

**DEPARTAMENTO DE CONSTRUCCIÓN Y AGRONOMÍA
ÁREA DE CIENCIA DE MATERIALES E INGENIERÍA METALÚRGICA**



**VNiVERSiDAD
D SALAMANCA**

**APROVECHAMIENTO Y RECICLAJE DE
RESIDUOS DE CONSTRUCCIÓN Y
DEMOLICIÓN MEDIANTE TÉCNICAS DE
SINTERIZACIÓN**

TESIS DOCTORAL

Autor

Julen Miguel Caballero Valdizán


Directora

M^a Natividad Antón Iglesias

Zamora, 2017

La **Dra. MARÍA NATIVIDAD ANTÓN IGLESIAS**, Profesora Titular del Área de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica del Departamento de Construcción y Agronomía de la Universidad de Salamanca **AUTORIZA** la presentación de la TESIS titulada “**APROVECHAMIENTO Y RECICLAJE DE RESIDUOS DE CONSTRUCCIÓN Y DEMOLICIÓN MEDIANTE TÉCNICAS DE SINTERIZACIÓN**”, realizada bajo su dirección por el Ingeniero de Materiales, **D. JULEN MIGUEL CABALLERO VALDIZÁN**.

Y para que conste, así lo firma en Zamora, a quince de julio de 2017.

A handwritten signature in blue ink, consisting of several overlapping loops and a long horizontal stroke extending to the right.

Fdo: M^a Natividad Antón Iglesias

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar un especial agradecimiento a mi Directora de Tesis la Prof. Dr^a. D^a. Natividad Antón Iglesias. Es por ello que quiero manifestar mi reconocimiento, por su paciencia, dedicación, motivación y criterio en el transcurso de esta investigación. Su apoyo y confianza durante estos años ha sido incondicional.

Así como mi gratitud a M^a Dolores Salvador Moya de la Universidad Politécnica de Valencia y a Sara Vieitez Calo del Instituto de Catálisis de Cardiff por su colaboración en los análisis de microscopía electrónica de manera desinteresada.

Agradezco la ayuda desinteresada de Víctor Manuel Domínguez Robles por su ayuda en la fabricación del molino y apoyo en la investigación. También a Pedro Aurelio Domínguez por su optimismo en el sentido de la vida.

Asimismo, quiero agradecerles a todos los compañeros que durante la investigación hemos compartido ideas y experiencias: Alberto, Sebastián, Mariví, Ana, Filipe, Aroa, Andrea, Jesús Iñaki.

De igual forma expreso mi gratitud a los técnicos de los laboratorios de Ciencia de Materiales y de Construcción, Jesús y José Ángel que han estado allí siempre que se les ha necesitado. A los conserjes y a los vigilantes de seguridad por su amabilidad a la hora de dejarme entrar y salir del laboratorio a horas poco frecuentes.

También agradezco a las empresas: Planta de RCDs Roviña S.L. y Euroarce S.A. por la donación de los materiales de manera altruista y a Inzamac S.L. por permitir usar sus equipos para el desarrollo de los ensayos mecánicos.

Y por último y por ello no menos importante a mi familia y amigos.

Muchas gracias a todos.

ÍNDICE

1. RESUMEN	7
2. ABSTRACT.....	8
3. OBJETIVOS	9
4. ANTECEDENTES.....	10
4.1.- Introducción.....	10
4.2.- Residuos de Construcción y Demolición (RCD's)	11
4.3.- Gestión de los residuos de construcción y demolición	12
4.4.- Infraestructuras para la gestión de los RCD's.....	13
4.4.1.- Planta de transferencia	13
4.4.2.- Plantas de tratamiento.....	13
4.4.3- Vertederos controlados	14
4.5.- Plantas de tratamiento de los RCD's	15
4.6.- Reutilización y reciclado de los RCD's (panorama científico).....	16
4.7.- Materiales cerámicos	21
4.8.- Propiedades de las cerámicas tradicionales.....	23
4.9.- Procesado de los materiales cerámicos.	24
4.9.1.- Extracción u obtención de la materia prima.	24
4.9.2.- Adecuación del tamaño de partícula	24
4.10.- Técnicas de conformado de los materiales cerámicos	25
4.10.1- Moldeo mediante el proceso Starch.....	26
4.10.2.- Conformado mediante extrusión.	27
4.10.3.- Compactación uniaxial	28
4.11.- Sinterización de los materiales cerámicos	30
4.11.1.- Sinterización en estado sólido	30
4.11.2.- Sinterización con fase líquida.....	32
5. -PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	34

5.1.- Recogida y selección de las materias primas.	34
5.2.- Adecuación de las materias primas.	36
5.2.1.- Lavado de las materias primas.	36
5.2.2.- Secado de las materias primas.	37
5.2.3.- Selección de las materias primas.	37
5.3.- Molienda.	40
5.3.1.- Ajuste de las condiciones de molienda.	41
5.3.2.- Operación de molienda de los RCD's.....	42
5.3.3.- Nomenclatura utilizada en las moliendas.....	43
5.4.- Tamizado.	43
5.5.- Caracterización física y química de los polvos empleados en los conformados.	45
5.5.1.- Caracterización del tamaño de las partículas.....	45
5.5.2.- Densidad aparente y fluidez. Flujómetros Hall y Carney.	46
5.5.3.- Área superficial y densidad de la masa. BET (Brunauer Emmett Teller)...	47
5.5.4.- Análisis del polvo mediante Difracción de Rayos-X (DRX).....	48
5.5.5.- Análisis termogravimétrico (TGA).	50
5.6.- Métodos de Conformado y Sinterización.....	50
5.6.1.- Fabricación de piezas mediante moldeo con almidón	51
5.7.- Fabricación mediante compactación uniaxial.....	56
5.7.1.- Preparación del material.	56
5.7.2.- Compactación uniaxial de las piezas en verde.....	57
5.8.- Fabricación mediante extrusión de piezas rectangulares.	59
5.9.- Etapa de Sinterización	61
5.10.- Operaciones realizadas a las piezas sinterizadas.....	66
5.10.1.- Adecuación superficial de las piezas sinterizadas.	66
5.10.2.- Microscopía óptica: Análisis de la porosidad superficial.	67
5.10.3.- Comportamiento tribológico.	68

5.10.4.- Análisis de la emisión acústica del ensayo tribológico.....	71
5.11.- Determinación de la dureza.	72
5.12.- Comportamiento acústico en tubo de impedancia.	73
5.13.- Ensayo de flexión simple.	75
5.14.- Ensayo de compresión simple.....	77
Factor de corrección aplicado al ensayo de compresión.	78
5.15.- Ensayo de absorción.	79
5.16.- Microscopía electrónica de barrido (SEM).	80
5.17.- Análisis de los datos obtenidos experimentalmente a través de la distribución de Weibull.	82
6.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	84
6.1.- Obtención y acondicionamiento del material.....	84
6.2.- Acondicionamiento del material mediante tamizado y sin lavado.....	84
6.3.- Acondicionamiento del material mediante lavado.....	85
6.3.1.- Selección de los residuos de construcción.....	85
6.4.- Ajuste de condiciones de molienda.....	86
6.5.- Molienda y tamizado.	89
6.6.- Análisis granulométrico.	91
6.7.- Caracterización de la materia prima.	93
6.7.1.- Análisis de las fracciones granulométricas.	93
6.7.2.- Determinación de la densidad aparente y la fluidez.	95
6.8.- Determinación del área superficial y la densidad del polvo.	96
6.9.- Composición química de la masa pulverulenta.	97
6.10.- Análisis termogravimétrico de las moliendas M1 – M8.	100
6.11.- Caracterización mediante DRX.....	101
6.12.- Microestructura de la masa pulverulenta.....	104
6.13.- Estudio de Sinterabilidad.....	108
6.13.1.- Estudio de la sinterabilidad conformadas mediante moldeo para las diferentes moliendas estudiadas.	108

6.14.- Estudio de la sinterabilidad de las piezas conformadas mediante compactación uniaxial.....	116
6.14.1.- Fabricación de las piezas en verde por compactación.....	116
6.14.2.- Curva de sinterabilidad.....	118
6.15.- Contracción volumétrica en compactación y moldeo.	121
6.16.- Evolución de la porosidad en moldeo y compactación.	123
6.16.1.- Determinación de la fiabilidad mediante la distribución de weibull de la porosidad.....	125
6.16.2.- Influencia de la temperatura durante la evolución microestructural y la porosidad.....	129
6.17.- Caracterización microestructural durante el proceso de sinterización mediante microscopía electrónica.	131
6.18.- Ensayo de dureza y fiabilidad asociada.	136
6.19.- Fabricación de piezas rectangulares para ensayos mecánicos.	142
6.19.1.- Conformado de las piezas y valor de la densidad en verde.....	142
6.19.2.-Comparación de densidades y contracción volumétrica.	143
6.19.3.- Caracterización de las piezas sinterizadas a 1130°C.....	147
6.19.4.- Defectología de las piezas rectangulares.....	149
6.19.5.- Porosidad y Análisis de la Fiabilidad mediante la distribución de Weibull de la Porosidad.....	151
6.19.6.- Evaluación de la dureza de las piezas rectangulares.	154
6.19.7.- Evaluación de la resistencia a flexión y compresión simples.	157
6.19.8.- Forma y superficie de fractura de las piezas,	163
6.19.9.- Rotura de las probetas a compresión simple.....	166
6.19.10.- Evaluación de la absorción de agua.	167
6.19.11.- Comportamiento acústico.	170
6.20.- Comportamiento tribológico.	172
6.20.1- Condiciones ambientales de los ensayos.....	172
6.20.2.- Coeficiente de fricción.....	174

6.20.3.- Coeficiente de Fricción y Emisión Acústica.	178
6.20.4.- Aproximación Matemática al Coeficiente de Fricción.....	181
6.20.5.- Relación entre el coeficiente de fricción y la porosidad.....	184
6.20.6.- Coeficiente de desgaste.....	185
6.20.7.- Estudio superficial de las pistas de desgaste.	189
6.20.8.- Análisis de las pistas de desgaste mediante SEM.	191
6.21.- Fabricación de piezas de mayor tamaño.	192
6.22.- Estudio de sinterabilidad de los residuos (RCDs) mezclados con caolín..	194
6.22.1.- Caracterización del caolín.	194
6.22.2.- Determinación de la densidad en verde.	196
6.22.3.- Trazado de la Curva de Sinterabilidad.	197
6.22.4.- Contracción volumétrica.....	201
6.22.5.- Determinación de la Porosidad.	202
6.23.- Fabricación de piezas rectangulares mediante extrusión con mezcla de 50% RCD's y 50% Caolín.....	204
6.23.1.- Fabricación y defectología de las piezas.....	204
6.22.2.- Contracción volumétrica.....	207
6.23.3.- Porosidad y fiabilidad a través del módulo de Weibull de las piezas rectangulares de 50% caolín y 50% RCD's.	207
6.23.4.- Evaluación de las durezas y fiabilidad a través del módulo de Weibull de las piezas de 50% caolín y 50% RCD's.....	211
6.23.5.- Ensayo de flexión simple y de compresión simple.	214
6.23.6.- Forma y superficie de fractura de las piezas a flexión y compresión	216
6.23.7.- Forma de rotura de las piezas.	218
6.23.8.- Evaluación de la absorción de agua en las piezas rectangulares.	218
6.23.9.- Comportamiento tribológico.	220
6.23.10.- Coeficiente de fricción.....	220
6.23.11.- Coeficiente de Fricción y Emisión Acústica.	222
6.23.12.- Aproximación Matemática al Coeficiente de Fricción.....	224

6.23.13.- Relación entre el coeficiente de fricción y la porosidad.....	225
6.23.14.- Coeficiente de Desgaste y Dureza.	225
6.23.15.- Estudio superficial de las pistas de desgaste.	226
6.23.16.- Análisis de las pistas de desgaste mediante SEM.	228
7. CONCLUSIONES	232
8. BIBLIOGRAFÍA	238
9. ANEXOS.....	278
A continuación se indican las publicaciones durante esta Tesis Doctoral.	282
Patente.....	283

1. RESUMEN

Los residuos de construcción y demolición por su composición se consideran un producto de desecho que tienen un uso secundario como rellenos de carreteras o zahorras, pero una vez triturados y molidos se consigue una homogeneización del material que puede ser procesado como un material cerámico y por lo tanto se pueden utilizar métodos y procedimientos de Tecnología de polvos.

Esta Tesis Doctoral se centra en el estudio de los RCDs con el fin de conseguir un aprovechamiento integral de este tipo de residuos como sustituto de las cerámicas tradicionales e inclusive de alguna cerámica técnica.

Los RCDs se procesaron tras una etapa de lavado, a continuación en un molino de bolas se molieron homogéneamente, se hizo un estudio granulométrico, se conformaron piezas de tres modos diferentes: moldeo con almidón o Starch, compactación uniaxial y extrusión. Se trazaron las curvas de sinterabilidad para los procesos de moldeo y compactación uniaxial, y se observaron las microestructuras aparecidas. Una vez caracterizado el material y evaluadas las propiedades de las piezas 100% RCDs, se estudió el comportamiento que tenían los RCDs mezclados con caolín puro en un porcentaje del 50%.

Se caracterizó la masa pulverulenta mediante análisis granulométricos y químicos, BET, etc. y la microestructura mediante microscopía óptica y electrónica (SEM-EDX), con objeto de investigar la composición química, las distintas fases generadas y las posibles reacciones que pudieran tener. Se determinó la porosidad mediante análisis de imagen con la ayuda del programa ImageJ interpretando su influencia sobre las propiedades mecánicas. Se evaluó el comportamiento mecánico (resistencia a flexión en tres puntos, resistencia a compresión y dureza), la fiabilidad (a través del módulo de Weibull) y la resistencia al desgaste, mediante ensayos del tipo “pin-on-disk”, también se evaluó la emisión acústica de este ensayo, así como la absorción de agua de las piezas.

Los resultados han sido satisfactorios puesto que los materiales obtenidos presentan en la mayoría de los casos un comportamiento semejante o superior a las cerámicas tradicionales e incluso con valores próximos a las cerámicas avanzadas, pudiendo considerarse como un material compuesto de matriz cerámica reforzado con partículas.

2. ABSTRACT

Construction and demolition waste, due to its composition, is normally disposed at landfills, alternatively, it can be used as backfill materials, filler in roads or graded aggregates. However once crushed and milled, homogenization of the material is achieved allowing its processing as a ceramic material, therefore it is possible to use powder technology methods and procedures.

This doctoral thesis focuses on the study of C&DW in order to achieve an integral use of this type of waste as a substitute for traditional ceramics and even some technical ceramics.

After an initial washing stage, C&DW is processed. The homogenous product obtained after a milling process using a ball mill is then subject to a gradation test. Pieces were formed in three different ways: Starch moulding, uniaxial compaction and extrusion. Sinterability curves were plotted for the uniaxial moulding and compacting processes and the microstructures appeared were observed. Once the material has been characterized and the properties of the 100 % C&DW pieces evaluated, the behaviour of C&DW mixed with pure kaolin in a percentage of 50 % was studied.

The powdery mixed product was characterized by gradation test and chemical analysis, BET, etc. The microstructure was also analysed using optical and electron microscopy (SEM-EDX), in order to research the chemical composition, the different phases generated and the possible reactions that could occur. Porosity was determined using image analysis with the help of the ImageJ software, by interpreting its influence on the mechanical properties. Mechanical behaviour (Three point bending flexural test, compressive strength and hardness), reliability (using the Weibull modulus) and the wear resistance (by pin-on-disk type tests) were evaluated. The acoustic emission of pin on disk test was also evaluated, as well as the water absorption of the pieces.

The results obtained have been satisfactory since the resulting materials in most cases present a behaviour similar or superior to the traditional ceramics and even with values close to the advanced ceramics. These materials can be considered as a particle reinforced ceramic matrix composite material.

3. OBJETIVOS

El objetivo principal de esta Tesis es el aprovechamiento y reciclaje de los residuos de construcción y demolición como posible sustituto de las cerámicas tradicionales (desde el punto de vista de las propiedades mecánicas, fiabilidad y resistencia al desgaste), para ello se utilizan técnicas relacionadas con la pulvimetalurgia: mezclado de polvos, conformado por moldeo con almidón (proceso Starch), compactación uniaxial y extrusión con almidón, con posterior sinterización.

Para la obtención de este objetivo se recogieron RCDs de una planta de tratamiento de residuos de construcción en San Cristobal de Entreviñas (Zamora).

El primer objetivo fue estudiar la manera más efectiva de moler los RCDs, su caracterización granulométrica y química para el posterior estudio de la sinterabilidad y determinar la temperatura óptima de sinterización de cada material. Posteriormente, se haría la mezcla con caolín al 50%. Con ello se pudo asegurar la utilización de los RCDs como materia prima para la realización de piezas tanto RCDs 100% y mezclado con un material cerámico hidráulicamente activo.

El segundo objetivo fue caracterizar todos los materiales fabricados. Para ello se evaluaron sus propiedades físicas (densidad en verde, densidad de sinterizado, contracción etc), mecánicas (resistencia a flexión en tres puntos, resistencia a compresión, dureza), y fiabilidad (módulo de Weibull). Evaluación de la resistencia al desgaste en las mismas condiciones de ensayo, obteniendo los coeficientes de fricción y el desgaste ocasionado. También se evaluó el coeficiente de absorción de agua.

El comportamiento mostrado por los residuos de construcción y demolición de manera individual y mezclados al 50% con caolín puro, fue correlacionado con su microestructura. Para ello se utilizaron diferentes microscopías (Óptica y SEM-EDX).

4. ANTECEDENTES

4.1.- Introducción

La evolución de la humanidad ha estado íntimamente ligada a la construcción. Los primeros hombres construían las viviendas con los materiales disponibles como eran las maderas y las rocas, así como construcciones de tipo megalítico como el emplazamiento de Stonehenge que poseía un carácter ceremonial [1]. Según fue progresando el hombre, también lo fue la manera de construir, es decir, el hombre aprendió a fabricar ladrillos de barro secados al sol (adobes) [2, 3], como ejemplo la ciudad de Shibam en el sur de Yemen o Mohenjo Daro en la India. Posteriormente se empleó con asiduidad el ladrillo cocido [4], un ejemplo es el Palacio de Pedro I en el Real Alcázar de Sevilla. Durante siglos estos fueron los materiales utilizados para construir, los cuales proceden de recursos naturales que, aunque abundantes, no durarán eternamente.

A lo largo de la humanidad se han creado y destruido ciudades, edificios, estructuras generando residuos, que en la mayoría de casos han sido reutilizados [5]. Sin embargo, desde el comienzo de la revolución industrial hasta nuestros días se han destruido edificios y estructuras civiles, ya sea por desastres naturales, guerras o, simplemente, porque las construcciones llegan al fin de su vida útil [6, 7]. Como consecuencia de lo anterior se han generado gran cantidad de residuos de construcción y demolición (RCD's), muchos de los cuales han acabado en vertederos incontrolados [8].

La acumulación de residuos de construcción y demolición en vertederos, genera impactos ambientales, que además puede provocar la contaminación de suelos y acuíferos [9]. Es por lo que se deben adecuar y mejorar las técnicas de reciclado de los RCD's y, de esta forma, otorgar a estos materiales un ciclo de vida más amplio.

“Ahora que finalmente nos hemos dado cuenta del terrible daño que hemos ocasionado al Medio Ambiente, estamos extremando nuestro ingenio para hallar soluciones tecnológicas”. (Jane Goodall)

4.2.- Residuos de Construcción y Demolición (RCD's)

Conforme con la hoja de ruta de la UE para conseguir una Europa eficiente en los recursos [10], cada año la UE arroja 2,7 billones de toneladas de residuos. Y si se aplicara la legislación de residuos de la Comunidad Europea representaría un ahorro de 72 millones de Euros cada año. La clasificación de los residuos viene indicada en el Catálogo Europeo de Residuos (CER) [11]. La clasificación de los residuos empleados en esta investigación se puede ver en la (Tabla 1).

Tabla 1: Capítulo 17 del Catálogo Europeo de Residuos CER [11].

17 residuos de la construcción y demolición (incluida la tierra excavada de zonas contaminadas)	
Código	Subcapítulos de la lista de residuos
17 01	Hormigón, ladrillos, tejas y materiales cerámicos
17 01 02	Ladrillos

Los residuos de construcción y demolición (RCD's) se definen, según el Real Decreto 105/2008 [9], de 1 de febrero, por el que se regula la producción y gestión de los residuos de construcción y demolición, como “aquella sustancia u objeto que cumpla la definición de residuo incluida en el artículo 3 de la Ley 22/2011 [12] de 28 de julio de residuos y suelos contaminados, y aquellos que se generan en una obra de construcción o demolición”.

En el capítulo 11.1 del Decreto 11/2014 [13], de 20 de marzo, por el que se aprueba el Plan Regional de Ámbito Sectorial denominado “Plan Integral de Residuos de Castilla y León”, se indica que los RCD's son los que se generan en las obras de construcción y demolición del ámbito de la edificación y de la obra civil.

En la (Figura 1) se observa la cantidad de RCD's generados en la Unión Europea en el año 2012. En general, los estados miembros con mayor volumen de actividades de construcción y demolición generaron mayores cantidades de residuos de construcción y demolición [14]. Hay que tener en cuenta que en la etapa de la crisis económica la actividad de construcción ha sido menor, por lo que se han generado menores cantidades de RCD's.

Asimismo, las diferencias regionales en las operaciones de construcción y demolición, y la composición de los desechos pueden respaldar argumentos en favor de objetivos de reciclado diferentes en distintas regiones [15].

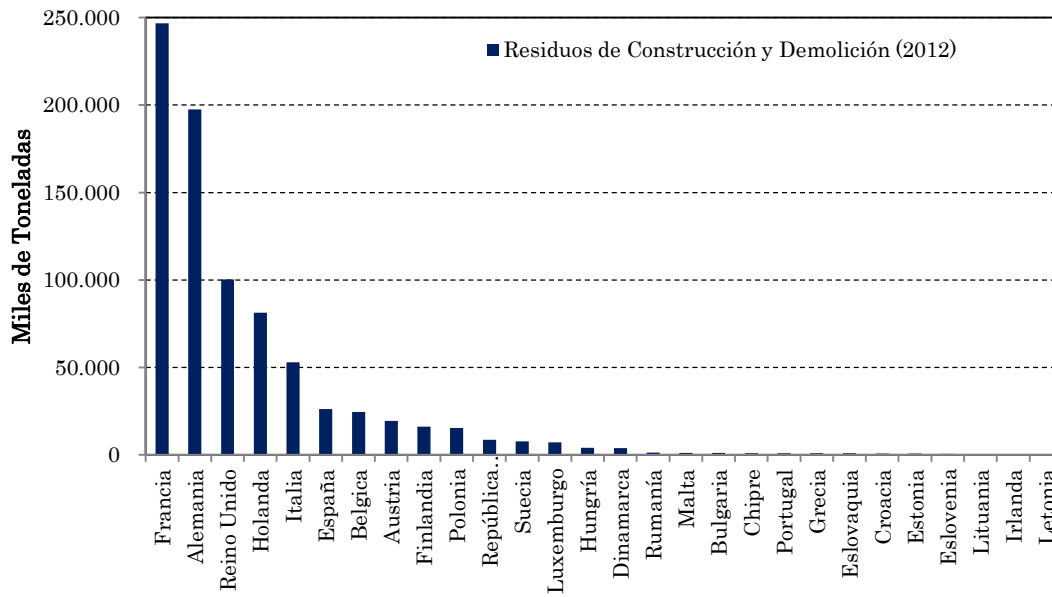


Figura 1: Residuos de construcción y demolición generados en la UE [14].

La composición de los residuos de construcción y demolición es típicamente una gran cantidad de materiales minerales inertes junto con otros componentes [16]. Entre ellos se encuentran: hormigón, ladrillos, baldosas y tejas. En menor medida: madera, vidrio, plásticos, mezclas bituminosas, metales, rocas, material aislante, yesos, residuos electrónicos, material de embalaje. Dependiendo de la edificación derribada se encuentra mayor o menor porcentaje de cada tipo de residuo (Tabla 2).

Tabla 2: Composición de los RCD's en España.

	Hormigón (%)	Cerámicos (%)	Material suelto (%)	Asfalto (%)	Otros* (%)
2012 [17]	50,90	21,00	22,00	2,9	3,20
2013 [18]	51,26	21,00	24,03	2,99	0,72
2014 [19]	86,21	0,08	10,48	3,13	0,1

*Impurezas como, metales, plásticos, vidrio, yeso...

4.3.- Gestión de los residuos de construcción y demolición

En la gestión de residuos de construcción se debe llevar a cabo el principio de jerarquización [9, 20, 21]. Es decir, priorizando el no tener que generar residuos en la medida de lo posible (Figura 2). Reutilizar los residuos mediante la

recuperación selectiva. Reciclar los residuos que no puedan reutilizarse. Valoración energética de los residuos. Y como última opción depositarlos en vertedero.



Figura 2: Jerarquía de la gestión de RCD [22].

Aplicar estas normas conllevaría un cambio de conciencia en la sociedad a todos los niveles, administración, empresa y ciudadanos. Sin embargo esa mínima contribución pueda permitir acercarse a la sostenibilidad global [23].

4.4.- Infraestructuras para la gestión de los RCD's

Con el fin de obtener una gestión de RCD's eficiente es necesario poseer una serie de infraestructuras, las cuales se denominan plantas. Existen varios tipos de plantas.

4.4.1.- Planta de transferencia

Instalaciones en las cuales los RCD's permanecen poco tiempo, ya que su cometido es recolectar los residuos para abaratar los costes del transporte hacia otras plantas de tratamiento [24].

4.4.2.- Plantas de tratamiento

Este tipo de instalaciones se centra en elegir los RCD's, clasificarlos y valorizar las distintas fracciones que contengan los residuos [25]. El propósito final es obtener productos capaces de ser utilizados de forma directa (reutilización). Asimismo, los que no se pueden reutilizar se destinarán a otro tratamiento posterior (valoración o reciclado). Pueden ser plantas fijas o móviles.

- **Plantas fijas:** Instalaciones destinadas al reciclado de los RCD's, poseen una ubicación determinada, en un emplazamiento cerrado. Deben de tener una autorización administrativa para poder reciclar RCD's. Tienen una serie de maquinaria instalada que les permite triturar y moler los RCD's, y no se pueden mover de ese lugar.
- **Plantas móviles:** Maquinaria trituración y molienda, las cuales se pueden trasladar a diferentes obras, con el fin de reciclar en origen o en centros en los que tengan que trabajar un corto periodo de tiempo.

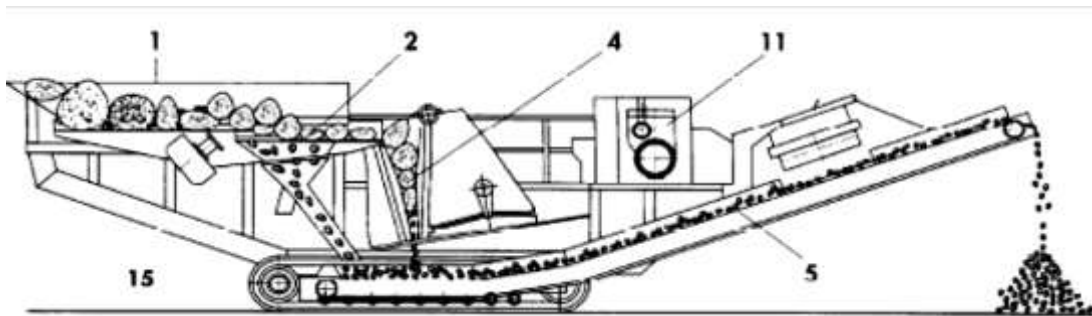


Figura 3: Planta móvil (1- Tolva de alimentación, 2- Transportador oscilante, 4- Trituradora de mandíbulas, 5- Descarga de la cinta transportadora, 11- Motor diesel, 15- Patines) [26].

Zhao et al. [27] investigaron la viabilidad económica del reciclaje de residuos de construcción utilizando plantas fijas o móviles. Concluyeron que las plantas de reciclaje fijas, en las que hay que invertir mucho dinero para comprar la maquinaria, el margen de beneficio está limitado por los altos costes de la maquinaria. Sin embargo, utilizando las plantas móviles, el beneficio aumenta, ya que el coste inicial es menor.

4.4.3- Vertederos controlados

El RD 1481/2001, de 27 de diciembre [28], (última modificación Abril 2013) por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero. En él se establece un marco jurídico y técnico adecuado para las actividades de eliminación de residuos mediante depósito en vertederos, al tiempo que regula las características de éstos y su correcta gestión y explotación, todo ello teniendo en cuenta el principio de jerarquía en la gestión de residuos recogido en el artículo 1.1 de la Ley 10/1998, de 21 de abril, (ley derogada por Ley 22/2011 [12]) de Residuos, y con la finalidad de proteger la salud de las personas y el medio ambiente.

4.5.- Plantas de tratamiento de los RCD's

Es interesante destacar los procesos que se llevan a cabo en una planta de tratamiento de RCD's (Figura 3), ya que, en una planta como ésta se obtuvo el material necesario para realizar esta investigación. Estas plantas son similares a las que trituran agregados naturales.

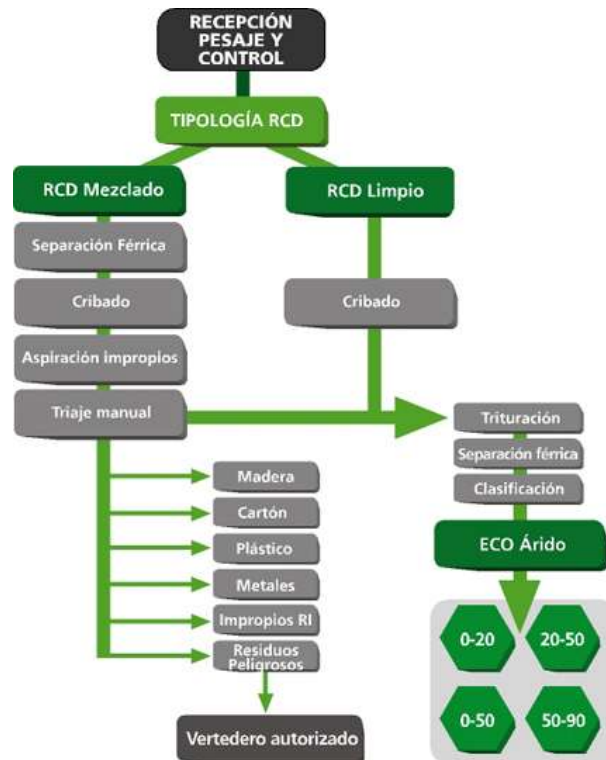


Figura 4: Etapas del procesado de los RCD's en los centros de tratamiento [29].

1. **Recepción del material:** Los RCD's llegan mediante camiones hasta la planta de tratamiento. Allí se les somete a pesaje y control en la zona de recepción.
2. **Proceso de triaje y de clasificación:** Los RCD's en el camión, se les procede a un examen visual, en el caso de no poderse tratar se le lleva a la zona de "stockaje". Con los RCD's colocados en la plataforma de descarga se hace una primera separación. Se recogen los residuos voluminosos, los orgánicos y los considerados tóxicos y peligrosos. Llevándolos cada uno a su zona específica. A continuación se realiza una separación mecánica a través de un tromel. En esta parte se produce la separación de metales, maderas, plásticos, papel, cartón y el material pétreo. Todo el material seleccionado es almacenado y llevado para su reutilización o reciclaje.

- 3. Proceso de reciclaje:** Cada residuo separado y almacenado es llevado a empresas especializadas. En el caso de los RCD's, se efectúa la trituración. Para ello la trituración puede alimentarse de dos formas. Sólo con RCD's procedentes de estructuras de hormigón o con RCD's mezcla de varios materiales, como ladrillos, tejas, mortero, baldosas. Esta segunda forma ha sido el origen del material empleado en esta investigación.
- 4. Proceso de stockaje:** Los RCD's triturados a diferentes granulometrías son almacenados en una zona específica hasta que se necesiten para un uso posterior. Asimismo, se separan las tierras limpias obtenidas en los procesos anteriores.
- 5. Proceso de eliminación:** Cualquier material tratado que no sea apto para su reutilización o reciclaje se colocara en los vertederos autorizados con ese fin.

4.6.- Reutilización y reciclado de los RCD's (panorama científico)

Desde los años 90 algunos investigadores han presentado diversos artículos proponiendo diferentes formas de reciclar los RCD's, entre ellos se puede destacar los siguientes:

La reutilización de residuos de construcción y demolición implica una serie de aspectos positivos en el medio ambiente [30]. Los cuales son:

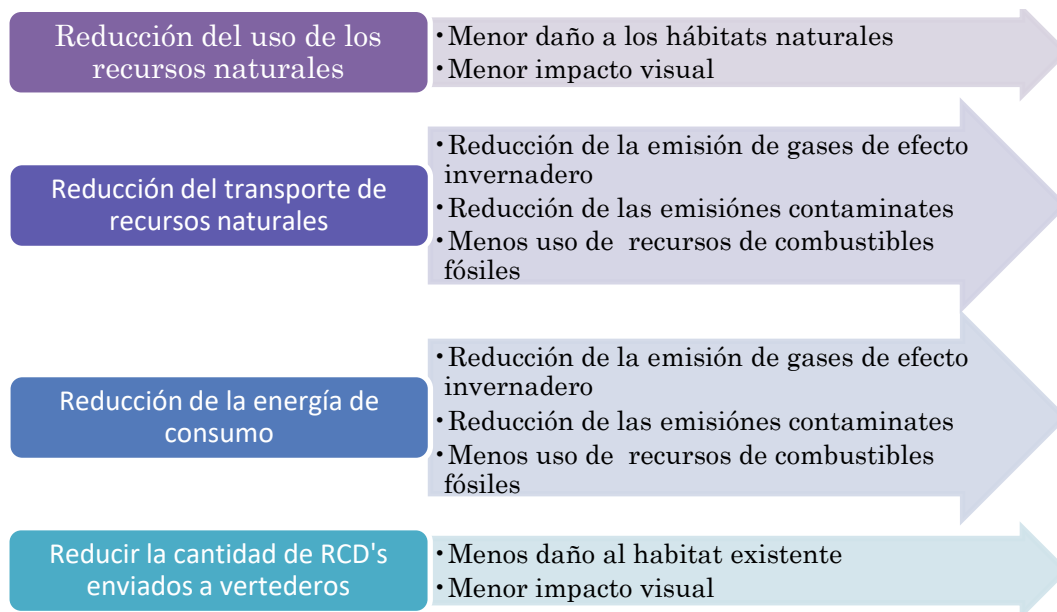


Figura 5: Aspectos positivos en la reutilización de los RCD's.

Los autores *Coelho y de Brito* [31, 32], investigaron el reciclaje de RCD's en una planta de tratamiento. Los autores observaron que los beneficios ambientales de la instalación de esta planta de reciclaje son bastante importantes, en los que los procesos de reciclado y uso de materiales reciclados de esta planta en aplicaciones de construcción generan un 90% menos de emisiones de CO₂ equivalente que cuando se utilizan recursos naturales.

Una manera de mitigar los impactos medioambientales generados por la industria de la construcción es cerrar el ciclo de la vida de los materiales empleados. Es decir, en vez de llevar los RCD's a un vertedero, es mejor clasificarlos y valorizarlos para un posterior uso, ya sea mediante reutilizado o técnicas de reciclaje [33, 34].

Los RCD's también se pueden usar para capas de pavimentos flexibles o rígidos, como sustituto de las zahorras naturales o mezcla de ambos, se ha evidenciado en diversos estudios [35, 36, 37, 38, 39, 40, 41]. Aunque se ha encontrado que los RCD's influyen de forma directa sobre las capas del pavimento cuando se presentan los problemas de fatiga, hundimientos y grietas. Por otra parte el éxito resultante de utilizar RCD's en aplicaciones geotécnicas, muestra que este tipo de material es una alternativa viable para su utilización en el futuro [42, 43].

También se encuentran estudios sobre el reciclaje de RCD's para desarrollar clinker Portland. Entre ellos se encuentra el estudio de *De Lucas et al.* [44], utilizaron RCD's procedentes de una planta de reciclaje, los cuales se molieron hasta obtener una granulometría inferior a 63 μm . Se añadió un 30% de RCD's molidos a la composición del clinker Portland CEM I 42,5R. Obteniendo buenos resultados, destacando la inmersión en sulfato de sodio.

En el estudio de *Schoon et al.* [45], adicionaron RCD's molidos con una granulometría menor de 63 μm . Concluyendo que no se produce una influencia importante en la mineralogía del clinker final usando partículas procedentes de RCD's como materia prima alternativa, menor de un 15%.

La investigación de *Gastaldi et al.* [46], basada en la adición de RCD's para la fabricación de clinker Portland. Concluye que se pueden utilizar los RCD's para elaborar clinker Portland, teniendo en cuenta la composición mineralógica y sobre todo la relación CaO/SiO₂.

En el trabajo de *Galbenis et al.* [47] se utilizan los RCD's para la fabricación de clinker Portland, empleando los RCD's con una granulometría de 90 μm . Realizaron una serie de adiciones 20%, 40%, 60%, 80% y 100% de los RCD's junto con la materia prima de cemento. Después del tratamiento térmico, se analizaron las muestras mediante análisis DRX, y se concluyó que el polvo de RCD's podría sustituir a la materia prima de cemento en pequeñas proporciones e incluso el 100%.

Otra manera de reciclar los RCD's es mediante su utilización como *filler* para asfaltos. Este tipo de reciclado fue investigado por *Chen et al.* [48]. Para ello utilizaron RCD's molidos hasta un tamaño $< 1,18$ mm que se adicione a la masa asfáltica un 5,1%. Obteniendo resultados aceptables para su utilización en carreteras. En otra investigación de *Chen et al.* [49] se estudió la adición de residuos de construcción procedentes de ladrillos para elaborar mezclas asfálticas. Obteniendo mejores resultados en comparación de utilizar caliza como filler.

