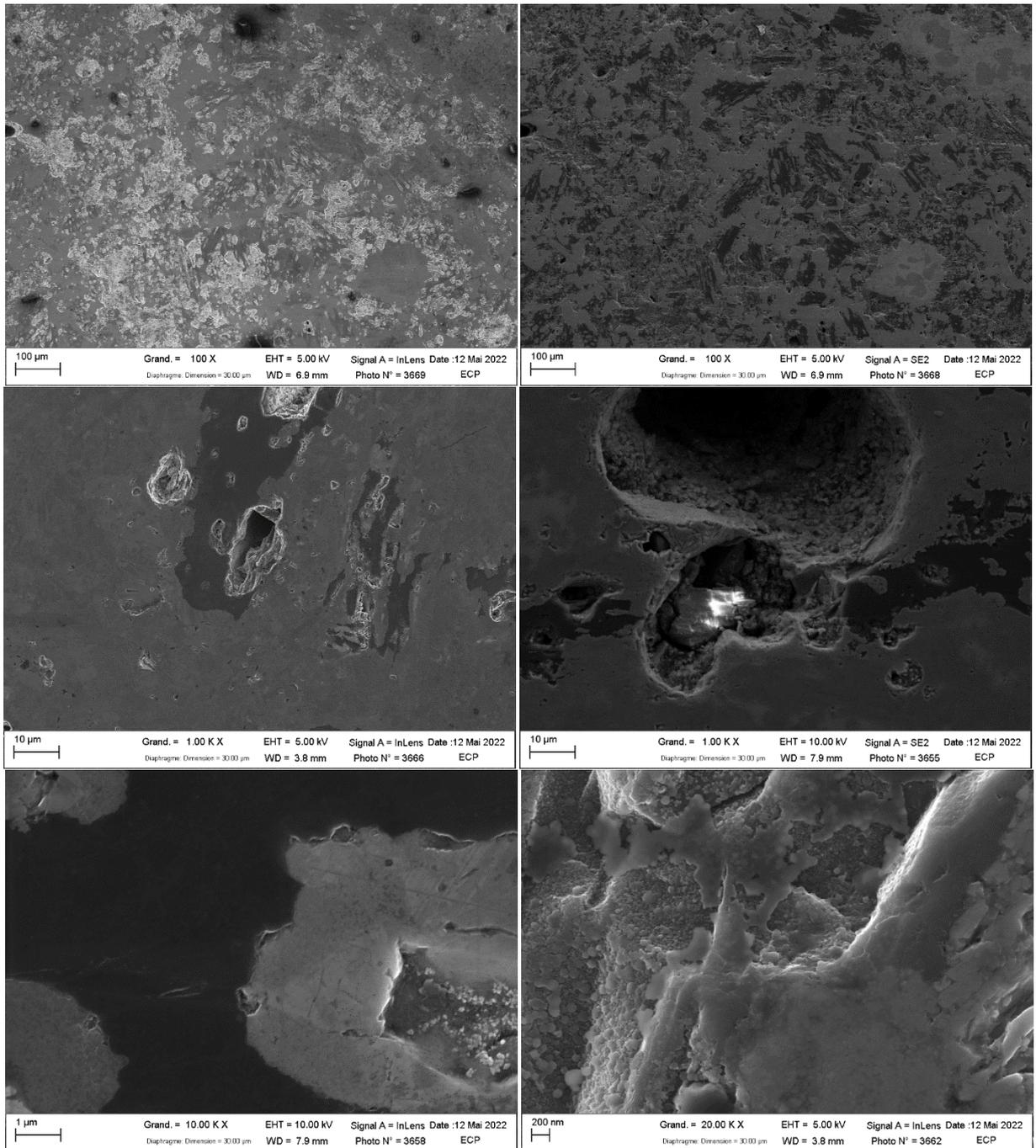


Figura 57. Micrografías de compuestos de SiC/Si por microscopia electrónica de barrido (SEM)

Las figuras 56 y 57 muestra las micrografías de la superficie pulida de los compuestos SiC/Si. En ambas imágenes se observan tres fases bien diferenciadas, se puede ver la fase principal de SiC en color gris, y otras 2 fases distintas: Si (áreas blanquecinas) y carbono sin reaccionar (regiones negras), además de pocas porosidades (áreas circulares oscuras). Las características observadas en las diferentes zonas del compuesto fabricado, confirman la suposición que la infiltración de silicio es heterogénea, ya que se observan zonas con diferentes tonalidades de grises, esto podría ocurrir porque la preforma de carbón en la cual ocurre la infiltración podría presentar una estructura homogénea con porosidades de distintos tamaños como se observa en las micrografías por microscopía electrónica de barrido.

5.2.6. Análisis térmicos

Las figuras 58, 59 y 60 muestran los resultados de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA) de tres tipos diferentes de aserrín. Hay similitudes en las reacciones de descomposición. De forma general, la descomposición térmica de la biomasa se produce en tres etapas que corresponden a sus tres principales compuestos. La pérdida de peso inicial se produjo probablemente debido a la eliminación de la humedad, que da lugar a la degradación de las hemicelulosas y se liberaron productos volátiles (CO_2 , CO y vapores orgánicos) y, de forma consecutiva, la de la celulosa que se produce en el intervalo de temperatura entre 200 °C y 380 °C (Lee et al., 2012; María et al., 2018). La degradación de la lignina presenta un intervalo de temperaturas más amplio comprendido entre los 180 y 500 °C (García et al., 2009). La descomposición térmica que se produce en el intervalo de temperatura entre 200 y 500 °C, se denomina etapa de pirólisis activa. A partir de los 500 °C, se produce la pérdida de masa en menor proporción que se corresponde a la etapa de pirólisis pasiva (Gašparovič et al., 2010; Słopiecka et al., 2012).

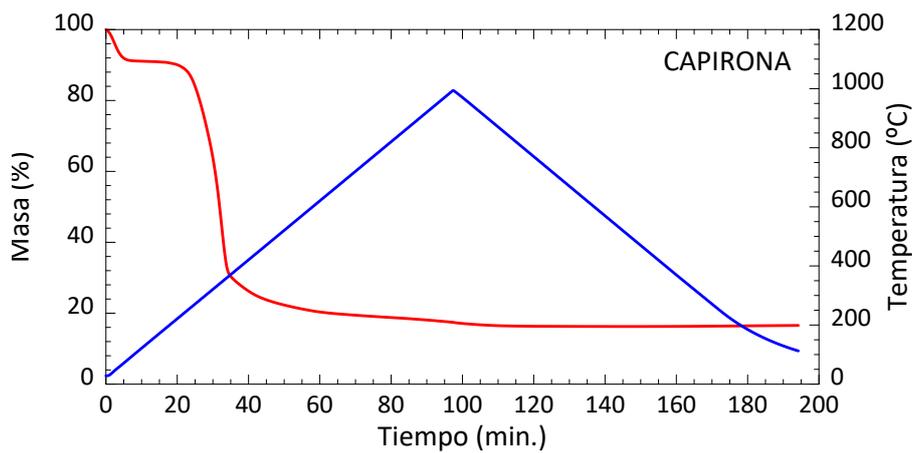
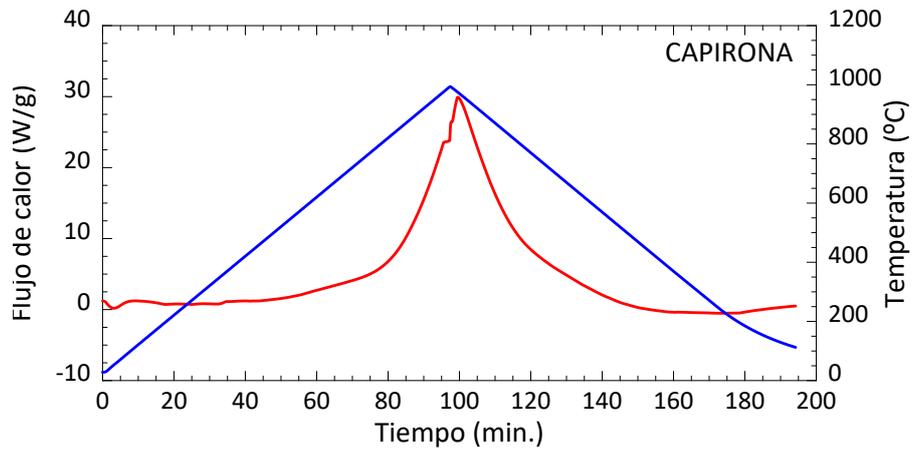
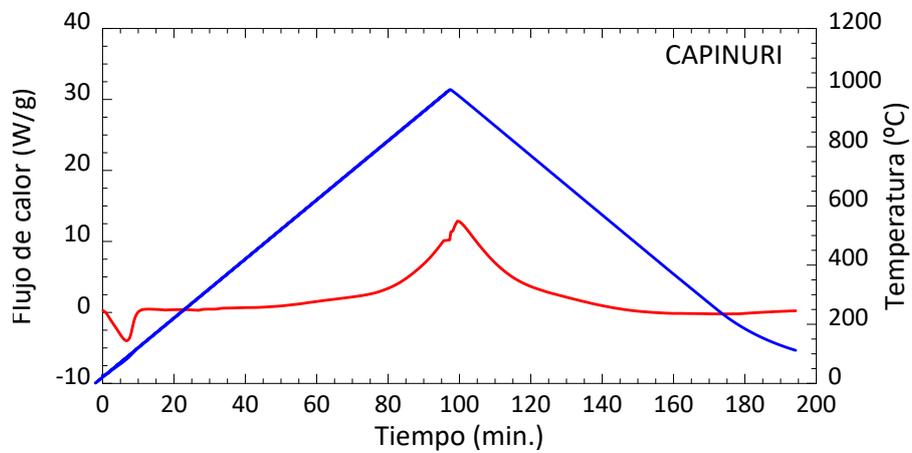


Figura 58. Resultados de estudios térmicos para aserrín de la especie capirona. Variación del flujo de calor (a) y de la masa (b) en función del aumento de la temperatura.



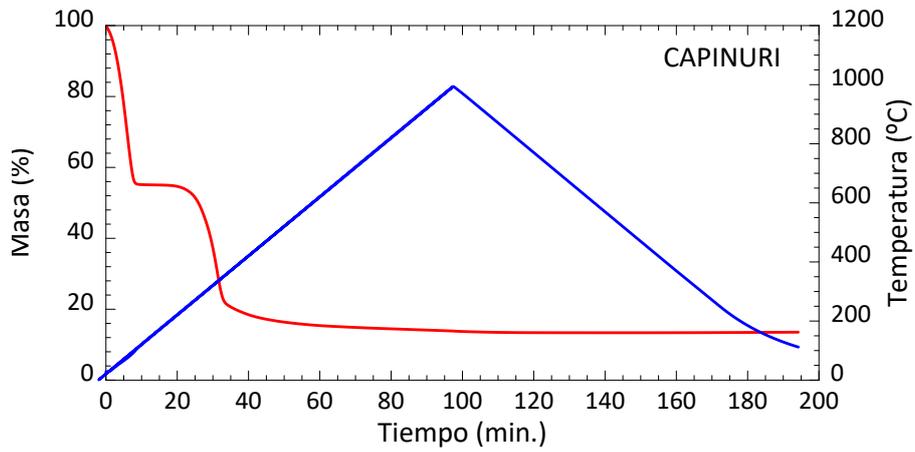


Figura 59. Resultados de estudios térmicos para aserrín de la especie capinuri. Variación del flujo de calor (a) y de la masa (b) en función del aumento de la temperatura.