La mayoría de las investigaciones sobre RCD's se han centrado en la utilización de éstos, o solos o como mezcla de áridos naturales, en la fabricación de hormigón [50, 51, 52], obteniéndose un tipo de hormigón adecuado sujeto a especificación relativa al árido reciclado.

La utilización de RCD's para fabricar hormigón, reduce la resistencia a compresión [53]. En algunos casos la reducción de la resistencia a compresión puede alcanzar hasta un 40% [54, 55]. Algunos de estos estudios se reseñan a continuación.

En la investigación desarrollada por *Merlet et al.* [56] se estudió la resistencia a compresión en diferentes piezas fabricadas a partir hormigón con RCD's procedentes de hormigón. Utilizaron proporciones de RCD's de 0%, 20%, 50% y 100% junto con agregados naturales en cada caso. La cantidad de cemento empleada fue de 250 Kg/m^3 , 300 Kg/m^3 y 350 Kg/m^3 . Todas las mezclas presentaron pérdidas en la resistencia a compresión entre un 18% y 39%.

En el estudio de *Kou et al.* [57] se ensayaron piezas de hormigón fabricadas con RCD's en distintas proporciones (0%, 20%, 50% y 100%) sobre la masa total de agregados naturales. La resistencia a compresión obtenida a 7, 28 y 90 días, y en comparación con la de 100% agregados naturales, se obtenía pérdidas de un 33%, 37% y 31% respectivamente.

Poon et al. [58] investigaron sobre la influencia de reemplazar agregados naturales por RCD's. Los RCD's provenían de una planta de reciclaje, con ellos se fabricó piezas sustituyendo los áridos naturales por 10%, 20%, 50%, 80% y el 100%. Concluyeron que mediante la sustitución de los áridos naturales se producía una pérdida en la resistencia a compresión de 24%, 16%, 19% y un 10% a los 3, 7, 28 y 90 días.

Alves et al. [59] realizó un análisis sobre la incorporación de RCD's de ladrillos y porcelana sanitaria para fabricar hormigón. Concluyeron que se producía una disminución de un 10% en la resistencia de compresión a 28 días, en la sustitución total de los RCD's por áridos naturales. Al evaluar las probetas que se fabricaron solo con porcelana sanitaria resultó una disminución de un 42,5% en la resistencia a compresión.

Zong et al [60], estudiaron la adición de RCD's procedentes de ladrillos para elaborar hormigón. Obteniendo la conclusión de que los áridos reciclados procedentes de los ladrillos, perjudica su rendimiento mecánico, asimismo aumenta su permeabilidad. Esto se produce debido a que los áridos reciclados procedentes de los ladrillos poseen mayor porosidad, por lo que afectan al conjunto total.

Bravo et al. [61] analizaron el comportamiento mecánico de hormigón elaborado con RCD's procedentes de diferentes plantas de tratamiento de Portugal. Su objetivo fue evaluar la influencia del punto de recogida de los RCD's y de su composición sobre las características del hormigón. Las proporciones de RCD's utilizadas fueron de un 0%, 10%, 25%, 50% y 100%. Concluyeron que la utilización de RCD's produce una disminución de la densidad del hormigón, con unos valores de un 4,7% y un 7,7%.

Otro uso muy extendido en el reciclaje de los RCD's, es mediante su transformación en ladrillos:

La revisión realizada por *Zhang* [62] muestra varios estudios en la producción de ladrillos a partir de diferentes tipos de residuos materiales como cenizas volantes, polvo de lima y áridos reciclados entre otros. La formación de ladrillos la divide en tres procesos por cocción, cementación y geopolimeración (tecnología que depende de la reacción química de la sílice amorfa y alúmina con una solución alcalina a temperaturas ambiente para formar un polímero o geopolímero inorgánico amorfo). Concluye que el método de la geopolimeración

consume mucha menos energía y se asocia con una menor huella de carbono por lo que debería ser la tendencia a seguir.

En la revisión realizada por *Monteiro et al.* [63] se centra sobre trabajos recientes sobre la incorporación de RCD's a la arcilla para la producción de ladrillos, tejas, baldosas. Los dividen en adiciones de residuos orgánicos e inorgánicos, tipo de conformado y temperatura. Indica que la producción de piezas de arcilla para la construcción (ladrillos, tejas) mediante cocción probablemente sea más ventajosa que la cementación y la geopolimeración, en países como Brasil.

Otra revisión sobre reciclado de residuos es la de *Velasco et al.* [64], se centran en estudiar la fabricación de ladrillos de arcilla cocida con diferentes adiciones procedentes de residuos como ladrillos, cenizas, lodos, materia orgánica. Los sistemas de fabricación de ladrillos reseñados en la revisión son el moldeo, compactación y extrusión, con una caracterización composicional y mecánica

Dondi et al. [65, 66] realizó una clasificación de los residuos en cinco categorías relativas a las características principales que afectan a los ladrillos de arcilla. Éstas fueron: combustibles, cenizas volantes, fundentes, reducción de plasticidad y desechos plásticos.

En el trabajo de *Poon et al.* [67] se emplean los residuos de construcción para la fabricación de ladrillos mediante la técnica del moldeo con clinker portland. Se obtuvieron buenos resultados en los ensayos de resistencia a compresión, para adiciones de un 25% y un 50% de residuos de construcción sustituyendo a los áridos naturales.

Medina et al. [68] se centran sobre el efecto de la sustitución de los RCD's (hasta un 50%) por los áridos naturales sobre la densidad de hormigón, trabajabilidad, sorbilidad, resistencia a la compresión y la microestructura de los agregados gruesos.

Bianchini et al. [69] utilizaron hasta un 50% de RCD's, con ellos realizan una estimación química-mineralógica mediante difractor de rayos X y fluorescencia de rayos X. Proponiendo que las granulometrías más finas puedan ser usadas en morteros o en hormigones y para la fabricación de cementos.

En el estudio de *Liu et al.* [70] evalúan el uso el polvo híbrido (mezcla hormigón y ladrillos, de ladrillos algo más del 50%) recogido en los ciclones usados

en la demolición de construcciones de hormigón y ladrillos. Caracterizaron su microestructura y composición química, concluyendo que si se controla bien la proporción de polvo híbrido reciclado este puede ser usado como suplemento puzolánico para remplazar parte del cemento en hormigón.

Demir et al. [71], reutilizó hasta un 30% de ladrillo de arcilla reciclado en la fabricación de nuevos ladrillos mediante sinterización, con temperaturas entre 900°C y 1100°C. Obteniéndose los mejores resultados en los ensayos mecánicos para la temperatura de 1100°C.

Son mencionables los trabajos de sinterización de RCD's de *N. Antón et al* [72, 73, 74], en ellos se estudia el comportamiento de los RCD's procedentes de ladrillos por un lado y de RCD's procedentes de hormigón por otro. Obteniendo buenos resultados mediante la técnica de moldeo starch y compactación uniaxial, buen comportamiento mecánico [75], fiabilidad y buen comportamiento frente al desgaste [76, 77].

El estudio de *C. Wang et al* [78], utilizan RCD's procedentes de una planta de tratamiento. Los muelen y mezclan con cenizas de heno para posteriormente sinterizarlos a temperaturas de 600°C y 1000°C. Obteniendo piezas esféricas denominadas ceramsite, que se utilizan como áridos para los hormigones ligeros.

4.7.- Materiales cerámicos

El vocablo “cerámica” proviene de la palabra “kerameicos”, que significa “de barro”. Los elementos cerámicos han sido desarrollados por el hombre, primero mediante moldeo a partir de diferentes minerales y rocas, y posteriormente endurecidos mediante un tratamiento de calor.

Los cerámicos son materiales inorgánicos constituidos por metales y no metales [79], unidos mediante enlaces iónicos y e. covalentes, y en algunos casos e. metálicos [80]. Consisten en una matriz de átomos interconectados, no hay moléculas discretas.

Los materiales cerámicos se pueden clasificar en dos grupos, cerámicas tradicionales y cerámicas avanzadas o técnicas [80].

Cerámicas tradicionales: Utilizadas generalmente en útiles de gran volumen, como ladrillos, tejas, porcelana fina. Normalmente son fabricadas a partir de arcillas y

sílice, por lo que se tiende a pensar que su tecnología es baja. Sin embargo, su tecnología es bastante avanzada ya que se pretende obtener suficientes beneficios.

Cerámicas avanzadas: Son compuestos inorgánicos policristalinos, no metálicos, conformados mediante tratamiento térmico a elevadas temperaturas. Son materiales novedosos como los láseres, cerámicos piezoeléctricos. Poseen excelentes propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, magnéticas, corrosión o resistencia a elevadas temperaturas, con respecto a las cerámicas tradicionales.

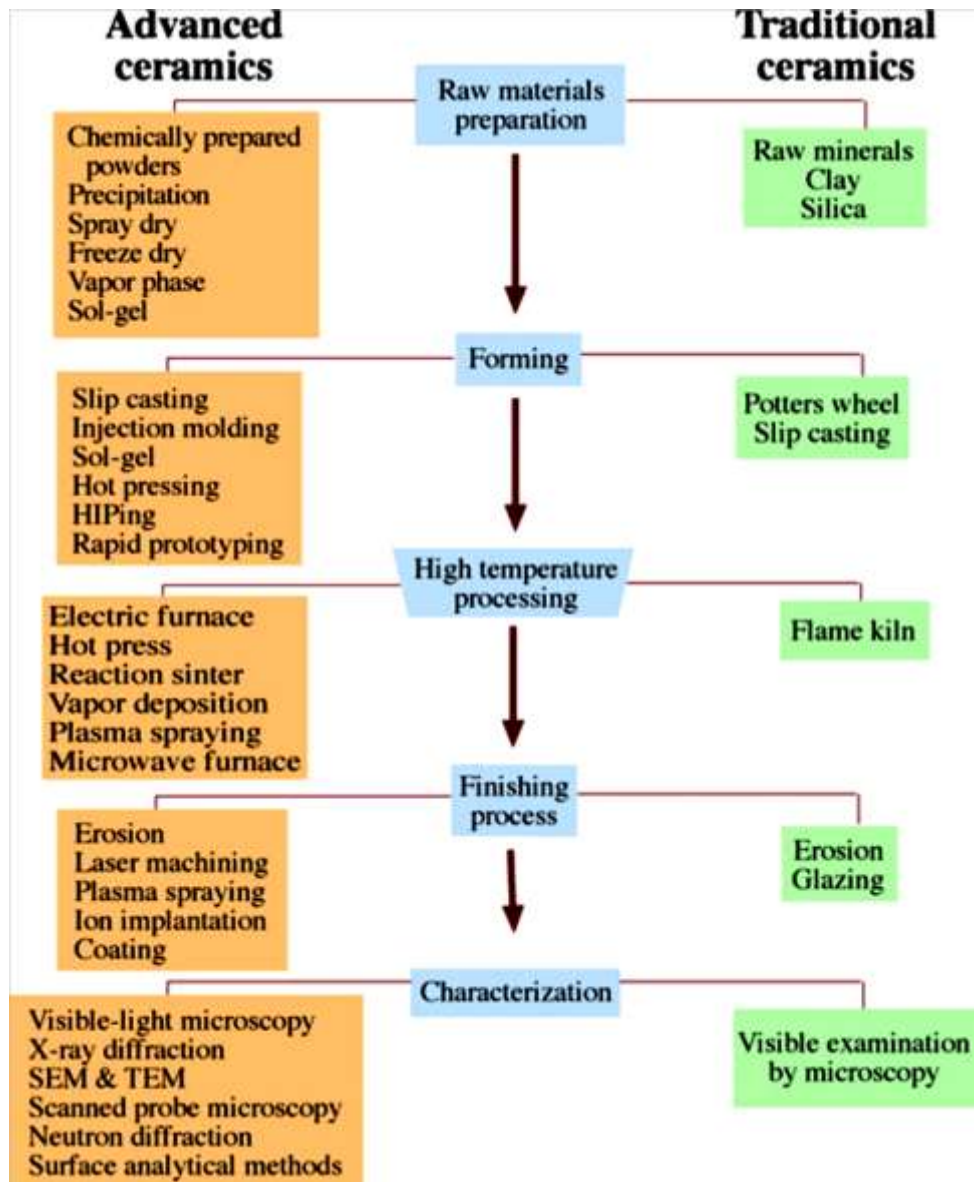


Figura 6: Comparación de las cerámicas tradicionales y avanzadas en cuanto al tipo de materias primas utilizadas, los procesos de conformado y los métodos utilizados para la caracterización [80].

4.8.- Propiedades de las cerámicas tradicionales.

Ya que esta Tesis se centra en las cerámicas tradicionales, es interesante destacar las propiedades de los ladrillos y hormigón. Compuestos mayoritarios de los RCD's.

Tabla 3: Propiedades de los ladrillos y el hormigón [81].

PROPIEDADES GENERALES	LADRILLOS	HORMIGÓN
Densidad	1600 - 2,10E+03 Kg/m ³	2300 - 2,60E+03 Kg/m ³
Precio	0,568 - 1,52 EUR/kg	0,0367 - 0,055 EUR/kg
PROPIEDADES MECÁNICAS		
Módulo de Young	15 - 30 GPa	15 - 25 GPa
Límite elástico	5 - 14 MPa	1 - 3 MPa
Resistencia a tracción	5 - 14 MPa	1 - 1,5 MPa
Elongación	0 % strain	0 % strain
Dureza-Vickers	20 - 35 HV	5,7 - 6,3 HV
Resistencia a fatiga para 10 ⁷ ciclos	6 - 9 MPa	0,54 - 0,84 MPa
Tenacidad a fractura	1 - 2 MPa.m ^{0.5}	0,35 - 0,45 MPa.m ^{0.5}
Propiedades térmicas		
Punto de fusión	927 - 1,23E+03 °C	927 - 1,23E+03 °C
Máxima temperatura en servicio	927 - 1,23E+03 °C	1880 - 510 °C
¿Conductor térmico o aislante?	Mal aislante	Mal aislante
Conductividad térmica	0,46 - 0,73 W/m.°C	0,8 - 2,4 W/m.°C
Calor específico	750 - 850 J/kg.°C	835 - 1,05E+03 J/kg.°C
Coefficiente de expansión térmica	5 - 8 µstrain/°C	6 - 13 µstrain/°C
Propiedades eléctricas		
¿Conductor eléctrico o aislante?	Buen aislante	Mal aislante
Resistividad eléctrica	1E14 - 3E16 µohm.cm	1,85E12 - 1,85E13 µohm.cm
Cte. Dieléctrica	7 - 10	8 - 12
Factor de disipación	0,001 - 0,01	0,001 - 0,01
Rigidez dieléctrica	9 - 15 10 ⁶ V/m	0,8 - 1,8 10 ⁶ V/m
Propiedades ópticas		
Transparencia	Opaco	Opaco
Eco-propiedades		
Contenido en energía, producción primaria	2,2 - 5 MJ/kg	1 - 1,3 MJ/kg
Huella de CO ₂ , producción primaria	0,206 - 0,227 kg/kg	0,0903 - 0,0998 kg/kg

4.9.- Procesado de los materiales cerámicos.

4.9.1.- Extracción u obtención de la materia prima.

Es el conjunto de operaciones necesarias con las que se puede obtener la materia prima para elaborar el producto deseado, las operaciones pueden ser manuales o mecánicas. Las zonas donde se encuentran las materias primas son graveras, minas, canteras. En esta investigación los RCD's se han obtenido de la planta de tratamiento de residuos Roviña S.L. (Benavente) [82].

4.9.2.- Adecuación del tamaño de partícula

El tamaño de las partículas y la forma que poseen las partículas de los RCD's tiene una influencia fundamental sobre el proceso de sinterización.

Los procedimientos más habituales para lograr el tamaño de partícula deseado son la trituración y la molienda. Actualmente existen otros métodos como la síntesis inorgánica de polvos de alta pureza [83, 84]. Otra forma menos utilizada son los métodos de atomización (fusión de sistemas cerámicos y solidificación en forma de partícula) [85].

En el proceso de molienda se adecúa el tamaño de partícula deseado a partir de la materia prima, normalmente polvos finos homogéneamente distribuidos. Los molinos más habituales que se emplean para tratar materiales cerámicos son: de rodillos [86], de martillos [86] o de bolas [87, 88] (como el empleado en esta Tesis Doctoral). Los fenómenos físicos que se producen durante esta operación incluyen impacto, cizalladura y compresión entre superficies, lo cual conduce a la rotura de las partículas [86].

El molino de bolas es uno de los más empleados ya sea con objeto de moler a un tamaño de partícula determinado o incluso para proceder a la mezcla y homogeneización de la misma. Es de fácil construcción ya que consta de un recipiente en el cual se introduce el material que se quiere moler junto con la carga impactante, normalmente son bolas, pero también pueden ser de cilindros, varillas o piezas con formas complejas.

Se ha demostrado que los parámetros del molino de bolas, como el tamaño y densidad de las bolas [88], el llenado del recipiente con las bolas y el material [89], en medio húmedo la concentración de la suspensión y viscosidad del medio líquido

[90] influyen en el tamaño de partícula obtenido así como la eficiencia del proceso. Con unas condiciones adecuadas se pueden producir polvos finos con un grado de aglomeración relativamente bajo y que posean un buen comportamiento durante la sinterización [91].

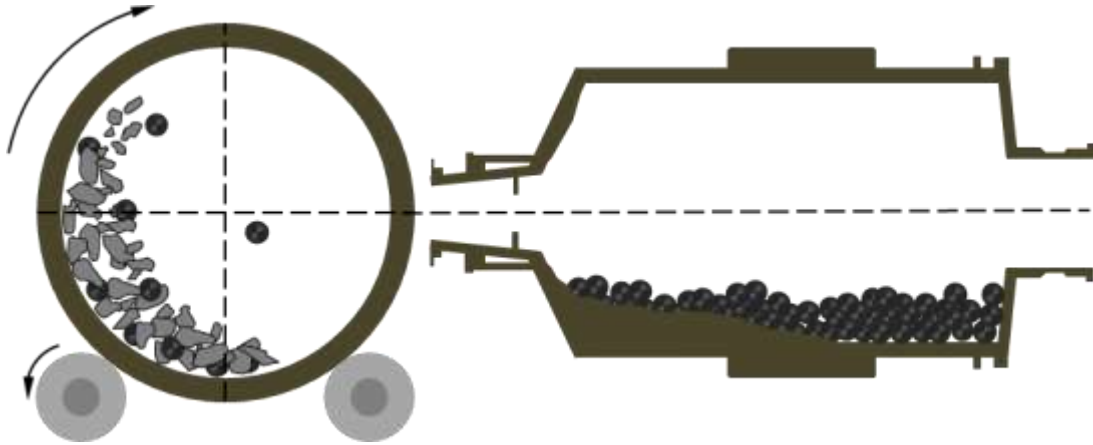


Figura 7: Esquema molino de bolas [92].

Otros factores a tener en cuenta son la dureza y tenacidad de las bolas de carga, ya que estas deben ser superior al del material a moler [88]. La velocidad de rotación debe ser la adecuada; si es baja no se produce el efecto de impacto y machaqueo y si es muy alta las bolas y el material se desplazan hacia los laterales del molino por el efecto de la fuerza centrífuga. El reparto de los diferentes tamaños de las bolas condiciona la obtención de una buena distribución de tamaños de partículas. Las bolas de mayor tamaño muelen por compresión o impacto, mientras que las de menor tamaño por fricción [93].

4.10.- Técnicas de conformado de los materiales cerámicos

Cuando se ha efectuado la molienda y seleccionado el tipo de partícula más adecuado, se procede al conformado de los materiales. Con él se aumenta la densidad y se le da forma para un posible uso, siendo el paso previo a la sinterización [94].

Existen diferentes métodos de conformado de los materiales cerámicos, alguno de los más empleados se pueden ver en la [Tabla 4](#).

Tabla 4: Conformado de los materiales cerámicos [86].

MOLDEO DE PASTAS	COMPACTACIÓN EN FRÍO	CONFORMADO PLÁSTICO
Moldeo en barbotina	Compactación uniaxial	Moldeo por extrusión
Proceso Starch	Compactación isostática	Moldeo por inyección
Infiltración de pastas	Moldeo por gravedad	

A continuación se expondrán brevemente las distintas técnicas de conformado empleadas para esta Tesis Doctoral.

4.10.1- Moldeo mediante el proceso Starch

El empleo de ligantes para el conformado de materiales cerámicos viene siendo cada vez más habitual cuando las partículas no tienen actividad hidráulica suficiente para obtener piezas manipulables. Dentro de este grupo de procesos se encuentra el proceso Starch (traducción literal de almidón). El almidón es uno de los ligantes más utilizados en la tecnología cerámica [95, 96]. Los almidones más utilizados son los de arroz, maíz, patata, tapioca, etc. Uno de los factores más importantes para usar almidón en el moldeo de las cerámicas, ya que debido a su composición química, este biopolímero natural se quema fácilmente durante la etapa de sinterizado, sin dejar residuos en el material cerámico obtenido [97].

A la hora de trabajar con los almidones, hay que tener en cuenta las transiciones de fase en almidón durante el proceso térmico, que implican múltiples reacciones químicas y físicas tales como difusión de agua, expansión granular, gelatinización, fusión, descomposición y cristalización. La gelatinización [98] es particularmente importante porque está estrechamente relacionada con los otros cambios y es un proceso irreversible que incluye hinchamiento granular, fusión cristalina nativa, pérdida de birrefringencia y solubilización del almidón. La temperatura de descomposición del almidón es superior a su temperatura de fusión antes de la gelatinización [99, 100, 101].

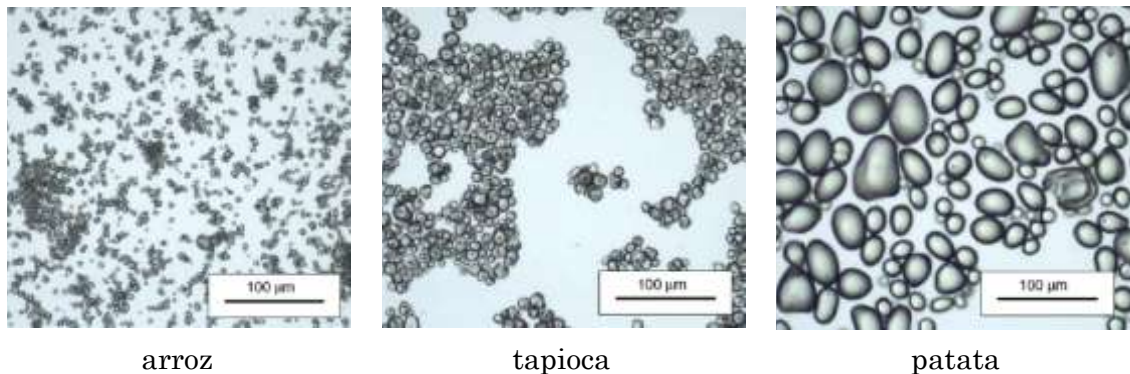


Figura 8: Aspecto de diferentes de almidones [97].

En el caso de almidón de arroz la gelatinización comienza a la temperatura de entre 58 – 69 °C y finaliza entre las temperaturas de 79 – 86 °C [97].

4.10.2.- Conformado mediante extrusión.

Hoy en día el conformado mediante extrusión se está convirtiendo en un importante proceso industrial para la fabricación de productos moldeados o intermedios. Las pastas o masas empleadas en extrusión son suspensiones muy concentradas, siendo una mezcla de partículas sólidas y líquido [102]. Las pastas deben tener el suficiente líquido para que puedan moldearse fácilmente, y ser lo suficientemente rígidas como para que conserven su forma después de la proceso de extrusión [103, 104].

Los productos que se obtienen pueden ser de sección simétrica o asimétrica, y mediante la aplicación de presión las pastas atraviesan una matriz que conforma el producto (Figura 9). Los métodos para forzar el paso pueden ser a través de rodillos, empuje de pistón o de tornillo sinfín [105].



Figura 9: Esquema del proceso de extrusión [106].

Las variables más importantes implicadas en el proceso de extrusión incluyen: el ángulo de entrada, el ratio de reducción (es decir, la relación del diámetro del cilindro con el diámetro del tubo de acabado), el límite de elasticidad del material extruido, la fricción en la superficie del cilindro y la pared del molde, además de la presión y velocidad de extrusión [107, 108]. Una relación de reducción grande requiere una mayor presión de extrusión para conseguir una velocidad de extrusión constante [109].

También se debe tener en cuenta que el límite de elasticidad de los materiales extruidos debe ser menor que su resistencia a la adherencia a las paredes del cilindro [110], y no debe haber deslizamiento en las paredes (se añaden estrías a las paredes para aumentar el rozamiento) [111, 112].

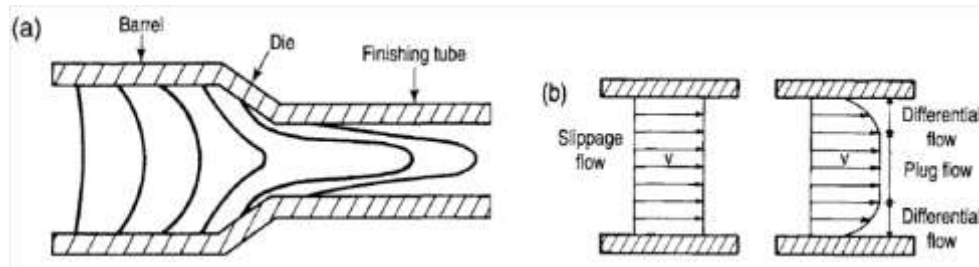


Figura 10: a) Esquema del patrón de flujo de la cerámica a través de barril, troquel y tubo de acabado, b) patrones de flujo de los cuerpos de extrusión de cerámica: flujo de deslizamiento (se supone que la fricción con la pared insignificante), flujo diferencial y de pistón [107].

4.10.3.- Compactación uniaxial

El método más utilizado para compactar polvos es mediante la compactación uniaxial. Consiste en la aplicación de presión a lo largo de un eje por medio de un émbolo o pistón ajustado a una matriz. Es un método concebido para grandes producciones y fácilmente automatizable.

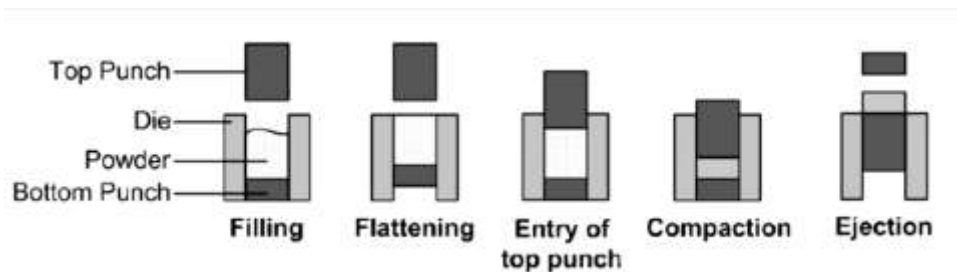


Figura 11: Esquema de compactación uniaxial [113].

Las características iniciales del polvo, tales como el tamaño medio de partícula [114, 115], la forma de la partícula [116], la distribución del tamaño de partícula [117], y el área superficial específica [115] alcanzados durante la molienda y mezcla en polvo, influyen en la compactación y posterior sinterización.

Otros factores que influyen en la compactación de una pieza y que pueden afectar a la pieza en verde debido a un gradiente de densidades son: la fricción que pueda ejercer la matriz [118] y la presión aplicada en el émbolo [119].

Tabla 5: Mecanismos de densificación de un polvo durante la compactación [120, 121].

ETAPA INICIAL

- Se produce a bajas presiones.
- Las partículas se reacomodan, se rellenan los huecos con partículas del mismo orden.
- Se puede producir una ligera fractura o flujo plástico de partículas.
- Prácticamente no se producen uniones.
- Se produce un aumento de densidad sobre todo cuando la densidad aparente de los polvos es baja.

ETAPA SECUNDARIA

- Se rellenan los huecos con tamaños inferiores al tamaño de las partículas.
- Se produce deformación elástica y plástica de las partículas o su fragmentación en el caso de los cerámicos.
- Los huecos sólo se rellenan mediante el flujo plástico o la fragmentación.
- Es más eficiente el relleno mediante flujo plástico, ya que de esta forma el material es forzado a entrar en los huecos.
- Se reduce la porosidad y se aumenta la densidad.

ETAPA TERCIARIA

- Sólo se produce fragmentación de las partículas.
- Se origina una mayor compactación del material pero no aumenta la densidad que permanece constante.
- Permanece algo de porosidad.

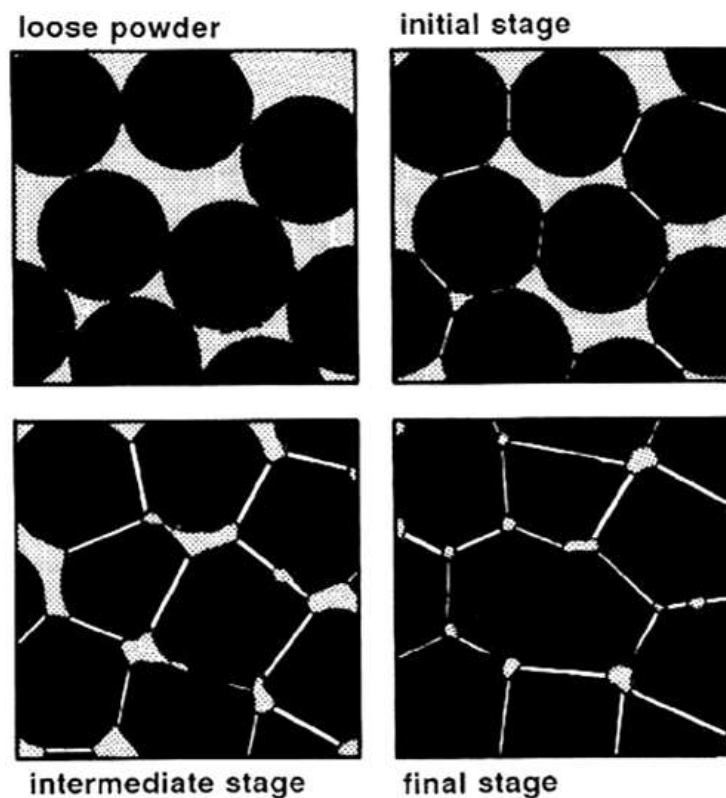


Figura 12: Comportamiento de los polvos durante las tres etapas mostradas en la (Tabla 5) [122].

4.11.- Sinterización de los materiales cerámicos

La sinterización es una técnica utilizada para producir y fabricar materiales y componentes a partir de polvos cerámicos y/o metálicos mediante la aplicación de energía térmica, siendo un proceso controlado por la densidad final obtenida en la pieza [123].

Los procesos de sinterización se pueden dividir en dos tipos básicos: sinterización en estado sólido y sinterización en fase líquida. La sinterización en estado sólido se produce cuando el polvo conformado se densifica permaneciendo en estado sólido a la temperatura de sinterización [124, 125]. Mientras que la sinterización con fase líquida se produce cuando está presente la fase líquida en el conformado de polvo durante la sinterización [126, 127], siendo la fase líquida un porcentaje inferior en comparación con el volumen total de la mezcla de polvos.

4.11.1.- Sinterización en estado sólido

La capacidad de sinterización de los materiales depende de las propiedades que las partículas poseen, como son el tamaño y forma de las partículas, y su distribución (Figura 13). La estructura de empaquetamiento del polvo afecta a la densificación y el desarrollo de la microestructura durante el proceso de sinterización, lo que predispondrá a las futuras propiedades de las piezas sinterizadas [128].

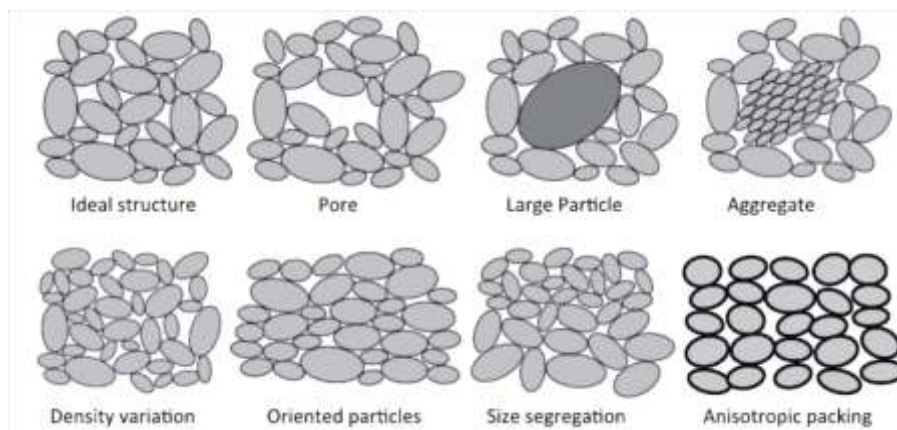


Figura 13: Representación de las estructuras de empaquetamiento y los defectos en los polvos conformados [128].

Durante la sinterización, la reducción de la energía interfacial total se produce a través de la densificación y el crecimiento del grano, ambos mecanismos compiten entre sí [129]. Las partículas sinterizan mediante procesos de difusión las

cuales suelen comportarse eliminando la elevada energía superficial asociada a los polvos, de esta forma la energía superficial por unidad de volumen es inversamente proporcional al diámetro de la partícula. Por lo que, las partículas de pequeño tamaño con una gran superficie específica tienden a sinterizar más rápida y fácilmente [130].

La sinterización de materiales cristalinos puede ocurrir por varios mecanismos: transporte por fenómenos de evaporación/condensación, mediante la difusión superficial, volumétrica y en borde de grano, y movimientos de dislocaciones (Figura 14).

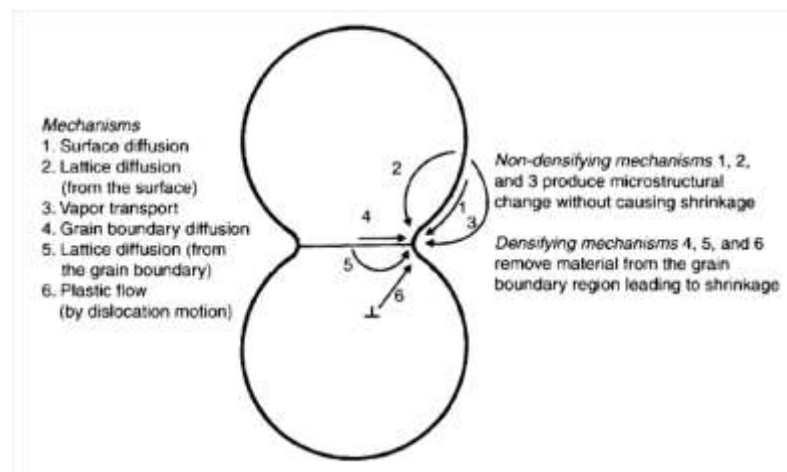


Figura 14: Representación de los mecanismos de sinterización en un sistema de dos partículas [131].

El crecimiento de los cuellos de unión entre partículas se produce por los mecanismos de difusión superficial y el transporte de evaporación/condensación. No se produce contracción ni densificación en las partículas [132].

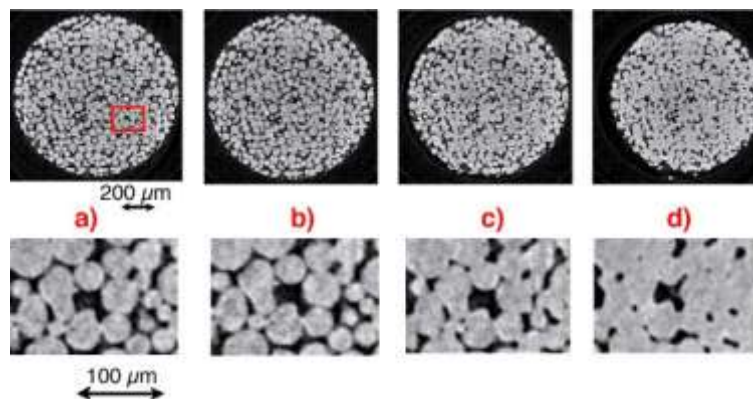


Figura 15: Crecimiento y engrosamiento de las partículas durante la etapa de sinterización [133].

Sin embargo, cuando se producen los mecanismos de difusión volumétrica, difusión en borde de grano, flujo plástico y flujo viscoso. Se produce contracción durante la sinterización, y los átomos se transfieren de la masa del interior de la partícula y se depositan en el cuello de unión [134].

Tabla 6: Etapas de los mecanismos de la sinterización [131].

ETAPA INICIAL

- Reordenamiento de partículas.
- Formación de cuellos o puentes entre partículas y su crecimiento.
- Enlaces en las superficie de contacto de las partículas.
- Formación de los límites grano.
- Se suaviza la superficie de las partículas.
- Redondeo de los poros abiertos interconectados.
- Difusión de los elementos.
- Disminución de la porosidad, los poros se encuentran en fase continua.

ETAPA INTERMEDIA

- Esta etapa cubre la mayor parte del proceso de sinterización.
- Contracción de los poros abiertos por intersección con los límites de grano.
- Crecimiento de cuellos junto con un crecimiento lento de granos.
- Se produce densificación.
- La porosidad decrece significativamente.
- Los poros se hacen más esféricos y se aíslan.

ETAPA FINAL

- Se alcanza el 92% de la densidad teórica.
- Ocurre un intenso crecimiento de granos y formación de una fase continua de poros.
- Los poros se contraen o desaparecen y se eliminan los poros que estaban en los límites de grano.
- En general se produce una movilidad de poros y bordes de grano.

4.11.2.- Sinterización con fase líquida.