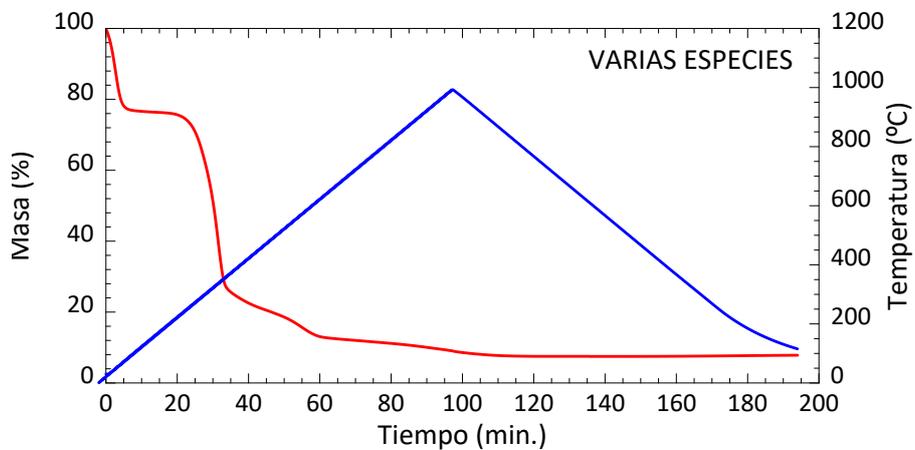
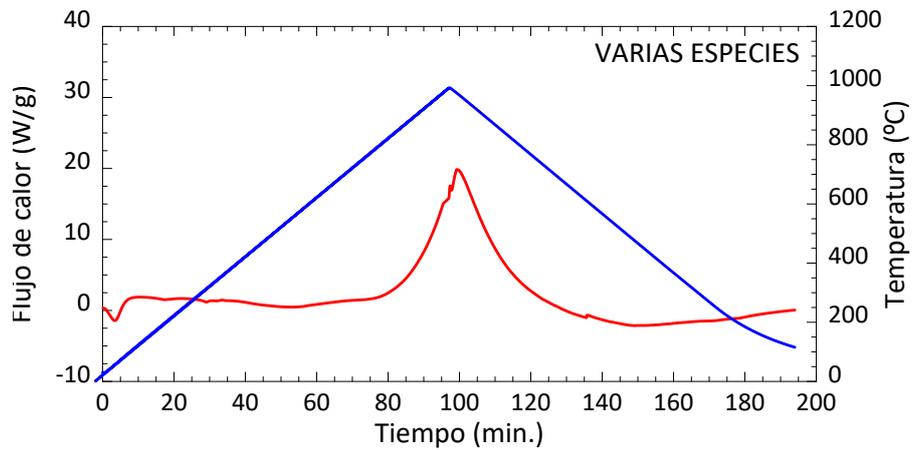


Figura 60. Resultados de estudios térmicos para aserrín de varias especies-C. Variación del flujo de calor (a) y de la masa (b) en función del aumento de la temperatura.

5.2.7. Comportamiento mecánico y termomecánico

Los compuestos fabricados fueron ensayados mecánicamente y termomecánicamente para conocer su respuesta, y así poder evaluar su potencial para aplicaciones de mayor temperatura, en ese sentido, en la figura 61 se muestran curvas esfuerzo vs. deformación para los compuestos de SiC/Si a temperatura ambiente, 1100 °C y 1400 °C.

En la figura 60 se presentan curvas esfuerzo vs. Deformación para compuestos fabricados de SiC/Si. El comportamiento mecánico de los compuestos de SiC/Si mostró una mayor resistencia a una temperatura de 1100 °C con un valor máximo obtenido de 409 MPa. Mientras que, a temperatura ambiente y a 1400 °C, los valores máximos de resistencia obtenidos fueron 182 MPa y 313 MPa, respectivamente.

A 1400 °C se observa un comportamiento semidúctil, que puede atribuirse a la presencia de Si líquido en la muestra. A medida que aumenta la temperatura, el silicio se ablanda gradualmente (al acercarse a su punto de fusión) provocando una importante deformación en el material, obteniendo una disminución del módulo de elasticidad.

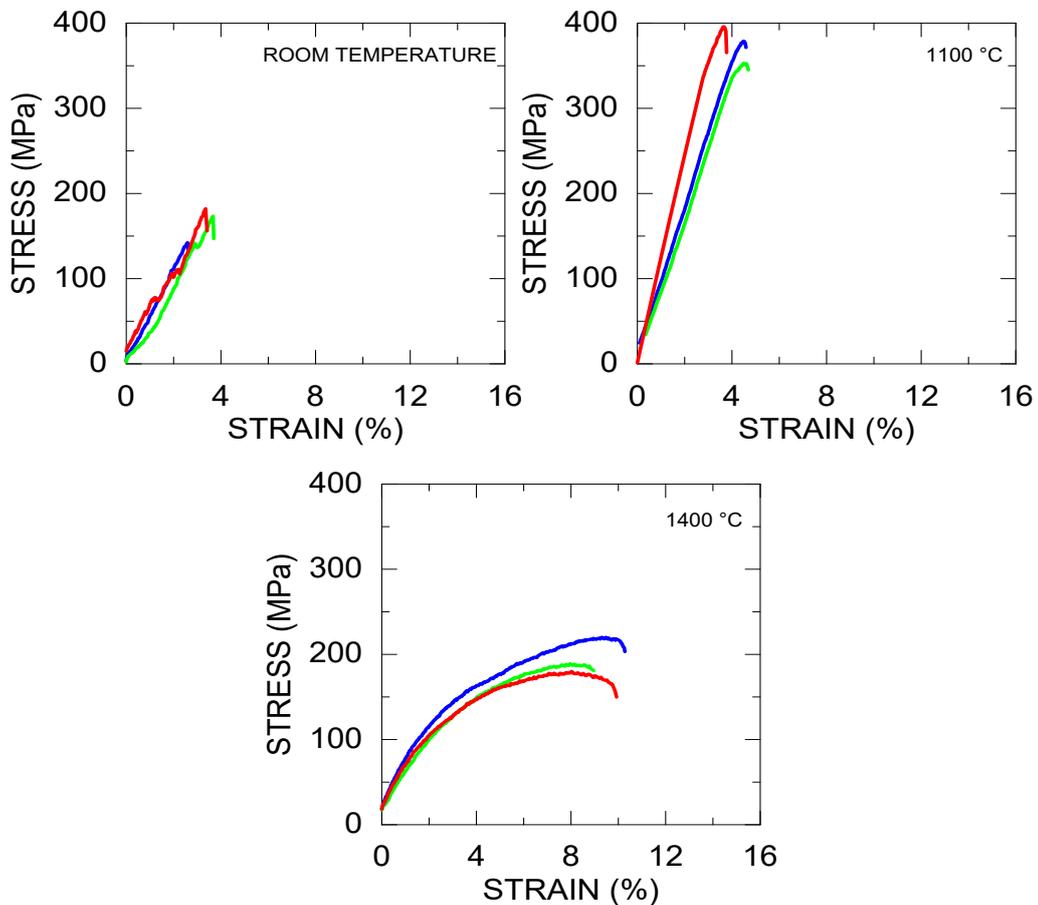


Figura 61. Curvas de esfuerzo vs. deformación de compuestos SiC/Si evaluado en ensayos termomecánicos a (a) temperatura ambiente, (b) 1100 °C y (c) 1400 °C.

La Figura 62 muestra los límites superior e inferior del conjunto de valores máximos de resistencia en condiciones de tres temperaturas diferentes para cada tipo de mezcla (A, B, C y D).

El comportamiento del compuesto SiC/Si es frágil a temperatura ambiente, se observa una fractura prematura del material que se podría atribuir a la presencia de discontinuidades en la superficie de compresión.

A 1100°C, se observa un aumento sistemático de la resistencia mecánica máxima. Este comportamiento se debe al equilibrio térmico alcanzado, que permite un acomodamiento de las discontinuidades superficiales, obteniendo un resultado más similar al valor bibliográfico esperado del carburo de silicio.

Finalmente, a 1400°C, se observa una disminución de la resistencia máxima, que se debe al silicio aislado presente en la estructura, ya que, al acercarnos a la temperatura de fusión del material, sufre un reblandecimiento. Esto indica que la distribución del silicio también está presente en los límites de los granos, provocando un deslizamiento en la estructura, específicamente entre los granos presentes, provocando un efecto de disminución de la resistencia mecánica.

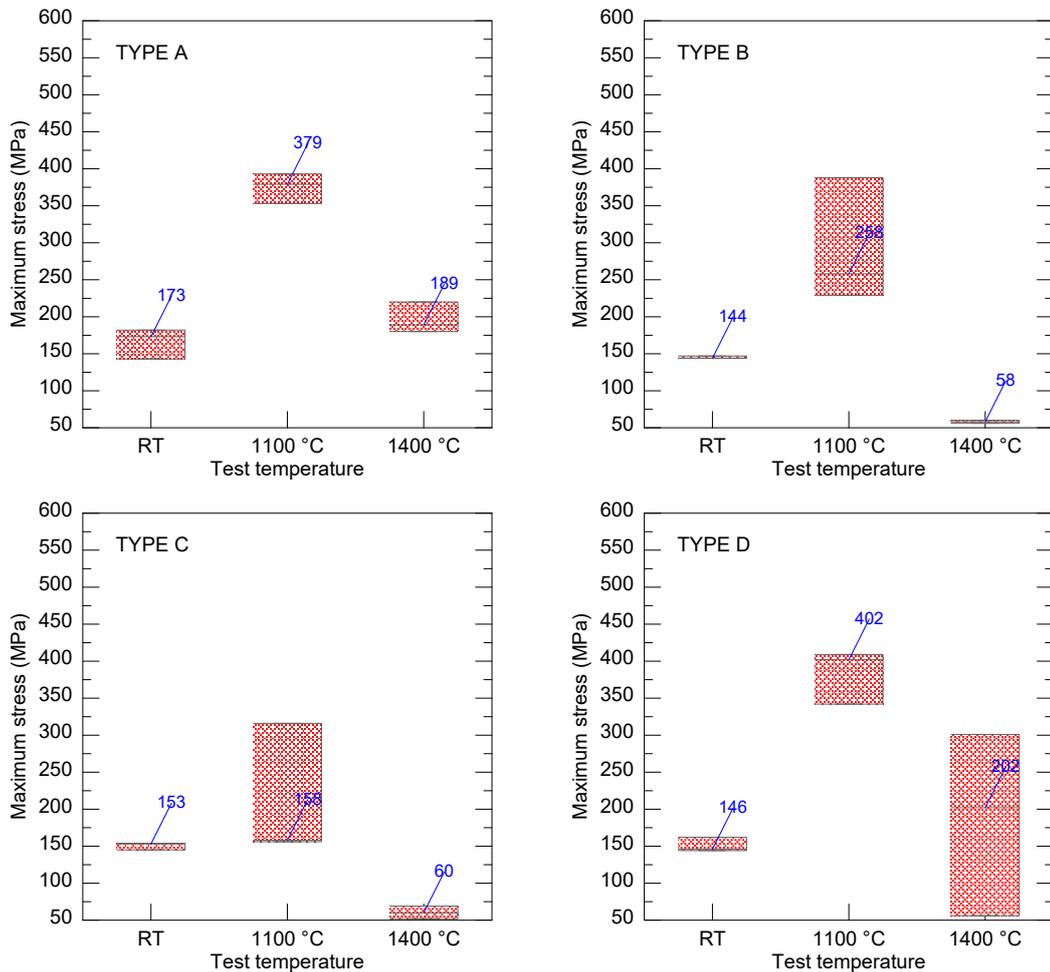


Figura 62. Valores de resistencia máxima en función de la temperatura de ensayo de los compuestos SiC/Si (a) tipo A, (b) tipo B, (c) tipo C y (d) tipo D.

La Figura 63 muestra el módulo de Young de los compuestos SiC/Si en condiciones de tres temperaturas diferentes para cada tipo de mezcla.

El comportamiento mecánico del material a temperatura ambiente presenta una disminución de la rigidez, esto podría tener su origen en las discontinuidades en la superficie de compresión presentes en la muestra, por motivo del corte realizado previamente. Al someter la muestra a fuerzas de compresión, estas discontinuidades superficiales generan grietas internas provocando un fallo prematuro del material, por lo tanto, una disminución de la pendiente en las curvas tensión vs. deformación.

En cambio, a 1100°C este fenómeno no se produce, ya que, gracias a la estabilidad térmica alcanzada por la muestra en el periodo de 30 minutos para la estabilidad térmica, logro una estabilidad y un contacto más uniforme entre la pieza estudiada y el pistón, lo cual

permitted the increase in the slope, deducing that the behavior that predominates in this test is due to the phase of silicon carbide present in the material. At 1400°C, the silicon present in the compound begins a phase of softening, (as the temperature approaches the melting point of 1450°C) thanks to this phenomenon it can be said that the metallic phase is the one that controls the mechanical response process at this determined temperature, resulting in a decrease in the value of the Young's modulus, in comparison with the behavior observed at 1100 °C.

Asimismo, se puede observar que las muestras que presentan una menor porosidad, también presentan un menor valor del módulo de Young (A, B y C) que se puede apreciar, concretamente, en los resultados de los ensayos realizados a temperatura ambiente y a 1400 °C.

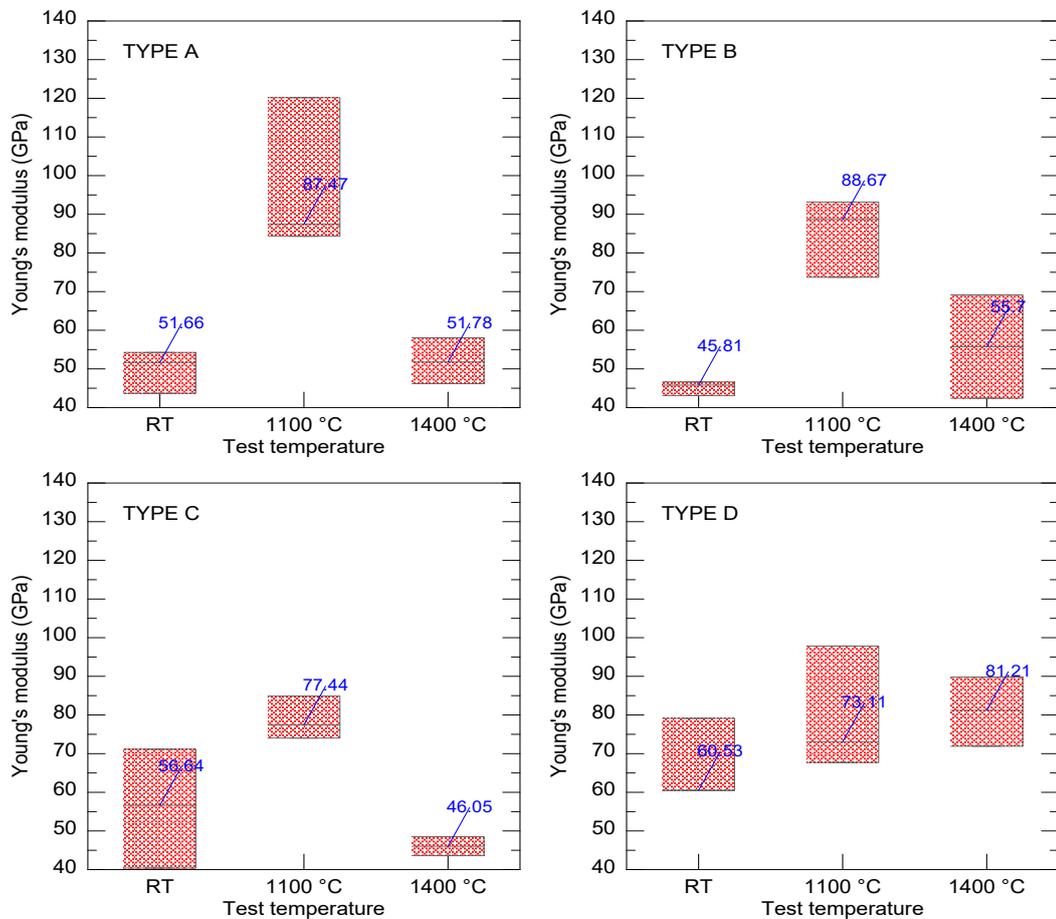


Figura 63. Valores del módulo de Young en función de la temperatura de ensayo para los compuestos de SiC/Si (a) tipo A, (b) tipo B, (c) tipo C y (d) tipo D.

5.2.8. Comportamiento termomecánico en atmosfera controlada

A partir del análisis de resultados mecánicos y termomecánicos del ítem anterior, se pudo evaluar el comportamiento de los cuatro tipos de compuestos fabricados (relación volumétrica carbón-aglomerante), en la respuesta mecánica de compresión uniaxial. De este análisis, se seleccionó un tipo de mezclas para continuar con su evaluación termo mecánica en condiciones atmosféricas. El tipo de muestra que se seleccionó para la segunda etapa de evolución mecánica fue la mezcla A-2.

En esta segunda etapa, los compuestos fabricados fueron ensayados termomecánicamente para conocer su respuesta, y así poder evaluar su potencial para aplicaciones sometidas a diferentes atmosferas y a elevada temperatura.

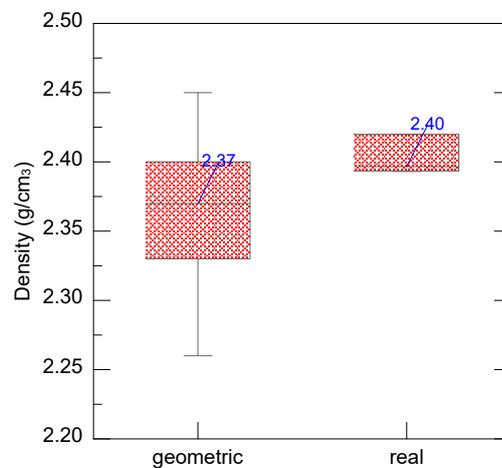


Figura 64. Densidad geométrica y densidad real medida por picnometría del compuesto SiC/Si con diseño de mezcla A-2

La figura 65 muestra las curvas de tensión frente a la deformación de los materiales compuestos de SiC/Si fabricados con polvo de serrín y ensayados en diferentes atmosferas a una temperatura constante de 1100°C. Estas curvas permiten determinar tanto el módulo de Young como la resistencia a la fractura de las muestras de SiC/Si en función de la atmósfera.

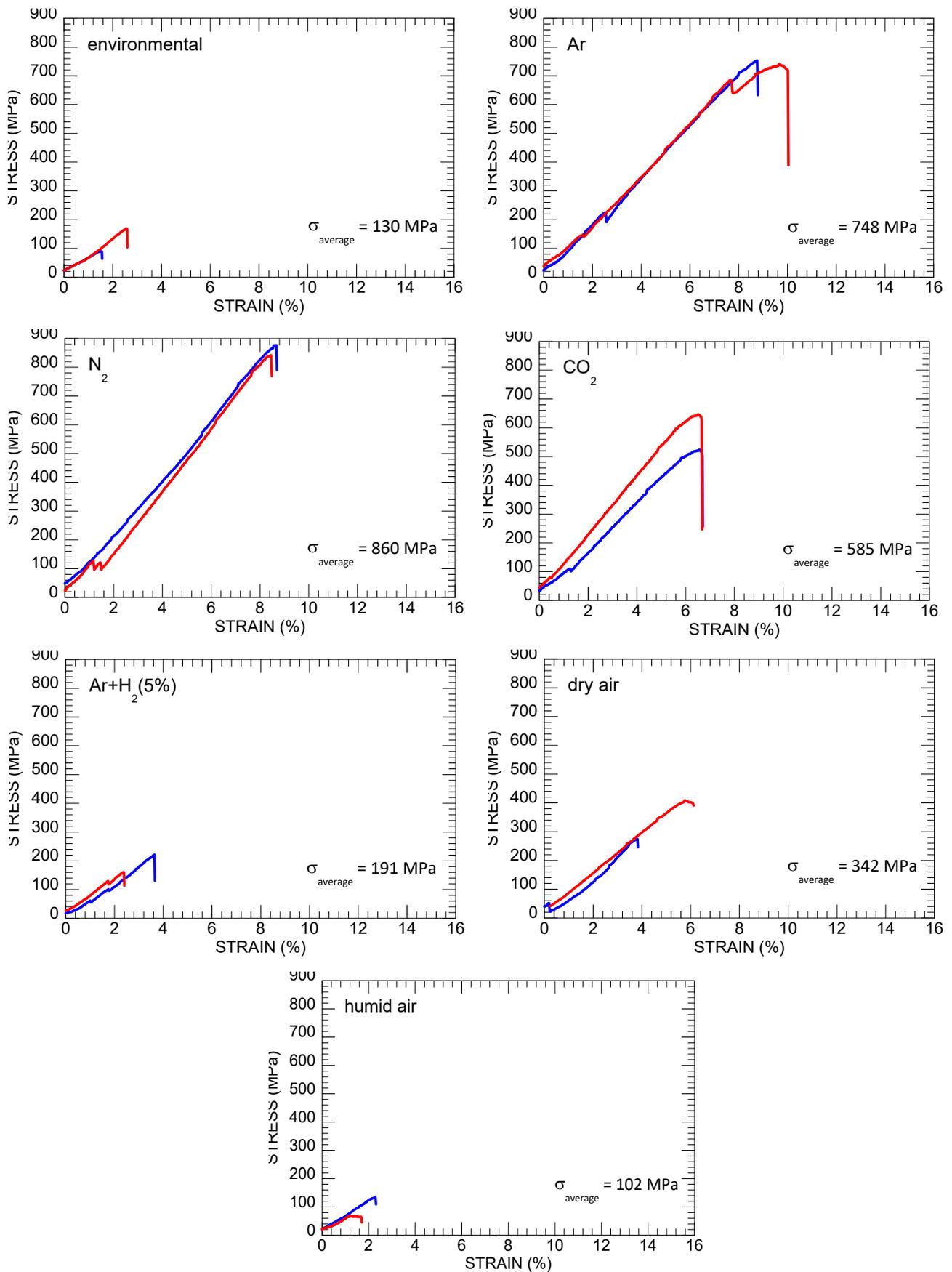


Figura 65. Curvas de tensión vs. deformación para los materiales compuestos de SiC/Si en atmósferas de aire ambiente, seco y húmedo, Ar, N₂, CO₂ y Ar+ H₂

Observamos una variación tanto de la resistencia máxima a la compresión como del módulo de Young en función de la atmósfera. La tabla 16 muestra un resumen de los valores obtenidos reflejados en la resistencia mecánica y el módulo de Young de los composites.