La sinterización con fase líquida se produce cuando se rebasa la temperatura de fusión de uno de los componentes de la mezcla, formándose en ese momento una estructura semisólida, es decir un componente en fase líquida y otro en fase sólida [135]. Este tipo de técnica es ideal para facilitar la densificación de materiales para piezas de abrasivos y herramientas de corte que no se puedan fabricar de otra manera. De igual forma, es uno de los métodos más habituales para la sinterización de cerámicas.

En la (Figura 16) se pueden ver de forma esquemática las etapas que tienen lugar. En una mezcla de polvos, las partículas sólidas experimentan sinterización en estado sólido durante el calentamiento [136]. Dependiendo de las relaciones de solubilidad sólido-líquido, se pueden desarrollar diferentes maneras de evolución de

la microestructura [137, 138]. Normalmente, el componente en fase líquida humedece al que permanece en estado sólido, o lo que es lo mismo, el que forma el esqueleto sólido. De esta manera, el líquido recién formado penetra entre los granos sólidos, disuelve las uniones sinterizadas e induce el reordenamiento de los granos [139]. Asimismo, se puede producir la solubilidad sólida en el líquido, en el estado líquido se mejoran las velocidades de transporte responsables del engrosamiento y densificación del grano [140]. En este proceso la energía superficial asociada con los poros se encamina hacia su aniquilación, por lo que al mismo tiempo se genera una microestructura que engrosa y enlaza entre sí para aumentar su rigidez [141].

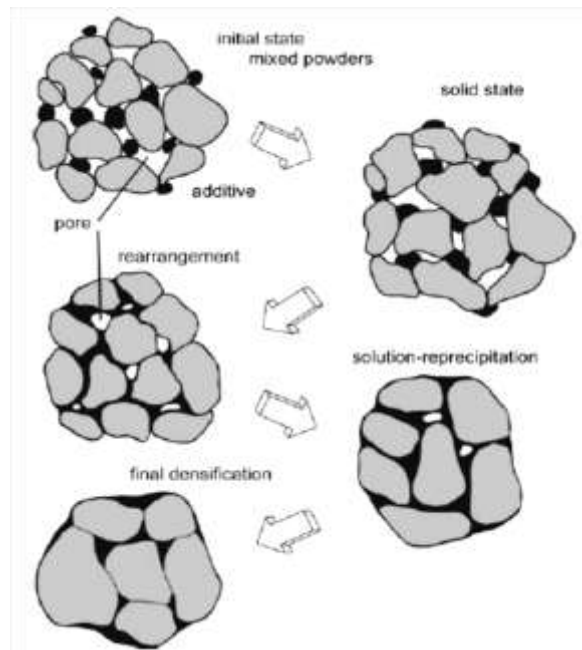


Figura 16: Esquema de los cambios producidos durante la sinterización con fase líquida [135].

5. -PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Como ya se ha comentado anteriormente, el objetivo fundamental de esta Tesis Doctoral es el reciclado de los Residuos de Construcción y Demolición (RCDs) procedentes de una gestora de residuos. En otros estudios realizados se trabaja con los materias primas originales [142], o residuos de construcción y demolición por separado [143, 72, 144], evitando las impurezas o mezclas [68], mezclando los residuos con materias primas originales [71], ya sea utilizando un proceso de sinterización con fase líquida [129] [145] o la propia hidratación de las materias primas como el clinker portland [146].

El procedimiento experimental descrito a continuación se centra en caracterizar la “nueva materia prima” (polvo de residuo molido) y determinar las propiedades mecánicas, tribológicas, acústicas, etc. de las piezas fabricadas a partir de este polvo. Una parte importante a desarrollar será el estudio de la variabilidad en las distintas zonas de acopio en la gestora, a través del estudio de las curvas de sinterabilidad de las distintas moliendas, y si es posible emplear el residuo acondicionado sin separar concienzudamente del resto de los materiales de desecho.

5.1.- Recogida y selección de las materias primas.

Las materias primas con las que se realizaron los diferentes ensayos provienen de la gestora de RCD's “Planta de RCD's Roviña, S.L.” que realiza su actividad en la parcela Los Quiñones 1167 en San Cristóbal de Entreviñas, muy próxima a Benavente, en la provincia de Zamora.

Para obtener el material, se realizó una solicitud al gerente de la planta de RCD's, el cual asesoró en la recogida y selección de los residuos de construcción triturados. En la gestora de residuos se pueden distinguir dos zonas de acopio:

- una zona denominada por la gestora como “cerámicos” que contiene el material triturado de los residuos de ladrillos, tejas, materiales cerámicos, morteros y mezclas de hormigón.
- otra zona de acopio denominada como “hormigones” que agrupa las fracciones procedentes del triturado de hormigón.



Figura 17: Zona de acopios de RCD's machacados.

La toma de muestras se realizó de forma manual en la zona de acopio denominada como “cerámicos” (Figura 17). Se recogieron muestras con material procedente de diferentes partes de dicha zona de acopio. Los materiales recogidos poseen tamaños inferiores a 4 cm. En una visita posterior se recogió más material, también de diferentes partes de la zona de acopio.

Reseñar que dentro de la Planta de Tratamiento se llevan a cabo una serie de operaciones conducentes al aprovechamiento máximo de los materiales contenidos en los RCD's [147].

Tales operaciones son:

1. Recepción del material bruto.
2. Separación de Residuos Orgánicos y Peligrosos (y su entrega a gestores autorizados).
3. Almacenamiento de tierras de excavación aptas para usos posteriores.
4. Separación de voluminosos (muebles, puertas, ventanas, etc.).
5. Separación de maderas, plásticos, cartones y férreos. Almacenamiento y acopio para su entrega a gestores autorizados y especializados en su reciclado.
6. Tratamiento del material pétreo apto para el reciclado: cribado, limpieza, molienda y clasificación, disposición de las distintas tipologías de áridos reciclados, y sus eventuales mezclas, con vistas a su empleo en diferentes tipos de obras, infraestructuras o procesos (prefabricados, hormigones, etc.).
7. Eliminación controlada de los inertes tratados no aptos para el reciclado.

A su vez estas actividades se agrupan en los siguientes procesos [147].

1. **Recepción y control de los residuos de construcción y demolición:** los vehículos que transportan RCD's a su llegada a la planta de tratamiento son pesados mediante una báscula.
2. **Clasificación y triaje:** Según la naturaleza y grado de mezcla de los residuos, se acopian en diferentes zonas para su posterior tratamiento. De forma manual o mediante medios mecánicos se realiza el primer triaje que consiste en la separación de elementos como la materia orgánica, botes de pintura, marcos de ventana, etc.
3. **Triaje secundario:** En esta fase la finalidad es limpiar los compuestos pétreos con vistas a la obtención de áridos y zahorras reciclados, que cumplan con los estándares de calidad exigibles. Para ello se usa un tromel y de una caseta de selección dispuesta en línea, y acoplada a ésta un electroimán.
4. **Molienda, cribado y clasificación de los áridos:** Una vez limpios los residuos se procede a su trituración, mediante una machacadora y un molino, posteriormente se realiza un cribado para su clasificación. Entre la machacadora y el molino se incorpora un electroimán para eliminar cualquier resto de material férreo [147].

A partir de este momento todos los procesos de adecuación se realizaron en el Laboratorio de Ciencia de los Materiales de la Escuela Politécnica Superior de Zamora.

5.2.- Adecuación de las materias primas.

La adecuación de las materias primas conlleva una serie de pasos previos al conformado y la sinterización. La mayoría de las operaciones conducentes a obtener el polvo son laboriosas y deben realizarse, en la medida de lo posible, de forma similar para no introducir más variabilidad además de la intrínseca del material objeto de esta Tesis.

5.2.1.- Lavado de las materias primas.

Es necesario realizar un lavado previo a los materiales, ya que las zonas de acopios de dichos materiales en la planta de tratamiento, se encuentran a la intemperie en una explanada de tierra (Figura 18). Junto con las materias se pueden encontrar restos orgánicos de origen vegetal y arenas silíceas. Para realizar el proceso de lavado, los residuos de construcción se depositaron en bandejas. Y con

agua corriente se procedió al lavado mediante arrastre (Figura 18a). Con el lavado se retiraron los restos de materia orgánica y arenas silíceas procedentes de arrastres o deposiciones debidas a fenómenos atmosféricos como el viento.



Figura 18: a) Lavado de los RCD's y b) Secado de los RCD's. c) RCD's limpios y secos.

5.2.2.- Secado de las materias primas.

A continuación del lavado se procedió a introducir las bandejas con los residuos de construcción en un horno de secado MEMERT modelo 100-800 a una temperatura de 110°C durante un periodo de 24 horas (Figura 18b), con el fin de eliminar todo el agua que hubieran absorbido los residuos de construcción. Una vez transcurrido el tiempo necesario, las bandejas se extrajeron del horno de secado.

5.2.3.- Selección de las materias primas.

Los residuos procedentes de las bandejas se dispusieron sobre un panel, con el propósito de separar manualmente los materiales (alquitrán, vidrio, etc.) considerados como impurezas (Figura 19a). Como se puede observar en la (Figura 19b) las materias primas están compuestas en gran parte por ladrillo y tejas, mortero y hormigón, cantos rodados de origen silíceo y en menor medida alquitrán, vidrio, cerámicas.



Figura 19: a) RCD's limpios y secos y b) Tanda de RCD's.

En la (Figura 20) se observa el conjunto de RCD's dispuestos en un panel, indicando con una circunferencia el tipo de material. De color blanco el ladrillo, de color morado el mortero, de color amarillo el alquitrán, de color rojo la loza y de color rosa el hormigón.



Figura 20: Tanda de RCD's indicando: ladrillo, mortero, hormigón, loza y alquitrán.

Con el fin de obtener una proporción aproximada del conjunto de materias primas, se separan en diferentes bandejas los distintos residuos de construcción. El proceso se realizó para varias tandas de RCD's para obtener una media del proceso. Por un lado, se apartaron ladrillos, tejas y lozas cerámicas, y por otro lado morteros y hormigones, mientras que se desecharon los materiales no deseados como el alquitrán, yeso, vidrio, etc. (Figura 21).



Figura 21: Impurezas separadas manualmente: grava impregnada con alquitrán, yeso, vidrio, etc.

A continuación se pesaron en la báscula (marca KERN-KB con pesada máxima de 1610 g y de sensibilidad +/- 0,01 g). Obteniéndose un porcentaje

aproximado de 55% de hormigón y mortero, 40% de ladrillos y tejas y un 5% de asfalto. El asfalto se desechó por el exceso de porosidad que podría introducir durante la sinterización debido su quemado. Después se volvió a mezclar el ladrillo y hormigón uniformemente (Figura 22). A diferencia de otros estudios que trabajan con los residuos de hormigón y de ladrillo por separado [146, 71, 148, 149].



Figura 22: Mezcla de ladrillo, mortero y hormigón limpios de impurezas.

Como se puede observar los residuos que se obtienen de la gestora son una mezcla que presenta unos porcentajes de hormigón/mortero y ladrillo muy parejos, y con gran cantidad de alquitrán. Esto hace que su reutilización sea complicada. A continuación se expondrá brevemente las características básicas de los distintos componentes que se pueden encontrar en este tipo de acopios.

5.2.3.1.- Ladrillos, tejas y lozas cerámicas.

Los ladrillos y tejas provienen de la arcilla cocida, y siempre han sido muy usados en la construcción. Poseen una composición aproximada de 60% SiO₂, 30% Al₂O₃ y 10% CaO, esta puede depender de la zona en que se ha recogido la arcilla. Se puede incluir en este grupo las lozas cerámicas, ya que su composición mayoritaria es de arcilla. Estas proceden de alicatados y saneamientos demolidos. En proporción con el ladrillo y tejas se encuentran menor medida.

5.2.3.2.- Mortero y hormigón.

Los residuos de mortero y hormigón, estas compuestos por los residuos de hormigones más utilizados en la zona. Un ejemplo típico de hormigón, que nos podemos encontrar entre la materia prima, es él: HM-25-p-40-I con base de

cemento Portland EN 197-1 CEM II/A-L 42,5 R (80-94% Portland), arena, grava, distintos aditivos y agua. El mortero suele estar compuesto por cemento portland y arena, utilizado en la unión de ladrillos. No obstante, la variabilidad de los residuos provenientes de hormigones y morteros puede ser muy amplia.

5.2.3.3.- Cantos rodados.

Los cantos rodados son agregados naturales originados por la desintegración de fragmentos de roca, poseen una morfología más o menos redondeada sin aristas y con la superficie lisa, debido al desgaste producido por los procesos erosivos en el transporte por corrientes de agua o corrimientos de tierra. Estos son una parte fundamental en la fabricación de hormigones, agregando resistencia a la mezcla final del hormigón. Los cantos se encuentran unidos al hormigón la mayoría de las veces.

5.2.3.4.- Otros: Alquitrán, vidrio, yeso, etc.

En menor medida se encuentran restos de alquitrán y brea, procedentes de zonas asfaltadas como carreteras o de zonas de aislamientos impermeables. El vidrio también se puede encontrar en muy baja proporción en comparación con el resto de materiales, este procede de ventanas o puertas. El yeso procede de los revestimientos de paredes y techo, sellados y juntas, mampostería, tabiques prefabricados etc.

5.3.- Molienda.

Una vez seleccionados los materiales se les sometió a una molienda con el objeto de obtener diferentes granulometrías y posteriormente elegir la más adecuada en el proceso de sinterización.

El proceso de molienda es un paso fundamental, ya que homogeneiza los diferentes residuos y mejora la dispersión de partículas, obteniéndose una masa pulverulenta adecuada para su procesado por sinterización.

El molino es un cilindro metálico con unas dimensiones de 20 cm de diámetro y 29 cm altura (Figura 23), en el interior se introdujeron bolas de acero de alta resistencia con diámetros comprendidos entre 4 cm y 1 cm. Se realizaron diferentes moliendas con la intención de aprovechar al máximo los RCD'S en total fueron 30 aunque con las ocho primeras ya se observa la repetitividad de los datos.



Figura 23: a) Molino de bolas y b) tamizadora automática.

5.3.1.- Ajuste de las condiciones de molienda.

Antes de realizar el proceso de molienda se realizaron pruebas en distintas condiciones variando la relación material/bolas, el tiempo de molienda y cargando distintas fracciones granulométricas, para ver cuál de ellas era la que se producía mejores resultados. Las distintas pruebas fueron las siguientes:

- Material en estado de suministro empleando una relación material/carga de bolas de 2:3 durante 3 horas.
- Material en estado de suministro junto con el material retenido en el tamiz de 1 mm de la primera molienda, empleando una relación material/carga de bolas 2:3 durante 4 horas.
- Material retenido en el tamiz de 1 mm una primera molienda y una segunda molienda, con relaciones 2:3 y 3:3 durante 4 horas.
- Material en estado de suministro con material pulverulento retenido en el tamiz de 125 μm con relaciones 2:3 y 3:3 durante 4 horas.
- Fracción retenida en el tamiz de 1 mm con material en estado de suministro o con material molido con relaciones 2:3 y 3:3 durante 4 horas.

En todos los casos se obtuvieron buenos resultados y se observó que los residuos de construcción se pueden aprovechar al 100%. Se vio que no había una gran diferencia aumentando el tiempo a cuatro horas. Asimismo se deduce que la mejor relación carga material/carga bolas de acero es de 2:3 durante 3 horas. Por otro lado, del ajuste de las condiciones de molienda se dedujo que era factible emplear las fracciones gruesas restantes para realizar segundas moliendas.

5.3.2.- Operación de molienda de los RCD's.

Una vez ajustadas las condiciones de molienda se procedió a realizar las distintas moliendas para conseguir el material inferior a $63\ \mu\text{m}$. Se procedió a hacer la molienda con una relación material/carga de bolas de 2:3 durante 3 horas.

Con los residuos de construcción mezclados homogéneamente se introdujeron en el molino (Figura 24a), junto con las bolas de acero, siendo su carga total de 3300 Kg (Figura 24b).



Figura 24: a) RCD's en el interior del molino y b) bolas junto con los RCD's.

El llenado del molino no debe sobrepasar el 50% de la cantidad máxima del recipiente, pero tampoco ser inferior al 20% [150, 89, 151, 152]. La masa pulverulenta se obtiene por compresión entre las partículas y las bolas de acero y, por la fricción y los propios RCD's. Aunque la carga abrasiva son las bolas de acero, hay que tener en cuenta que los cantos rodados se encuentran adheridos al hormigón en los residuos con lo que estos también trabajan como carga abrasiva con los materiales más blandos (ladrillo y mortero).

En los casos cuya relación es 2:3 el material introducido en el molino era el proveniente directamente de la planta de tratamiento, y al polvo obtenido en estos casos, se le ha denominado “**primeras moliendas**”. Y en los casos en los que se ha introducido el material retenido en los tamices de 1mm y $500\ \mu\text{m}$, con una relación de 1:3, se le ha denominado “**segundas moliendas**”. (La relación 1:3 es debida a que el material que queda retenido en los tamices de 1mm y $500\ \mu\text{m}$ es 1kg aprox., entonces se mantiene la carga de bolas).

Adicionalmente se realizó una molienda con otro molino de diferente tamaño, 12 cm de diámetro y 30 cm de altura, con una relación carga material/carga de bolas 0,4:2,5. Con el fin de comprobar la influencia sobre los resultados de emplear diferentes cargas de material y bolas de acero.

5.3.3.- Nomenclatura utilizada en las moliendas.

Como ya se ha mencionado anteriormente, se realizaron ocho moliendas iniciales para reiterar los resultados. Siendo cuatro primeras moliendas y cuatro segundas moliendas. Es decir, en cuatro de ellas el material introducido en el molino procede de la planta de tratamiento (tras limpieza y lavado), y las otras cuatro el material fue el retenido en los tamices de 1mm y 500 µm de las anteriores moliendas, los cuales habían sufrido un proceso de molienda previo (Tabla 7).

Tabla 7: Designación de las primeras y segundas moliendas.

PRIMERAS MOLIENDAS		SEGUNDAS MOLIENDAS	
Designación		Designación	
M1	→	M3	
M2	→	M4	
M5	→	M7	
M6	→	M8	

5.4.- Tamizado.

A continuación se realizó el tamizado para cada molienda. Con el tamizado se obtuvo un análisis granulométrico basado en un método de tamizado según la norma UNE-EN 933-1:2012 [153], para lo cual se empleó el juego de tamices definido en la norma UNE-EN 933-2:1996 [154], en este caso se utilizaron: 0,0020 – 0,0063 – 0,125 – 0,250 – 0,500 – 1 mm. La tamizadora automática empleada (marca CISA, modelo BA 200N) proporciona un gran ahorro de tiempo en la operación (Figura 25).



Figura 25: Tamizadora automática.

Para ello se vierte el material a tamizar en el primer tamiz del juego, colocados en orden descendente de mayor a menor abertura. Ya que la carga es de 2,300 Kg aproximadamente, se realizan varias series de tamizadas con todo el juego de tamices empleados en este procedimiento, de esta forma la introducción de material en tamiz de 1mm es progresiva y así se evita la colmatación de los tamices de menor tamaño. Aunque se realizaron nuevas tamizadas para los tamaños inferiores a 0,125 mm (125 μ m) para obtener la máxima cantidad posible de las fracciones más pequeñas.

La masa pulverulenta retenida en las diferentes fracciones (0,0020 – 0,0063 – 0,125 – 0,250 – 0,500 – 1 mm) se pesaron y separaron en bolsas de plástico herméticas debidamente etiquetadas, asimismo el polvo que pasa por el tamiz de 0,0020 mm.

Con objeto de aprovechar al máximo dichos residuos, se deben moler hasta obtener una masa pulverulenta aceptable para el proceso de sinterización (Figura 26a). Así pues, los residuos de construcción retenidos en los tamices de 1 mm (Figura 26b) y de 500 μ m se volvieron a introducir en el molino con toda la carga de bolas, procediéndose a realizar una segunda molienda. La cantidad de material retenido más la cantidad de material retenido en tamiz de 500 μ m ha estado en torno a 1 Kg, con lo que la relación carga material/carga bolas es de 1:3 para una segunda molienda.



Figura 26: a) Retenido en tamiz de 20 micras y b) retenido en tamiz de 1mm.

5.5.- Caracterización física y química de los polvos empleados en los conformados.

5.5.1.- Caracterización del tamaño de las partículas.

Aunque se eligen las fracciones más finas para esta Tesis Doctoral es necesario caracterizar el tamaño y su distribución dentro de cada fracción dado que en muchos casos se pueden producir aglomeraciones. El método utilizado para comprobar el tamaño de las partículas es el método Coulter. El ensayo se realizó un equipo Mastersizer 2000 de Malvern Instruments, perteneciente al Departamento de Ingeniería Mecánica y Materiales de la Universidad Politécnica de Valencia.

El método Coulter se basa en la medición de los cambios en la resistencia eléctrica producidos por partículas suspendidas en un electrolito, de modo que una pequeña apertura entre electrodos constituye la zona sensible a través de la cual pasan las partículas en suspensión. En esta zona sensible cada partícula desplaza su propio volumen de electrolito que se mide con un pulso de voltaje, siendo la magnitud de cada pulso proporcional al volumen de la partícula. La cantidad de suspensión que pasa a través de la abertura se controla de forma precisa, lo cual conduce al sistema a la determinación de la cantidad de partículas y de tamaño para un volumen exacto. Varios miles de partículas por segundo se cuentan de forma individual y se miden con gran exactitud. Este método es independiente de la forma, del color y de la densidad [155, 156].

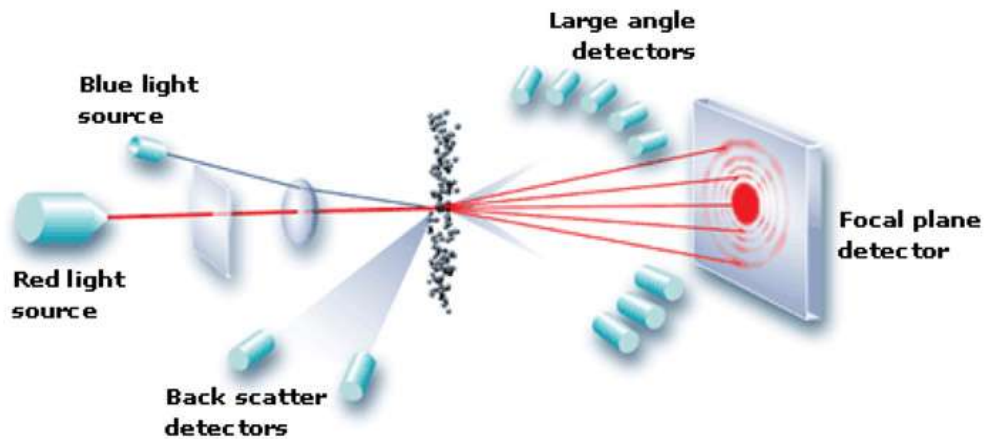


Figura 27: Esquema del análisis de las partículas mediante difracción láser [157].

5.5.2- Densidad aparente y fluidez. Flujómetros Hall y Carney.

Las medidas tanto de la densidad aparente como de la velocidad de flujo o fluidez del polvo se emplea el flujómetro Hall o su variante Carney.

La fluidez (o velocidad de flujo del polvo) depende de la fricción de las partículas al fluir el polvo por una cavidad normalizada. De esta manera, se observa una clara señal de la mayor o menor facilidad del polvo para rellenar matrices complejas.

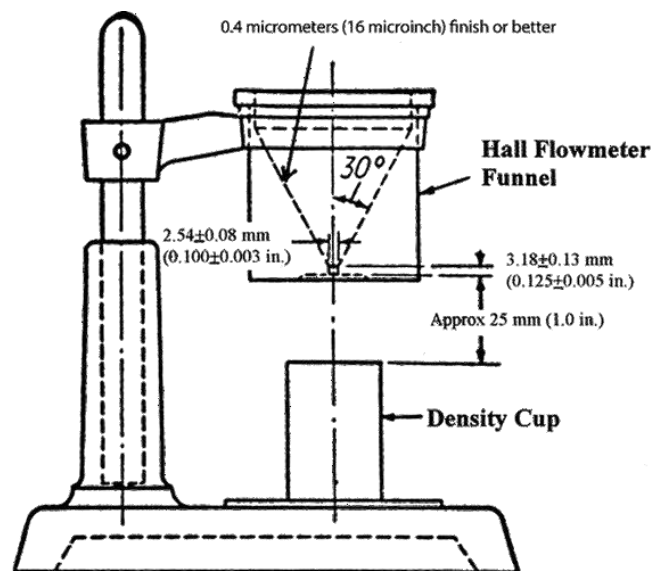


Figura 28: Esquema Flujómetro Hall [158].

Inicialmente, se tomó una muestra de 50 gramos de polvo de residuos para hacerla fluir a través de un embudo flujómetro Hall y así medir el tiempo empleado en salir por el orificio inferior del mismo (Figura 28). También se empleó un

embudo de 5,08 mm (Flujómetro Carney ASTM B417) por ser polvos cerámicos que tienden a aglomerarse y presentan una mayor fricción entre partículas. No obstante, si se trata de polvos metálicos es habitual utilizar uno de 2,54 mm (Flujómetro Hall - ASTM B212-13 [159]) porque existe menos fricción entre las partículas.

Debajo del embudo se colocó un recipiente cilíndrico de 25 cm³ que se llenaba completamente con parte de la muestra que caía de dicho embudo. Se pesó el recipiente y su contenido para luego calcular la densidad aparente del material utilizado. Para el pesaje se utilizó la báscula marca KERN-KB con pesada máxima de 1610 g y de sensibilidad +/- 0,01 g. Si los polvos no fluyen se procede a realizar el mismo ensayo con el embudo Carney.

La densidad aparente es la masa de polvo por unidad de volumen que se obtiene al rellenar un recipiente mediante el vertido del polvo. Es necesario saber que volumen ocupará el polvo al rellenar la matriz para luego poder conformar por compactación uniaxial las piezas correctamente.

Al mismo tiempo que se realizaba el ensayo de fluidez se podía realizar el ensayo para determinar la densidad aparente. Mediante la siguiente ecuación se calculó la densidad aparente.

$$\rho_a = \frac{M}{V} \quad \text{Ecuación 1}$$

ρ_a : Densidad aparente (g/cm³).
M: Masa del polvo (g).
V: Capacidad del recipiente normalizado, (25 cm³).

5.5.3.- Área superficial y densidad de la masa. BET (Brunauer Emmett Teller).

El ensayo BET es la técnica más usada para el análisis de poros y determinación del área superficial. Los ensayos para determinar el área superficial y la densidad de la masa se realizaron en el Cardiff Catalysis Institute perteneciente a la Universidad de Cardiff.

Consiste en la adsorción de nitrógeno a 77 K, se le denomina fisisorción de nitrógeno, es un fenómeno similar a la licuefacción o condensación. A bajas

temperaturas el N₂ forma una monocapa que depende únicamente del tamaño de molécula del N₂ (0,16 nm²). Una vez que la superficie de la muestra se limpia en condiciones de vacío, se dosifica el gas adsorbato (nitrógeno) a diferentes presiones. La isoterma de adsorción es una representación del volumen adsorbido de nitrógeno frente a la presión relativa. La forma de las isotermas depende de la estructura del poro.

Brunauer Emmet y Teller desarrollaron el método BET para la determinación del área superficial considerando la adsorción multicapa, la cual no fue abordada por la isoterma de Langmuir. La ecuación de BET [160]:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Ecuación 2}$$

P: presión de equilibrio

P₀: presión de saturación

V: volumen adsorbido

V_m: Volumen requerido para cubrir la superficie en una monocapa.

C: constante

El área superficial de la muestra se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$S = \frac{V_m}{22414} \cdot (N_A \cdot S \cdot 10^{-8}) \quad \text{Ecuación 3}$$

V_m: volumen necesario para cubrir las superficie en una monocapa

N_A: número de Avogadro (6,022 x10²³)

S: área de la sección transversal de N₂ (0,16nm²)

La superficies BET fueron medidas mediante un analizador de superficie y tamaño de poros automático Quadrasorb acoplado con una unidad de preparación de muestras desgasificador FLOVAC de Quantachrome, en el Instituto de Catálisis de Cardiff. Previo a la adsorción por N₂ a 77 K, las muestras se limpiaron a 110°C en vacío durante 2 horas. El análisis BET se realizó mediante 5 puntos usando los datos de adsorción en el intervalo estándar de presión 0,05-0,35 P/P₀.

5.5.4.- Análisis del polvo mediante Difracción de Rayos-X (DRX).

La técnica de difracción de rayos-X se utiliza en la caracterización de estructuras cristalinas de materiales. Con ella se puede identificar y cuantificar las fases cristalinas y la estimación del tamaño de los cristales. El equipo empleado se

encuentra en el Cardiff Catalysis Institute perteneciente a la Universidad de Cardiff.

Los rayos-X tienen una radiación electromagnética con una longitud de onda de 10^{-10} m (1 Å). Estos son generados en un tubo de vacío cuando los electrones de alta energía, liberados por el cátodo, colisionan con los átomos del ánodo. Los rayos-X generados se filtran, se coliman y se concentran para producir radiación monocromática, que se dirige hacia la muestra. La difracción de los rayos-X se define por la ley de Bragg (Figura 29) [161, 162].

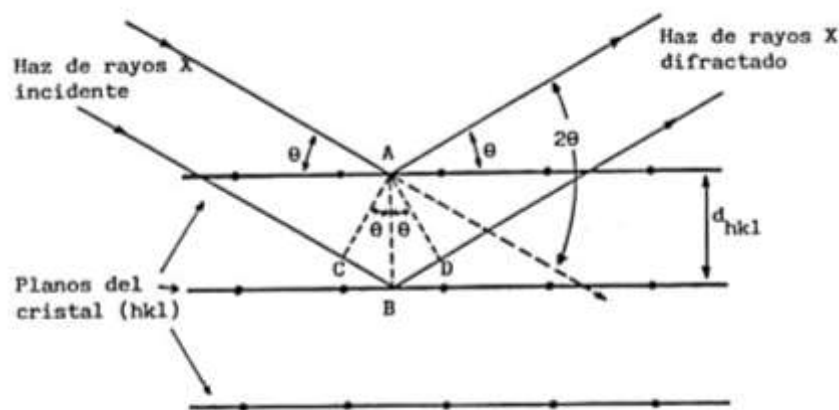


Figura 29: Difracción de los rayos X, por los planos de un cristal [163].

$$n\lambda = 2 d \sin \theta \quad \text{Ecuación 4}$$

n : orden de reflexión, un número entero ($n=1,2,3\dots$)

λ : longitud de onda de los rayos-X

d : distancia entre dos planos

θ : ángulo de incidencia

Cada material cristalino posee un patrón característico, por lo que su identificación es posible a través de una base de datos de patrones de DRX.

Los patrones de difracción de rayos-X fueron obtenidos en un PANanalytical X'Pert Pro Diffractometer usando radiación $K\alpha$ del Cu, operando a 40 KV y 40 mA. La señal se registró por 2θ comprendida entre 5° y 80° con un paso de $0,02^\circ$. Los patrones de DRX fueron analizados siguiendo la base de datos JCPDS.

5.5.5.- Análisis termogravimétrico (TGA).

El análisis termogravimétrico determina la pérdida de peso de material en función de la temperatura en una atmósfera controlada. Esta técnica se usa para identificar la temperatura a la cual se producen cambios químicos, incluyendo reacciones redox, descomposiciones, transformaciones de fase y desorción de especies absorbidas. Las curvas de TGA representan la pérdida de peso, dado como porcentaje del peso inicial de la muestra frente a la temperatura [164].

Para el análisis TGA/DSC se utilizó el Labsys Setaram Instrumentation. Aproximadamente 30 mg de la muestra fue colocada en un crisol de Pt. Después de la estabilización, el TGA fue dirigido en aire (40 mL/min) por calentamiento de la muestra desde 30 °C hasta 1100 °C (10 °C/min). Este equipo tiene la posibilidad de analizar varias muestras de forma automática. El equipo empleado pertenece al Cardiff Catalysis Institute de la Universidad de Cardiff.



Figura 30: Aspecto del equipo TGA/DSC Labsys evo Setaram [165].

5.6.- Métodos de Conformado y Sinterización.

Una vez realizada la molienda y el tamizado, se dispone de un tamaño de partícula adecuado para realizar las etapas de conformado y sinterización. Aunque existen diferentes tipos de conformados para los materiales cerámicos, en esta Tesis Doctoral se fabricaron las piezas mediante: el moldeo con almidón o proceso Starch [75], la compactación uniaxial [143, 77] y la extrusión [166]. En todos los casos se procedió a la sinterización a distintas temperaturas para trazar las curvas de sinterabilidad. Una vez obtenidas las curvas de sinterabilidad se procedió a realizar diferentes piezas rectangulares sinterizadas a la temperatura en que la densidad es mayor. En el caso de la mezcla de 50%RCDs - 50% caolín se realizaron

los procesos pero sin ayuda del almidón puesto que éste material es hidráulicamente activo.

5.6.1.- Fabricación de piezas mediante moldeo con almidón

Para obtener las piezas para estudio de sinterabilidad de los polvos RCD's se recurrió a emplear el moldeo Starch (por su sencillez) y así observar el comportamiento del material frente a la temperatura. Los polvos RCD's carecen de actividad hidráulica, por lo tanto es necesario añadir un aglutinante para conseguir conformar mediante este procedimiento y que las piezas en verde adquieran manipulabilidad. El aglutinante consiste en almidón de arroz en una suspensión de agua destilada, que será eliminado en el proceso de sinterización posterior. Este procedimiento se realizó a las ocho moliendas (M1 – M8) para determinar la variación en cuanto a la densidad obtenida en las curvas de sinterabilidad.

Asimismo, mediante este tipo de conformado también se fabricaron piezas rectangulares con el objetivo de observar el comportamiento frente a la flexión y a la compresión.

5.6.1.1.- Preparación de la mezcla suspensión de almidón y residuos.

La etapa de mezcla es una de las más comprometidas puesto que se tiene que conseguir una buena distribución de la suspensión de almidón con el polvo de RCD's, y una mala ejecución de la mezcla puede disminuir considerablemente las propiedades de las piezas. Se seleccionó la fracción granulométrica retenida en el tamiz de 20 μm , es decir, la que pasa por el tamiz de 63 μm . Este tamaño de partícula es idóneo para el proceso de sinterización, tal y como se concluyó en trabajos anteriores [72, 167].



Figura 31: a) Mezcla de ligante con agua destilada, b) operación de mezcla con la suspensión.

La mezcla aglutinante está compuesta por agua destilada a una temperatura de entre 58°C y 69°C y almidón de arroz. A esa temperatura se produce la gelatinización del arroz, consiguiendo una mayor homogeneización en la mezcla aglutinante [97, 168]. El procedimiento consistió en pesar el almidón en la báscula con ayuda del vidrio de reloj, y posteriormente mezclar con el agua destilada hasta obtenerse el aglutinante (Figura 31a). La relación almidón/agua destilada es 4,5g/100ml, la misma empleada en [76].

A continuación se procede al mezclado de la masa pulverulenta con el aglutinante preparado (Figura 31b). Para ello se utilizó una pipeta graduada con la que se fue añadiendo la disolución de almidón progresivamente, la mezcla se efectuó en un vaso de precipitados. La operación de moldeo con almidón se realizó procurando que la relación polvo de residuos/agua destilada + almidón fuese lo menor posible (35% – 40% aprox.). Trabajando el amasado a humedad incipiente, mínima cantidad de agua necesaria para que se haya una cohesión entre partículas.

5.6.1.2.- Conformado de las piezas en verde.

Una vez realizada la mezcla se procedió al llenado de los moldes de teflón (PTFE). Se eligió este material por ser inerte en las condiciones de trabajo, además de poseer estanqueidad, ya que evita que se pierda material por sus juntas y que resiste perfectamente a las temperaturas de secado.

Se utilizaron 75 g de la fracción que pasa por el tamiz de 63 µm, se eligió esta cantidad porque es la necesaria para rellenar tres moldes de teflón con base extraíble, de dimensiones 30 mm de diámetro interior y 25 mm de altura. Estas piezas cilíndricas fueron las empleadas para realizar la curva de sinterabilidad del compuesto RCD's, y de las mezclas con caolín y cemento portland.

En el caso de las piezas rectangulares se utilizaron 150g de material pulverulento, cada pieza necesita 75g. Y se emplearon moldes metálicos de forma rectangular con dimensiones 85mm x 30mm x 20mm. El fin de realizar este tipo de piezas es someterlas a ensayos de flexión y compresión.

Previo al llenado es necesario extender vaselina en moldes, para prevenir fallos en la operación de desmolde. Los moldes se rellenan con ayuda de una espátula, procurando dejar los mínimos huecos posibles y burbujas de aire en su interior. Asimismo se aplicaron pequeños y sucesivos golpes del molde sobre una

superficie plana y haciendo pasar la espátula por las paredes del molde para evitar irregularidades (Figura 32).



Figura 32: Detalles de la operación de llenado de los moldes a) teflón y b) metálico.

El agua utilizada en el amasado debe eliminarse y para ello se introducen en el horno de secado, a una temperatura de entre 60°C – 80°C, durante 24 horas (Figura 33a). Se eligió este intervalo de temperaturas para evitar las posibles grietas en la retracción por la eliminación del agua de amasado.

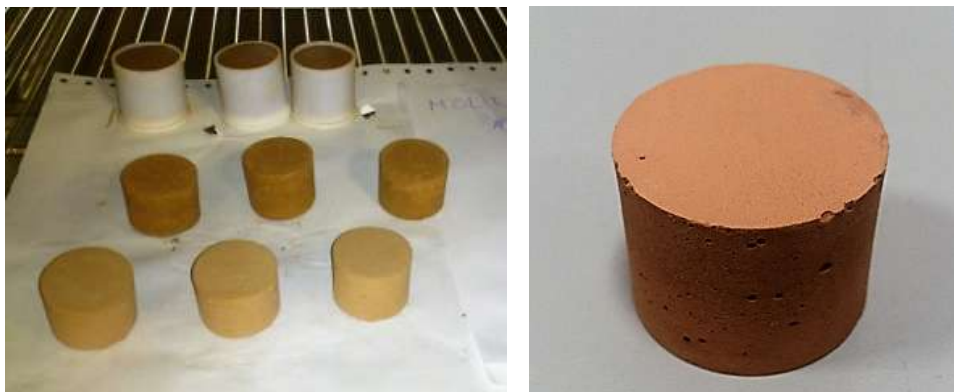


Figura 33: a) Piezas en el interior del horno de secado y b) pieza en verde completamente seca.