Tabla 16. Datos mecánicos encontrados para SiC/Si ensayados en condiciones variables de atmósfera

Atmósfera	σ_{Max} (MPa)	E (GPa)
Ambiente	129.5	49.9
Ar	747.5	85.4
N ₂	842.0	108.1
CO ₂	585.0	94.4
Ar (95%) + H ₂ (5%)	191.0	60.1
Aire húmedo	102.0	43.8
Aire seco	342.0	69.6

Esta tabla indica una clara correlación entre la evolución del módulo de Young y la resistencia a la fractura de las muestras de composite a alta temperatura en diferentes atmósferas. Por un lado, el mayor módulo de Young se obtiene a alta temperatura en una atmósfera neutra (Ar, N₂, CO₂) y se reduce tanto en atmósferas oxidantes como reductoras. Del mismo modo, los mayores valores de resistencia máxima corresponden a los ensayos en atmósferas inertes, con 842 MPa y 748 MPa en atmósferas de N₂ y Ar, respectivamente. Para los ensayos realizados en atmósferas de aire ambiente y húmedo, las resistencias máximas obtenidas fueron de 130 MPa y 102 MPa, respectivamente.

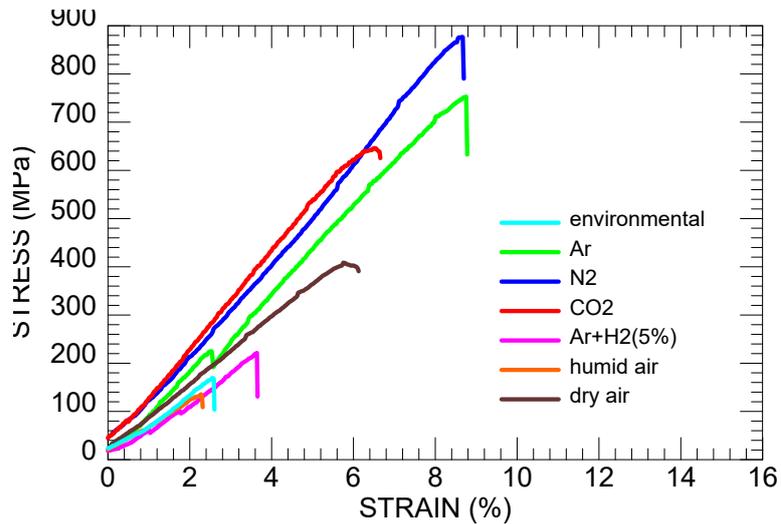


Figura 65. Comparación de curvas de tensión vs. deformación para los materiales compuestos de SiC/SiC en atmósferas de aire ambiente, seco y húmedo, Ar, N₂, CO₂ y Ar+ H₂

Una propiedad importante del carburo de silicio es su estabilidad química. En una atmósfera oxidante, esta estabilidad química se debe a la formación de una capa de SiO₂ mediante la reacción del SiC con el vapor de O₂ o H₂O que lo rodea, protegiendo así el resto de la cerámica de posteriores reacciones. También se han previsto varias aplicaciones del SiC en atmósfera reductora, como los reactores para la producción de hidrógeno o para las membranas de hidrógeno (Christian et al., 2006; Wang et al., 2021). Una aplicación específica es la producción de gas de síntesis a partir de CH₄ y H₂O a altas temperaturas. En este último caso, se recomendó no utilizar este tipo de reactor a temperaturas superiores a 1000°C debido a la potencial corrosión por el agua. En estas condiciones, se observó una dramática disminución de la porosidad, principalmente debido a la conversión del SiC en sílice y la subsiguiente densificación de la misma (Fukushima et al., 2008).

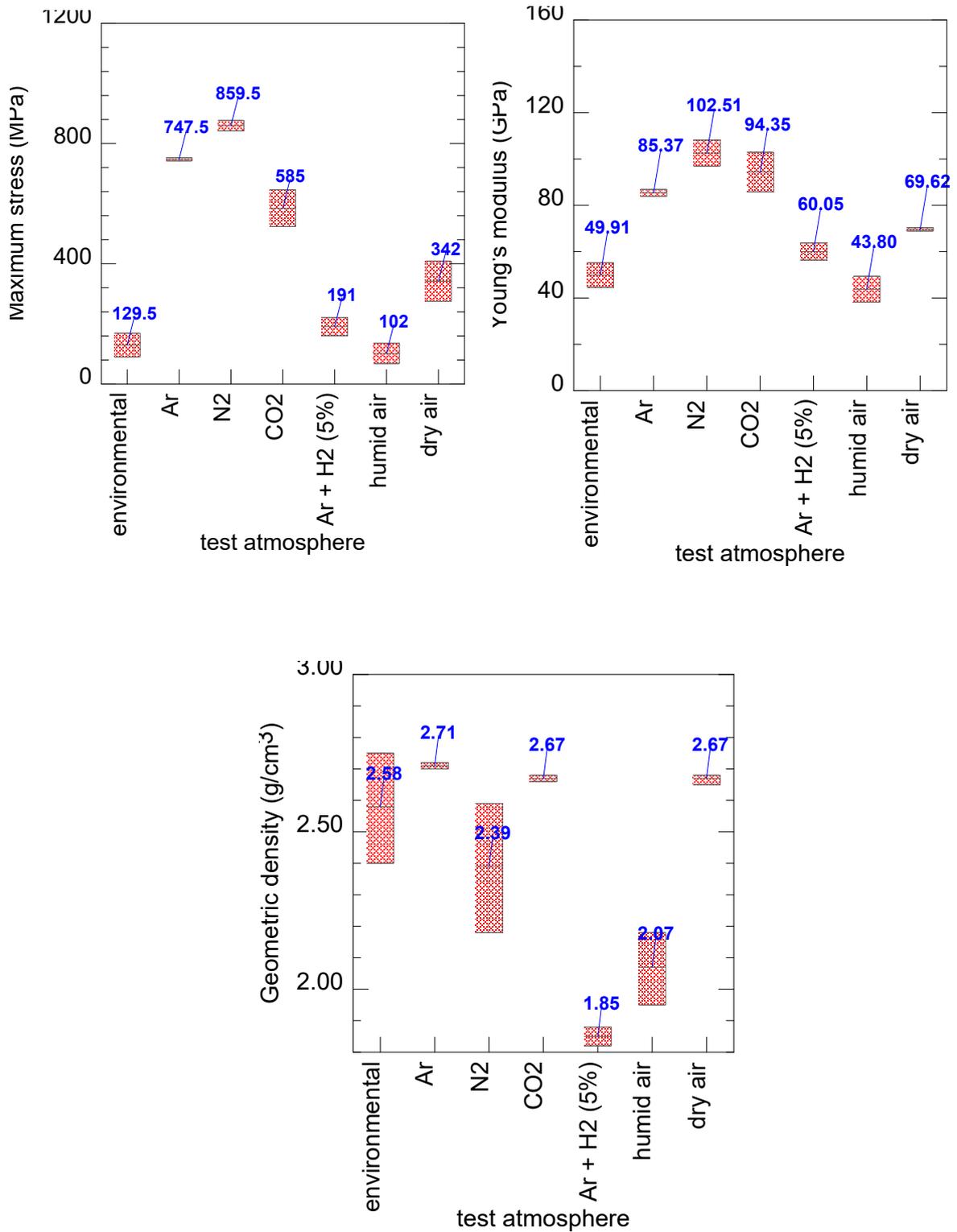


Figura 67. Valores máximos de resistencia, módulo de Young y densidad geométrica de los materiales compuestos SiC/Si a 1100 °C, en atmósferas de aire ambiente, seco y húmedo, Ar, N₂, CO₂ y Ar+ H₂

Los materiales compuestos obtenidos en este trabajo constan de dos fases además de la fase de carburo de silicio, a saber, SiC, Si y grafito C, tal y como muestran los difractogramas de rayos-X y las micrografías obtenidas por SEM. Por tanto, su comportamiento reflejará la respuesta mecánica y química de la combinación de las tres fases.

Así, el hecho de que tanto el módulo de Young como la resistencia a la compresión se vean afectados por la atmósfera parece indicar que el flujo de gas está degradando potencialmente el compuesto cerámico y, por tanto, sus propiedades mecánicas.

Como se ha mencionado anteriormente, al observar la respuesta mecánica del material SiC/Si en atmósferas de Ar y N₂, los compuestos eran mecánicamente estables. En estas atmósferas no se producen reacciones con ninguno de los componentes de SiC, Si o C. Por lo tanto, los valores obtenidos están de acuerdo con el estado de la respuesta mecánica esperada según el estado de arte (Eom et al., 2013).

En los ensayos con aire ambiente, aire seco y aire húmedo, la oxidación se produce de forma natural cuando el material se calienta hasta la temperatura de ensayo (1100 °C). Esta oxidación conducirá en el caso de los granos de SiC y Si a la formación de una capa protectora de SiO₂, y con la fase menor de carbono a su transformación en CO₂. En el caso de las muestras de alta densidad, estas reacciones pueden tener poco impacto en las propiedades mecánicas. Sin embargo, si la fase de carbono presenta una red percoladora, la oxidación de la fase de carbono en CO₂ conduciría a una degradación de las propiedades mecánicas al generar poros internos.

Paralelamente, cuando se produce la oxidación, los granos de silicio y SiC se transforman en SiO₂ en su superficie. Esto generará tensiones y potencialmente inducirá microfisuras en los lugares específicos donde se produce la oxidación. Por último, la formación de una fase de SiO₂ con su conocido comportamiento dúctil a 1100 °C también afectará a la resistencia a la compresión.

En conjunto, todos estos parámetros contribuirán a disminuir la resistencia a la fractura de la muestra durante los ensayos de compresión mecánica. Cabe destacar aquí también el efecto perjudicial adicional del agua que conduce a la corrosión fijada a altas temperaturas.

En atmósfera reductora (Ar+H₂(5%)), la tensión máxima también disminuye significativamente. Concretamente, la interacción del hidrógeno con los materiales de SiC se ha estudiado en un informe de la NASA (Hydrogen-silicon carbide interactions - NASA Technical Reports Server (NTRS)) (Eckel et al., 1989). En este estudio, se demostró que el SiC podría descomponerse a altas temperaturas, entre 1100 °C y 1400 °C, bajo el gas hidrógeno. Por un lado, en hidrógeno puro, se informó del consumo de C del SiC para

formar CH_4 , incluso a $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Por otro lado, la tasa de degradación también dependía en gran medida de la presión parcial de oxígeno, es decir, de la cantidad relativa de agua en el gas circundante. De hecho, 100 ppm de H_2O en el gas hidrógeno fueron suficientes para formar una capa de SiO_2 a $1100\text{ }^\circ\text{C}$. También se pueden considerar las posibles interacciones del H_2 con las fases menores del Si y del carbono, lo que llevaría a la fragilización del compuesto.

Por último, no se puede descartar totalmente la posibilidad de tener muestras heterogéneas, teniendo en cuenta el proceso de fabricación basado en la impregnación de silicio en preformas de carbono provenientes de dos fuentes diferentes, siendo el aserrín y la resina fenólica.

Capítulo 6

Conclusiones

- Se logró obtener materiales compuestos de carburo de silicio a partir de la pirolisis de aserrín e infiltración reactiva de silicio, compatibles con el uso de técnicas de impresión 3D.
- Se realizó la pirolisis de los tres tipos de aserrín en una atmosfera de Argón, las cuales presentaron similitudes, por lo cual se seleccionó una especie (Capirona), la cual fue infiltrada con silicio.
- En la evaluación física, las densidades reales y la porosidad de los compuestos oscilaron entre $2,37 \text{ g/cm}^3$ y $2,62 \text{ g/cm}^3$, y entre el 1 y el 4%, respectivamente. La caracterización estructural y microestructural reveló la presencia de tres fases: SiC, Silicio y carbono. Por otro lado, los resultados mecánicos revelaron valores máximos de resistencia de 58 y 384 MPa, mientras que los valores del módulo de Young estuvieron entre 40 y 120 GPa. El comportamiento mecánico a temperatura ambiente fue frágil debido a las discontinuidades en la superficie de compresión de las muestras, a 1100 °C la respuesta mecánica fue controlada por la fase SiC, mientras que, a 1400 °C , la fase del silicio controló el proceso. Además, en las pruebas termomecánicas en diferentes condiciones atmosféricas, se obtuvo un excelente rendimiento para la resistencia a la compresión a 1100 °C en atmósferas neutras (Ar, N₂), mientras que, en las atmósferas oxidantes como las atmósferas reductoras, alteraron el comportamiento mecánico, provocando una disminución de las propiedades mecánicas frente a la resistencia a la compresión.
- Se logró que las condiciones mecánicas de los compuestos sean compatibles con el requerimiento del estado del arte, para lograr la impresión 3D a través de la metodología alternativa presentada para la fabricación de compuestos de SiC/Si, el cual presenta muchas ventajas en comparación con los protocolos anteriores.

6.1 Recomendaciones

- Realizar la infiltración reactiva en condiciones que permitan mayor manejo de las piezas obtenida para mejorar la calidad de la infiltración. Este proceso se está mejorando actualmente para reducir la cantidad de fases residuales de Si y C, y para mejorar la densidad del compuesto.

- Promover la continuidad del desarrollo de las condiciones del compuesto obtenido en el marco de la optimización de la compatibilidad con la impresión 3D. Esta metodología se continúa mejorando para su validación y aprovechamiento de las ventajas que presenta como su simplicidad, su baja temperatura de proceso, y el hecho de que aprovecha los residuos de la industria de la madera como materia prima.
- Evaluar las propiedades microestructurales del compuesto, estudiando las propiedades que aporta cada componente en relación al grado de homogeneidad y propiedades del compuesto; a través de técnicas de caracterización como la nanoindentación.

Referencias

- Abderrazak, H., & Hadj Hmi, E. S. B. (2011). Silicon Carbide: Synthesis and Properties. *Properties and Applications of Silicon Carbide, C*. <https://doi.org/10.5772/15736>
- Asif, M. (2009). Sustainability of timber, wood and bamboo in construction. In *Sustainability of Construction Materials*. Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.1533/9781845695842.31>
- Bautista, M. A., Cancapa, J. Q., Fernandez, J. M., Rodríguez, M. A., & Singh, M. (2011). *Microstructural and mechanical evaluation of porous biomorphic silicon carbide for high temperature filtering applications*. 31, 1325–1332. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.06.014>
- Borrego, D. G., Pimentel, J. G. M., & Morelia, I. T. de. (n.d.). *Politipos de carburo de silicio, estructura y características*.
- Bringas Rodriguez. (2021). *FABRICACIÓN DE CARBURO DE SILICIO BIOMÓRFICO A PARTIR DEL APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS DE ASERRÍN DE LA INDUSTRIA MADERERA PERUANA Y LA EVALUACIÓN DE SUS ASPECTOS AMBIENTALES*. 6.
- Bringas-Rodríguez, V. C., Huamán-Mamani, F. A., Paredes-Paz, J. J., & Gamarra-Delgado, J. F. (2020). Evaluation of thermomechanical behavior in controlled atmospheres of silicon carbide obtained from sawdust residues of the Peruvian timber industry. *Materials Today: Proceedings*, 33(xxxx), 1835–1839. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.175>
- Brunello, G., Sivoilella, S., Meneghello, R., Ferroni, L., Gardin, C., Piattelli, A., Zavan, B., & Bressan, E. (2016). Powder-based 3D printing for bone tissue engineering. In *Biotechnology Advances* (Vol. 34, Issue 5). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2016.03.009>
- Cabrera, J. (2019). *AMORTIGUAMIENTO DE MATERIALES FABRICADOS POR IMPRESIÓN 3D Y REFORZADOS CON NANOTUBOS Y FIBRAS DE*.
- Christian, Mitchell, M., Kim, D. P., & Kenis, P. J. A. (2006). Ceramic microreactors for on-site hydrogen production. *Journal of Catalysis*, 241(2), 235–242. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.04.033>
- CPM. (2008). *Compendio de Información Técnica de 32 especies forestales Tomo I*. 74. [hrome-extension://oemmnndcblldboiebfnladdacbfmadadm/https://cdn.www.gob.pe/uploads/document/file/1458588/1](https://oemmnndcblldboiebfnladdacbfmadadm/https://cdn.www.gob.pe/uploads/document/file/1458588/1). Compendio de información técnica de 32 especies Forestales Tomo I.pdf.pdf
- Dini, F., Ghaffari, S. A., Jafar, J., Hamidreza, R., & Marjan, S. (2020). A review of binder jet process parameters; powder, binder, printing and sintering condition. *Metal Powder Report*, 75(2), 95–100. <https://doi.org/10.1016/j.mprp.2019.05.001>
- Eckel, A. J., Jacobson, N. S., Misra, A. K., & Humphrey, D. L. (1989). Hydrogen-Silicon Carbide Interactions. *Fourth International Conference on Hydrogen Effects on Materials Behavior*, 1–10.

- Elias, H., Hyie, K. M., Kalam, A., & Rahman, N. A. (2016). Conversion of biomorphic silicon carbide from wood powders carbon template. *AIP Conference Proceedings*, 1774. <https://doi.org/10.1063/1.4965112>
- El-Sayegh, S., Romdhane, L., & Manjikian, S. (2020). A critical review of 3D printing in construction: benefits, challenges, and risks. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 20(2), 1–25. <https://doi.org/10.1007/s43452-020-00038-w>
- Eom, J. H., Kim, Y. W., & Raju, S. (2013). Processing and properties of macroporous silicon carbide ceramics: A review. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 1(3), 220–242. <https://doi.org/10.1016/j.jasc.2013.07.003>
- Fleisher, A., Zolotaryov, D., Kovalevsky, A., Muller-Kamskii, G., Eshed, E., Kazakin, M., & Popov, V. v. (2019). Reaction bonding of silicon carbides by Binder Jet 3D-Printing, phenolic resin binder impregnation and capillary liquid silicon infiltration. *Ceramics International*, 45(14), 18023–18029. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.021>
- Fukushima, M., Zhou, Y., Yoshizawa, Y. I., & Hirao, K. (2008). Water vapor corrosion behavior of porous silicon carbide membrane support. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(5), 1043–1048. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.09.023>
- Gamarra-Delgado, J. F. (2020). Fabricación y caracterización mecánica de carburo de silicio biomórfico obtenido a partir de madera comercialmente disponible en el Perú. *Tesis*, 20, 1–117. <http://hdl.handle.net/20.500.12773/12089>
- García, A., Ariza, J., Martín, J. E., & Jiménez, L. (2009). Bioresource Technology Use of autocatalytic kinetics to obtain composition of lignocellulosic materials. *Bioresource Technology*, 100(17), 3963–3973. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.03.048>
- Gašparovič, L., Koreňová, Z., & Jelemenský, Ľ. (2010). *Kinetic study of wood chips decomposition by TGA* #. 64(May 2009), 2009–2010. <https://doi.org/10.2478/s11696-009-0109-4>
- Gómez-Martín, A., Orihuela, M. P., Ramírez-Rico, J., Chacartegui, R., & Martínez-Fernández, J. (2016). Thermal conductivity of porous biomorphic SiC derived from wood precursors. *Ceramics International*, 42(14), 16220–16229. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.151>
- Gonzalez Szwacki, N. (2017). Structural and electronic properties of silicon carbide polytypes as predicted by exact exchange calculations. *Computational Condensed Matter*, 13, 55–58. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2017.09.003>
- Harris, G. L. (1997). Properties Of Silicon Carbide. In *Engineering Science and Education Journal* (Vol. 6, Issue 5).
- Holland, S., Foster, T., & Tuck, C. (2018). Creation of food structures through binder jetting. In *Fundamentals of 3D Food Printing and Applications* (Vol. 1867). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814564-7.00009-2>
- Hyie, K. M., Budin, S., Elias, H., Kalam, A., & Masdek, R. N. M. (2017). Fabrication of biomorphic silicon carbide from agriculture waste powders. *International Journal of Mechanical Engineering and Robotics Research*, 6(6), 524–528. <https://doi.org/10.18178/ijmerr.6.6.524-528>

- Juros Mendoza, Y. D. (2009). *Resistencia a la línea de cola de los tableros contrachapados de capinuri*.
- Kang, J., Wang, J., Shangguan, H., Zheng, L., Deng, C., Hu, Y., & Yi, J. (2020). Modeling and simulation of the casting process with skeletal sand mold. *Materials*, *13*(7), 1–28. <https://doi.org/10.3390/ma13071596>
- Kriegesmann, J. (2014). Processing of Silicon Carbide-Based Ceramics. *Comprehensive Hard Materials*, *2*, 89–175. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096527-7.00023-4>
- Lakhdar, Y., Tuck, C., Binner, J., Terry, A., & Goodridge, R. (2021). Additive manufacturing of advanced ceramic materials. *Progress in Materials Science*, *116*, 100736. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100736>
- Lee, D. J., Jang, J. J., Park, H. S., Kim, Y. C., Lim, K. H., Park, S. B., & Hong, S. H. (2012). Fabrication of biomorphic SiC composites using wood preforms with different structures. *Ceramics International*, *38*(4), 3089–3095. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.12.008>
- López, J., Sierra, M., & Tito, R. (2017). Planeamiento estratégico de la industria de los residuos madereros en Perú. *Pontificia Universidad Católica Del Perú*, *139*. <http://tesis.pucp.edu.pe/repositorio/handle/123456789/9589>
- López, Y. M., González, M. G., & Rodríguez, E. M. (2014). Impacto ambiental de residuos industriales de aserrín y plástico . Usos para la industria de tablero en Cuba. *Revista Científica Avances*, *16*(2), 89–97.
- Maderas ODL. (n.d.). *CAPIRONA | Maderas ODL*. Retrieved April 25, 2021, from <http://www.maderasperu.com/capirona>
- María, T., Meneses, S., Oliet, M., María, P., & Rubio, V. A. (2018). *Autohidrólisis y deslignificación organosolv de madera de Pinus radiata para la recuperación de hemicelulosas y lignina con aprovechamiento d*.
- Mohan, D., Pittman, C. U., & Philip, S. (2017). Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review Dinesh. *Progress in Energy and Combustion Science*, *62*(4), 848–889. <http://dx.doi.org/10.1016/j.peccs.2017.05.004>
- Mostafaei, A., Elliott, A. M., Barnes, J. E., Li, F., Tan, W., Cramer, C. L., Nandwana, P., & Chmielus, M. (2021). Binder jet 3D printing—Process parameters, materials, properties, modeling, and challenges. *Progress in Materials Science*, *119*, 100707. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100707>
- Mostafaei, A., Rodriguez De Vecchis, P., Nettleship, I., & Chmielus, M. (2019). Effect of powder size distribution on densification and microstructural evolution of binder-jet 3D-printed alloy 625. *Materials and Design*, *162*, 375–383. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.11.051>
- Mostafaei, A., Stevens, E. L., Ference, J. J., Schmidt, D. E., & Chmielus, M. (2018). Binder jetting of a complex-shaped metal partial denture framework. *Additive Manufacturing*, *21*, 63–68. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.02.014>