Una vez transcurrido el tiempo de secado se obtienen las piezas en verde con la forma definida por los moldes, tienen entidad y son completamente manipulables (Figura 33b).

5.6.1.3.- Mecanizado de las probetas en verde.

Es necesario realizar un acondicionamiento de las probetas para que adquieran una forma lo más adecuada posible, es decir, con caras plano paralelas. Así es como se consiguen unos datos lo más precisos posibles para la determinación de su densidad en verde y, tras la sinterización, evaluar el resto de las propiedades.



Figura 34: a) Operación de corte y b) comparación pieza sin corte frente a pieza cortada.

En primer lugar se procede al desbaste de las caras superior e inferior de las piezas con una lija de grano medio de 180# de carburo de silicio. La cara superior presenta mayor dificultad para su lijado que la inferior. La cara que no tiene contacto con el molde es la cara superior, y ésta tiene mayor contenido de almidón. Esto es debido a la fase de moldeo y los pequeños golpes que se le aplican. Los golpes inducen el desplazamiento hacia la zona superior del aire ocluido y el almidón excedente, lo que produce un leve endurecimiento superficial tras el secado. Posteriormente, se cortaron las piezas cilíndricas a la mitad para tener mayor número de especímenes (Figura 34).



Figura 35: a) Pieza antes de mecanizado. b) Pieza después de un ligero mecanizado superficial.

Las probetas en todos los casos, cilíndricas y rectangulares, se clasifican y enumeran según su origen de molienda. A continuación se procedió al cálculo de la densidad en verde geométrica, para ello es necesario tomar medidas de la altura y diámetro de cada una de las probetas. Para evitar posibles errores se realizaron tres medidas tanto de diámetro como de altura. Se utilizó un calibre digital de la marca MITUTOYO modelo CD 6" (sensibilidad +/- 0,01 milímetros). Para conocer la masa se pesaron en la báscula de precisión marca KERN modelo ALS-220-4N (sensibilidad +/- 0,0001 gramos).

5.6.1.4.- Fabricación de piezas mediante moldeo y mezcla con caolín.

Siguiendo el mismo método anteriormente descrito se procedió a la fabricación de piezas, tanto cilíndricas como rectangulares, de una mezcla de RCDs y caolín al 50%.

El caolín es un material que tiene carácter y comportamiento hidráulico. Por lo que no es necesario el uso de almidón como aglutinante. El caolín fue proporcionado por la empresa Euroarce de Tamame de Sayago, en Zamora, obtenido en una mina a cielo abierto. El caolín o caolinita es una arcilla blanca muy pura que se utiliza para la fabricación de porcelanas y en la industria de los cosméticos. Los RCD's seleccionados proceden de la fracción granulométrica retenida en el tamiz de 63 μm , es decir la que pasa por el tamiz de 125 μm .

El procedimiento consistió en pesar el caolín y los RCD's en la báscula de precisión en cantidades iguales, y posteriormente mezclarlos hasta conseguir una masa homogénea. A continuación se añadió el agua destilada (humedad incipiente un 35% – 40% aprox.) hasta obtener la consistencia deseada. Por último, las piezas se introdujeron en el horno de secado a 60°C – 80°C.

5.6.1.5.- Fabricación de piezas por moldeo de mayor tamaño.

Después de haber fabricado piezas de menor tamaño y observar que tenían entidad y eran manipulables, se realizaron pruebas para tamaños de pieza mayor (Figura 36). A diferencia de otros métodos de conformado, en los que se empleó el polvo retenido en 20 μm , para el moldeo de piezas mayores se empleó la fracción granulométrica retenida en el tamiz de 63 μm .



Figura 36: a) Operación de amasado y b) pieza en el recipiente de moldeo.

El paso siguiente fue eliminar el agua de amasado, para ello se introdujo en el horno de secado a una temperatura de entre 60°C – 80°C durante 24 horas. Una

vez transcurrido el tiempo necesario se obtienen las piezas en verde con la forma definida por los moldes, con entidad y completamente manipulables (Figura 37a). Finalmente, se acondicionaron las piezas en verde con una lija #180 (Figura 37b).



Figura 37: a) Pieza en verde y b) operación de acondicionamiento.

5.7.- Fabricación mediante compactación uniaxial.

Una vez trazada la curva de sinterabilidad obtenida a partir de las piezas fabricadas mediante moldeo, se decidió realizar piezas por compactación uniaxial (en seco y sin ligante) para obtener otra curva de sinterabilidad y compararla con la anterior.

5.7.1.- Preparación del material.

Para este conformado se utilizó la misma fracción granulométrica (retenida en el tamiz de 20 μm). En este caso el polvo empleado fue la mezcla de diferentes moliendas (M1 a M8), dado que los resultados obtenidos en las piezas fabricadas mediante moldeo mostraron homogeneidad en cuanto a resultados. El material pulverulento de cada molienda se vertió en un recipiente y se mezclaron homogéneamente con ayuda de varillas de acero.

A continuación se procedió a preparar la cantidad de material que se iba a utilizar para la fabricación de cada probeta (de tamaño aproximado a las obtenidas mediante moldeo Starch). Con el objeto de obtener piezas de tamaño similar se pesó una cantidad aproximada de 10g de masa (Figura 38a).



Figura 38: a) Pesaje de la cantidad de material empleado en cada pieza y b) matriz utilizada.

5.7.2.- Compactación uniaxial de las piezas en verde.

El proceso de compactación de las probetas se realizó con unas matrices metálicas colocadas en una prensa hidráulica de 20t marca SERVOSIS modelo MES 200 (Figura 39). Las matrices son cilíndricas y de acero de alta resistencia para evitar que se deformen en el proceso y para que la geometría de las probetas no se vea alterada (Figura 38b). Constan de tres partes: la matriz que recoge anularmente al material, el pistón que transmite la fuerza axial y la base que recibe la presión e impide posibles vibraciones del sistema.



Figura 39: Prensa hidráulica empleada en el proceso de compactación.

Se recubren con una emulsión de taladrina todas las piezas de la matriz para actuar como lubricante. A continuación el material se vierte en el interior de la matriz mediante un embudo. Y con el objetivo de ayudar en el proceso de compactación [169] se humedece la superficie del material, para ello se utiliza

alcohol que se elimina rápidamente. Además el alcohol se elimina rápidamente en el propio proceso, debido al significativo aumento de temperatura.

Una vez rellenada cada matriz con el material, ésta se coloca en la prensa hidráulica, alineando el pistón con el eje de la máquina para evitar tensiones en otras direcciones que no sea la axial. Las presiones utilizadas para compactar el material se encuentran entre 100 y 200 MPa. El inconveniente que presenta esta prensa es que no se puede prefijar un valor de compactación, y el control de proceso es manual.

Las probetas en verde extraídas de la matriz poseen un diámetro de 25 mm y altura de 11 mm. Es importante comentar que las extracciones son complicadas debido a la naturaleza cerámica del material, además las tensiones de dilatación generan grietas que pueden arrancar lascas de material en la superficie. Las probetas defectuosas se desecharon (Figura 40).



Figura 40: Probetas desechadas por defectos de extracción.

Otro factor a tener en cuenta en la fabricación de las probetas por compactación es aplicar una excesiva carga, ya que puede producir grietas en la parte lateral del cilindro, como se puede ver en la última imagen de la (Figura 40).

Las piezas en verde poseen una resistencia suficiente para ser manipuladas y transportadas al horno para su sinterización, pero no poseen la resistencia mecánica final de la pieza.

Se procedió a calcular la densidad en verde mediante sus dimensiones y el peso, para ello es necesario tomar medidas de la altura y diámetro de cada una de las probetas. Para evitar posibles errores se realizaron tres medidas tanto de diámetro como de altura. Se utilizó el calibre y para conocer la masa se pesaron en la báscula de precisión.

Una de las ventajas de la utilización de este método frente al por moldeo es que no es necesario el uso de un ligante, y la compactación uniaxial es un método más rápido de fabricar piezas. Asimismo las piezas no necesitan una adecuación superficial ya que se obtienen lo suficientemente plano-paralelas. Como inconveniente se puede decir que la extracción es más difícil en el conformado por compactación, pero el número de probetas defectuosas no es excesivo, siendo inferior al 1%.

5.8.- Fabricación mediante extrusión de piezas rectangulares.

Se deciden realizar piezas en forma rectangular por el método de conformado por extrusión, con el objetivo de observar el comportamiento a flexión, compresión y el ensayo de absorción de agua, además de comparar los resultados con los anteriores conformados. Se fabricaron piezas con material procedente de los RCD's, y en otra fase se fabricaron con mezclas al 50% con caolín y 50% RCD's.

Se empleó como extrusora una máquina utilizada en las industrias cárnicas adaptada para el proceso (Figura 41). La boquilla extrusora se diseñó y se fabricó en PLA (ácido poliláctico) mediante impresora 3D, y el orificio de salida tiene las mismas dimensiones que los moldes metálicos utilizados en el conformado por moldeo Starch. Así de esta forma las piezas obtenidas tendrán las mismas dimensiones que las piezas rectangulares fabricadas por moldeo Starch.



Figura 41: Mini-extrusora adaptada para este estudio.

La preparación de las mezclas sigue los mismos pasos que en el conformado mediante moldeo Starch, con la salvedad de que el amasado se ejecutó pasando de

la humedad incipiente (Figura 42), ya que se producen pérdidas de agua en la extrusora.



Figura 42: Amasado de las mezclas a) RCD's y b) 50% RCD's + 50% caolín.

Con la mezcla terminada, se procede al llenado de la extrusora. Previo al llenado se humedeció el interior de la extrusora con el fin de que se deslizase mejor la mezcla de amasado. Una vez realizado los anteriores pasos, se aplicó una fuerza constante sobre la manivela, de este modo las piezas salen rectas. Mientras se aplica la fuerza las piezas fluyen a través de la boquilla, y mediante una sierra se cortan a la medida de los moldes metálicos del apartado anterior.



Figura 43: a) y b) Detalles de la operación de extrusión.

Una vez obtenidas todas las piezas rectangulares (Figura 44), se introducen en el horno de secado, ya que el agua utilizada en el amasado debe eliminarse, a una temperatura de entre 60°C – 80°C, durante 24 horas. Y a continuación el acondicionamiento superficial de la pieza (Figura 45). Al contrario que en el conformado por moldeo no se produce una acumulación superficial de almidón. Finalmente, se midieron las dimensiones y se pesaron para calcular la densidad en verde.

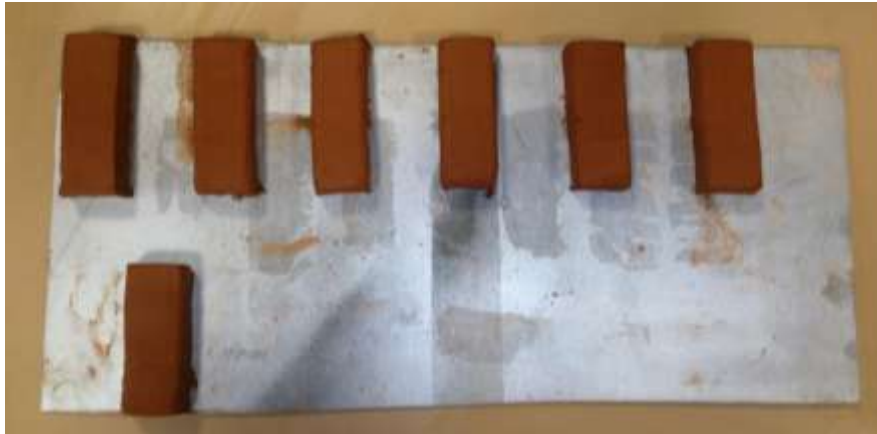


Figura 44: Algunas de las piezas obtenidas por extrusión, en estado húmedo.



Figura 45: a) Piezas después de adecuación superficial RCD's. b) piezas sin adecuación superficial 50% RCD's y 50% Caolín.

5.9.- Etapa de Sinterización

Una vez obtenidas las densidades en verde de las probetas se llevó a cabo el trazado de las curvas de sinterabilidad. La sinterización es la etapa más importante para que las probetas alcancen la densidad final, estabilidad estructural, resistencia mecánica o propiedades funcionales. En esta etapa se cumplieron distintas tareas:

- Trazado de las curvas de sinterabilidad de los RCDs (para moldeo y compactación uniaxial) y de la mezcla 50% RCD's - 50% caolín.
- Fabricación de la piezas a la temperatura óptima elegida (1130°C y 1100°C). La primera de ellas para ensayos mecánicos y la segunda para ensayos acústicos.
- Fabricación de piezas de mayor tamaño.

La curva de sinterabilidad de las piezas fabricadas con 100% RCD's se realizó entre 1100°C y 1160°C, con incrementos de 5°C y 10°C. Para la mezcla de 50% RCD's y 50% caolín se partió de 1130°C hasta los 1220°C, con incrementos de 5°C y 10°C.

El horno utilizado para esta tarea es de marca MICROTTEST (Figura 46) y dispone de un controlador programable CALL 9500P Process Controller ($T_{\max} = 1400^{\circ}\text{C}$). Con el controlador programable se diseñó el ciclo térmico al que fueron sometidas las piezas (Figura 31). Posee resistencias de SiC y sus paredes interiores están recubiertas de un material refractario (alúmina de alta pureza).



Figura 46: Horno utilizado en el proceso de sinterización.

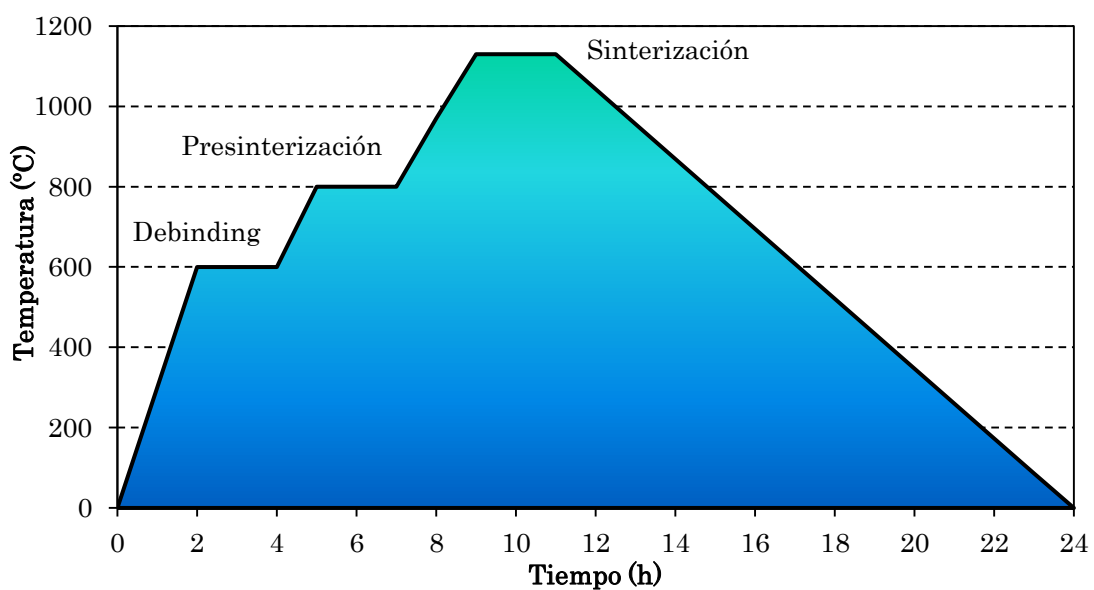


Figura 47: Ejemplo del ciclo térmico de sinterización seguido.

El ciclo térmico consta de las siguientes etapas (Figura 47):

- **Etapa de Debinding:** el horno aumenta de temperatura en forma de rampa hasta los 600°C durante 2 horas. A continuación se mantiene la temperatura de 600°C durante 2 horas. En esta etapa se elimina el ligante de las piezas, en el caso que lo tengan (las compactadas uniaxialmente y las mezclas con caolín carecen de almidón). En este último caso, se entiende que para futuras aplicaciones no se requiera ligante, este se podría eliminar.
- **Etapa de Presinterización:** el horno vuelve aumentar la temperatura en forma de rampa hasta los 800°C durante 1 hora. Se mantiene durante 2 horas a 800°C.
- **Etapa de Sinterización:** se le aplica una última rampa de calentamiento que llega hasta la temperatura de sinterización fijada, esta etapa es la única que varía para las diferentes mezclas estudiadas. En 100% RCD's (1100°C y 1160°C), en 50% RCD's y 50% Caolín (1130°C y 1220°C). Se mantiene la temperatura durante 2 horas.

La colocación de las probetas en el interior del horno debe ser simétrica, para que el calor se distribuya uniformemente a través de las mismas y se produzca una sinterización homogénea (Figura 48). Con el fin de evitar que estén en contacto directo con la solera del horno se coloca un material refractario poroso que no reacciona con las mezclas de residuos de construcción [170]. Las piezas permanecen dentro del horno hasta llegar a la temperatura ambiente, evitando posibles roturas debido a choque térmico de las piezas y deterioro de las resistencias de SiC.



Figura 48: Piezas 100% RCD's: a) cilíndricas a 1100°C y b) rectangulares a 1130°C.

En la Figura 49 se pueden ver piezas fabricadas mediante compactación uniaxial antes y después del proceso de sinterización. Mencionar que el ciclo y las

condiciones de sinterización son las mismas que para las piezas moldeadas. El objetivo de no variar el ciclo térmico es poder observar los cambios que se producen en las densidades obtenidas entre ambos conformados. Reseñar que en este caso el intervalo de temperaturas que se cubrió fue de de 1125°C llegando hasta 1160°C, en incrementos de 5°C y 10°C.



Figura 49: a) Piezas fabricadas por compactación uniaxial: a) antes y b) después de la sinterización.

Finalizado el proceso de sinterización, se extraen las probetas del horno para poder tomar las medidas y peso de las mismas con el objetivo de poder calcular su densidad. Una vez calculada la densidad de sinterizado se comparó con la densidad en verde con el fin de estimar su contracción. Con los datos obtenidos se procedió a trazar las curvas de sinterabilidad.

En la **Figura 50** se pueden ver algunas piezas rectangulares fabricadas mediante extrusión y sinterizadas. En este caso se asumieron las curvas de sinterabilidad a partir de moldeo y de compactación uniaxial, y no se realizó el trazado de la curva. Los resultados previos fueron coherentes y se consideró que el material extruido estaría dentro del intervalo de densidades obtenido. Las temperaturas finales a las que se sinterizó tras extrusión fueron:

- 100% de RCD's se eligieron 1130°C y 1100°C.
- 50% de RCD's y 50% de caolín se eligieron 1200°C y 1185°C

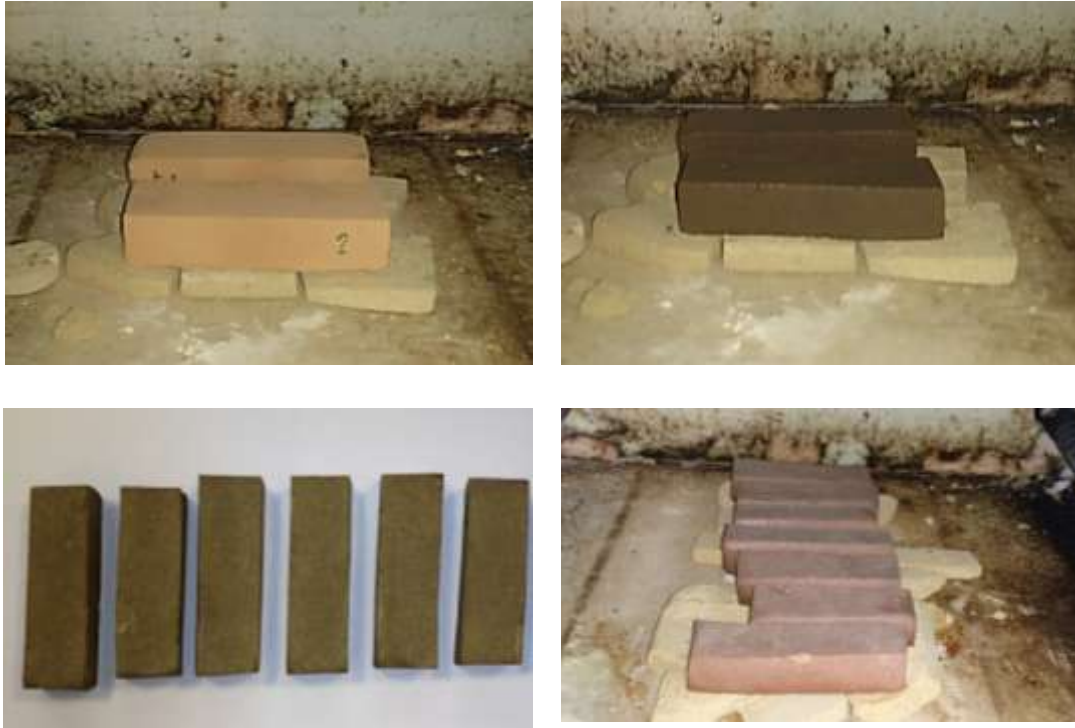


Figura 50: Piezas en verde de 100% RCD's: a) antes y b) después de sinterización a 1130°C, c) piezas de RCD's y caolín sinterizadas a 1200°C y d) Piezas RCD's y caolín sinterizadas a 1185°C

También se realizaron piezas de mayor tamaño después de comprobar que las piezas de menor tamaño tenían suficiente entidad. El proceso de sinterización se realizó en las mismas condiciones que para las piezas pequeñas. Se determinó escoger la temperatura con la densidad más alta 1130°C y a 1100°C por su parecido con los ladrillos convencionales. El ciclo térmico es semejante salvo porque fue necesario aumentar la meseta final hasta cuatro horas, para temperaturas inferiores a 1130°C (Figura 51). De esta forma se conseguían piezas rectangulares homogéneas y sin ninguna grieta.



Figura 51: Pieza de 100%RCDs a) antes y b) después de sinterización.

5.10.- Operaciones realizadas a las piezas sinterizadas.

Terminada la etapa de sinterización de las diferentes probetas es necesario realizarles una serie de ensayos, ya sean no destructivos el ensayo acústico, y destructivos como los ensayos de dureza, tribológicos, flexión, compresión. Con dichos ensayos se conocerá el comportamiento del material estudiado. Además antes de realizar los ensayos también se les hace una observación visual, observando si algún tipo de imperfección pueda influir en el ensayo a realizar.

5.10.1.- Adecuación superficial de las piezas sinterizadas.

La adecuación superficial es una parte importante, ya que sin ella los ensayos posteriores no saldrían correctamente. Con la adecuación superficial se procura que las piezas tengan una superficie lo más regular posible y sin ningún tipo de imperfección, necesario para tomar imágenes de la microestructura y realizar ensayos tribológicos correctamente.

En esta etapa de trabajo se utilizaron dos pulidoras automáticas, marca Struers (velocidad 250 r.p.m.) (Figura 52). La pulidora automática se compone de una plataforma giratoria en forma de disco, sobre la que se colocan lijas de carburo de silicio de forma circular. La metodología utilizada fue comenzar el desbaste por la lija de mayor granulometría superficial #180, a continuación la de #500, y por último la de #1000. El procedimiento consistió en ejercer presión con la pieza sobre la lija mientras se refrigera con agua, las piezas se giran 90° para eliminar las marcas.



Figura 52: a) Pulidora Struers y b) detalle operación de desbaste con lija #180.

A continuación se realizó el pulido final, para ello se añadió unas gotas de suspensión de alúmina (tamaño medio de partícula de 0,1 μm) sobre el disco que está recubierto por un paño suave.

5.10.2- Microscopía óptica: Análisis de la porosidad superficial.

Concluida la etapa de adecuación superficial, se procedió a realizar un análisis microscópico de las piezas más representativas. La finalidad de este análisis fue comparar la porosidad superficial, en las piezas obtenidas a las temperaturas utilizadas para trazar la curva de sinterabilidad. Asimismo se observaron las microestructuras obtenidas, inclusiones, formación de fases y otros fenómenos producidos. Otro factor por el que se efectuó la microscopía óptica fue la posibilidad que ofrece esta técnica para poder realizar con mayor exactitud cualquier apreciación que macroscópicamente no fuese posible. El análisis se realizó a las piezas realizadas con 100% polvo de RCD's por los conformados de moldeo, compresión uniaxial y extrusión, a las que se adicione caolín por el conformado de extrusión y a las que se adicionó cemento.



Figura 53: Microscopio, cámara y ordenador empleado en el análisis.

El microscopio utilizado es de marca ZEISS Axiovert 100A (Figura 53), que lleva incorporado un binocular de 10x y con cuatro objetivos de 4x, 10x, 20x y 50x. De manera que con la combinación del conjunto se obtienen los aumentos de 40x, 100x, 200x y 500x. El microscopio tiene acoplada una cámara digital marca Optika Microscopes Italy de 3 MPixel unida a un ordenador con un software específico (OptiKa Vision Lite) para poder tratar las imágenes.

Para el cálculo de la porosidad superficial se tomaron 20 microfotografías de la superficie pulida de forma aleatoria, de cada pieza a diferentes aumentos. El

programa empleado en el tratamiento de las imágenes es el ImageJ de software libre. El programa ImageJ es una rápida y efectiva herramienta para medir la porosidad, el cual se ha utilizado en estudios de contar células [171], medir la porosidad en diferentes campos, como el hueso cortical en medicina [172], fruta en ingeniería de los alimentos [173], rocas en ciencias de la tierra [174, 175], etc. El software mediante una serie de funciones, colorea de color rojo los poros o huecos y deja en color gris las zonas estructurales, con el que se obtiene un porcentaje equivalente a la porosidad del material en esa imagen (Figura 54).

Con los datos de porosidad se hizo un estudio de fiabilidad aplicando la distribución de Weibull.

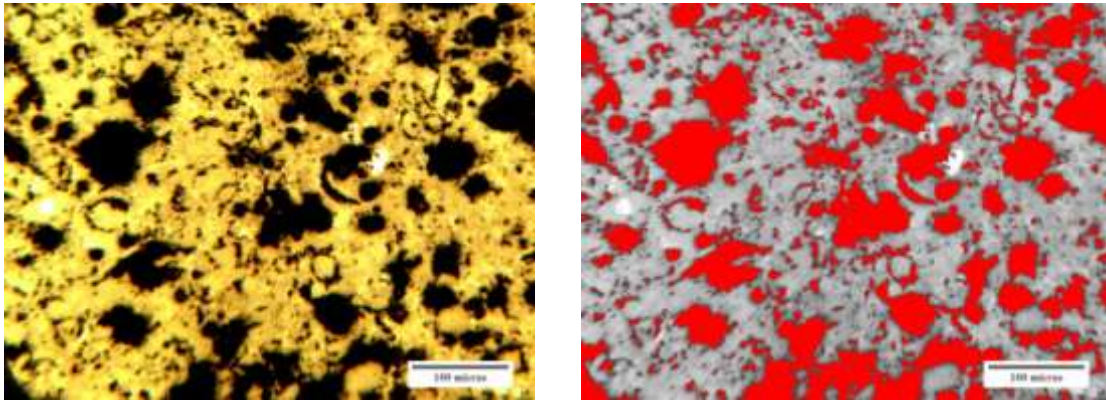


Figura 54: a) Microfotografía de una pieza sinterizada a 1130°C de 100% RCD's, a 10x. b) Tratamiento con el software para estimar la porosidad.

5.10.3- Comportamiento tribológico.

Con el ensayo tribológico se realiza una evaluación de la resistencia que tienen los materiales frente al desgaste. Se evaluaron piezas fabricadas a partir de los conformados por moldeo, compactación uniaxial y extrusión de la mezcla 100% RCD's, y también piezas fabricadas por extrusión de la mezcla 50% RCD's y 50% caolín. De esta forma poder determinar su posible utilización en el futuro como piezas sometidas al desgaste o elementos en suelos, ya sean baldosas o adoquines.

Se selecciona el tipo de ensayo *pin-on-disk* para el ensayo de desgaste pues es representativo de la calidad que se va a obtener mediante la sinterización [176, 177, 178]. El par tribológico que se va a estudiar es acero al carbono-541HV(pin)-residuos de materiales de construcción (disk) (Tabla 8).

Tabla 8: Características del Sistema y Parámetros Operacionales.

Características del Sistema	Parámetros Operacionales
Par tribológico: Acero 541HV (pin) – Residuos (disco) Medio: Aire Temperatura ambiente. Humedad < 30 % Sin lubricación.	Radio bola: 3 mm. Radio de fricción: 6 mm Velocidad lineal: 0,2 m/s Fuerza o carga aplicada 15 N Temperatura de trabajo: <30 °C

La norma que rige el ensayo pin-on-disk es la ASTM G99-05 (revisada 2010) [179], que regula los distintos tipos de ensayos que se pueden realizar y las condiciones aceptables en las que se han de tomar los datos. Se requiere para la correcta lectura de los datos una humedad relativa inferior a un 30% y una temperatura ambiente inferior a 30°C, para ello el ensayo se realiza en el interior de una campana con sales desecantes. Evitar huellas que sean más profundas que el diámetro de la bola dividido por seis.

Para calcular los coeficiente de fricción de cada material se utilizó un tribómetro *pin-on-disk* MT/60/NI (Figura 55), marca Microtest [180]. La máquina de ensayos está prediseñada para que el *pin* (o contramuestra) y el *disco* (o muestra) giren entre sí; como consecuencia de ello, se origina una pista de desgaste en la superficie del disco. La *contramuestra o pin* presiona sobre la muestra a ensayar con una carga específica, y dicha probeta, se encuentra sujeta a un dispositivo posicionador con contrapesos o denominado *portapines*.



Figura 55: Tribómetro pin-on-disk.

Antes y después de cada ensayo se realizaron medidas del peso de cada pieza y de la bola empleada para el pin con una balanza de precisión.

Los factores o variables más importantes a la hora de evaluar o caracterizar el comportamiento frente al desgaste son los siguientes:

- Coeficiente de fricción [μ]. Recogidos por el software utilizado.
- Coeficiente de desgaste [k]. Pérdida de volumen por unidad de fuerza aplicada y metro de deslizamiento [179].

$$k(\text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}) = \frac{\text{masa perdida (g)}}{\text{densidad}(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}) \times \text{carga(N)} \times \text{distancia(m)}} \times 100 \quad \text{Ecuación 5}$$

$$\text{Volumen perdido (mm}^3) = \frac{\text{masa perdida (g)}}{\text{densidad (g/cm}^3)} \times 1000 \quad \text{Ecuación 6}$$

- Análisis macroscópico de las pistas de desgaste.



Figura 56: a) Detalle ensayo tribológico. b) Pista de desgaste en pieza de RCD's a 1130°C.

5.10.3.1.- Análisis de las pistas de desgaste mediante microscopía óptica.

Finalizados los ensayos de desgaste de las diferentes piezas, se procedió a realizar un análisis microscópico de todas ellas. De esta forma poder comparar los distintos fenómenos de desgaste que pudiesen aparecer.

En el análisis de las pistas de desgaste, se usa la técnica del “mapping”. Consiste en hacer un barrido fotográfico transversal a la pista de desgaste, en las zona más representativas, y posteriormente unirlos mediante el programa

Autostich (software libre). Las imágenes tomadas se unen una a continuación de la otra formando una única fotografía (Figura 57).

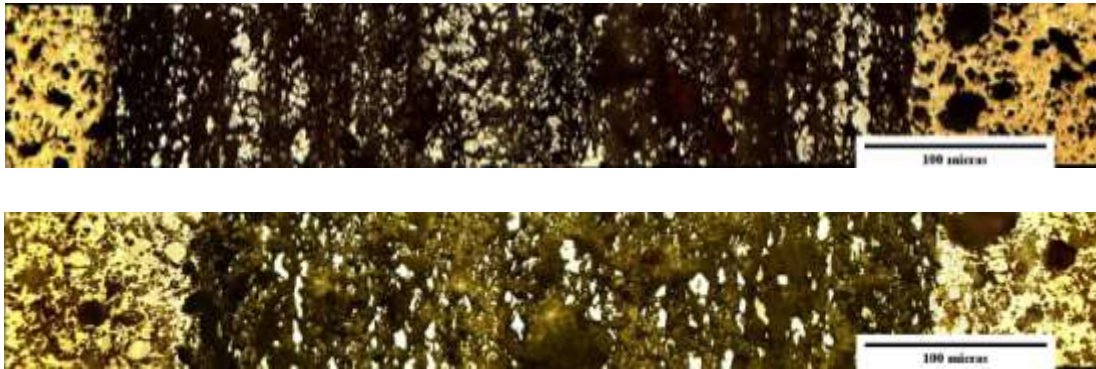


Figura 57: Superior) Barrido microscópico de una pieza, a partir de 100% RCD's a 1130°C. Inferior) Idem, a partir de 50% RCD's y 50% caolín a 1185°C.

5.10.4.- Análisis de la emisión acústica del ensayo tribológico.

Cuando dos superficies rozan o friccionan entre sí se suelen producir sonidos, a veces audibles. Sin embargo, lo que siempre sucede es que un cambio en la fenomenología de desgaste viene acompañado por un cambio en la frecuencia, amplitud y valor en decibelios, del sonido que genera el rozamiento, sea o no perceptible por el oído humano.

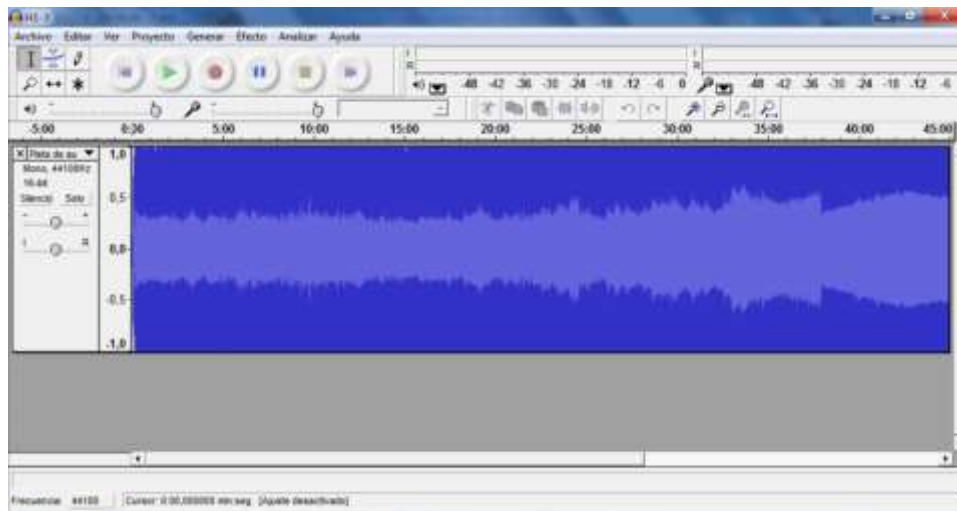


Figura 58: Pantalla en la que aparece la amplitud de onda de un ensayo tribológico.

En el presente estudio además de analizar el comportamiento frente al desgaste de las muestras, como en estudios anteriores [167]. Se analiza el audio

obtenido al grabar el ensayo de tribología *pin-on-disk*. Para ello se utilizó el programa Audacity (software libre).

La duración del audio fue la misma que la del ensayo, una hora (Figura 58). Con él se recogieron los datos de emisión acústica en decibelios así como la amplitud de onda. Durante el ensayo tribológico se realizó la grabación del audio (en decibelios) y la amplitud de onda se representó conjuntamente con el coeficiente de fricción para poder explicar y compararla con los fenómenos producidos durante el ensayo de desgaste.

5.11.- Determinación de la dureza.

La dureza es una de las propiedades fundamentales que caracterizan a un material y se encuentra íntimamente relacionada con la densidad y la resistencia frente al desgaste. En esta etapa de trabajo se evaluó la dureza a todas las piezas fabricadas en los diferentes conformados y mezclas empleadas. Las durezas obtenidas son Vicker, cuyo indentador tiene forma de pirámide, con un ángulo de 136° entre caras. Para la cuantificación de la dureza se miden las caras diagonales de la huella.

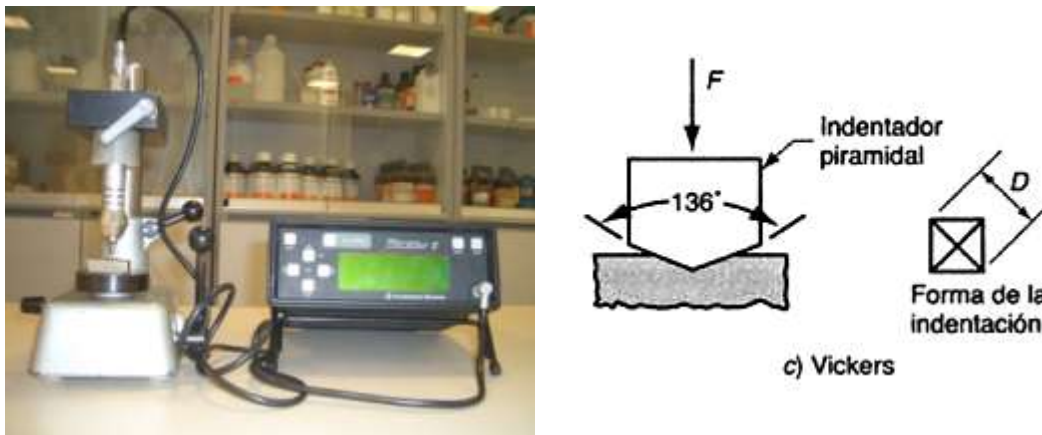


Figura 59: a) Durómetro Microdur II (0,5Kgf) y b) Indentador Vickers [181].