- Presas, M., Pastor, J. Y., Llorca, J., de Arellano-López, A. R., Martínez-Fernández, J., & Sepúlveda, R. E. (2005). Mechanical behavior of biomorphic Si/SiC porous composites. *Scripta Materialia*, 53(10), 1175–1180. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.07.033>
- Printing technologies. (2016). 885–886. <https://doi.org/10.1109/icit.2016.7474868>
- Robledo, M. J. L., Sepúlveda, R., Martínez, J., & López, R. de. (2005). *Propiedades mecánicas de SiC biomórfico poroso*. 323(10), 318–323.
- Rojas-Nastrucci, E. A., Nussbaum, J. T., Crane, N. B., & Weller, T. M. (2017). Ka-Band Characterization of Binder Jetting for 3-D Printing of Metallic Rectangular Waveguide Circuits and Antennas. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 65(9), 3099–3108. <https://doi.org/10.1109/TMTT.2017.2730839>
- Sharma, V., Roozbahani, H., Alizadeh, M., & Handroos, H. (2021). 3D Printing of Plant-Derived Compounds and a Proposed Nozzle Design for the More Effective 3D FDM Printing. *IEEE Access*, 9, 57107–57119. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2021.3071459>
- Singh, J., Laurenti, R., Sinha, R., & Frostell, B. (2014). Progress and challenges to the global waste management system. *Waste Management and Research*, 32(9), 800–812. <https://doi.org/10.1177/0734242X14537868>
- Singh, M., & Salem, J. A. (2002). Mechanical properties and microstructure of biomorphic silicon carbide ceramics fabricated from wood precursors. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(14–15), 2709–2717. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00136-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00136-X)
- Slopiecka, K., Bartocci, P., & Fantozzi, F. (2012). Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. *Applied Energy*, 97, 491–497. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.12.056>
- Suárez, L., & Domínguez, M. (2020). Sustainability and environmental impact of fused deposition modelling (FDM) technologies. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 106(3–4), 1267–1279. <https://doi.org/10.1007/s00170-019-04676-0>
- Tülbez, S., Esen, Z., & Dericioğlu, A. F. (2016). Optimization of Pyrolysis and Liquid Silicon Infiltration Parameters for the Processing of C/C-SiC Composites. *18th International Metallurgy & Materials Congress, c*, 48–51.
- Utela, B., Storti, D., Anderson, R., & Ganter, M. (2008). A review of process development steps for new material systems in three dimensional printing (3DP). *Journal of Manufacturing Processes*, 10(2), 96–104. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2009.03.002>
- Vargas, F. (2008). *Usa Como Cuerpo Radiante En Hornos Y Sistemas Silicon Carbide Tubes Fabrication for Radiant Furnaces and Heating Systems*. 233–242.
- Wang, Y., Liu, H., Mei, D., Wu, Q., & Zhou, H. (2021). A novel thermally autonomous methanol steam reforming microreactor using SiC honeycomb ceramic as catalyst support for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(51), 25878–25892. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.103>
- Zhang, Z., Zhang, Y., Gong, H., Guo, X., Zhang, Y., Wang, X., & Yu, J. (2016). Influence of Carbon Content on Ceramic Injection Molding of Reaction-Bonded Silicon Carbide. *International*

Journal of Applied Ceramic Technology, 13(5), 838–843.
<https://doi.org/10.1111/ijac.12570>

Zhu, W., Fu, H., Xu, Z., Liu, R., Jiang, P., Shao, X., Shi, Y., & Yan, C. (2018). Fabrication and characterization of carbon fiber reinforced SiC ceramic matrix composites based on 3D printing technology. *Journal of the European Ceramic Society*, 38(14), 4604–4613.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.06.022>

ANEXOS

Esquema de las etapas del proceso de fabricación de los compuestos SiC



Certificate of Analysis

PHENOL-FORMALDEHYDE RESIN

CAS No.	9003-35-4	Batch No.	B21W06021
Synonyms	NA	Packing Quantity	3 kg
MFG. Date	June 2, 2021	Retest Date	June 1, 2023
TESTING ITEM	SPECIFICATION	RESULT	
Appearance	Reddish - brown viscous liquid	Conforms	
Solid content *	78% ~ 82% @ 135 °C	78.51% @ 135 °C	
Viscosity *	2500-3500 mPa.s / 25 °C	2800 mPa.s / 25 °C	
Water *	12% ~ 15%	12.08%	
Free aldehyde *	≤ 1.0%	0.47%	
Free phenol *	1% ~ 6%	5.79%	
pH *	7.0 ~ 8.0	7.86	
Conclusion	The product complies with the given specifications.		
Storage	RT. Keep in the tight container		

QC:

Harry Garrett

Approved by:

Zoey Tseng

Date:

June 2, 2021

BOC Sciences products are to be used for research purposes only. They may not be used for any other purpose, including, but not limited to, use in drugs, in vitro diagnostic purposes, therapeutics, or in humans unless an exception stated on the label or certificate. This document is not intended to assure certain properties of products or their suitability for a specific application.

Sample: SIC A-1
 Operator: MIRANDA
 Submitter:
 File: D:\Muestras proyecto 140-2020\SIC A-1.SMP

Analysis gas: Helium	Analysis start: 12/01/2022 11:36:40
Reported: 12/01/2022 12:01:49	Analysis end: 12/01/2022 12:01:49
Sample mass: 1.6860 g	Equilibration rate: 0.0050 psig/min
Temperature: 22.95 °C	Expansion volume: 8.5754 cm ³
Number of purges: 5	Cell volume: 11.8410 cm ³
Chamber insert: None	

Combined Report

Summary Report

Sample Volume
 Average: 0.6391 cm³
 Standard Deviation: 0.0010 cm³

Sample Density
 Average: 2.6381 g/cm³
 Standard Deviation: 0.0043 g/cm³

Cycle #	Tabular 1					
	P1 Pressure (psig)	P2 Pressure (psig)	Volume (cm ³)	Density (g/cm ³)	Specific Gravity	Total Pore Volume* (cm ³ /g)
1	19.546	11.071	0.6371	2.6462	2.6526	0.6221
2	19.555	11.076	0.6402	2.6336	2.6400	0.6203
3	19.572	11.086	0.6393	2.6371	2.6435	0.6208
4	19.559	11.078	0.6395	2.6364	2.6429	0.6207
5	19.572	11.085	0.6393	2.6375	2.6441	0.6208

Summary Data	Average	Standard Deviation
Volume:	0.6391 cm ³	0.0010 cm ³
Density:	2.6381 g/cm ³	0.0043 g/cm ³

Sample: SIC A-1
 Operator: MIRANDA
 Submitter:
 File: D:\Muestras proyecto 140-2020\SIC A-1.SMP

Analysis gas: Helium	Analysis start: 12/01/2022 11:36:40
Reported: 12/01/2022 12:01:49	Analysis end: 12/01/2022 12:01:49
Sample mass: 1.6860 g	Equilibration rate: 0.0050 psig/min
Temperature: 22.95 °C	Expansion volume: 8.5754 cm ³
Number of purges: 5	Cell volume: 11.8410 cm ³
Chamber insert: None	

*Calculated from envelope density

Cycle #	Tabular 2					
	P1 Pressure (psig)	P2 Pressure (psig)	Volume (cm ³)	Density (g/cm ³)	Specific Gravity	Total Pore Volume* (cm ³ /g)
1	19.546	11.071	0.6371	2.6462	2.6526	0.6221
2	19.555	11.076	0.6402	2.6336	2.6400	0.6203
3	19.572	11.086	0.6393	2.6371	2.6435	0.6208
4	19.559	11.078	0.6395	2.6364	2.6429	0.6207
5	19.572	11.085	0.6393	2.6375	2.6441	0.6208

Summary Data	Average	Standard Deviation
Volume:	0.6391 cm ³	0.0010 cm ³
Density:	2.6381 g/cm ³	0.0043 g/cm ³

*Calculated from envelope density

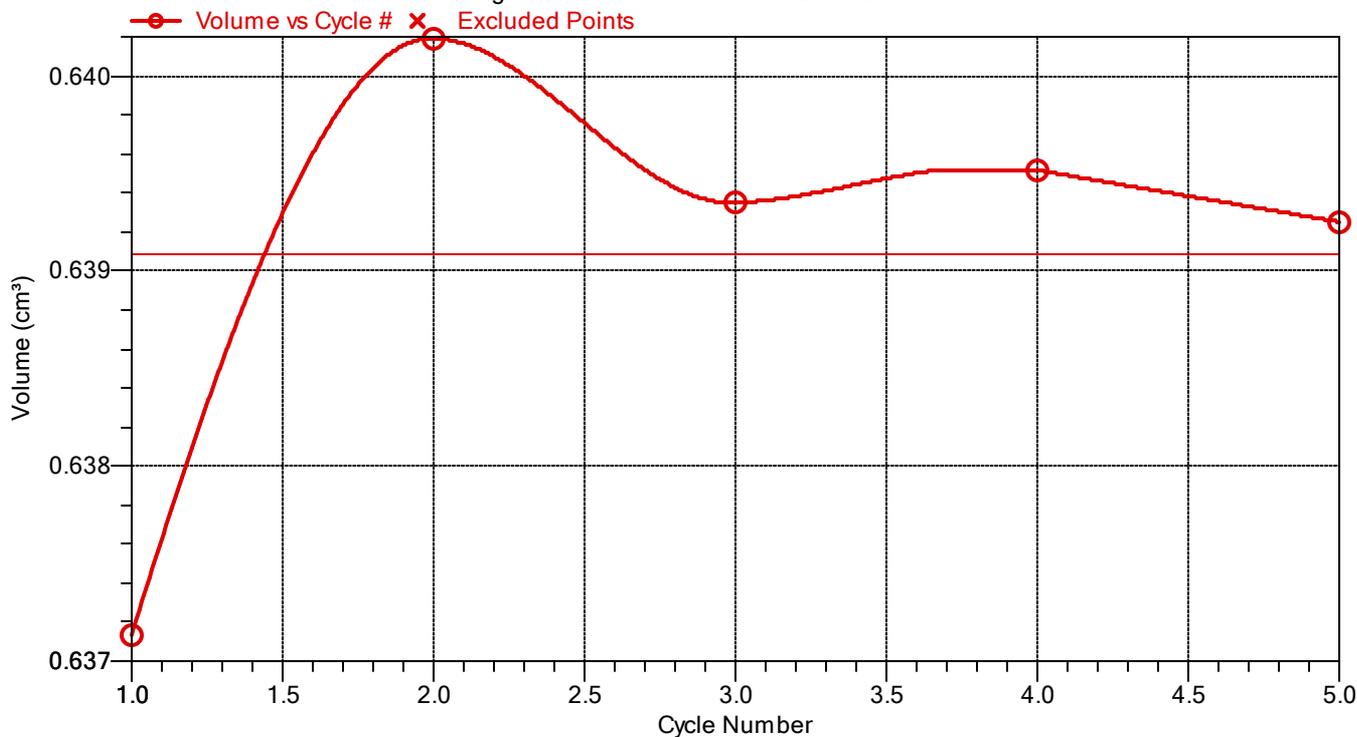
Sample: SIC A-1
Operator: MIRANDA
Submitter:
File: D:\Muestras proyecto 140-2020\SIC A-1.SMP

Analysis gas: Helium
Reported: 12/01/2022 12:01:49
Sample mass: 1.6860 g
Temperature: 22.95 °C
Number of purges: 5
Chamber insert: None

Analysis start: 12/01/2022 11:36:40
Analysis end: 12/01/2022 12:01:49
Equilibration rate: 0.0050 psig/min
Expansion volume: 8.5754 cm³
Cell volume: 11.8410 cm³

Volume vs Cycle

Average: 0.6391 cm³ Standard Deviation: 0.0010 cm³



Sample: SIC A-2
 Operator: MIRANDA
 Submitter:
 File: D:\Muestras proyecto 140-2020\SIC A-2.SMP

Analysis gas: Helium	Analysis start: 12/01/2022 12:47:12
Reported: 12/01/2022 13:20:12	Analysis end: 12/01/2022 13:20:12
Sample mass: 4.8760 g	Equilibration rate: 0.0050 psig/min
Temperature: 24.30 °C	Expansion volume: 8.5754 cm ³
Number of purges: 5	Cell volume: 11.8410 cm ³
Chamber insert: None	

Combined Report

Summary Report

Sample Volume
 Average: 2.0314 cm³
 Standard Deviation: 0.0084 cm³

Sample Density
 Average: 2.4003 g/cm³
 Standard Deviation: 0.0100 g/cm³

Cycle #	Tabular 1					
	P1 Pressure (psig)	P2 Pressure (psig)	Volume (cm ³)	Density (g/cm ³)	Specific Gravity	Total Pore Volume* (cm ³ /g)
1	19.532	10.430	2.0150	2.4199	2.4265	0.5868
2	19.551	10.431	2.0326	2.3990	2.4056	0.5832
3	19.547	10.428	2.0347	2.3965	2.4031	0.5827
4	19.554	10.430	2.0373	2.3934	2.4001	0.5822
5	19.547	10.427	2.0375	2.3931	2.3999	0.5821

Summary Data	Average	Standard Deviation
Volume:	2.0314 cm ³	0.0084 cm ³
Density:	2.4003 g/cm ³	0.0100 g/cm ³

Sample: SIC A-2
 Operator: MIRANDA
 Submitter:
 File: D:\Muestras proyecto 140-2020\SIC A-2.SMP

Analysis gas: Helium	Analysis start: 12/01/2022 12:47:12
Reported: 12/01/2022 13:20:12	Analysis end: 12/01/2022 13:20:12
Sample mass: 4.8760 g	Equilibration rate: 0.0050 psig/min
Temperature: 24.30 °C	Expansion volume: 8.5754 cm ³
Number of purges: 5	Cell volume: 11.8410 cm ³
Chamber insert: None	

*Calculated from envelope density

Cycle #	Tabular 2					
	P1 Pressure (psig)	P2 Pressure (psig)	Volume (cm ³)	Density (g/cm ³)	Specific Gravity	Total Pore Volume* (cm ³ /g)
1	19.532	10.430	2.0150	2.4199	2.4265	0.5868
2	19.551	10.431	2.0326	2.3990	2.4056	0.5832
3	19.547	10.428	2.0347	2.3965	2.4031	0.5827
4	19.554	10.430	2.0373	2.3934	2.4001	0.5822
5	19.547	10.427	2.0375	2.3931	2.3999	0.5821

Summary Data	Average	Standard Deviation
Volume:	2.0314 cm ³	0.0084 cm ³
Density:	2.4003 g/cm ³	0.0100 g/cm ³

*Calculated from envelope density

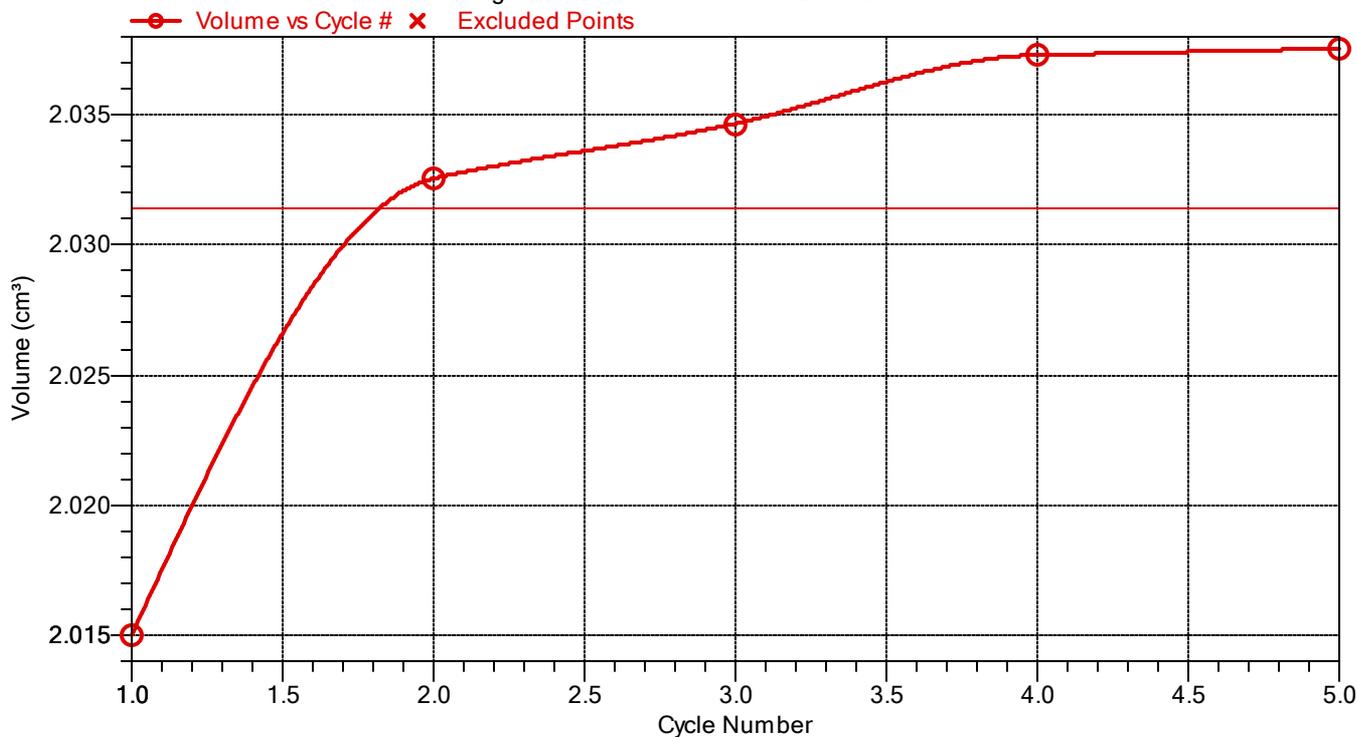
Sample: SIC A-2
Operator: MIRANDA
Submitter:
File: D:\Muestras proyecto 140-2020\SIC A-2.SMP

Analysis gas: Helium
Reported: 12/01/2022 13:20:12
Sample mass: 4.8760 g
Temperature: 24.30 °C
Number of purges: 5
Chamber insert: None

Analysis start: 12/01/2022 12:47:12
Analysis end: 12/01/2022 13:20:12
Equilibration rate: 0.0050 psig/min
Expansion volume: 8.5754 cm³
Cell volume: 11.8410 cm³

Volume vs Cycle #

Average: 2.0314 cm³ Standard Deviation: 0.0084 cm³



Sample: SIC A-2
 Operator: MIRANDA
 Submitter:
 File: D:\Muestras proyecto 140-2020\SIC A-2.SMP

Analysis gas: Helium	Analysis start: 12/01/2022 12:47:12
Reported: 12/01/2022 13:20:12	Analysis end: 12/01/2022 13:20:12
Sample mass: 4.8760 g	Equilibration rate: 0.0050 psig/min
Temperature: 24.30 °C	Expansion volume: 8.5754 cm ³
Number of purges: 5	Cell volume: 11.8410 cm ³
Chamber insert: None	

*Calculated from envelope density

Cycle #	Tabular 2					
	P1 Pressure (psig)	P2 Pressure (psig)	Volume (cm ³)	Density (g/cm ³)	Specific Gravity	Total Pore Volume* (cm ³ /g)
1	19.532	10.430	2.0150	2.4199	2.4265	0.5868
2	19.551	10.431	2.0326	2.3990	2.4056	0.5832
3	19.547	10.428	2.0347	2.3965	2.4031	0.5827
4	19.554	10.430	2.0373	2.3934	2.4001	0.5822
5	19.547	10.427	2.0375	2.3931	2.3999	0.5821

Summary Data	Average	Standard Deviation
Volume:	2.0314 cm ³	0.0084 cm ³
Density:	2.4003 g/cm ³	0.0100 g/cm ³

*Calculated from envelope density

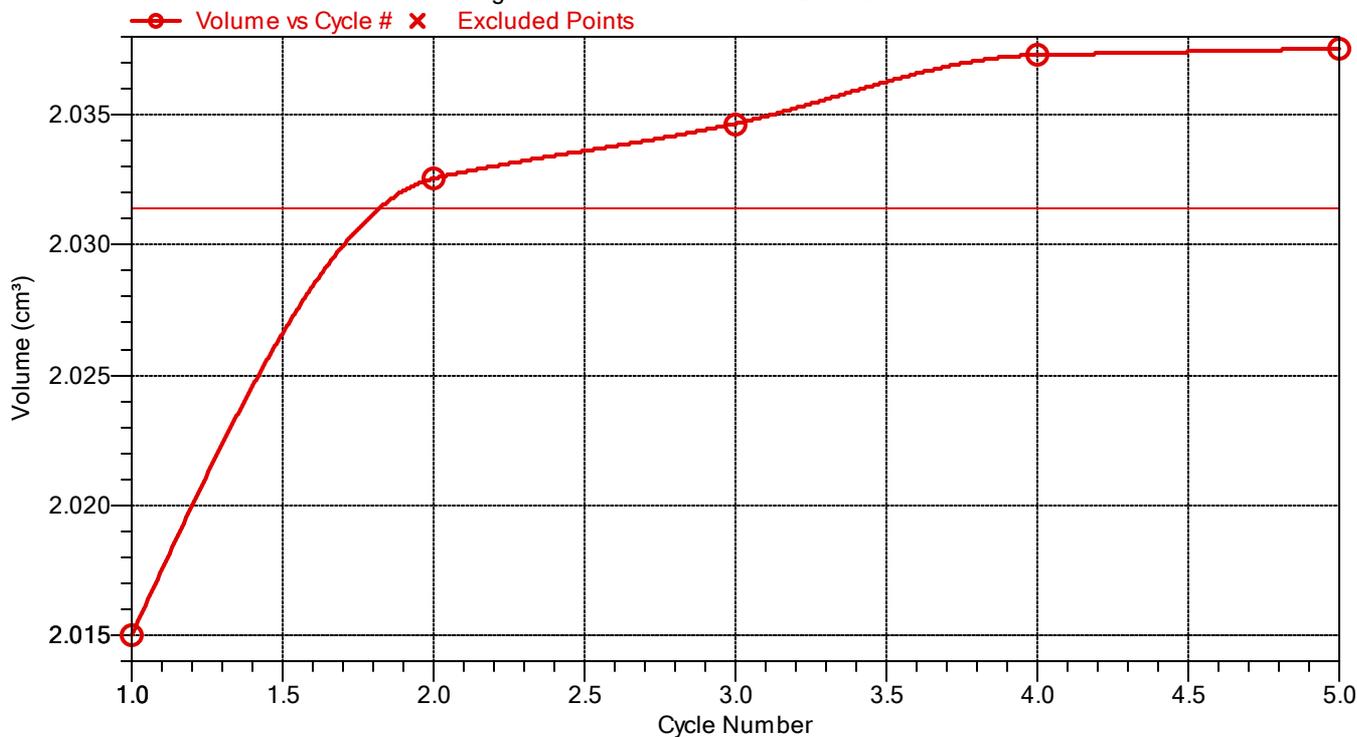
Sample: SIC A-2
Operator: MIRANDA
Submitter:
File: D:\Muestras proyecto 140-2020\SIC A-2.SMP