Una de las formas de medir la dureza es mediante un durómetro de ultrasonidos, en este caso se utilizó uno con escalas intercambiables de la marca Krautkämmer Branson Mod Microdur II (0,5Kgf) (Figura 59).

A la hora de realizar el ensayo se tuvo en cuenta que en el caso de los cerámicos el endurecimiento por deformación no se produce, por lo tanto no es necesario guardar esa distancia que se debe cumplir en los materiales metálicos

[76], pero hay que evitar en la medida de lo posible acercarse a posibles imperfecciones (porosidad visible, grietas, etc.). Hay que tener especial cuidado que el penetrador incida siempre perpendicular a la superficie de la pieza para evitar errores en la toma de datos.

En cada pieza se realizaron 20 penetraciones distribuidas homogéneamente por la superficie de la pieza. En las piezas que se había realizado el ensayo tribológico, se tuvo en cuenta en no realizar ninguna indentación en la pista de desgaste, se realizaron en el interior y exterior de la pista. El realizar un número elevado de medidas reside en la falta de homogeneidad del material a nivel microestructural, de hecho el dato de la dureza depende del lugar donde incida el penetrador, ya que no se conoce con exactitud si este incide sobre una fase más dura o de menor dureza o algún tipo de imperfección. Con los datos obtenidos se realizaron las medias correspondientes y se hizo un estudio de fiabilidad mediante la distribución de Weibull.

5.12.- Comportamiento acústico en tubo de impedancia.

Es uno de los ensayos no destructivos que se les realiza a las piezas fabricadas. En este ensayo se evaluaron las piezas realizadas mediante el conformado por moldeo y que obtuvieron las densidades más bajas, es decir las que tienen más porosidad, ya que en este caso está característica presenta buenos resultados como aislante acústico. Para obtener mayor grado de porosidad las piezas de 100% RCD's se sinterizaron a la temperatura de 1100°C.

Con el ensayo de comportamiento acústico se obtiene el coeficiente de absorción acústica, siendo de gran aplicación en la investigación y el desarrollo de productos. El coeficiente de absorción se puede definir como el valor del cociente entre la energía acústica absorbida por la superficie de la muestra del ensayo y la energía acústica incidente [182].



Figura 60: Tubo de impedancia acústica.

El tubo de impedancia utilizado es de la marca Microtest modelo ACAB3000 con amplificador BWSA, dos micrófonos y una fuente de alimentación de 100W (Figura 60). Los resultados se recopilan mediante el software de adquisición y tratamiento de datos VALab2, con él se obtienen el coeficiente de absorción, el coeficiente de reflexión, la impedancia y la admitancia. El equipo adquiere los datos cada 10Hz, en un rango de frecuencias que se encuentra entre 800 Hz y 6300 Hz. Las frecuencias inferiores a 800 Hz no se pueden evaluar en este equipo.

En la norma UNE-EN ISO 10534-2 [183] se recogen una serie de recomendaciones necesarias para realizar correctamente el ensayo:

- Se debe encender diez minutos antes del ensayo, la fuente de alimentación del altavoz para que se adapte la membrana.
- Los micrófonos se deben calibrar antes del ensayo.
- Cada micrófono medirá en las dos posiciones para corregir errores.
- Las muestras deben quedar en el tubo de impedancia perfectamente estancas.

Siguiendo la norma, se procede al ensayo. Para ello las piezas se deben colocar en el portamuestras, ya que las piezas fabricadas son un diámetro un poco menor, es necesario envolverlas perimetralmente con esparadrapo hasta conseguir un ajuste perfectamente estanco (Figura 61).



Figura 61: a) Piezas con esparadrapo. b) Portamuestras.

Es necesario suministrar al programa una serie de parámetros ambientales como son, la temperatura ambiente, humedad relativa y presión atmosférica, ya que estas variables influyen en la propagación del sonido [184]. Con ellos el software puede realizar correctamente los cálculos ajustando la velocidad del sonido. Los parámetros se toman de un higrómetro portátil y de la Agencia Estatal de Meteorología AEMET [185].

El ensayo tiene una duración de 2 minutos por cada posición de los micrófonos, estos se deben de intercambiar entre sí, su posición. La duración final es aproximadamente 4 minutos. Dado que el ensayo es relativamente corto, todas las muestras se ensayaron al menos tres veces para sacar un valor medio de comportamiento.

5.13.- Ensayo de flexión simple.

Con las piezas que se han fabricado en forma rectangular por los diferentes conformados, se les realiza el ensayo de flexión siguiendo la norma ASTM C67 – 12 [186], en la cual primeramente indica la realización del ensayo a flexión de la pieza rectangular y posteriormente con uno de los trozos de esa misma pieza realizarle el ensayo de compresión y al trozo sobrante un ensayo de absorción de agua.

El ensayo de flexión se basa en la aplicación de una fuerza puntual en el centro de una barra apoyada en sus extremos, la resistencia se determina aplicando la fuerza lentamente hasta la rotura de la barra. Con los datos obtenidos se calcula la resistencia a flexión [σ_f] en (MPa), la deformación a flexión [ϵ_f], y el módulo de elasticidad a flexión [E_f] en (MPa), este se puede obtener a través de la pendiente de la recta que traza la curva tensión-deformación, $\sigma_f - \epsilon_f$.

$\sigma_f = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^3}$	Ecuación 7	F: Carga máxima de rotura (N)
$\varepsilon_f = \frac{6 \cdot D \cdot h}{L^2}$	Ecuación 8	L: Distancia entre apoyos (mm)
$E_f = \frac{F \cdot L^3}{4 \cdot D \cdot b \cdot h^3}$	Ecuación 9	b: Anchura de la pieza (mm)
		h: Altura o espesor de la pieza (mm)
		D: Desplazamiento máximo antes de rotura (mm)

El ensayo se realiza con una máquina universal de tracción-compresión electromecánica marca CODEIN modelo MCO-30 (Figura 62a). Consta de un doble usillo de 300 KN de rango y posee un espectro de velocidades a escoger entre 0-2000 N/s. El ensayo de flexión tuvo lugar en las instalaciones de la empresa Grupo Inzamac S.L., ubicada en el polígono industrial de La Hiniesta de Zamora.

La adquisición de datos se recoge en un ordenador el cual controla todo el proceso ya que se encuentra conectado a la máquina universal. El software es propio de la marca y recoge datos de fuerza, tiempo y el desplazamiento en los que se produce la rotura.



Figura 62: a) Máquina universal realizando el ensayo. b) Software de adquisición de datos.



Figura 63: a) Útil para el ensayo a flexión. b) Pieza fracturada a flexión.

La máquina universal puede trabajar con diferentes células de carga según necesite, las células utilizadas son la de 5 KN y la de 300 KN. La pieza rectangular se coloca sobre 2 varillas como apoyos y en el centro de la pieza se le aplica la carga hasta la rotura de la misma (Figura 63). La velocidad de carga empleada fue de 5N/s y los datos se recogieron cada 0,5 segundos.

5.14.- Ensayo de compresión simple.

Finalizado el ensayo de flexión simple se procede a realizar el ensayo de compresión simple, a uno de los trozos de las piezas rectangulares fracturadas a flexión, siguiendo la norma ASTM C67 – 12 [186] como se ha comentado anteriormente.

El ensayo de compresión se basa en la aplicación de una fuerza en la base superior de la probeta, y la probeta debe estar totalmente apoyada en su base inferior, la resistencia se determina aplicando la fuerza lentamente hasta la rotura de la probeta. Las tensiones y deformaciones ingenieriles se calculan mediante la sección original y la longitud original, y la carga aplicada. Con los datos obtenidos se calcula la resistencia a compresión ingenieril [σ_c] en (MPa) y la deformación ingenieril [ϵ_c], el módulo de elasticidad a compresión [E_c] en (MPa), este se puede obtener a través de la pendiente de la recta que traza la curva tensión-deformación, $\sigma_c - \epsilon_c$.

$$\sigma_c = \frac{F}{A} \quad \text{Ecuación 10}$$

$$\epsilon_c = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{(L-L_0)}{L_0} \quad \text{Ecuación 11}$$

F: Fuerza aplicada hasta rotura de la probeta (N).

A: Área en la cual se aplica la fuerza en la pieza (mm²).

L: Longitud de la probeta en la dirección que se aplica la fuerza (mm).

L₀: Longitud de la probeta cuando se le ha aplicado la fuerza (mm).

Para esta etapa de trabajo se ha utilizado la misma máquina universal de tracción-compresión electromecánica, utilizada en el ensayo de flexión simple, en las instalaciones del Grupo Inzamac.

En el ensayo de compresión la pieza se coloca entre dos émbolos, uno fijo y el otro móvil, se ajusta lentamente el émbolo hasta tocar la pieza (Figura 64). Previamente se mide la superficie de contacto de la pieza con el émbolo. A

continuación la máquina universal funciona automáticamente según los parámetros introducidos en el software. Todos los datos se recogen en un archivo .txt, para su posterior tratamiento. La velocidad de carga empleada fue 200 N/s, y los datos se recogieron cada 0,5 segundos.



Figura 64: a) Pieza antes de ensayo de compresión. b) Restos de pieza después de ensayo de compresión.

Factor de corrección aplicado al ensayo de compresión.

Debido a que las dimensiones geométricas no son un cubo perfecto, sino más bien de forma rectangular. Se les aplica los factores de corrección de la norma ASTM C39M -16b y ASTM C42M -16 [187, 188].

Como son piezas rectangulares se aplicó la relación ancho/alto, obteniéndose valores entre 1,50 y 1,75. Por lo que para obtener el factor de corrección se realizó una interpolación.

Tabla 9: Factores de corrección aplicados [187, 188].

Ratio longitud frente diámetro (L/D)	Factor de corrección
1,75	0,98
1,50	0,96
1,25	0,93
1,00	0,87

5.15.- Ensayo de absorción.

Siguiendo la norma ASTM C67 – 12 [186], se realiza el ensayo de absorción al trozo de pieza restante.

El ensayo se realizó en una cuba metálica de marca Precisterm modelo PSelecta, con una resistencia de temperatura regulable hasta los 220°C (Figura 65a).

El procedimiento seguido fue el siguiente; las piezas elegidas se introdujeron en el horno de secado a una temperatura de 100°C durante 24 horas, para eliminar cualquier humedad que contuviera la pieza (Figura 65b). Una vez transcurrido el tiempo, se apaga el horno y se espera hasta que las piezas se encuentren a temperatura ambiente.



Figura 65: a) Cuba utilizada en ensayo de absorción y b) piezas en el interior del horno de secado.

El siguiente paso es pesar las piezas en la báscula de precisión, y a continuación introducirlas en un baño de agua a 100°C durante 1 hora (Figura 66).



Figura 66: Detalle de ensayo de absorción. a) Piezas 100% RCD's, b) piezas 50% RCD's y 50% caolín, y 50% RCD's y 50% cemento.

Transcurrida la hora en el interior del agua, ésta se enfría añadiéndole agua fría hasta que alcance la temperatura de 30°C, inmediatamente después se pesa cada pieza en la báscula de precisión.

Para el cálculo del porcentaje de absorción se aplica la siguiente ecuación:

$$A_{(\%)} = \frac{(P_H - P_S)}{P_S} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 12}$$

A(%): Porcentaje de absorción de agua.

P_H: Peso de la pieza húmeda (g).

P_S: Peso de la pieza seco (g).

5.16.- Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Su funcionamiento está basado en la interacción de un haz de electrones, ya que los electrones tienen longitudes de onda en el rango del radio atómico (< 1 Å), y así de esta manera es posible obtener imágenes de un detalle atómico. El microscopio electrónico normalmente funciona en una cámara de vacío para prevenir la dispersión de electrones. El microscopio electrónico de barrido (SEM) detecta los electrones secundarios y retrodispersados en función de la posición del haz. Las imágenes obtenidas representan la topología, morfología y composición de la muestra en el área irradiada.

El microscopio electrónico de barrido (SEM), es un dispositivo capaz de ofrecer un variado rango de informaciones procedentes de la superficie de la muestra. Se basa en el barrido de un haz de electrones sobre un área determinada, según los aumentos indicados, al mismo tiempo se monitoriza la información que se ha seleccionado en función de los detectores.

Para obtener el análisis semicuantitativo de las muestras se empleó un analizador EDX (Espectroscopía de Rayos-X por Energía Dispersiva) adjunto al equipo de microscopía electrónica. Si el electrón incidente en la muestra tiene suficiente energía, expulsará un electrón enlazado de un orbital del átomo. Generando una vacante, la cual se llenara con un electrón de un nivel de energía mayor que el de la vacante. Al descender el electrón se libera un fotón de rayos-X igual a la ganancia de energía. La emisión de rayos-X es detectada por un detector de energía dispersiva de rayos-X [189]. El área analizada está limitada por la resolución del microscopio.

El análisis de las muestras en verde y la evolución de las fases con la temperatura de las muestras de 100% RCDs se llevaron a cabo en el Cardiff Catalysis Institute perteneciente a la Universidad de Cardiff. Las imágenes fueron recogidas mediante el detector de electrones secundarios (SE) y retrodispersados (BSE).

El microscopio electrónico utilizado fue un Carl Zeiss EVO 40 operado a 25 KV, para analizar las muestras tiene acoplado un analizador Oxford EDX. Adicionalmente se utilizó para las piezas sinterizadas un HITACHI Tabletop Microscope TM3030Plus operado a 5KV, y acoplado a este un analizador Bruker QUANTAX EDX. Ambos microscopios pertenecen al Cardiff Catalysis Institute. En la (Figura 57) se puede ver el aspecto de ambos microscopios.



Figura 67: Microscopios electrónicos empleados. a) Carl Zeiss EVO 40 [190], b) HITACHI Tabletop [191].



Figura 68: Microscopio electrónico empleado modelo Jeol JSM 6300 [192].

Mediante esta técnica también se ha analizado la microestructura de los materiales obtenidos por mezclas compuestas por caolín y RCD's, asimismo las pistas de desgaste de los ensayos tribológicos. El microscopio empleado para estos materiales para la obtención de algunas imágenes SEM, es de la marca Jeol modelo Jeol JSM 6300, equipado con un detector de elementos ligeros para la realización de microanálisis mediante energías dispersivas de rayos X, ISIS Link de la casa Oxford Instruments Ltd. de la Universitat Politècnica de València.

5.17.- Análisis de los datos obtenidos experimentalmente a través de la distribución de Weibull.

Una manera de comprobar la fiabilidad de un material es mediante la distribución de Weibull [193]. En un material que se conoce la composición química y su procesado, se le realizan ensayos para determinar sus propiedades mecánicas. Los datos obtenidos suelen presentar dispersión, sobre todo en los materiales cerámicos. Esa dispersión obtenida, en su mayoría se debe al conformado del material y en cierta medida al ensayo evaluado. Por lo que mediante la distribución de Weibull se puede obtener la fiabilidad que posee el material en la propiedad mecánica evaluada. La fiabilidad no es más que la extensión de la calidad operacional durante un periodo de tiempo, es decir, la conservación de las propiedades, de modo que su definición se encuentra asociada a la probabilidad de fallo o de supervivencia.

Las principales leyes de probabilidad utilizadas para estudiar la fiabilidad son la ley normal o de Gauss, la ley exponencial o de Poisson, la distribución X^2 y la de Weibull. La función de distribución acumulativa de Weibull se obtiene mediante la integración de la función de densidad.

$$f(x) = 1 - e^{-\left(\frac{x}{\alpha}\right)^\beta} \quad \text{Ecuación 13}$$

X: Parámetro de posición.

α : Parámetro de escala.

β : Parámetro de forma o módulo de Weibull.

La función de distribución de Weibull se puede transformar en una ecuación de la forma de una recta “ $y = ax + b$ ”, mediante operaciones matemáticas.

$$\text{Ln} \left\{ \text{Ln} \left[\frac{1}{1-f(x)} \right] \right\} = \beta \cdot \text{Ln}(x) - \beta \cdot \text{Ln}(\alpha) \quad \text{Ecuación 14}$$

Para realizar la conversión de la distribución de Weibull y obtener las ecuaciones de las rectas se utilizan unos estimadores. Los estimadores utilizados son los siguientes [194, 195, 196].

$$F_{1j} = \frac{j}{(n+1)} \quad \text{Ecuación 15}$$

$$F_{3j} = \frac{(j-0,5)}{n} \quad \text{Ecuación 17}$$

$$F_{2j} = \frac{(j-0,3)}{(n+0,4)} \quad \text{Ecuación 16}$$

$$F_{4j} = \frac{(j-(3/8))}{(n+0,25)} \quad \text{Ecuación 18}$$

j: Rango del experimento.

n: Número total de experimentos

Aplicando estos estimadores obtenemos las rectas de regresión que aportan datos en cuanto a la fiabilidad de los resultados. Junto con las ecuaciones de las rectas aparece el valor de “R²”, correspondiente al coeficiente de determinación o índice de bondad, de cada una de las rectas. Cuanto más se aproxime el valor de R² a 1, este indica, el porcentaje de puntos que están unidos linealmente, es decir la recta se ajustará de forma más precisa a los valores de la propiedad estudiada.

La pendiente de las rectas de los estimadores es otro dato importante, ya que estas indican el grado de dispersión de los datos que se han obtenido. Si la pendiente es alta, menor es el intervalo de esfuerzos para los cuales existe una probabilidad de encontrar los datos estudiados. Es decir existe poca variabilidad. Las cerámicas tradicionales suelen presentar valores en torno a 4 – 5, las cerámicas avanzadas de 8 – 10 [197], y las tenaces pueden alcanzar valores mayores.

6.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En este capítulo se describen los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral. Con la evaluación de los datos se observa el comportamiento del reciclado de los residuos de construcción y demolición.

6.1. -Obtención y acondicionamiento del material.

Se recogieron los residuos en sacos de forma manual, en la gestora de RCDs “Planta de RCDs Roviña, S.L.” de San Cristóbal de Entreviñas [82], se transportan en los sacos hasta la Escuela Politécnica Superior de Zamora. Se eligieron distintas zonas de acopio para la recogida de los desechos.



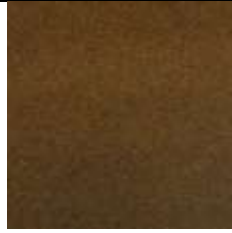



A la hora de seleccionar el material para su posterior tratamiento, se debe tener en cuenta que los sacos se apilan de forma vertical. Esta situación produce una distribución de los RCDs, por la diferencia de tamaños y pesos. Aunque hay gran homogeneidad de tamaños, los pesados se sitúan en la parte inferior. No obstante, ya que el material estuvo a la intemperie durante un largo período de tiempo en la gestora de residuos, este contiene algún resto de origen vegetal y gran cantidad de arena, la cual se ha distribuido a través de los huecos que hay entre los trozos triturados de RCDs, llegando hasta la parte inferior de los sacos.

6.2.- Acondicionamiento del material mediante tamizado y sin lavado.

Se evaluaron distintas técnicas para acondicionar el material. Una de ellas es proceder a un tamizado directo del material obtenido en la gestora. De esta manera se pueden eliminar los restos vegetales y la arena. Para ello se seleccionó el material mediante una bandeja y se colocó en el tamiz superior de 1mm de tamaño. A continuación comenzó el ciclo de tamizado durante 20 minutos y se obtuvieron las diferentes granulometrías. En la [Tabla10](#) se muestra el aspecto de las distintas fracciones.

Este método se decidió no emplearlo debido a la elevada cantidad de polvo que se generaba en el laboratorio y las consecuentes pérdidas de material, aunque es un método totalmente válido si las condiciones así lo permiten.

Tabla 10: Material retenido en los tamices empleados.

Retenido # 500 μm .	Retenido # 250 μm .	Retenido # 125 μm .
		
Retenido # 63 μm .	Retenido # 20 μm .	Pasa # 20 μm .
		

6.3.- Acondicionamiento del material mediante lavado.

Otra forma de eliminar los restos vegetales y la arena es mediante el lavado de los RCDs. Para ello se colocan los residuos de construcción en bandejas, y se les hace pasar agua con el fin de que arrastre los restos vegetales y la arena. A continuación se procedió a su secado en estufa a una temperatura de 110°C.

6.3.1.- Selección de los residuos de construcción.



Figura 69: Residuos de Construcción y Demolición.

Una vez lavados los residuos se obtuvo una mezcla de materiales (ladrillo, mortero, hormigón, etc.) cuyo aspecto se puede ver en la [Figura 1](#). Se llevó a cabo un estudio previo para determinar el porcentaje aproximado de cada residuo por separado. Se tomaron 3 lotes representando a distintas zonas de acopio como referencia ([Tabla 2 y Figura 2](#)).

Tabla 11: Porcentajes de cada material por lotes.

	LOTE 1	(%) MATERIAL	LOTE 2	(%) MATERIAL	LOTE 3	(%) MATERIAL
	HORMIGÓN Y MORTERO	3358,27	68,42	1495,57	47,32	659,3
LADRILLO Y TEJAS	1446,41	29,47	1459,17	46,17	776,67	49,98
ASFALTO, ETC.	103,12	2,10	205,14	6,49	117,82	7,58
TOTAL	4907,8	100	3159,88	100	1553,79	100

Se puede observar que el porcentaje de los distintos materiales del lote 1 difiere del resto de los lotes (Tabla 11), lo que demuestra que existe variabilidad a la hora de recoger los residuos de construcción de los sacos. Una vez calculado el peso aproximado de cada tipo de material, estos se volvieron a mezclar para su posterior molienda. Esta operación se realizó tras haber sido retirados los residuos de yeso y alquitrán que pudiesen influir negativamente sobre la posterior sinterización.



Figura 70: a) Proporción relativa de los RCD's, hormigón, ladrillo y mortero del lote 1 y b) separación del yeso y alquitrán.

6.4.- Ajuste de condiciones de molienda.

Se decidió realizar diferentes condiciones de molienda, en las cuales se varía la cantidad de material introducido en el molino y el tiempo, con el fin de optimizar el tiempo de la molienda y con la cantidad de RCD's introducida (Tabla 12).

Con objeto de aprovechar el máximo de material se planeó realizar primeras y segundas moliendas, éstas últimas derivadas de las anteriores (ver Procedimiento Experimental).

Tabla 12: Parámetros utilizados en moliendas.

Tipo de Molienda	Carga Material (g)	Carga bolas (g)	Tiempo (h)	Relación material/bolas de acero
1 ^a	≈ 2300	3300	3	2:3
2 ^a	≈ 1500	3300	3	1:2,2
1 ^a + 2 ^a	≈ 2300	3300	3	2:3
Finos	≈ 260	3300	3	0,26:3,3
1 ^a + Finos	≈ 2300 + 200	3300	4	1:1,3
2 ^a + Finos	≈ 2300 + 200	3300	4	1:1,3
1 ^a + 2 ^a + Finos	≈ 2300 + 200	3300	4	1:1,3

En la **Tabla 12** se ha utilizado la palabra “finos” para denominar al conjunto de fracciones granulométricas empleadas, las cuales son: parte de lo retenido en los tamices de 250 μm, 125 μm, y en algún caso los de 63 μm; para llegar a la cantidad requerida. Cabe destacar que los “finos” se mezclaron conjuntamente provenientes de las moliendas efectuadas anteriormente, en las que el tiempo de molienda fue de 4 horas. Los “finos” incluidos proceden de ambas, es decir al principio se añadieron de las moliendas de 3 horas y cuando se acabaron dichos finos se comenzó a añadir los finos de las moliendas con duración 4 horas.

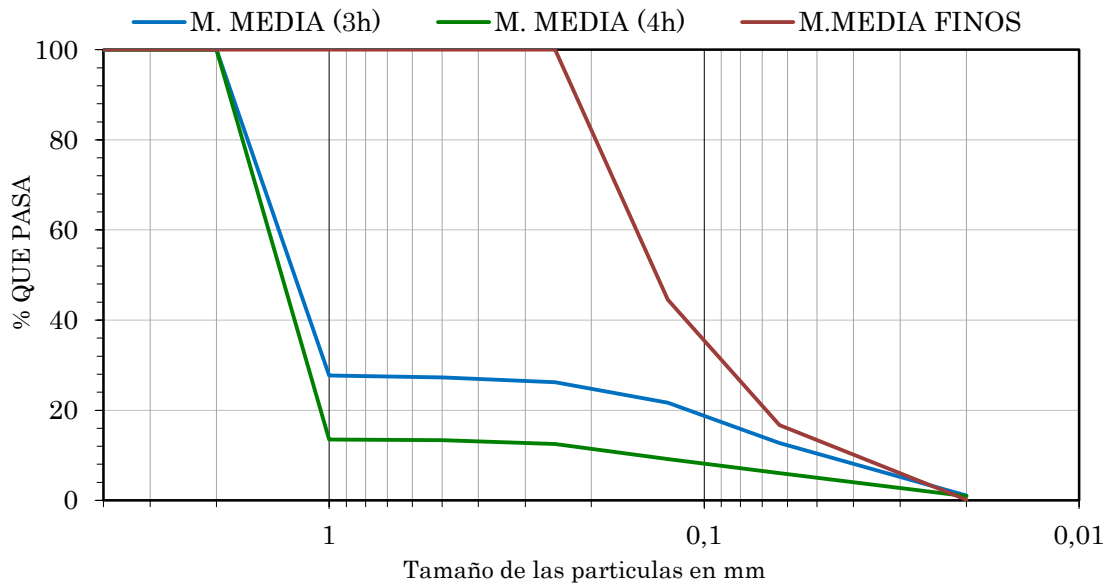


Figura 71: Curvas granulométricas medias de las moliendas efectuadas.

En la **Figura 71** se pueden ver las medias de las curvas granulométricas realizadas de las diferentes moliendas. Las gráficas para 3 horas y 4 horas son prácticamente paralelas. La diferencia es que la duración de la molienda ha sido de 4 horas y con introducción de finos. Esto influye de manera que en el tamiz de 1

mm pase más material. A continuación cuando atraviesan los tamices de 500 μm y 250 μm , las gráficas son horizontales señalando que en esos tamaños prácticamente no hay partículas. A partir de aquí hay una inclinación al pasar por los siguientes tamices, denotando que hay mayor cantidad de partículas entre los tamaños $<125 \mu\text{m}$ y $>20 \mu\text{m}$. Este intervalo de tamaños es el idóneo para procesar mediante conformado y sinterización. Se elimina la fracción fina de 20 μm para evitar problemas de deformación y tronco-conicidad de las piezas. En la tercera de las líneas (roja) se encuentra representada la media de las moliendas sólo con partículas finas, ya que son las que posteriormente se utilizarán. En ella se observa que tiene más inclinación que las otras, es debido a que hay un menor número de partículas de mayor tamaño, por lo que aproximadamente el 60% de las partículas finas atraviesan los tamices rápidamente hasta el tamaño comprendido entre 63 μm y 20 μm , el necesario para las siguientes etapas.

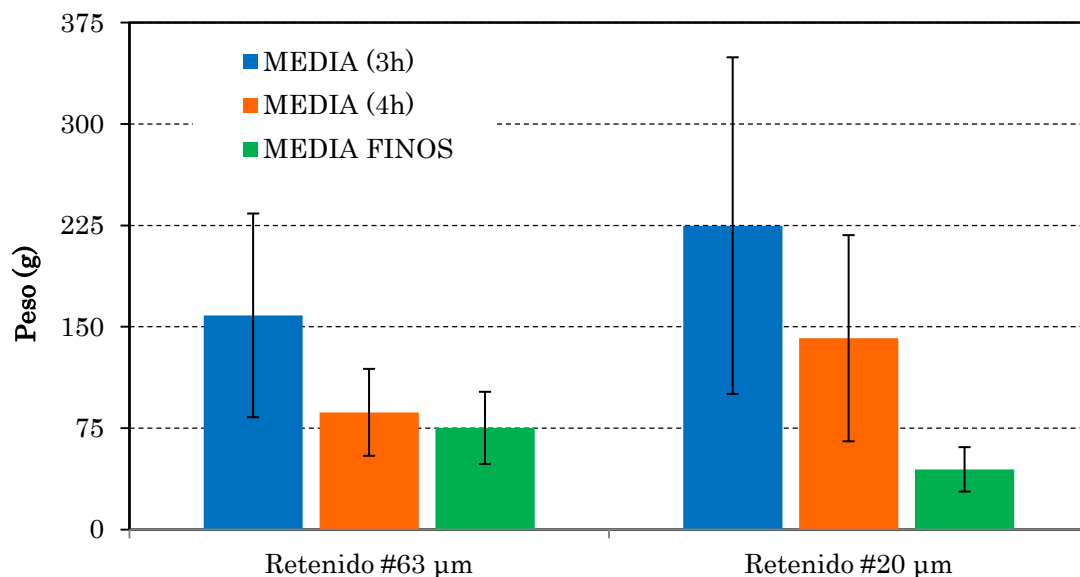


Figura 72: Representación del material retenido en los tamices de 63 μm y 20 μm .

En la Figura 72 se representa la cantidad de polvo promedio de los pesos retenidos en todas las moliendas efectuadas. Se puede observar como en las moliendas de duración de 3 horas, se produce mayor cantidad de polvo en los dos tamices representados, 63 μm y 20 μm . También la desviación estándar es mayor, esto es debido a que se introduce en el molino diferente cantidad de material como consecuencia de aplicar el criterio de primeras y segundas moliendas.

Con las moliendas de duración 4 horas, se ha obtenido menor cantidad de material que en las de 3 horas. Se puede decir que una duración mayor de la etapa de molienda no implica una mayor obtención de masa pulverulenta. Al introducir una cantidad de partículas finas junto con las de mayor tamaño se producen fenómenos de amortiguación, es decir, las partículas finas amortiguan los impactos de las bolas de acero y del material de mayor tamaño que también ayuda a la molienda. En este caso la desviación estándar es menor a causa de que siempre se introducía la misma cantidad de material en el molino (Figura 74).

En las moliendas con partículas finas, en proporción a los tres casos, es la que menos material muele, pero también hay que tener en cuenta que es la que menor cantidad de material se introduce en el molino (Tabla 12). Asimismo la desviación estándar es pequeña, ya que se introduce siempre la misma cantidad en el molino (Figura 72).

En conclusión, la condición de molienda más efectiva es la de duración de 3 horas, con una relación carga material / carga de bolas 2:3 y sin introducción de finos, ya que a partir de las 3 horas la acumulación de finos produce amortiguación de impactos reduciéndose la efectividad de la molienda.

6.5.- Molienda y tamizado.

Una vez determinadas las condiciones más adecuadas para la molienda se introducen en el molino la mezcla de residuos de construcción libres de impurezas (alquitrán, yeso, astillas, etc.) y con un tamaño comprendido entre 0,5 – 4 cm. La duración óptima para la molienda fue de 3 horas para las moliendas M1 – M8 La cantidad de RCDs puede variar entre 1,400 Kg y 2,400 Kg aprox. (Tabla 4) en función del tipo de molienda (primera o segunda).

Terminada la etapa de molienda, la masa pulverulenta obtenida se introdujo en la tamizadora en dos ciclos de 15 minutos, con el fin de separar las diferentes fracciones granulométricas. Para ello se utilizaron los tamices de la serie UNE-EN 933-1 y 2 [153, 154] (0,0020 – 0,0063 – 0,125 – 0,250 – 0,500 – 1 mm), como ya se ha comentado anteriormente.

Tabla 13: Datos de carga de material y tiempo de las moliendas.

Molienda	Tipo de Molienda	Carga Material (g)	Carga bolas (g)	Tiempo (h)	Relación material/bolas de acero
M1	Primera	2320	3300	3	2:3
M3	Segunda	1616	3300	3	2:3
M2	Primera	2211	3300	3	2:3
M4	Segunda	464	2580	3	0,4:2,5
M5	Primera	2337	3300	3	2:3
M7	Segunda	1620	3300	3	2:3
M6	Primera	2310	3300	3	2:3
M8	Segunda	1540	3300	3	2:3



Figura 73: RCDs en estado de suministro y retenido #1mm.

En la **Figura 73** se puede observar el material antes de la molienda y después. Se muestra como el material retenido en el tamiz de 1 mm tiene los bordes redondeados tanto los trozos de hormigón y mortero como los de ladrillos y tejas. Los residuos de hormigón están manchados con polvo fino de los residuos de los ladrillos y se observa como los cantos rodados se han desgastado en menor medida. Es lógico ya que los cantos son más densos y duros, por lo que también actúan como carga abrasiva frente al resto de los materiales.

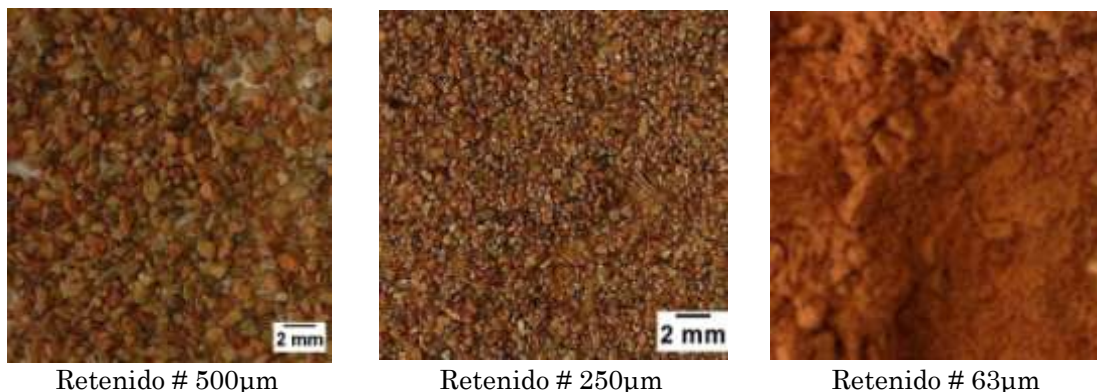


Figura 74: Fracciones granulométricas retenidas en 500 µm, 250 µm y 63 µm.

La **Figura 74** se ve el material retenido en los tamices de 500 μm , 250 μm y 63 μm . El retenido en el tamiz 20 μm y pasa 20 μm no se muestran debido a que ya no se diferencian a simple vista.

Los mecanismos de desgaste que se dan en el interior del molino ocurren por compresión de los RCDs entre las bolas de acero y ellos mismos, por la abrasión o fricción entre las bolas de acero y el material más duro (cantos rodados del hormigón), además de por impacto. En este caso predomina el mecanismo de abrasión con el cual se generan elevados esfuerzos cortantes en la superficie de la partícula obteniendo partículas con tamaños cercanos al original y otras de un tamaño muy pequeño [198], como puede verse en el material retenido en el tamiz de 63 μm (**Figura 74**). De igual forma se puede observar que la masa pulverulenta obtenida está completamente homogeneizada, con un color anaranjado propiamente de los ladrillos y tejas molidos. Las futuras propiedades mecánicas que se obtendrán en la sinterización de las piezas, como la densidad, dureza, resistencia; dependen fundamentalmente de la homogeneización de la masa pulverulenta obtenida en esta etapa [199, 200, 201, 202].

6.6.- Análisis granulométrico.

Tras la operación de tamizado se realizaron las curvas granulométricas correspondientes a cada molienda. Se utiliza una escala logarítmica en abscisas para facilitar la interpretación de la curva y su trazado, sobre todo en la parte de los finos.

Los distintos análisis granulométricos para las moliendas M1 – M8 se muestran en la **Figura 75**. Para diferenciarlas mejor se trazan con línea azul las primeras moliendas, con línea naranja las segundas moliendas y la línea marrón también es una segunda molienda (M4) pero con diferentes condiciones de molienda (**Tabla 12**).

En todas ellas la mayor cantidad de material queda retenido en el tamiz de 1 mm, el cual posteriormente se puede volver a moler como en las segundas moliendas. El mayor porcentaje de masa pulverulenta que pasa por los tamices de 1 mm, 500 μm , 250 μm y 125 μm , es el obtenido en las primeras moliendas, sobre todo hasta el tamiz de 125 μm con valores comprendidos entre un 20% y 30%. Hay que indicar que existe poco material en los tamaños mayores, debido a que el

proceso de molienda desintegra los RCD's mediante la fricción entre la carga abrasiva y el propio material dando lugar a partículas muy finas [198].

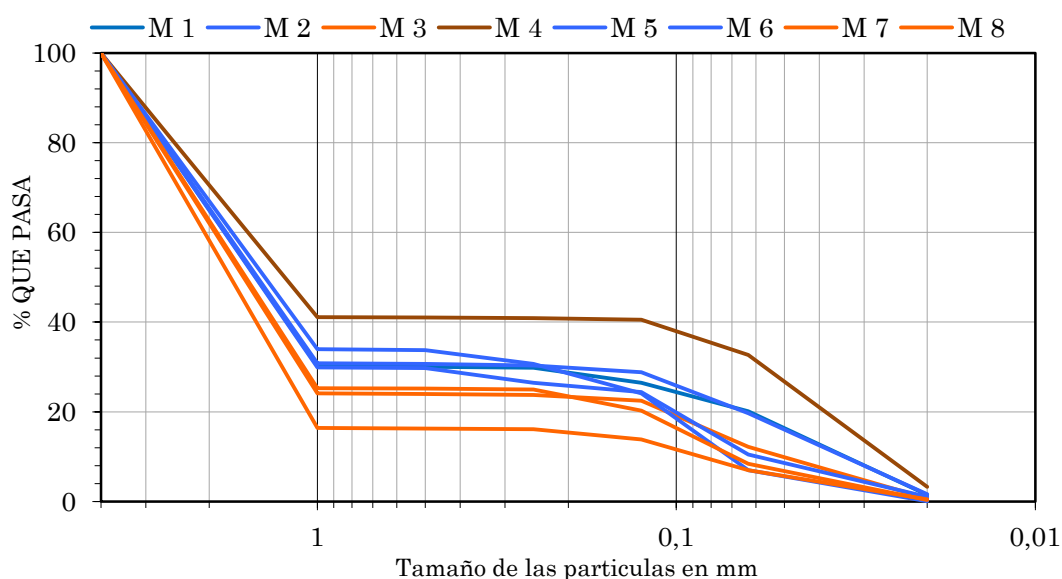


Figura 75: Análisis granulométrico de las moliendas M1 – M8.