Analysis gas: Helium
Reported: 12/01/2022 13:20:12
Sample mass: 4.8760 g
Temperature: 24.30 °C
Number of purges: 5
Chamber insert: None

Analysis start: 12/01/2022 12:47:12
Analysis end: 12/01/2022 13:20:12
Equilibration rate: 0.0050 psig/min
Expansion volume: 8.5754 cm³
Cell volume: 11.8410 cm³

Volume vs Cycle #

Average: 2.0314 cm³ Standard Deviation: 0.0084 cm³



Sample: SIC A-3 2
 Operator: MIRANDA
 Submitter:
 File: D:\Muestras proyecto 140-2020\SIC A-3 2.SMP

Analysis gas: Helium	Analysis start: 13/01/2022 16:05:46
Reported: 13/01/2022 16:31:42	Analysis end: 13/01/2022 16:31:42
Sample mass: 4.2400 g	Equilibration rate: 0.0050 psig/min
Temperature: 23.53 °C	Expansion volume: 8.5754 cm ³
Number of purges: 5	Cell volume: 11.8410 cm ³
Chamber insert: None	

Combined Report

Summary Report

Sample Volume
 Average: 1.7091 cm³
 Standard Deviation: 0.0018 cm³

Sample Density
 Average: 2.4808 g/cm³
 Standard Deviation: 0.0026 g/cm³

Cycle #	Tabular 1					
	P1 Pressure (psig)	P2 Pressure (psig)	Volume (cm ³)	Density (g/cm ³)	Specific Gravity	Total Pore Volume* (cm ³ /g)
1	19.557	10.591	1.7126	2.4758	2.4821	0.5961
2	19.569	10.599	1.7085	2.4816	2.4880	0.5970
3	19.557	10.592	1.7090	2.4809	2.4874	0.5969
4	19.566	10.597	1.7081	2.4824	2.4888	0.5972
5	19.577	10.604	1.7073	2.4834	2.4900	0.5973

Summary Data	Average	Standard Deviation
Volume:	1.7091 cm ³	0.0018 cm ³
Density:	2.4808 g/cm ³	0.0026 g/cm ³

Sample: SIC A-3 2
 Operator: MIRANDA
 Submitter:
 File: D:\Muestras proyecto 140-2020\SIC A-3 2.SMP

Analysis gas: Helium	Analysis start: 13/01/2022 16:05:46
Reported: 13/01/2022 16:31:42	Analysis end: 13/01/2022 16:31:42
Sample mass: 4.2400 g	Equilibration rate: 0.0050 psig/min
Temperature: 23.53 °C	Expansion volume: 8.5754 cm ³
Number of purges: 5	Cell volume: 11.8410 cm ³
Chamber insert: None	

*Calculated from envelope density

Cycle #	Tabular 2					
	P1 Pressure (psig)	P2 Pressure (psig)	Volume (cm ³)	Density (g/cm ³)	Specific Gravity	Total Pore Volume* (cm ³ /g)
1	19.557	10.591	1.7126	2.4758	2.4821	0.5961
2	19.569	10.599	1.7085	2.4816	2.4880	0.5970
3	19.557	10.592	1.7090	2.4809	2.4874	0.5969
4	19.566	10.597	1.7081	2.4824	2.4888	0.5972
5	19.577	10.604	1.7073	2.4834	2.4900	0.5973

Summary Data		Average	Standard Deviation
Volume:		1.7091 cm ³	0.0018 cm ³
Density:		2.4808 g/cm ³	0.0026 g/cm ³

*Calculated from envelope density

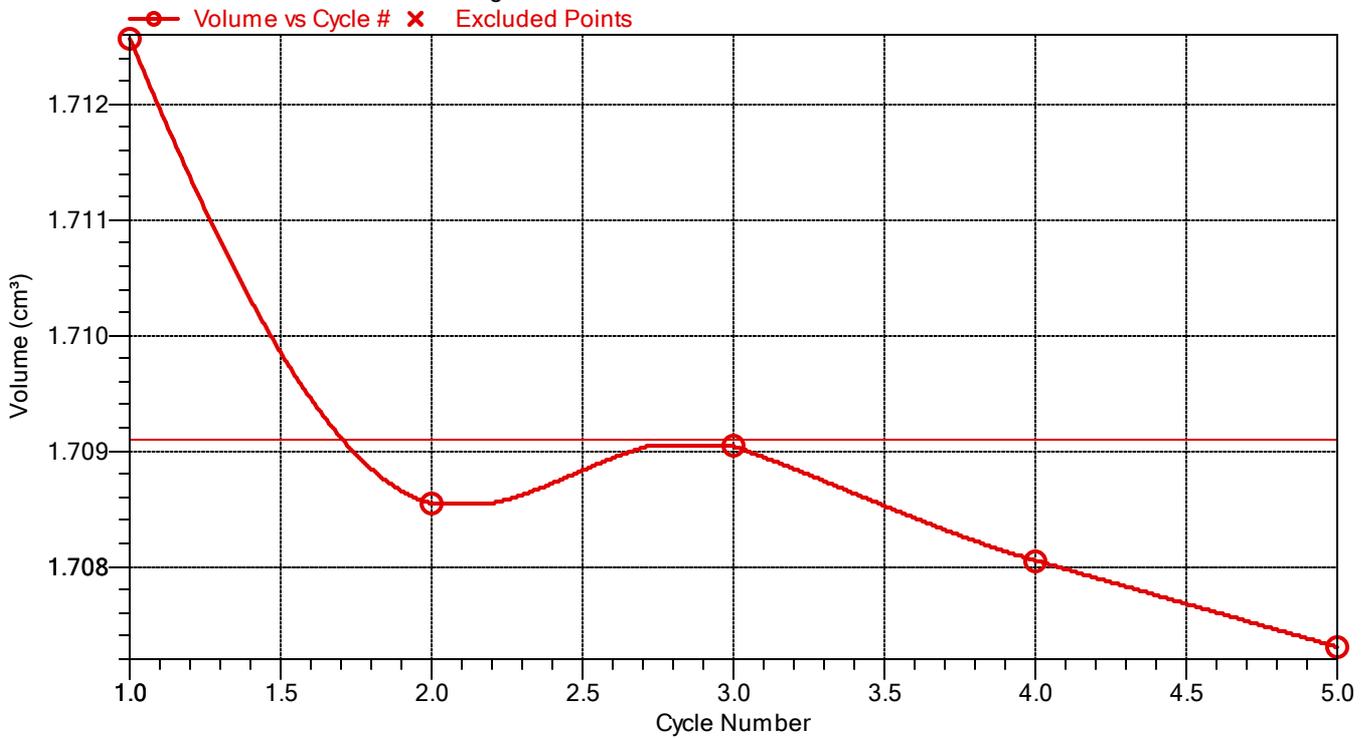
Sample: SIC A-3 2
Operator: MIRANDA
Submitter:
File: D:\Muestras proyecto 140-2020\SIC A-3 2.SMP

Analysis gas: Helium
Reported: 13/01/2022 16:31:42
Sample mass: 4.2400 g
Temperature: 23.53 °C
Number of purges: 5
Chamber insert: None

Analysis start: 13/01/2022 16:05:46
Analysis end: 13/01/2022 16:31:42
Equilibration rate: 0.0050 psig/min
Expansion volume: 8.5754 cm³
Cell volume: 11.8410 cm³

Volume vs Cycle

Average: 1.7091 cm³ Standard Deviation: 0.0018 cm³



Sample: SIC A-4
 Operator: MIRANDA
 Submitter:
 File: D:\Muestras proyecto 140-2020\SIC A-4.SMP

Analysis gas: Helium	Analysis start: 13/01/2022 10:42:43
Reported: 13/01/2022 11:07:55	Analysis end: 13/01/2022 11:07:55
Sample mass: 4.8460 g	Equilibration rate: 0.0050 psig/min
Temperature: 22.72 °C	Expansion volume: 8.5754 cm ³
Number of purges: 5	Cell volume: 11.8410 cm ³
Chamber insert: None	

Combined Report

Summary Report

Sample Volume
 Average: 1.8417 cm³
 Standard Deviation: 0.0024 cm³

Sample Density
 Average: 2.6313 g/cm³
 Standard Deviation: 0.0035 g/cm³

Cycle #	Tabular 1					
	P1 Pressure (psig)	P2 Pressure (psig)	Volume (cm ³)	Density (g/cm ³)	Specific Gravity	Total Pore Volume* (cm ³ /g)
1	19.544	10.519	1.8463	2.6246	2.6308	0.6190
2	19.568	10.535	1.8409	2.6324	2.6386	0.6201
3	19.572	10.536	1.8416	2.6314	2.6377	0.6200
4	19.562	10.532	1.8401	2.6336	2.6400	0.6203
5	19.574	10.538	1.8395	2.6344	2.6409	0.6204

Summary Data	Average	Standard Deviation
Volume:	1.8417 cm ³	0.0024 cm ³
Density:	2.6313 g/cm ³	0.0035 g/cm ³

Sample: SIC A-4
 Operator: MIRANDA
 Submitter:
 File: D:\Muestras proyecto 140-2020\SIC A-4.SMP

Analysis gas: Helium	Analysis start: 13/01/2022 10:42:43
Reported: 13/01/2022 11:07:55	Analysis end: 13/01/2022 11:07:55
Sample mass: 4.8460 g	Equilibration rate: 0.0050 psig/min
Temperature: 22.72 °C	Expansion volume: 8.5754 cm ³
Number of purges: 5	Cell volume: 11.8410 cm ³
Chamber insert: None	

*Calculated from envelope density

Cycle #	Tabular 2					
	P1 Pressure (psig)	P2 Pressure (psig)	Volume (cm ³)	Density (g/cm ³)	Specific Gravity	Total Pore Volume* (cm ³ /g)
1	19.544	10.519	1.8463	2.6246	2.6308	0.6190
2	19.568	10.535	1.8409	2.6324	2.6386	0.6201
3	19.572	10.536	1.8416	2.6314	2.6377	0.6200
4	19.562	10.532	1.8401	2.6336	2.6400	0.6203
5	19.574	10.538	1.8395	2.6344	2.6409	0.6204

Summary Data	Average	Standard Deviation
Volume:	1.8417 cm ³	0.0024 cm ³
Density:	2.6313 g/cm ³	0.0035 g/cm ³

*Calculated from envelope density

Sample: SIC A-4
Operator: MIRANDA
Submitter:
File: D:\Muestras proyecto 140-2020\SIC A-4.SMP

Analysis gas: Helium
Reported: 13/01/2022 11:07:55
Sample mass: 4.8460 g
Temperature: 22.72 °C
Number of purges: 5
Chamber insert: None

Analysis start: 13/01/2022 10:42:43
Analysis end: 13/01/2022 11:07:55
Equilibration rate: 0.0050 psig/min
Expansion volume: 8.5754 cm³
Cell volume: 11.8410 cm³

Volume vs Cycle

Average: 1.8417 cm³ Standard Deviation: 0.0024 cm³