Desde el tamiz de 125 μm hasta el de 20 μm , los porcentajes de material pulverulento que pasa son muy similares, menores. Esto indica que la mayor parte del polvo desgastado se retiene en esas aperturas. El material desgastado corresponde al material que se ha arrancado de los RCD's introducidos inicialmente en el molino, es decir la suma de todas las granulometrías resultantes después de la molienda (Figura 75). El porcentaje de material retenido en el tamiz de 20 μm , se encuentra entre un 10% y 17%. Aunque la M4 se parte de condiciones de molienda distintas se produce un valor similar de eficiencia (Tabla 12 y Figura 76).

Observando la Figura 76 se puede deducir que las condiciones de molienda óptimas son las que tienen una relación carga material / carga de bolas de 2:3, ya que al haber mayor carga de residuos estos friccionan entre sí produciendo mayor cantidad de material desgastado. Cabe destacar que la cantidad de material pulverulento retenido en el tamiz de 20 μm es mayor en las primeras moliendas que en las segundas moliendas.

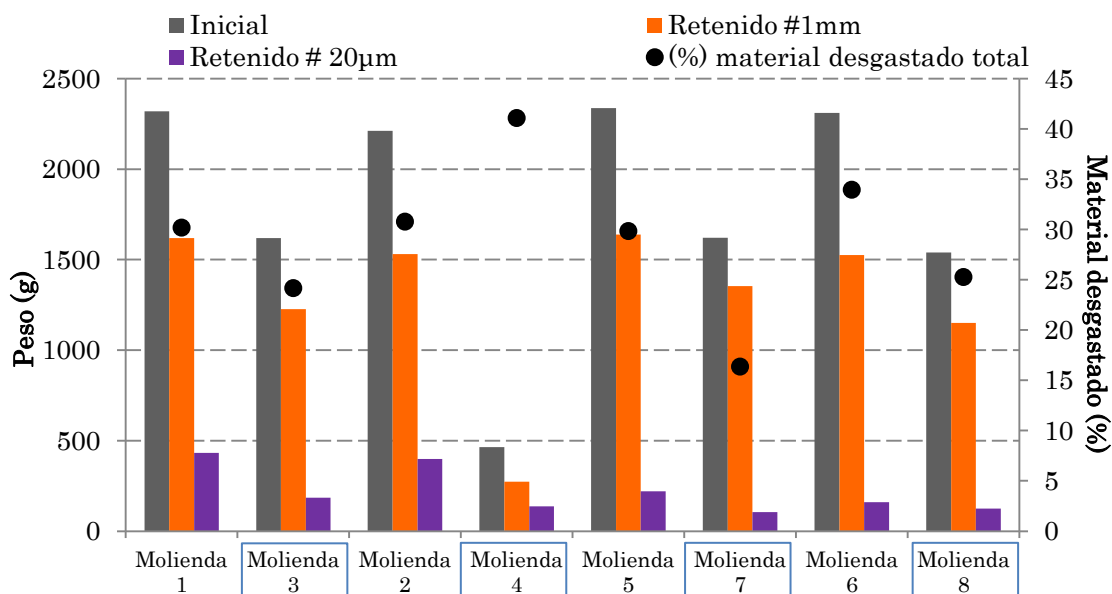


Figura 76: Porcentajes de material desgastado en las diferentes moliendas.

A partir de los resultados obtenidos en las moliendas M1 – M8, se determina que las mejores condiciones para realizar una molienda y obtener mayor cantidad de polvo retenido en el tamiz de 20 µm, es utilizar la relación de cargas material / bolas de 2:3. Es decir, en una segunda molienda es mejor introducir dentro del molino la cantidad de material retenido en el tamiz de 1 mm y añadirle más material procedente de otra molienda o material en estado de suministro, hasta llegar a la relación 2:3.

6.7.- Caracterización de la materia prima.

6.7.1.- Análisis de las fracciones granulométricas.

El análisis de las fracciones granulométricas más finas se llevó a cabo mediante el método Coulter en el Departamento de Ingeniería Mecánica y Materiales de la Universitat Politècnica de Valencia. Las micrografías tomadas de los polvos se realizaron en el Instituto de Catálisis de Cardiff (Reino Unido).

Se realizó el ensayo sobre las fracciones granulométricas que mayor masa pulverulenta se obtuvo en la molienda (Figura 77). Si se analiza en conjunto las distribuciones de partículas se observa que la fracción granulométrica de pasa # 20 µm es la que presenta mayor homogeneidad en su tamaño. Para el resto de las fracciones se presenta un “hombro” en la zona izquierda de granulometrías inferiores a la abertura del tamiz, indicando que junto con las partículas de mayor tamaño se encuentran adheridas partículas de tamaño inferior.

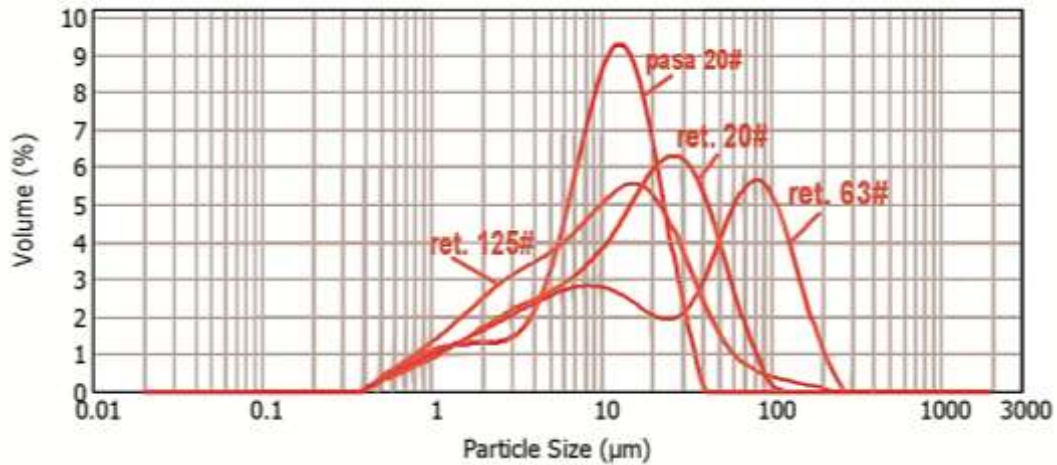


Figura 77: Distribución del tamaño de partícula para cada fracción granulométrica.

De acuerdo con otros estudios [203, 204], cuando dos partículas primarias adyacentes contactan, éstas pueden adherirse debido a que poseen la misma orientación cristalográfica. De esta manera, dos partículas al tocarse se pueden combinar en otra secundaria. Como las partículas son muy pequeñas, esto puede seguir ocurriendo hasta formarse aglomerados. Asimismo la densidad de empaquetamiento y la fracción de relleno de los polvos están influidos por la distribución del tamaño de partícula lo que produce la resistencia del aglomerado [205, 206, 207].

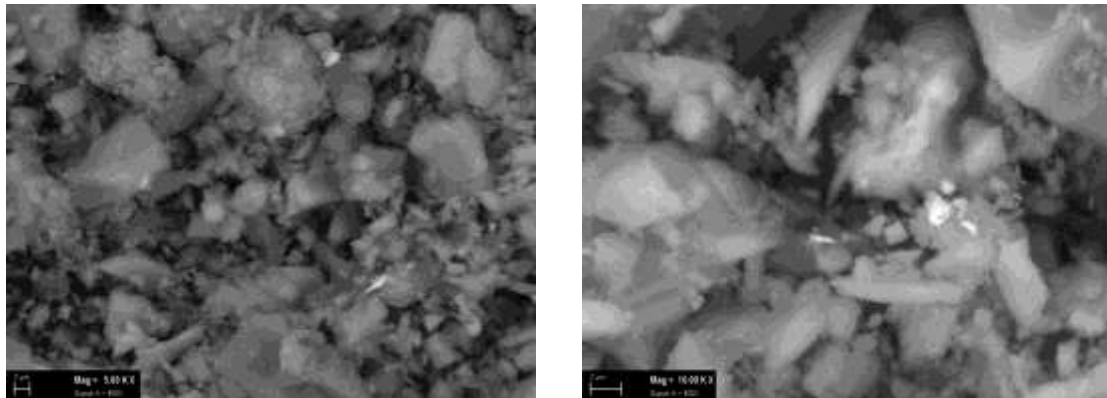


Figura 78: Adhesión de partículas de menor tamaño a otras mayores del ret. # 20 µm: a) M4 y b) M5.

En el caso del polvo retenido en el tamiz de 125 µm, existe una gran cantidad de partículas pequeñas que se adhieren a las de mayor tamaño generando conglomerados de gran tamaño aparente. El empaquetamiento estructural de los polvos depende de la naturaleza de ellos y de la forma en que han sido procesados [128] (Ver Figura 13). Este tipo de configuración se denomina como “large particle”.

La orientación de las partículas y su influencia en el conformado de las cerámicas tradicionales se ha detectado en la extrusión de pastas [208].

6.7.2.- Determinación de la densidad aparente y la fluidez.

Para determinar la densidad aparente se utilizó el flujómetro Hall en su variante Carney. En la **Figura 11a**, se representa la densidad aparente de las granulometrías retenidas en cada tamiz utilizado. La densidad aparente mayor es la que se obtiene para el polvo de hormigón siendo el siguiente el mortero y ladrillo, en todas sus granulometrías. Mientras que el material RCDs no se comporta linealmente. La densidad aparente obtenida para el retenido en el tamiz de 125 μm , muestra anomalía porque tiene una densidad aparente menor de lo esperado, debido a la gran aglomeración de partículas inferiores a 20 μm . Cuanto más finos haya en el conjunto de los polvos menor densidad aparente habrá [209]. Por el contrario, las fracciones correspondientes a 63 μm y 250 μm muestran partículas pequeñas y mayores, con esta configuración las partículas pequeñas rellenan los huecos de las grandes alcanzando valores previsiblemente algo mayores de lo esperable.

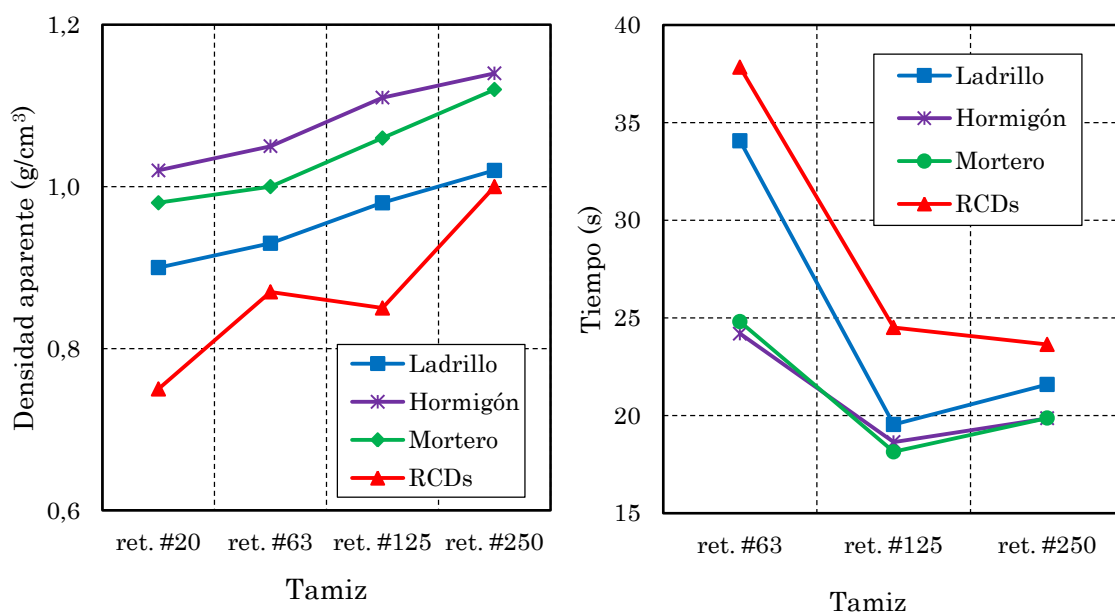


Figura 79: Comparación con polvo de otros residuos: a) Densidad aparente y b) fluidez de los RCDs.

En cuanto a la fluidez que presentan (**Figura 11b**), el polvo procedente de RCDs tarda más en caer que el resto, debido a las aglomeraciones antes comentadas. Por otro lado, el polvo retenido en el tamiz de 20 μm , para todos los polvos de residuo, no fluyó ni el flujómetro Hall ni en la variante Carney.

6.8.- Determinación del área superficial y la densidad del polvo.

El área superficial y la densidad de los materiales en polvo se realizaron mediante fisisorción de N₂ [210, 211]. Para ello se analizó el material retenido en el tamiz de 20 µm de las moliendas realizadas, y de un mortero convencional, ladrillo convencional y un hormigón HM-30 procedentes del laboratorio de construcción de la Escuela Politécnica Superior de Zamora. Los ensayos BET se realizaron en el Instituto de Catálisis de Cardiff.

Tabla 14: Área superficial determinada por fisisorción de N₂ y densidad (BET).

Muestra	Densidad (g/mL)	Área superficial (m ² /g)
Hormigón HM-30	1,3830	4,811
Mortero convencional	1,7234	5,29
Ladrillo convencional	1,4596	5,085
Molienda 1	1,6196	5,179
Molienda 2	1,5882	4,963
Molienda 3	1,6144	4,4
Molienda 4	1,4256	3,265
Molienda 5	1,452	5,435
Molienda 6	1,4026	4,885
Molienda 7	1,4144	4,529
Molienda 8	1,6136	3,875
Media (M1 - M8)	1,5163	4,566375

Los valores de área superficial obtenidos a partir de la ecuación de BET aplicada a 5 puntos en la región lineal de la isoterma (0.05-0.35 P/P₀). Estos resultados aportan información de las propiedades texturales de las muestras. Así, en general, una muestra más porosa presenta mayor área superficial y menor tamaño de partícula.

Los materiales convencionales ladrillo y cemento y presentan un área superficial comparable, aproximadamente 5 m²/g (Tabla 14). Las moliendas poseen un área superficial media de 4,5 m²/g, próxima a aquella obtenida para el ladrillo, hormigón y mortero. Si se observan por separado (primeras moliendas y segundas moliendas). El área superficial promedio de las primeras moliendas es de 5,1 m²/g (menor tamaño de partícula), y de las segundas moliendas es de 4,01 m²/g (mayor tamaño de partícula). Respecto a las densidades poseen valores similares entre sí, con una densidad promedio de las primeras moliendas de 1,515 (g/mL) y en las segundas 1,517 (g/mL). Las densidades se encuentran por encima del ladrillo convencional y el HM-30 y por debajo del mortero convencional. Por lo tanto, se

puede concluir que no existe diferencia significativa en la densidad de las muestras pulverulentas obtenidas de la primera molienda o de la segunda molienda.

Teniendo en cuenta que a mayor área superficial el tamaño de partícula es menor [212], se deduce que los parámetros utilizados en las moliendas (Tabla 12) influyen directamente en el área superficial de las partículas. En las primeras moliendas el tamaño de partícula es menor que en las segundas moliendas. Las razones para ello son, que en las segundas moliendas hay menor cantidad de material introducido en el molino. Lo cual implica un menor número de impactos, compresión y abrasión de la carga abrasiva sobre los residuos de construcción, y entre ellos mismos. Y además en las segundas moliendas el material introducido ya ha sufrido un desgaste, que en el caso de trozos de mortero y sobre todo hormigón dejan a la vista cantos rodados, los cuales comienzan a desintegrarse en partículas de mayor tamaño. Es interesante destacar los resultados en la molienda 4, el área superficial es bastante mayor, ya que estos se efectuaron en un molino de dimensiones diferentes y con menor carga de material. En las densidades ocurre el mismo fenómeno.

En el estudio de *Koronthályova* [213], se publican los resultados del área superficial obtenida mediante fisorción de N₂ para cinco muestras de ladrillos: tres diferentes clases de ladrillos contemporáneos y dos históricos usados al oeste de Eslovaquia en el siglo XIX. El área superficial que obtiene para los ladrillos es de 4,7 m²/g aprox.

Hay una relación crítica entre el tamaño de las partículas en forma de polvo y las piezas cerámicas sinterizadas, a menor tamaño de partículas suelen aumentar las propiedades mecánicas tras el proceso de sinterización [208]. Es decir la estructura de los polvos afecta directamente a la densificación de las piezas en el proceso de sinterización [214, 215].

6.9.- Composición química de la masa pulverulenta.

Mediante Microscopía Electrónica de Barrido con Espectroscopía de Rayos X (SEM-EDX) se analizó la masa pulverulenta retenida en el tamiz de 20 µm de las moliendas M1 – M8. Y se comparó con el hormigón HM-30, mortero convencional, ladrillo convencional. Estos ensayos se realizaron en el Instituto de Catálisis de Cardiff (Reino Unido).

Tabla 15: Composición química de las moliendas.

Peso (%)	Hormigón HM-30	Mortero Convencional	Ladrillo convencional	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
SiO₂	48,138	21,18	63,98	64,4	64,21	69,55	68,55	65,49	63,46	71,09	69,34
Al₂O₃	4,99	7,6	19,46	11,66	12,65	11,68	11,01	11,43	12,449	10,28	10,95
CaO	37,97	62,81	1,44	10,82	9,8	7,3	8,58	10,55	10,55	7,65	7,77
K₂O	1,81	0,9	3,57	2,73	2,83	2,48	2,58	2,75	2,82	2,41	2,56
MgO	1,68	2,18	1,58	1,23	1,22	1,15	1,06	1,1	1,15	1,04	1,03
Na₂O	0,44	0,43	0,39	0,68	0,75	0,6	0,63	0,8	0,74	0,72	0,68
TiO₂	0,29	0,52	0,86	0,68	0,64	0,64	0,62	0,63	0,7	0,58	0,64
Fe₂O₃	2,78	2,41	8,1	6,66	6,84	6,08	6,38	6,26	7,03	5,46	6,48
CuO	0,001	0,15	0,09	0,001	0,001	0,001	0,001	0,13	0	0,12	0
SO₃	1,91	1,57	0,14	1,14	0,001	0,52	0,6	0,86	1,1	0,65	0,55
P₂O₅	0,001	0,25	0,4	0,001	1,06	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001

El material pulverulento procedente de la molienda de los residuos de construcción presenta una composición similar al polvo de ladrillo convencional (Tabla 15). Se observa que los principales compuestos son SiO₂, Al₂O₃, y CaO, en menor cantidad K₂O, Na₂O, TiO₂, Fe₂O₃ y SO₃. En otros estudios [68, 216, 217, 72, 218], ya se indicó que el compuesto mayoritario es el SiO₂, lo cual era esperable. Teniendo en cuenta las condiciones de las moliendas, se puede apreciar que en las segundas moliendas el SiO₂ aumenta entre un 4% y 6%, y el CaO disminuye en las segundas moliendas entre un 2% y un 3%. El Al₂O₃ disminuye de la primera molienda a la segunda entre un 0,5% y 1%. En el caso de los compuestos K₂O, Na₂O, MgO, TiO₂ y Fe₂O₃, los valores de las primeras y segundas moliendas son bastantes similares. Los compuestos de CuO, SO₃, P₂O₅ se encuentran trazas en muy poca proporción.

En la Figura 80 se observa el promedio de los compuestos químicos procedente de las moliendas M1 – M8. El aumento de SiO₂ en las segundas moliendas, es una evidencia clara de que los parámetros de molienda influyen en la composición final. Es decir al introducir una cantidad menor de material en el molino, procedente de una molienda previa, este ya tiene un desgaste evidente en el hormigón y mortero dejando a la vista cantos rodados. Los cantos rodados están compuestos en su mayoría de sílice, los cuales comienzan a desintegrarse por el impacto, fricción con las bolas de acero y el propio material. El aumento de SiO₂ coincide con una disminución de la CaO, lo cual corrobora lo anterior, aparece más sílice y menos silicatos (mortero o ladrillo).

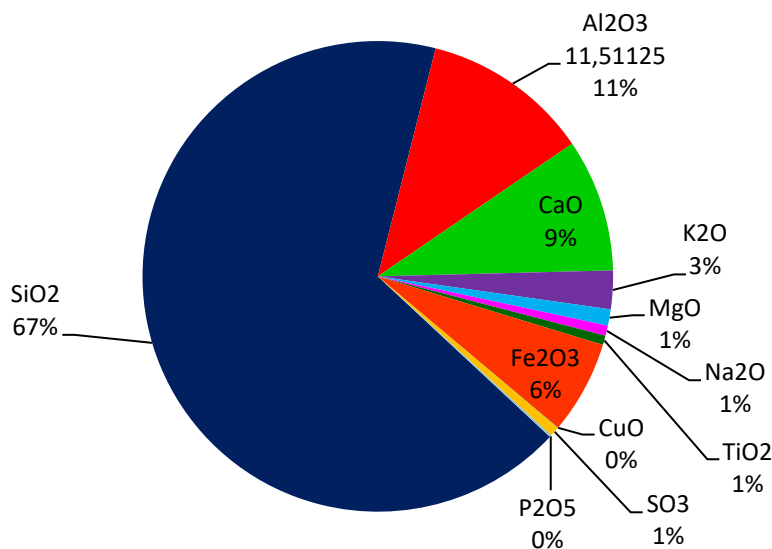


Figura 80: Porcentaje medio de los compuestos químicos de las moliendas M1 – M8.

La cantidad de los principales compuestos influirá en las propiedades mecánicas de los ladrillos convencionales [64, 219, 220, 221, 222, 223, 224]. En los ladrillos convencionales el contenido de SiO₂ es de (50% - 60%), este influye en el aumento la porosidad y el riesgo de grietas. El compuesto de Al₂O₃ ($\approx 10\%$) contribuye al aumento de las resistencias mecánicas por su reacción para dar mullita ($Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$ ($x \sim 0.4$)) [225]. Durante la sinterización el CaO puede combinarse con el SiO₂ produciendo un aumento de las resistencias mecánicas. Sin embargo, si el CaO se encuentra libre, es decir, no se combina con ningún compuesto, este puede producir defectos o “caliche” debido a la expansión por la humedad [226, 227, 228, 229]. La presencia de Fe₂O₃ puede derivar en problemas de eflorescencias por eso no deben exceder del 10% en peso. Además, una cantidad excesiva de Fe₂O₃ conduce a la formación de ladrillos rojos, mientras que una baja cantidad de Fe₂O₃ conduce a ladrillos de color marrón claro o amarillo [230]. El contenido del polvo en este óxido para las distintas moliendas está por debajo de este valor. La existencia de TiO₂ vista en el estudio [68] procede de los ladrillos de arcilla, comúnmente utilizado como colorante y para mejorar las propiedades mecánicas. El TiO₂ actúa como un óxido vítreo intermedio y puede contribuir a formar o modificar de esta forma la red vítrea. Así, el titanio es un agente de nucleación que puede influir en la cristalización de nuevas fases [231]. En el estudio [232], en el cual se fabrican esmaltes para cerámicos a partir de RCD's, añaden a la mezcla de residuos Na₂O utilizándolo como fundente para realizar el esmaltado de los azulejos.

La presencia de SO_3 oscila dependiendo de la molienda y por lo tanto de la zona de acopio. Esta presencia es debida al yeso (CaSO_4) [233, 234].

El contenido de sílice, alúmina y magnesio está fuertemente relacionado con el proceso de vitrificación y la posterior formación de una matriz cerámica resistente cuando se alcance la temperatura de sinterización [235, 236].

6.10.- Análisis termogravimétrico de las moliendas M1 – M8.

Las curvas termogravimétricas del material pulverulento procedente de las moliendas M1 – M8 se presentan en las Figura 81 y Figura 82. En las primeras moliendas se observa mayor dispersión en los datos, hay un porcentaje de la pérdida de peso de un 5% para la M6 y de un 15 % para la M5 (Figura 81).

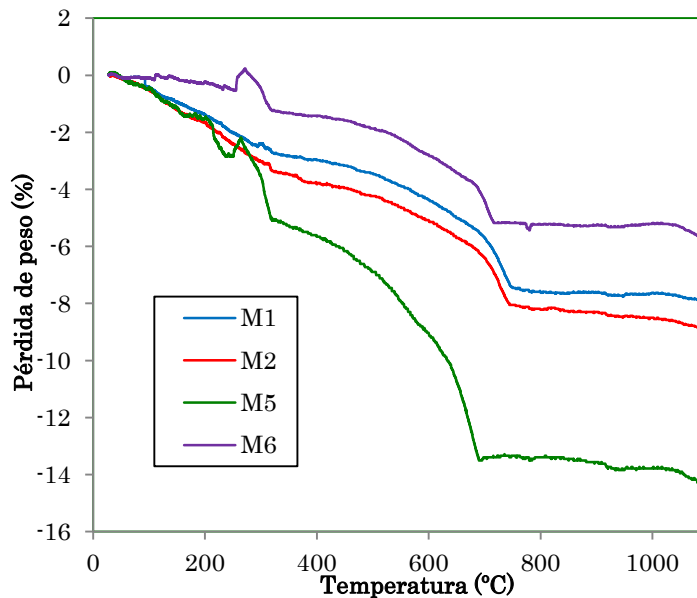


Figura 81: Análisis termogravimétricos de las primeras moliendas.

En las segundas moliendas la pérdida de peso es similar en todos los casos cercana al 7%, incluso en la M4 que tuvo unas condiciones de molienda diferentes (Figura 82).

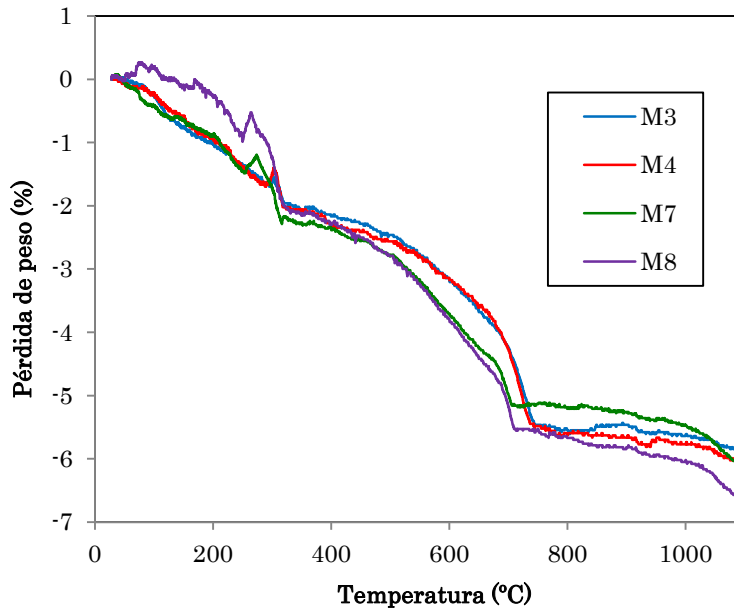


Figura 82: Análisis termogravimétricos de las segundas moliendas.

En diferentes estudios cuyos componentes principales son el SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 . Se producen unas pérdidas similares entre un 6% y un 12% [237, 238].

Entre la temperatura de 0°C y 200°C la pérdida de peso es debida a la evaporación del agua y la ignición de materia orgánica. En el intervalo de 200°C a 400°C se produce la deshidratación de los materiales arcillosos, el agua coordinada e interlaminar. En el intervalo de los 400°C a 600°C se produce la descomposición del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, en CaO más H_2O , y la oxidación de otros compuestos. La máxima pérdida de peso ocurre entre los 600°C y los 800°C , coincidiendo con la descomposición del CaCO_3 en CaO más CO_2 [239, 240]. A partir de 800°C se descomponen otros óxidos.

6.11.- Caracterización mediante DRX.

En una primera fase se realizaron los difractogramas en los Laboratorios del Instituto de Catálisis de Cardiff. En la Figura 83 se muestra el difractograma procedente de la molienda 1 del material retenido en el tamiz de $20\ \mu\text{m}$ (M1). En él se observa que el componente que mayor pico presenta es el sílice en la forma $\alpha\text{-SiO}_2$. En menor intensidad se observan picos de illita en la forma de $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$, de microclina en la forma $\text{K}_5\text{Na}_5\text{AlSi}_3\text{O}_8$, y hematites en la forma $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Esto mismo ocurre en otros estudios en los que se trabaja con residuos de construcción [241,

242, 69]. Las principales fases cristalinas observadas en M1, son acordes a la composición química dada en la [Tabla 15](#). Añadir que existen evidencias que también se presenta calcita (CaCO_3), como se verá más adelante, pero se hayan solapados con los picos del cuarzo y la illita puesto que existe en muy poca cantidad.

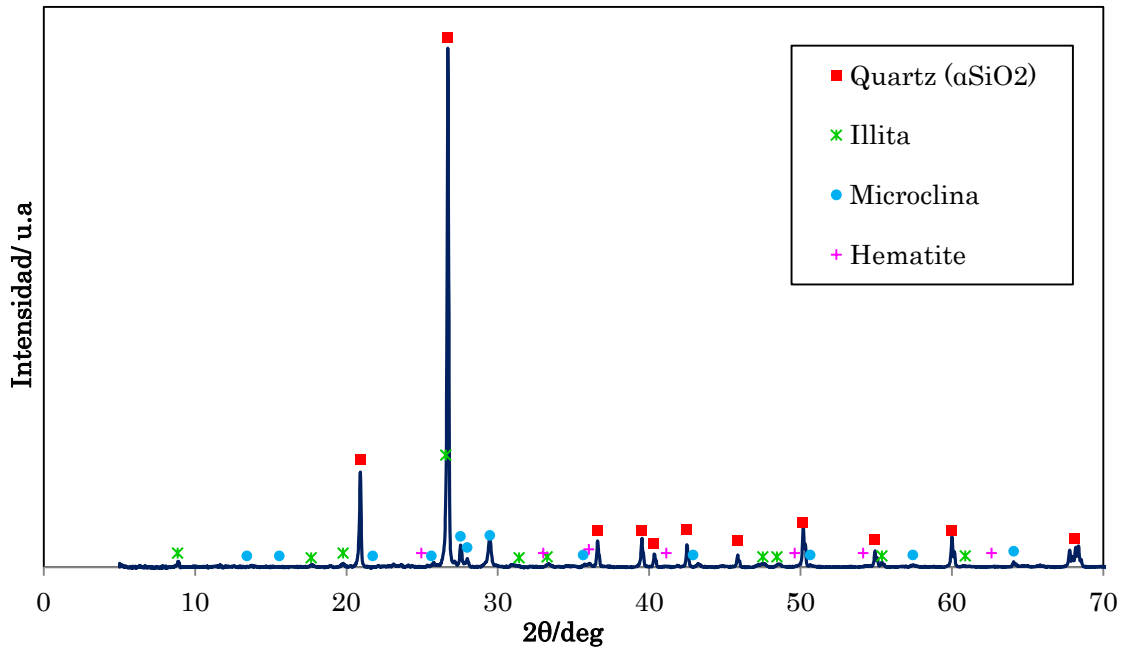


Figura 83: Patrón de difracción de la molienda 1 (M1).

Como ya se hizo anteriormente, se emplearon como patrones residuos puros de ladrillo, mortero y hormigón. Comparando los difractogramas de las moliendas M1 – M8 con las del mortero, hormigón HM-30 y ladrillo convencionales ([Figura 84](#)). Se observa que, conjuntamente, el hormigón HM-30 y el ladrillo coinciden en la mayoría de los picos. Con el mortero difieren algo los picos, debido a la mayor cantidad de cemento que posee éste. En este punto se puede concluir que la muestra posee partículas de polvo de ladrillo y en menor medida, de mortero y hormigón.

En general, todas las moliendas presentan el mismo patrón de difracción, ya sean primeras o segundas. Indicando que aunque se hayan recogido los RCD's de diferentes zonas de acopio, la masa pulverulenta final es homogénea.

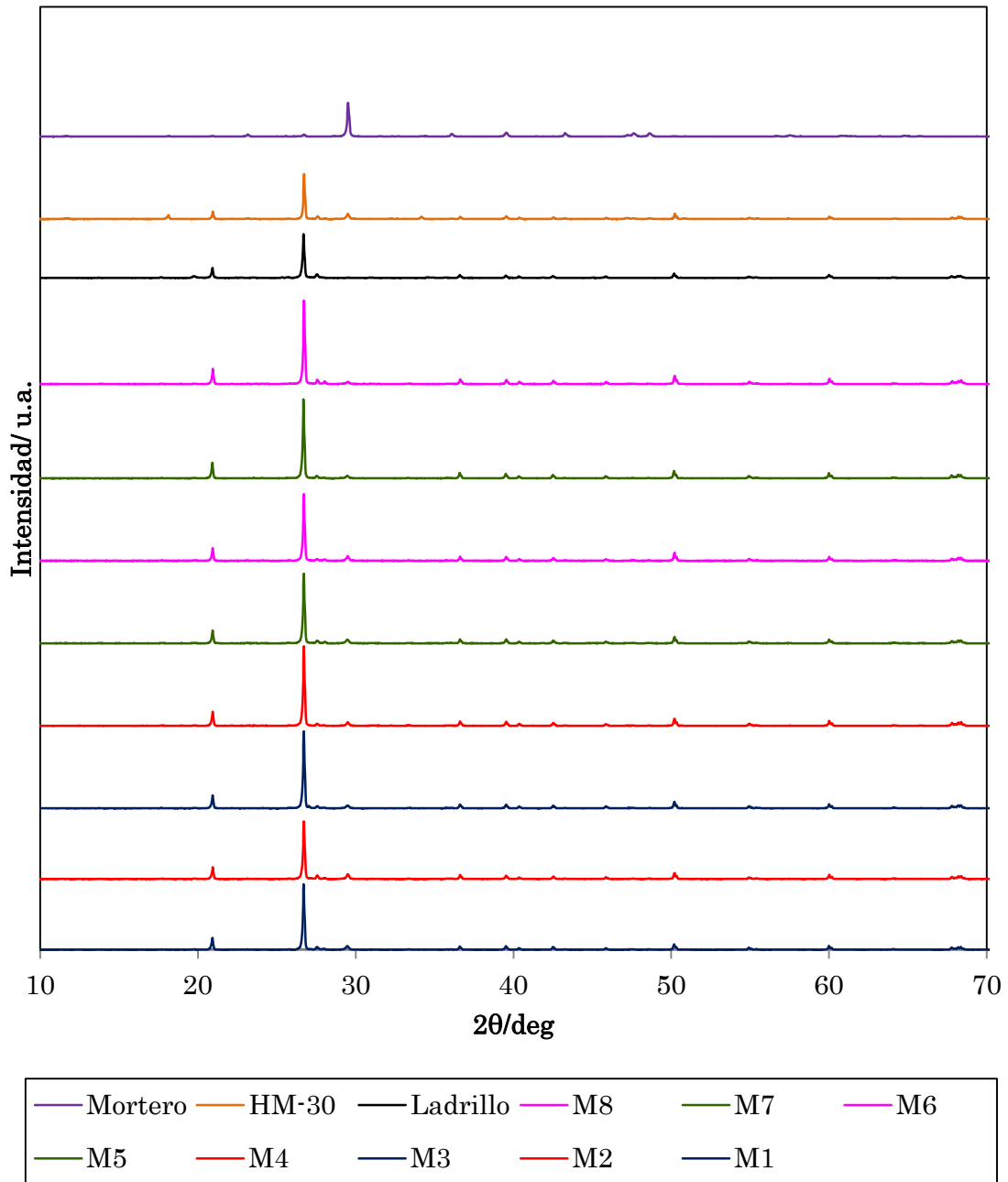


Figura 84: Comparación de los diferentes difractogramas.

En una segunda aproximación se analizaron las distintas fracciones a partir del retenido en 125 μm , para ver si había variaciones en cuanto a la composición de las mismas. Este segundo grupo de difractogramas se realizó en los servicios centrales de la Universidad de Salamanca.

En las Figura 85, se muestran los difractogramas correspondientes al polvo retenido en los diferentes tamices empleados en esta Tesis Doctoral. Se observa que los picos mayoritarios de los compuestos analizados se mantienen en todos los

difractogramas. Esto indica que la composición no cambia, es decir, la molienda es homogénea para todas las granulometrías, no detectándose diferencias importantes en las partículas retenidas entre tamiz y tamiz. En todas ellas se mostraban contenidos en cuarzo, illita, microclina, hematite y calcita. Esto coincide con el valor obtenido para la media de las moliendas y para las fracciones retenidas y la fracción que pasa (Figura 85).

La homogeneidad de las distintas fracciones demuestra que la mayoría de los finos que se han generado provienen de los residuos de ladrillo, y minoritariamente del mortero y el hormigón.

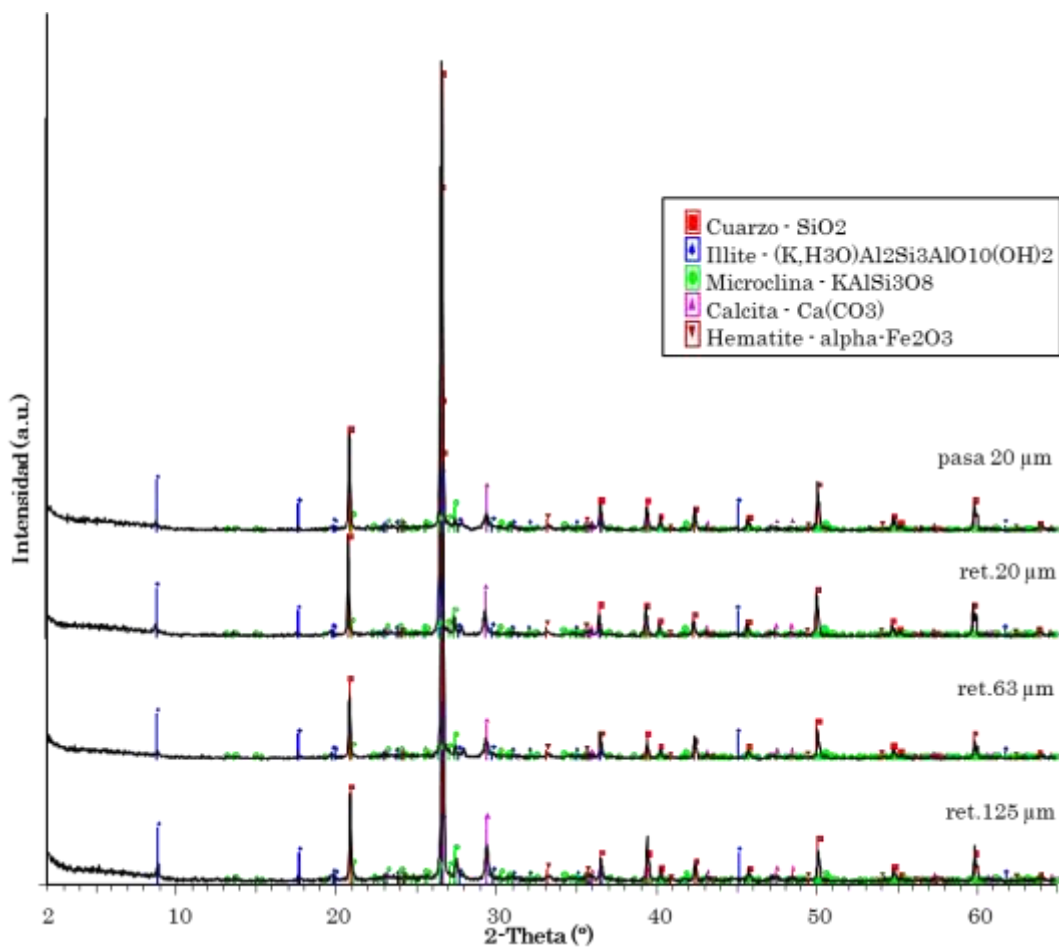


Figura 85: DRX de los RCD's retenido en los tamices #125 μm, # 63 μm, # 20μm y pasa #20 μm.

6.12.- Microestructura de la masa pulverulenta.

El aspecto de los polvos de hormigón HM-30, mortero, ladrillo convencionales y las moliendas M1 – M8 se han visualizado mediante SEM-EDX. Para ello se ha empleado el material retenido en el tamiz de 20 μm, el elegido para

la fabricación de piezas. Si se observa en la **Figura 86** las imágenes tomadas a la magnitud de 500x, se encuentran partículas de menor tamaño. Esta parte del trabajo se realizó en el Instituto de Catálisis de Cardiff.

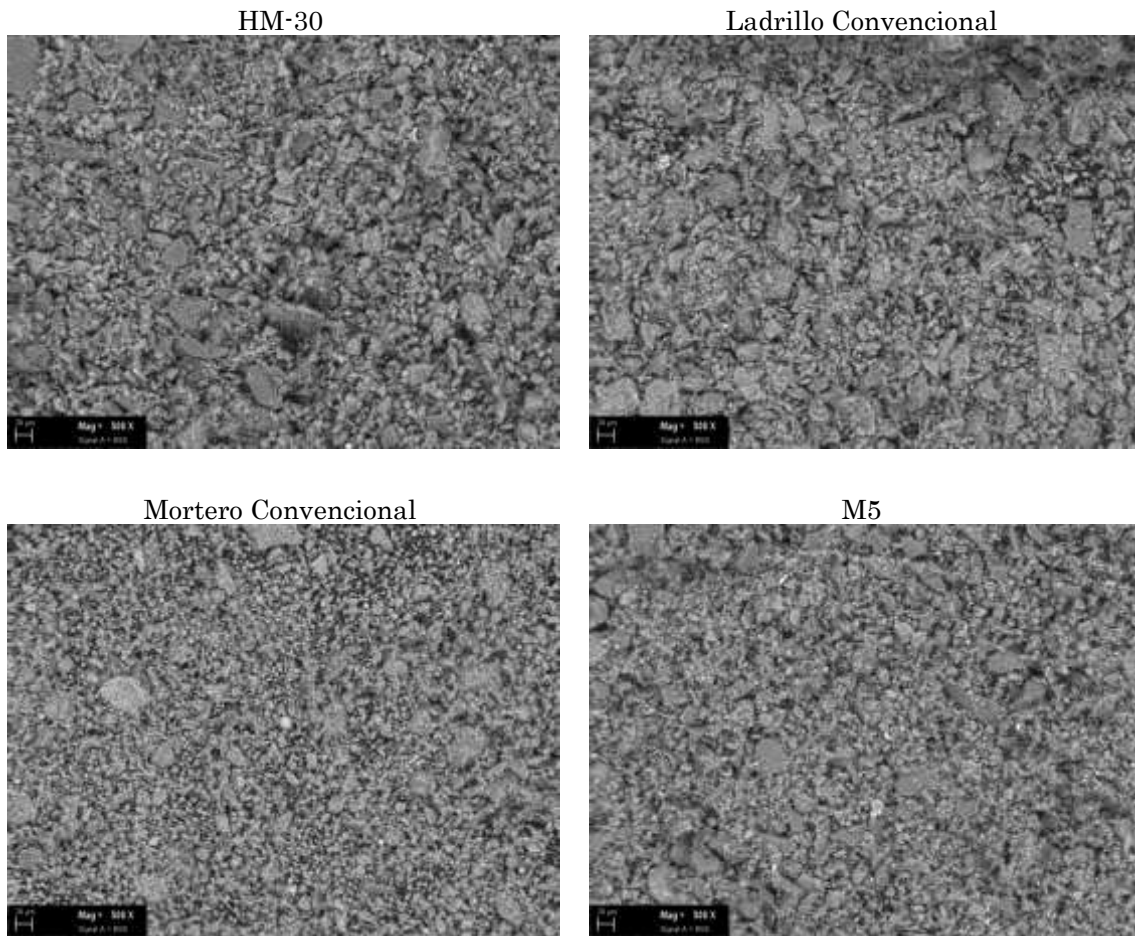
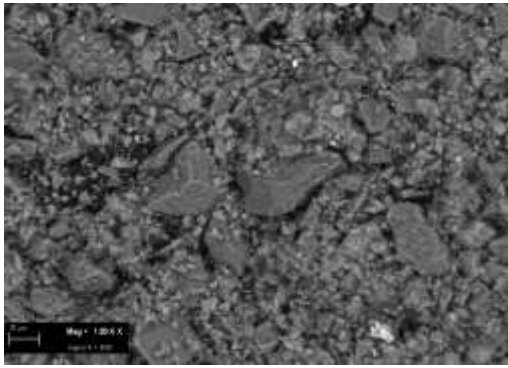
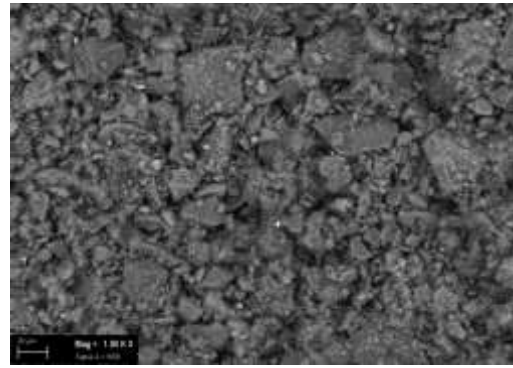


Figura 86: Microestructuras tomadas mediante SEM a 500x.

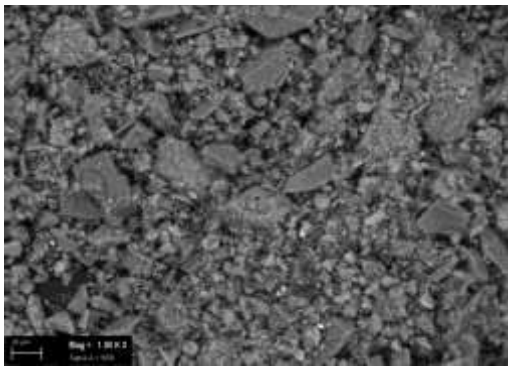
En la **Figura 86** se comparan las microfotografías tomadas mediante SEM del ladrillo y mortero convencionales, hormigón HM-30 y la molienda M5. Se observa homogeneidad de tamaños y de distribución en cada una de ellas. El material que parece presentar un menor tamaño medio de partícula es el mortero convencional, la molienda M5 muestra tamaños de partículas variados pero mayoritariamente comparables al mortero y ladrillo.



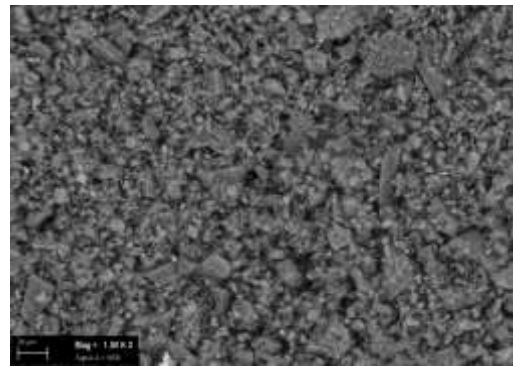
M1



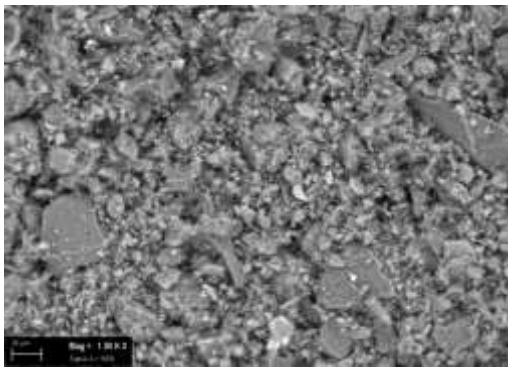
M3



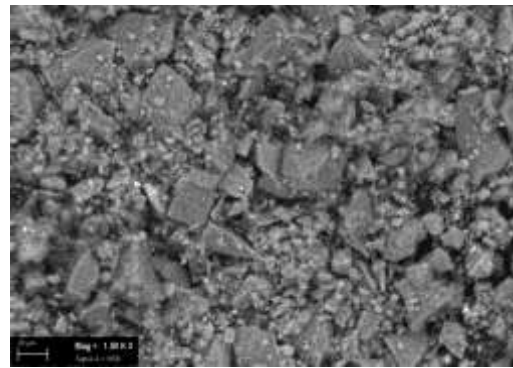
M2



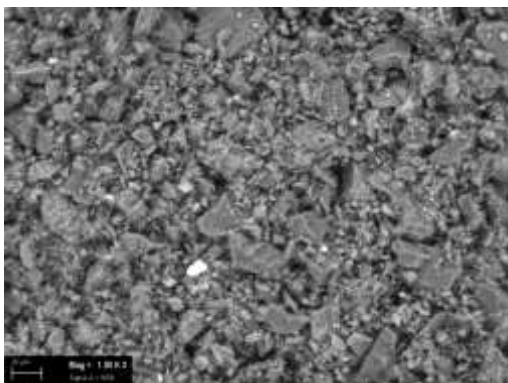
M4



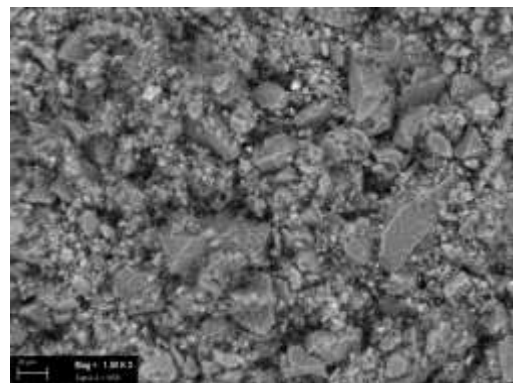
M5



M7



M6



M8

Figura 87: Microscopía SEM a 1000x, de las moliendas M1 – M8.

Las microfotografías de la **Figura 87** tomadas mediante SEM a 1000x, proceden de las moliendas M1 – M8. Se pueden observar las partículas de mayor tamaño como SiO₂ mientras que las pequeñas son una mezcla de residuos de ladrillo y mortero, homogéneamente distribuidas. Hay una similitud de tamaños entre las diferentes moliendas, ya sean primeras o segundas. No obstante, para la molienda 4 se observa una disminución del tamaño de las partículas consecuencia de los parámetros de molienda.

Adicionalmente, se identificaron las fases presentes en el polvo de los residuos de construcción. En la **Figura 88a** se observa el polvo mediante SEM-EDX y la identificación de las fases con alto contenido en sílice, calcio, titanio, hierro, potasio y sodio (**Figura 88b**). Los compuestos encontrados concuerdan con el análisis previo efectuado en la **Tabla 15**. Los diferentes compuestos se encuentran homogéneamente distribuidos, condición necesaria para un buen proceso de sinterización. Se observan partículas de tamaño inferior a 63 µm, esto es debido a que este material posee gran adhesión entre partículas.

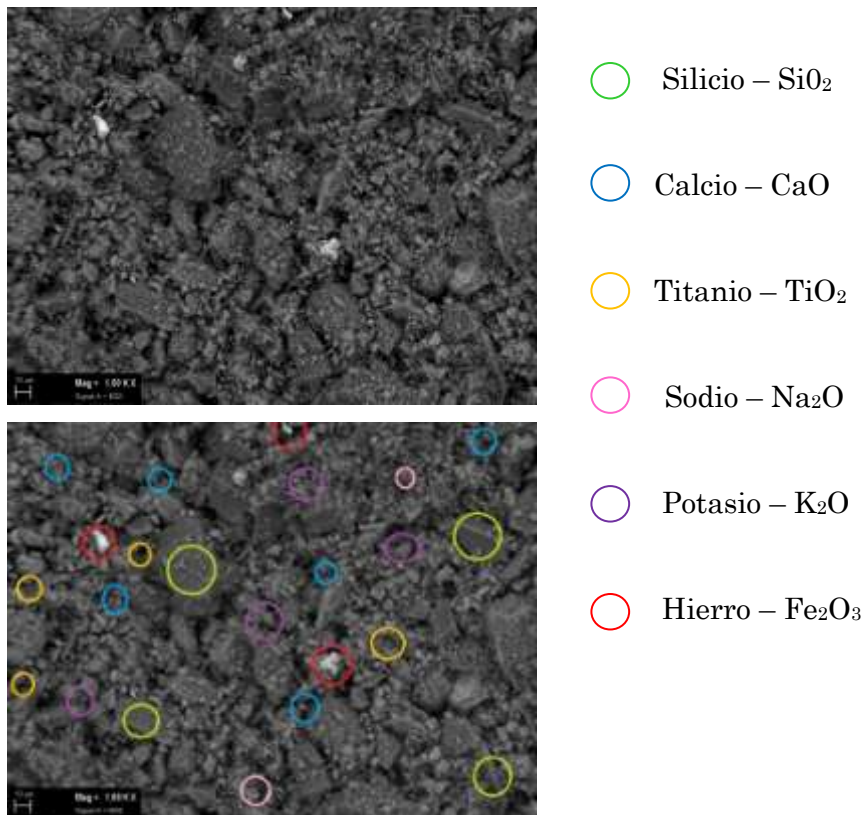


Figura 88: a) Muestra en polvo de la molienda M1 mediante SEM-EDX a 1000x y b) identificación de las fases en M1 con alto contenido Si, Ca, Ti, Fe, K, y Na.

6.13.- Estudio de Sinterabilidad.

En este apartado se analiza el comportamiento de la masa pulverulenta obtenida en el apartado de molienda durante la sinterización. Asimismo, se estudia el comportamiento de las piezas fabricadas por sinterización mediante diferentes técnicas: Moldeo Starch (con almidón) y compactación uniaxial.

Se empleó el método Starch para conformar las distintas piezas y estudiar el comportamiento térmico de las distintas moliendas y trazar las distintas curvas de sinterabilidad. Se obtuvo la curva media representativa para todas las moliendas. Finalmente, se trazó la curva para la compactación uniaxial, comparando ambas variantes de conformado.

6.13.1.- Estudio de la sinterabilidad conformadas mediante moldeo para las diferentes moliendas estudiadas.

Se han realizado una serie de piezas cilíndricas para trazar las curvas de sinterización y determinar la temperatura más adecuada para sinterizar el material. Para evaluar este fenómeno es necesario conocer la densidad en verde previa al proceso de sinterización.

De las distintas fracciones granulométricas obtenidas en las moliendas M1 – M8 se eligió la fracción retenida en el tamiz de 20 μm (menor de 63 μm y mayor de 20 μm).

6.13.1.1.- Determinación de la densidad en verde.

Las densidades medias de las piezas en verde tienen valores muy similares (Figura 89). Siendo el valor más alto el de las piezas realizadas a partir del polvo obtenido en la molienda M3 con 1,48 g/cm^3 y el más bajo es de 1,36 g/cm^3 fabricado a partir de la molienda M6. Estas densidades poseen valores similares a los obtenidos en estudios previos [75, 167]. En el promedio de las densidades de las piezas en verde no se aprecia una clara influencia de las condiciones de molienda (Tabla 12). Estas pequeñas variaciones se deben al proceso de fabricación manual. Teniendo en cuenta que el proceso es manual las dispersiones obtenidas son bastante bajas, exceptuando los resultados para la molienda M1.

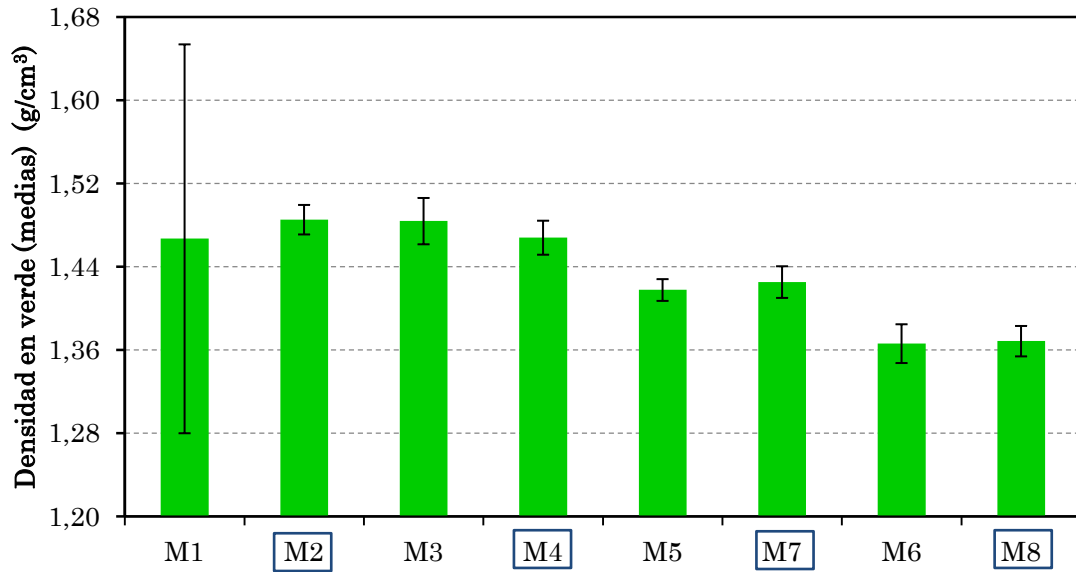


Figura 89: Promedio de las densidades en verde obtenida para las distintas moliendas.

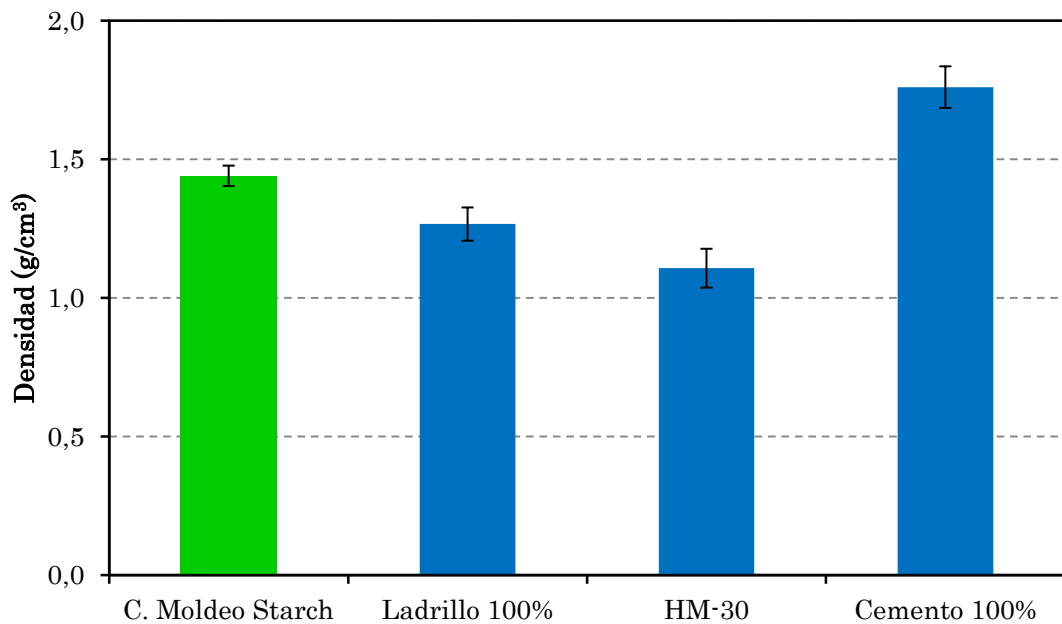


Figura 90: Comparación de las densidades en verde.

Si se comparan las densidades medias en verde obtenidas para las piezas de las moliendas de los RCDs, con las fabricadas a partir de residuos de ladrillo, hormigón HM-30 y cemento puros (Figura 90), los componentes principales de los residuos de construcción. Se observa que las densidades de las moliendas se encuentran por encima del ladrillo y del hormigón HM-30 obtenidos en anteriores

estudios [243, 244], y por debajo del cemento hidráulico. El cemento al tener carácter hidráulico reacciona formando compuestos densos (Portlandita) [245].

Durante la sinterización de las piezas se producirá una pérdida de masa puesto que se elimina el agua y el ligante. A mayor temperatura se producirá un crecimiento de grano debido a los procesos de difusión [229, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252], las partículas se recolocan hacia los poros o huecos, produciéndose una contracción volumétrica, por lo que las piezas aumentan su densidad.

En la etapa de sinterización se logran las propiedades mecánicas finales, ya que el proceso de compactación por sí solo, otorga una fuerza cohesiva insuficiente [253, 254, 255, 256].

6.13.1.2- Curvas de sinterabilidad.

El trazado de las curvas de sinterabilidad se realizó a partir de los datos obtenidos por sinterización de piezas cilíndricas moldeadas con almidón. Las piezas en verde se introdujeron en el horno de mufla entre las temperaturas de 1100°C y 1160°C (con intervalos de 10 °C) y sin atmósfera protectora.



Figura 91: Evolución de las piezas fabricadas a partir de las moliendas M1 – M4 a las diferentes temperaturas.

En este proceso las piezas aumentan de densidad y disminuyen de volumen, hecho que mejorará las propiedades mecánicas. En las Figuras 91 y 92 se puede ver

cómo va cambiando la tonalidad de las piezas según aumenta la temperatura de sinterización. Evolucionan desde un color rojizo, similar a los ladrillos convencionales, hasta el color marrón oscuro.

Cuando se alcanza la temperatura de 1130°C se alcanza la máxima contracción y densidad para las condiciones estudiadas (observables visualmente). A partir de 1140°C se comienza a detectar el brillo característico de la vitrificación superficial de las piezas, debido al exceso de fase líquida y ocurre lo que se denomina sobresinterización. A partir de esta temperatura la mayoría de las muestras están sobresinterizadas.

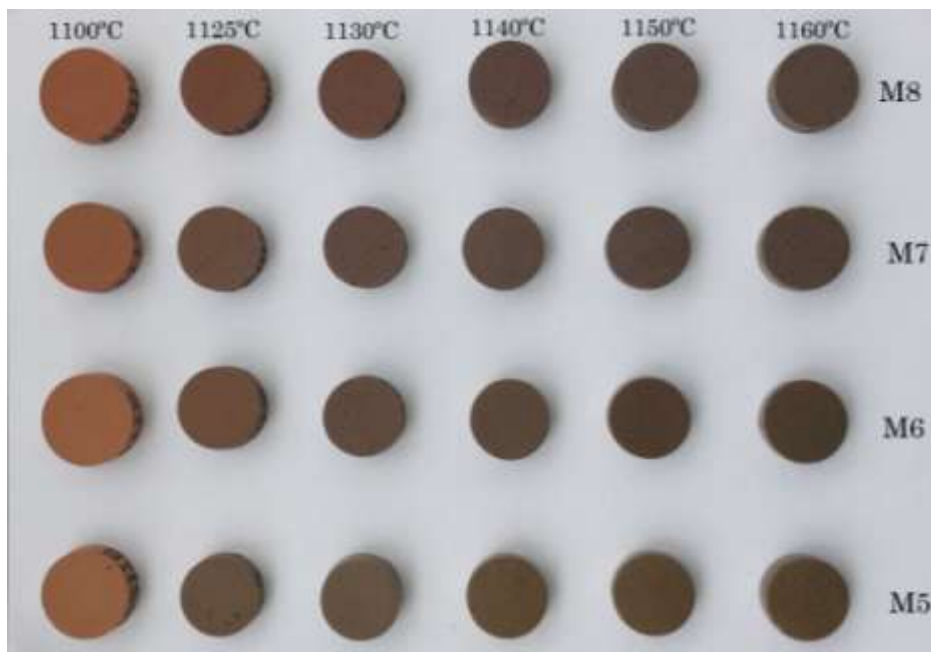


Figura 92: Evolución de las piezas fabricadas a partir de las moliendas M5 – M8 a las diferentes temperaturas.

A simple vista, no se aprecian diferencias importantes entre las piezas de las primeras y segundas moliendas, quizás un ligero cambio de tonalidad, siendo más oscuras las segundas moliendas, más visible incluso a temperaturas más bajas. Así pues, el color que se obtiene en las piezas depende de la temperatura de sinterización, de la composición química y de la relación en masa de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ en compuestos pobres en calcio y la relación de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ en compuestos ricos en calcio [257, 258]. Durante los procesos de la sinterización, particularmente en atmósfera oxidante, la transformación de Fe^{2+} a Fe^{3+} aumenta el color rojizo. El Fe_2O_3 produce un color rojo y Fe_3O_4 aporta un color más gris o negruzco. El color amarillo se produce por los altos contenidos en calcio [246].

A continuación se trazaron las curvas de sinterabilidad, determinando la “ventana de sinterización” y la temperatura más adecuada para procesar este material.

Al observar las curvas de sinterabilidad (Figura 93), todas ellas describen un trazado similar de la densidad frente a la temperatura. Hay que aclarar que en línea continua se representan las primeras moliendas y en línea discontinua las segundas moliendas, y en el mismo color. Se produce un aumento progresivo desde 1100°C hasta 1130°C, entre 1130°C y 1140°C se mantienen aproximadamente los valores de densidad, para después disminuir hasta 1160°C.

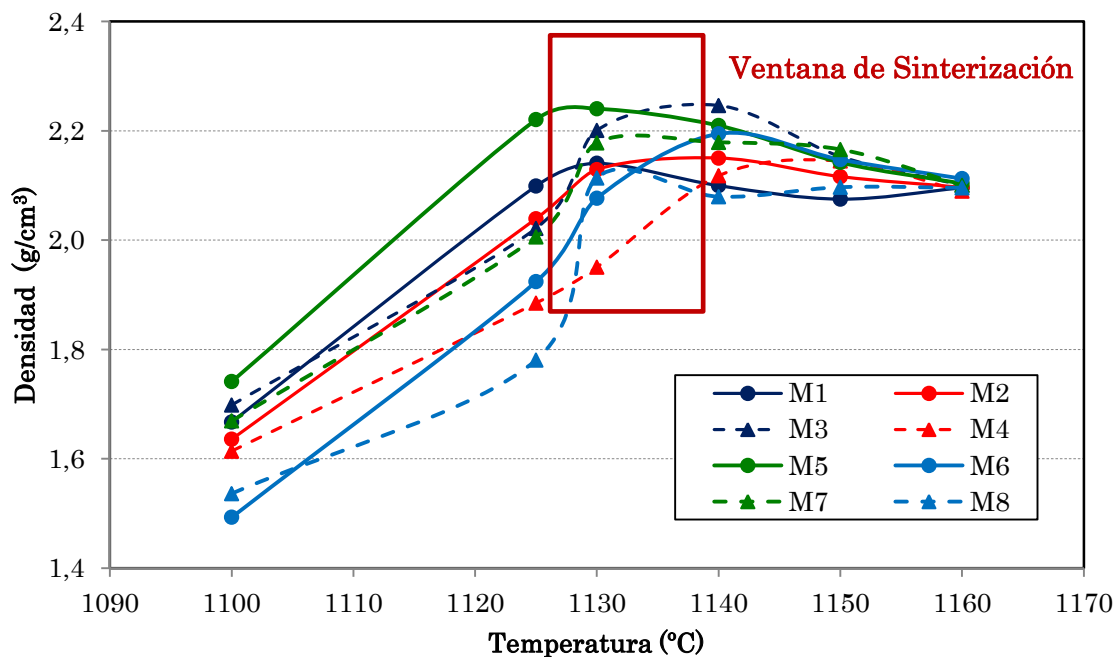


Figura 93: Curvas de sinterabilidad de las diferentes moliendas.

Se observa que los valores más altos de densidad se encuentran a la temperatura de 1130°C, aunque a 1140°C los valores son muy próximos o en algún caso aislado ligeramente mayor. Estas dos temperaturas definen la “ventana de sinterización”. A partir de 1150°C y sobre todo en 1160°C las densidades son menores y se produce la sobresinterización de las piezas. Este fenómeno aparece por un exceso de fase líquida, produciendo en algunos casos deformaciones y vitrificación, dando a las piezas ese brillo característico [72, 75].

En general, no se aprecia una influencia clara de los parámetros de las moliendas (primeras y segundas) sobre las variaciones de las distintas curvas. Al

observar la primera molienda y a continuación su segunda molienda, se produce leve desplazamiento de la curva, hacia la derecha. Esto puede ser debido a que el contenido de SiO_2 , en las segundas moliendas, aumenta entre un 4% – 5% con respecto a las primeras (Tabla 15), aunque también aumenta el Na_2O que tiene propiedades fundentes [232]. En el caso de la molienda M4, con unos parámetros de molienda muy diferentes a las demás, sí se produce un evidente desplazamiento de la curva hacia la derecha y se detecta la influencia de las condiciones de molienda.

Es interesante indicar, que aunque los residuos de construcción se han recogido de diferentes zonas, los resultados son muy similares lo que muestra que hay poca variabilidad aun partiendo de una mezcla de materiales muy diferentes (hormigón, mortero y ladrillo).

Uno de los detalles más importantes es la obtención de un polvo que composicionalmente se acerca mucho al residuo de ladrillo puro partiendo de una mezcla de éste con otros materiales tan disimilares (hormigón y mortero) y con poca variación.

El hecho de que el polvo obtenido proceda de primera o segunda molienda no es tan influyente como que la relación carga material/carga bolas se vea modificada. Dos moliendas sucesivas no influyen de forma decisiva sobre la sinterabilidad. Añadir en este sentido que influye más el proceso manual de fabricación.

En la Figura 94 se representa la curva de sinterabilidad media de las moliendas M1 – M8. El valor medio más alto de la densidad, corresponde a la temperatura de 1130°C siendo de 2,156 g/cm³, y el de 1140°C es de 2,141 g/cm³. Estos valores son muy próximos lo que indica que en estas temperaturas se encuentran las piezas que más han contraído. Las dispersiones obtenidas son mayores a menores temperaturas. Una de las razones por la que esto ocurre es la etapa de la fabricación. A bajas temperaturas las piezas tienen una mayor porosidad, y en muchos casos es debida a la fabricación. Sin embargo, a mayores temperaturas la fase líquida es suficiente para reducir las imperfecciones inducidas por la fabricación, con lo que se obtienen resultados parecidos.

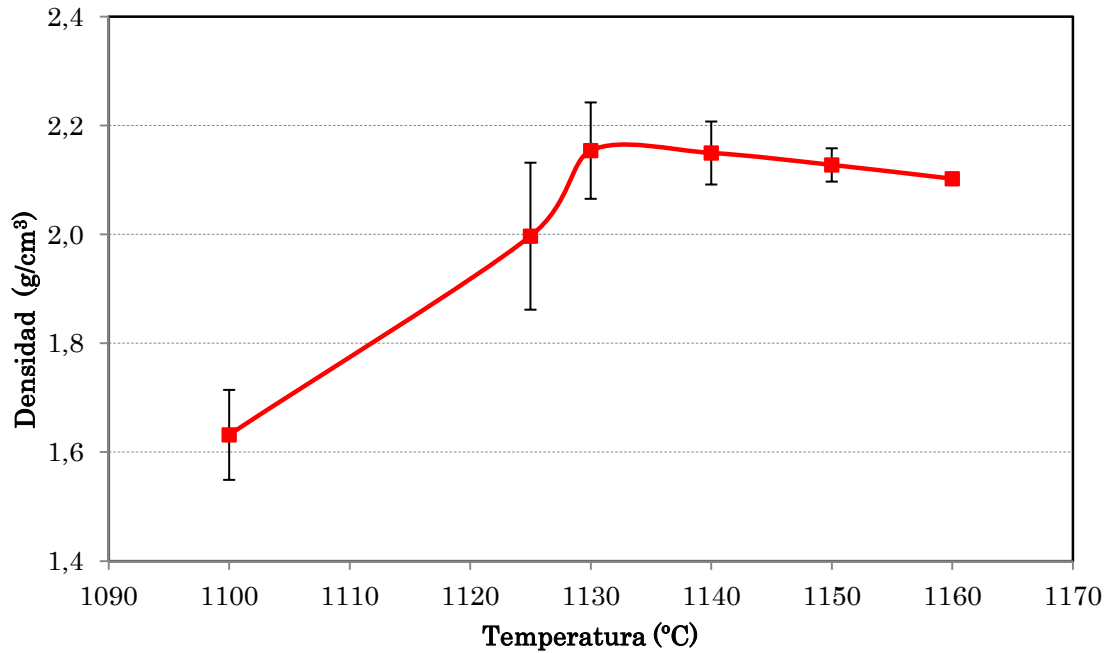


Figura 94: Curva de sinterabilidad media de M1 – M8.

Es interesante comparar la densidad obtenida ($2,15 \text{ g/cm}^3$) de los RCD's con las arcillas naturales cuyos valores está en torno a $1,99 \text{ g/cm}^3$ a 1100°C y $2,22 \text{ g/cm}^3$ a 1200°C [142]. En el caso de la sinterización de residuos de ladrillos y residuos de hormigones se obtienen densidades respectivamente de $2,26 \text{ g/cm}^3$ y $2,33 \text{ g/cm}^3$ a 1160°C [72, 75]. En estudios sobre la sinterización del clinker portland [129, 145], obtienen densidades de $2,5 \text{ g/cm}^3$ a 1200°C . Si se compara con estudios en los que se realizan piezas por moldeo e hidratación del clinker portland y adicionando en su totalidad agregados de residuos de hormigón obtiene una densidad de $2,060 \text{ g/cm}^3$ [67], adicionándoles 50% de residuos de construcción obtienen una densidad de $2,31 \text{ g/cm}^3$ a 28 días [68].

Para entender mejor cómo evoluciona la microestructura a través de los procesos de sinterización, se realizó una microscopía óptica de todas las series de piezas. En la Figura 95 se muestra como ejemplo la evolución microestructura para la molienda M5.

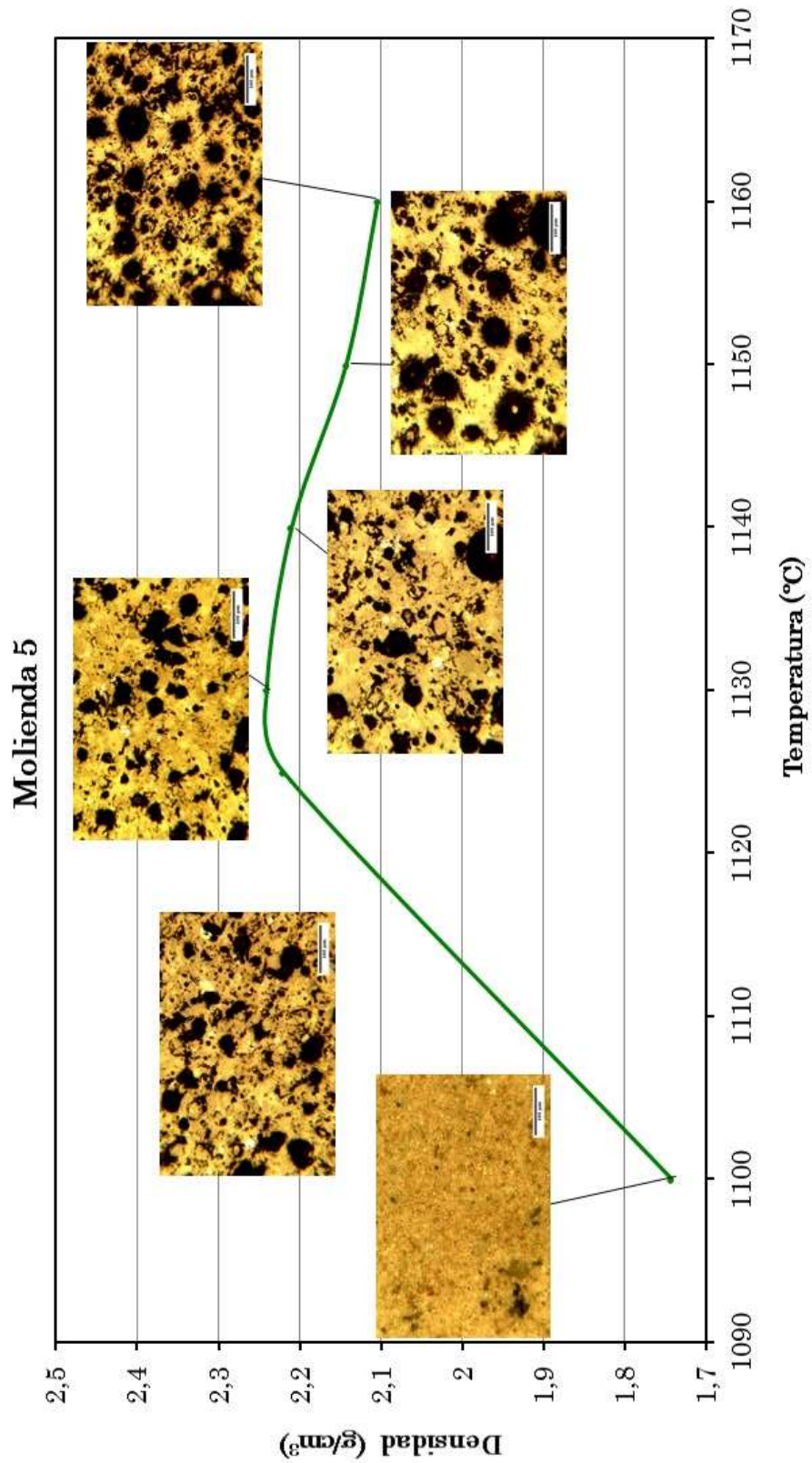


Figura 95. Curva de sinterabilidad M5 con microfotografías.

6.14.- Estudio de la sinterabilidad de las piezas conformadas mediante compactación uniaxial.

Una vez realizada la curva de sinterabilidad media para las distintas moliendas y comprobando que la variación en la curva para la temperatura considerada como óptima era asumible, se procedió a la mezcla homogénea de todo el material retenido en el tamiz de 20 μm . El conformado se realizó con una prensa hidráulica y unas matrices cilíndricas descritas en el procedimiento experimental.

El comportamiento de los polvos durante la densificación se ve influido por las características de los polvos [259]. Numerosos estudios [114, 260, 261, 113] indican que las partículas de menor tamaño rellenan los intersticios que dejan otras de mayor tamaño, con lo que una mezcla pulverulenta de diferentes tamaños produce una mejor aptitud a la compactación. Lo cual es aplicable a este estudio, ya que las partículas retenidas en el tamiz de 20 μm abarcan los tamaños inferiores a 63 μm y también presentan tamaños inferiores a 20 μm debido a la aglomeración de partículas.

6.14.1.- Fabricación de las piezas en verde por compactación.

Las piezas en verde fabricadas por compactación, no debían presentar defectos, distorsiones o grietas, ya que en el proceso de sinterización sufrirán cambios dimensionales con el consecuente agrandamiento de los defectos [262, 263].

En la **Figura 96** se observa la presión de compactación utilizada para el conformado de las piezas junto con la densidad obtenida. El intervalo de presiones aplicadas estuvo entre 147 MPa y 207 MPa, siendo la media de 196 MPa. Esta variación es debida a que en la prensa no se puede prefijar un valor de compactación. Las probetas en verde comprenden valores entre 1,7 g/cm^3 y 1,86 g/cm^3 , estando la media de 1,80 g/cm^3 . Los valores máximos de la densidad en verde se encuentran entre los 188 MPa y 198 MPa, pero a partir de los 200 MPa se observa una disminución de esta propiedad. Las densidades obtenidas en moldeo con almidón fueron de 1,4 g/cm^3 , pero hay que tener en cuenta que contienen ligante en su interior. No obstante, como se puede ver en la gráfica, la dispersión en cuanto a densidades es mayor que por el método de moldeo.

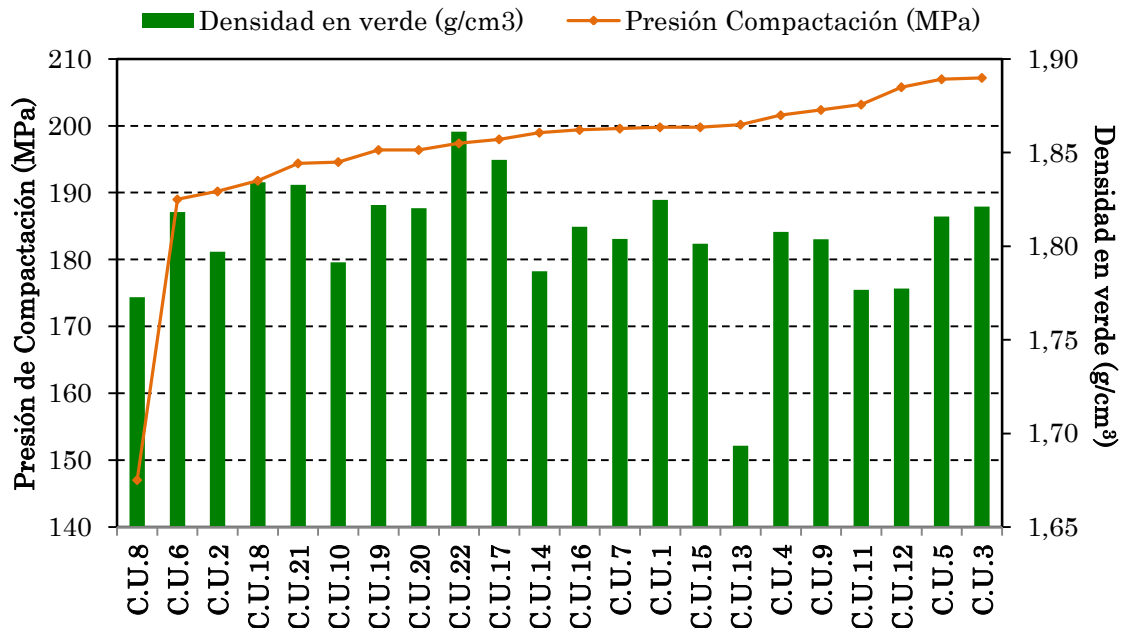


Figura 96: Presión de compactación utilizada para el conformado de las piezas.

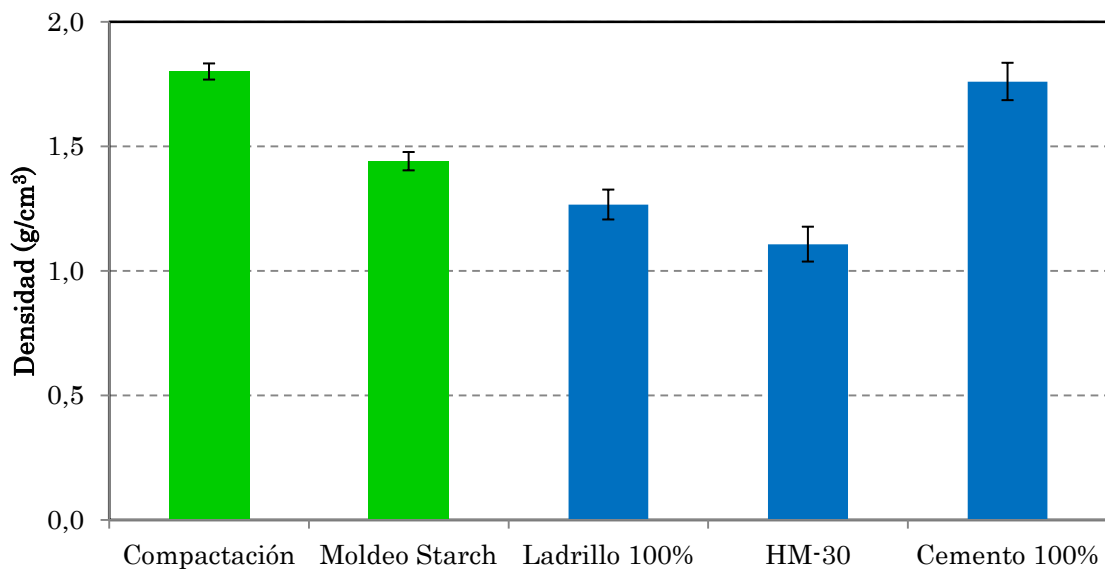


Figura 97: Comparación de las densidades en verde.

En la [Figura 97](#) se comparan las densidades medias en verde obtenidas mediante compactación uniaxial con los datos para el proceso de moldeo de otros materiales (ladrillo, hormigón HM-30 y cemento). Se observa que la densidad media conseguida (1,8 g/cm³) es mayor que en resto de los casos, el único que se acerca en densidad en verde es el cemento.

6.14.2.- Curva de sinterabilidad.

Dado que se partía de los datos previos de moldeo con almidón, se realizó el estudio de sinterabilidad entre las temperaturas de 1125°C y 1160°C. La sinterización se realizó usando intervalos de 5 y 10°C y sin atmósfera protectora.

En la **Figura 98** se observa el aspecto de las piezas compactadas una vez sinterizadas entre 1125°C y 1160°C. El color que presentan es marrón oscuro. Con la salvedad de que entre las temperaturas de 1125°C y 1130°C el color marrón oscuro es mate y entre 1150°C y 1160°C es un marrón oscuro brillante, lo que indica que existe vitrificación debido a la sobresinterización.

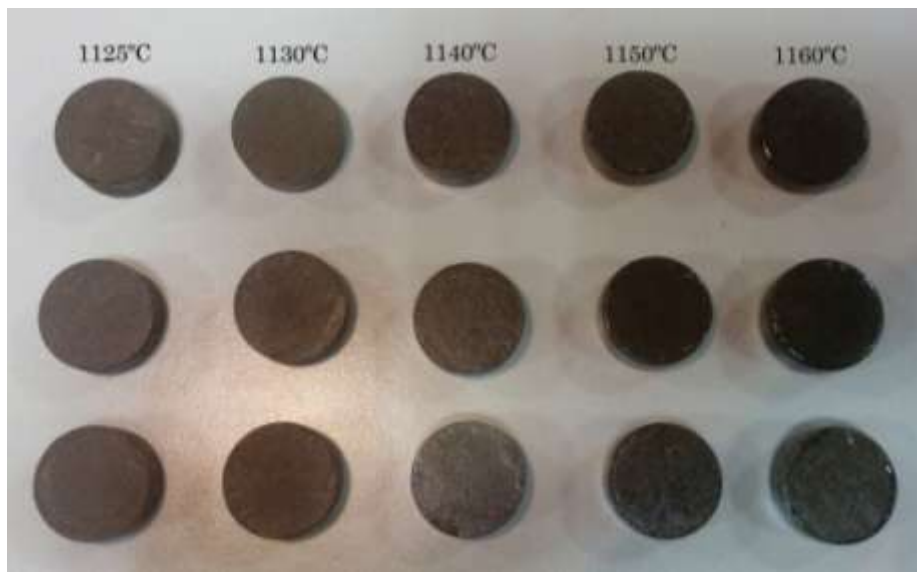


Figura 98: Evolución del material compactado en el proceso de sinterización.

Las piezas por conformadas por compactación son muy similares, en forma, aspecto y color. El proceso de fabricación ha sido mecánico y la precisión y calidad final del producto depende de la presión de compactación y de la temperatura de sinterización [52,53].

En la **Figura 99** se muestra la comparación de las curvas de compactación y moldeo, se observa que el material posee la misma tendencia en el proceso de sinterización. En ambos casos aumenta progresivamente hasta la temperatura de 1130°C, a continuación, la curva evoluciona disminuyendo, hasta la temperatura de 1160°C. Siendo la densidad máxima de 2,33 g/cm³ en compactación y 2,15 g/cm³ en moldeo. En general las desviaciones estándar son menores en las piezas fabricadas por compactación, es decir geométricamente son más homogéneas. Es lógico que las

densidades en el conformado por compactación uniaxial sean más elevadas, ya que ocurre lo mismo cuando las piezas en verde (Figura 97). Un aumento significativo en la densidad en verde provoca un incremento de la densidad de sinterizado [54]. Cuando se fabrica una pieza por compactación el número de partículas que rellena un volumen determinado es mucho mayor, ya que hay que aplicar una fuerza que comprime (o ayuda a recolocar) las partículas e incluso en algunos casos las llega a fracturar, mientras que en el moldeo la única fuerza implicada es la gravedad [236, 86]. Asimismo la utilización de ligante influye en la densidad final de las piezas, ya que cuando este se elimina deja porosidad en la pieza.

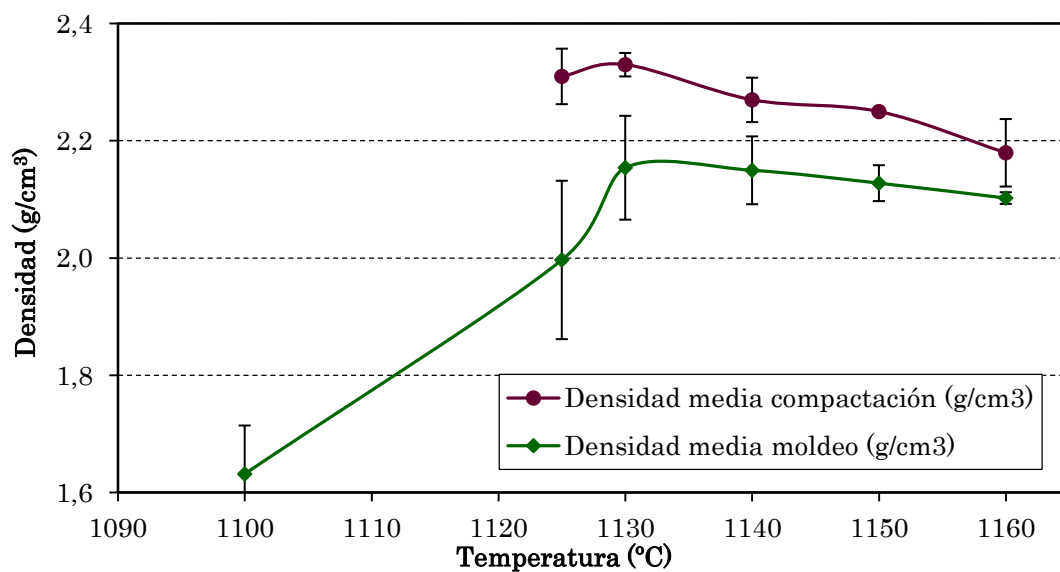


Figura 99: Curva de sinterabilidad de las piezas compactadas.

En la Figura 100 se muestra la evolución de la microestructura junto con la curva de sinterabilidad de las piezas fabricadas por compactación. A la temperatura de 1125°C los poros tienen todavía formas irregulares y a 1130°C se reduce la porosidad aunque sigue siendo irregular. A partir de 1140°C disminuye la densidad y aumenta la porosidad produciéndose poros más redondeados debido al exceso de fase líquida [264], produciéndose la sobresinterización.

Los ladrillos de buena calidad deben poseer una densidad comprendida en el intervalo 1,7 – 2,0 g/cm³ [265]. Tanto en moldeo como en compactación estos valores se sobrepasan.

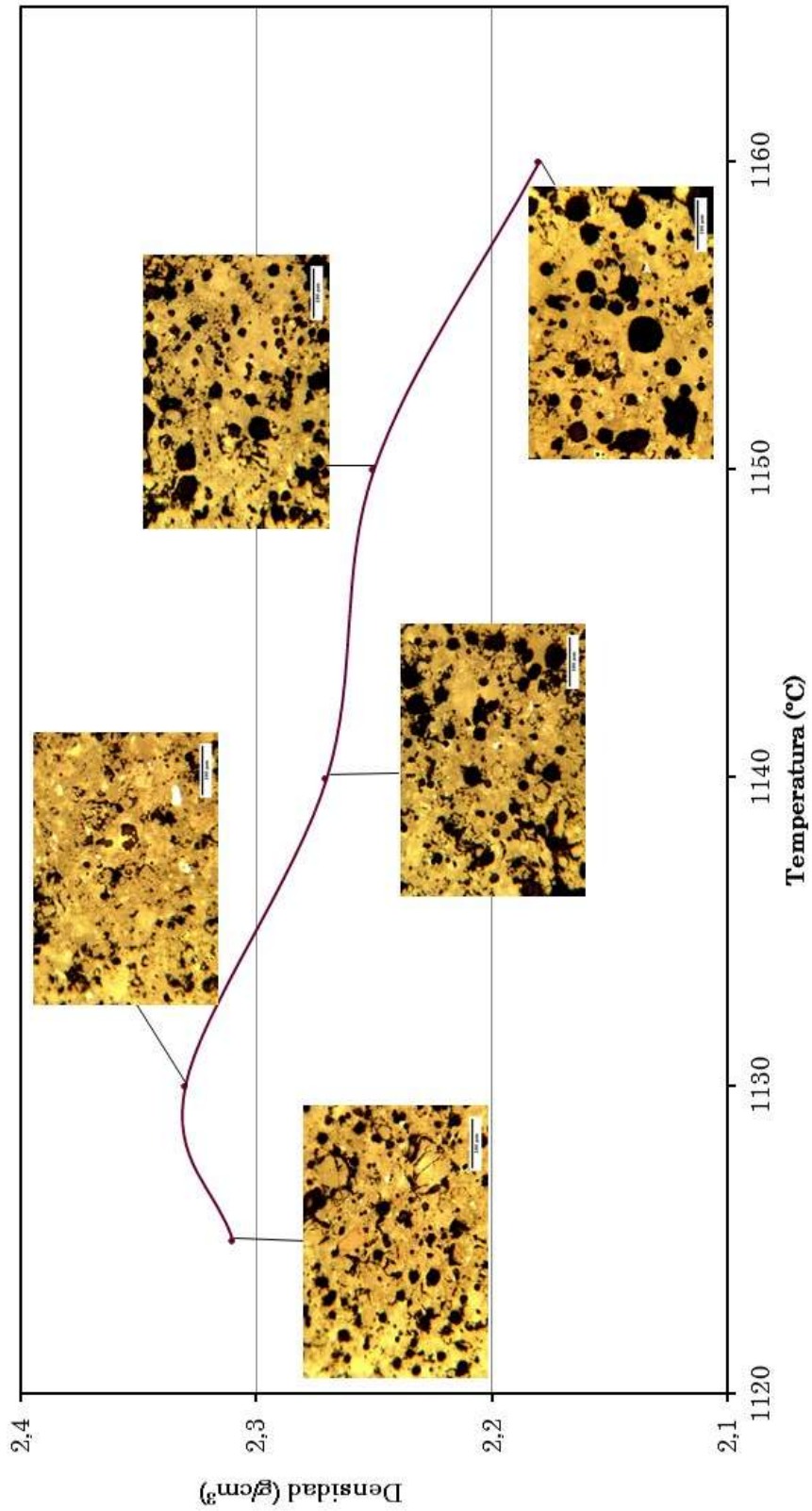


Figura 100: Curva de sinterabilidad y evolución microestructural de las piezas compactadas uniaxialmente.

6.15.- Contracción volumétrica en compactación y moldeo.

Durante el proceso de sinterización, el aumento de la densidad en las piezas está íntimamente relacionado con la disminución de la porosidad y la contracción volumétrica.

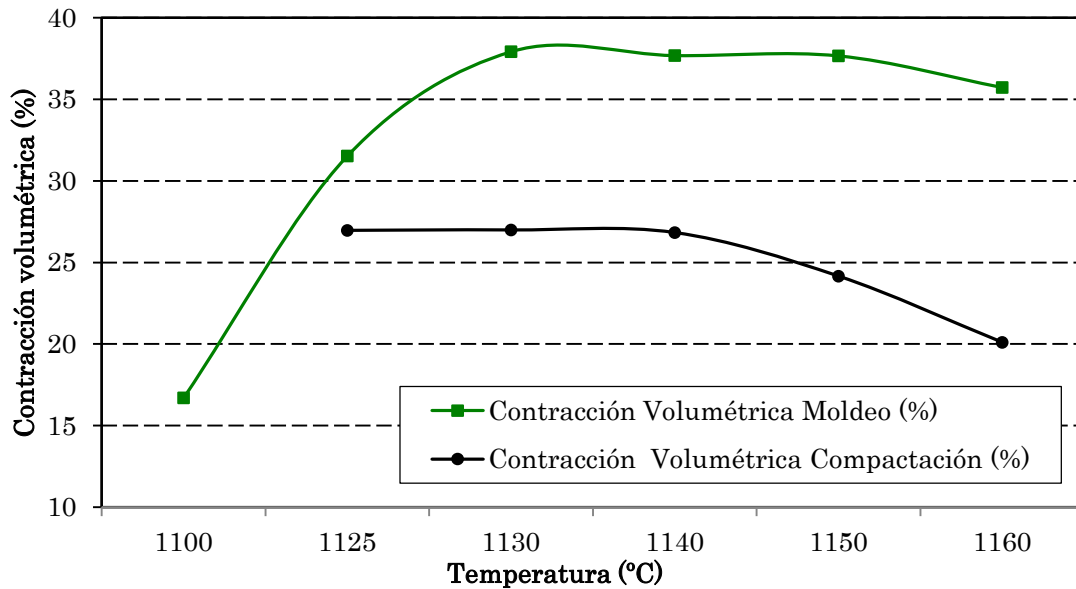


Figura 101: Comparación de la contracción volumétrica de las piezas compactadas y moldeadas.

Los resultados obtenidos de la contracción volumétrica (Figura 101) indican que el mayor porcentaje se produce a la temperatura de 1130°C, con una contracción del 37% para las piezas moldeadas y un 27% para las piezas compactadas, lo que es lógico ya que es la temperatura en la cual las piezas alcanzan su mayor densidad. El dato obtenido en moldeo es semejante al obtenido en otros estudios [75] sobre residuos de ladrillo y hormigón sinterizados con una contracción de 40% y del 38%, respectivamente. La contracción producida entre 1130°C y 1150°C es muy similar en las piezas moldeadas.

Un factor que influye en la mayor contracción durante el moldeo es la pérdida del ligante en la etapa de “debinding” del ciclo de sinterizado. Es decir, cuanto mayor sea la cantidad de ligante adicionado será mayor la contracción. La contracción es mayor en el conformado por moldeo debido al uso de la mezcla acuosa con almidón que, posteriormente se eliminara en el ciclo de sinterización entre los 600°C y 800°C.

En compactación uniaxial para las temperaturas de 1125°C, 1130°C y 1140°C los valores de contracción son muy similares, aunque es ligeramente superior la obtenida a 1130°C. A partir de 1140°C la contracción es menor, dando un valor de 24,1% para 1150°C y de 20,1% para 1160°C. Esto se debe al fenómeno de sobresinterización, en el cual hay un exceso de fase líquida, mayor porosidad y pérdida de la entidad geométrica. Si se compara con las piezas fabricadas por moldeo, y los resultados obtenidos en otros estudios [232], la contracción que se produce es menor para las piezas fabricadas por compactación uniaxial. A causa de que la fabricación por compactación aplica una fuerza sobre las partículas, reorganizándose de tal manera que el volumen de huecos es mucho menor que en un conformado por moldeo. Con lo que cuando se realizan la sinterización, hay menos huecos donde se puedan recolocar las partículas. Otro factor a tener en cuenta, es que no se utiliza ligante, es decir, no existe el hueco que deja el ligante cuando es eliminado a altas temperaturas.

En el estudio de *Demir et al.* [71], en el cual se fabrican ladrillos a partir de arcilla con 10%, 20% y 30% de ladrillos rotos a temperaturas de 900°C, 1000°C y 1100°C, la contracción aumenta con la temperatura y decrece cuando se aumentan los residuos de ladrillo. En este estudio para una temperatura de 1100°C se obtiene un valor de 3,41% para un tamaño de residuo de 4,75 mm y 5,05% para 0,6 mm. En ambos casos una contracción menor a las obtenidas en este trabajo (16,70%).

La sinterización de arcillas naturales obtenida en el estudio [142], fabricadas mediante moldeo, produce una contracción de un 18,90% a una temperatura de 1100°C y de 27,55% a una temperatura de 1200°C.

Se puede concluir que las piezas fabricadas por compactación uniaxial poseen una contracción menor, debida principalmente a que no se usa almidón en su conformado. Este hecho es consistente con las mayores densidades obtenidas con respecto a las piezas procesadas mediante moldeo con almidón.

6.16.- Evolución de la porosidad en moldeo y compactación.

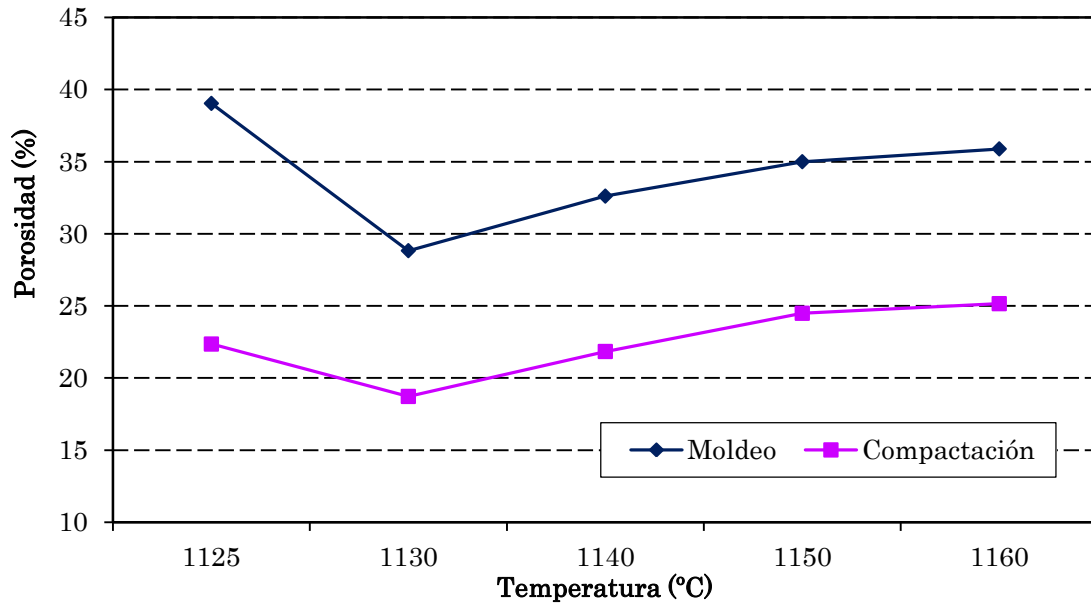


Figura 102: Porosidad obtenida en el intervalo de temperatura evaluado.

La porosidad total se determinó mediante el software ImageJ. El índice promedio de porosidad es inversamente proporcional a la densidad (Figura 102). El número de fotos tomadas fue estadísticamente adecuado para poder caracterizar esta propiedad.

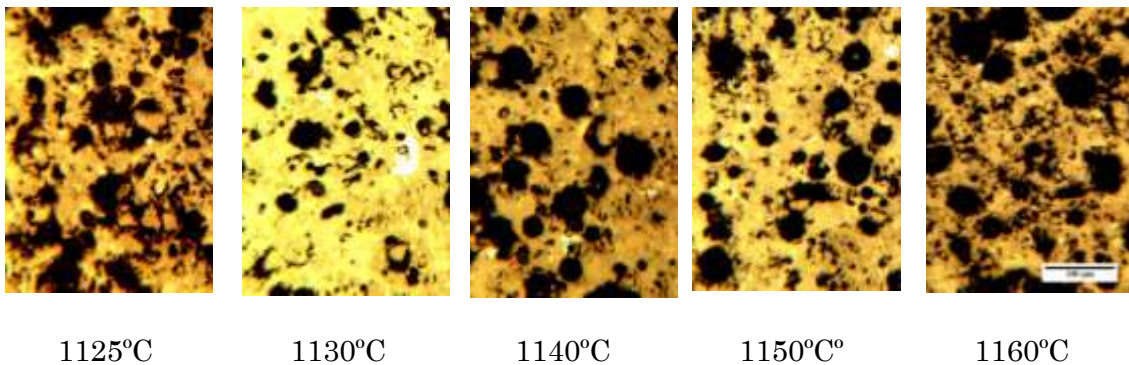
En las piezas moldeadas la porosidad obtenida a la temperatura de 1125°C es el mayor valor con un 39%, la densificación de la pieza no ha alcanzado su máximo valor, pero se han intensificado la difusión y creación de los cuellos entre partículas. A continuación disminuye hasta un 28%, siendo el menor resultado obtenido, coincidiendo con la temperatura de 1130°C. A partir de este punto aumenta progresivamente hasta un 35%. Como era de esperar, coincide la máxima densidad obtenida con el mínimo porcentaje de porosidad. Las dispersiones mostradas son similares en todos los casos, incluso siendo fabricación manual.

En compactación la porosidad a 1125°C es un 22,3% y disminuye hasta un 18,7% a la temperatura de 1130°C. A partir de este punto aumenta progresivamente la porosidad llegando hasta un 25,1%. Como era de esperar coincide la máxima densidad con el mínimo porcentaje de porosidad. Las dispersiones mostradas son similares y pequeñas en todos los casos. Este hecho se puede explicar debido a que la fabricación es un proceso mecánico y en ausencia de

ligante. Aunque los índices de porosidad son diferentes, esta diferencia no es mucha, de un 7% entre la mínima y la máxima.

Las curvas de porosidad siguen el mismo patrón para los dos tipos de conformado (Figura 102). Comienzan con una porosidad mayor, disminuyen drásticamente en 1130°C, y a temperaturas mayores aumenta la porosidad de forma progresiva. La porosidad obtenida por compactación uniaxial es menor: a 1125°C es un 16% menor y al resto de las temperaturas un 10%. En otros estudios sobre arcillas naturales fabricadas mediante moldeo [142] se obtiene una porosidad de 25,92% a una temperatura de 1100°C, y de 15,50% para 1200°C.

MOLDEO STARCH



COMPACTACIÓN UNIAxIAL

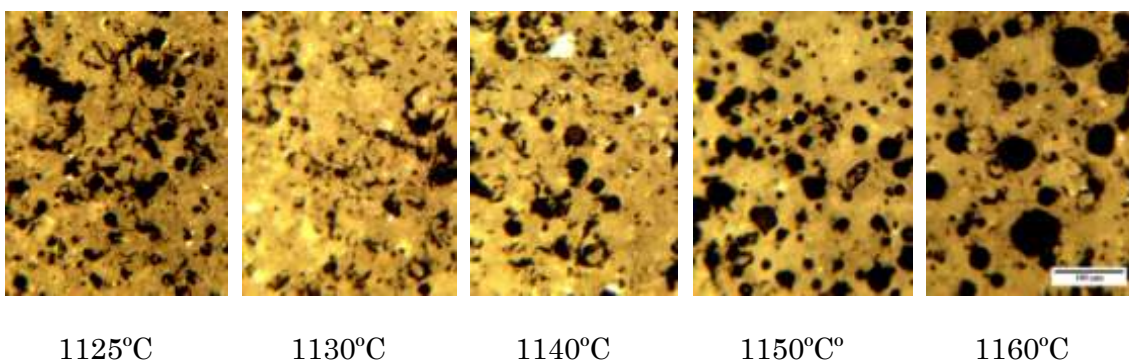


Figura 103: Evolución de la porosidad con la temperatura: (arriba) moldeo y (abajo) compactación.

En la **Figura 103** se observa la evolución de la porosidad y la microestructura del material fabricado mediante moldeo y compactación. Se observa cómo según aumenta la temperatura, la porosidad se transforma. A bajas temperaturas los poros tienen formas irregulares e interconectadas y a altas temperaturas los poros son más redondeados (correspondiendo a la forma de mínima energía) y se van aislando. El porcentaje de porosidad es uno de los factores a tener en cuenta a la hora de evaluar las propiedades mecánicas [266, 267, 268].

Asimismo se observa el fenómeno antes indicado de la fabricación manual y el efecto del ligante, sobre las diferentes porosidades resultantes en el conformado por moldeo. No obstante, la microestructura de las muestras de ambos procesos es semejante.

Se puede concluir que respecto a la porosidad, los mejores datos se obtienen en el conformado por compactación uniaxial aunque la microestructura que ofrecen ambas series es semejante.

6.16.1.- Determinación de la fiabilidad mediante la distribución de weibull de la porosidad.

La distribución de Weibull es una de las técnicas más usadas, para determinar la fiabilidad de un material en ingeniería. En este apartado se utiliza con el fin de determinar la dispersión en los resultados obtenidos en la medida de la porosidad de las diferentes series fabricadas. Para ello se utilizaron los datos obtenidos mediante el ImageJ.

Se aplicó la distribución de Weibull a los datos obtenidos de las porosidades correspondientes para cada temperatura estudiada.

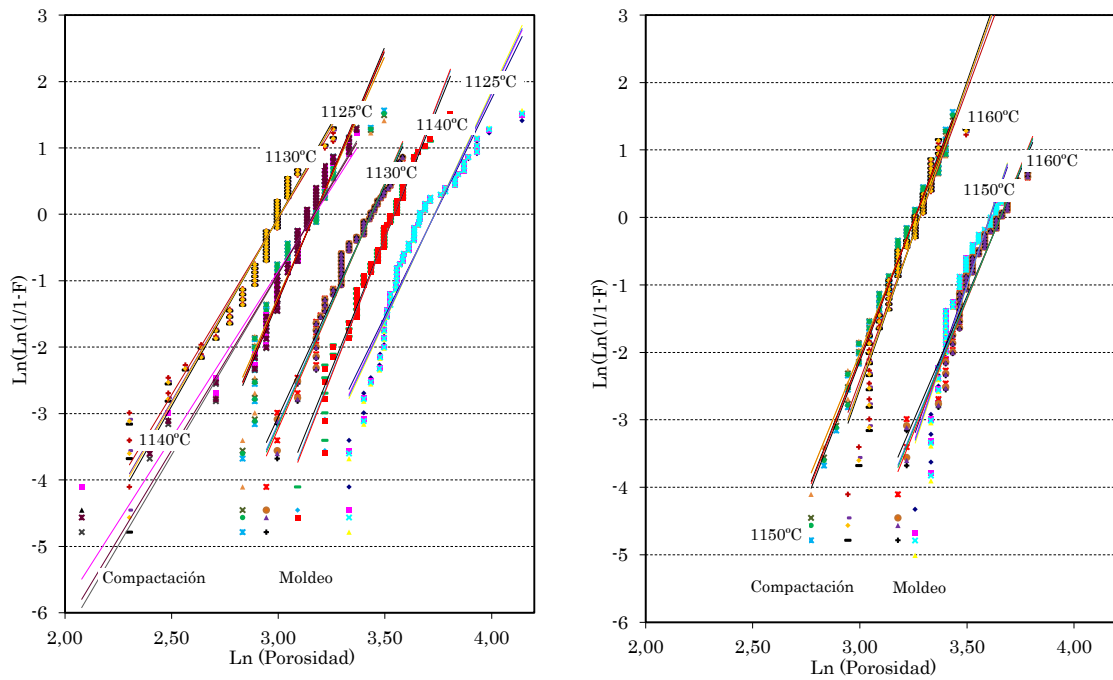


Figura 104: Distribución Weibull de la porosidad para el moldeo starch y compactación.

En la [Figura 104](#) se observan las distribuciones de Weibull correspondientes a los datos de porosidad obtenidos para cada temperatura de sinterización y los dos procesos evaluados (moldeo con almidón y compactación uniaxial). En las distribuciones representadas se observa que el valor del coeficiente de determinación (R^2) se sitúa entre los 0,85 y 0,97 en las piezas moldeadas, 0,86 y 0,98 en las piezas compactadas ([Tabla 16](#)). Cuando el R^2 es bajo, en torno a 0,85 la correlación es aceptable. Si el R^2 es alto, alrededor de 0,98 la correlación es excelente. El módulo de Weibull (m) o el valor de la pendiente se encuentra entre 5 y 8, cuanto mayor sea la pendiente, menor será el intervalo de las porosidades estudiadas para las cuales existe una probabilidad de encontrarlas (menor dispersión de datos) [[269](#), [270](#)]. En los casos estudiados la pendiente no llega a ser alta, por lo que la dispersión de los valores es elevada, hecho bastante habitual en las cerámicas tradicionales.

Tabla 16: Resultados de la distribución de Weibull para el moldeo Starch y la compactación.

T (°C)	ESTIMADORES			
	$F_{j1} = \frac{j}{(n+1)}$	$F_{j2} = \frac{(j-0,3)}{(n+0,4)}$	$F_{j3} = \frac{(j-0,5)}{n}$	$F_{j4} = \frac{(j-(3/8))}{(n+0,25)}$
	MOLDEO			
1125	$y = 6,5516x - 24,465$ $R^2 = 0,8754$	$y = 6,7637x - 25,251$ $R^2 = 0,8677$	$y = 6,9358x - 25,888$ $R^2 = 0,8598$	$y = 6,8244x - 25,476$ $R^2 = 0,8651$
1130	$y = 7,1038x - 24,496$ $R^2 = 0,9513$	$y = 7,3427x - 25,312$ $R^2 = 0,9429$	$y = 7,5377x - 25,978$ $R^2 = 0,9339$	$y = 4113x - 25,546$ $R^2 = 0,94$
1140	$y = 7,9187x - 28,062$ $R^2 = 0,9701$	$y = 8,1922x - 29,024$ $R^2 = 0,9656$	$y = 8,4169x - 29,814$ $R^2 = 0,9605$	$y = 8,2712x - 29,302$ $R^2 = 0,964$
1150	$y = 8,0216x - 29,091$ $R^2 = 0,9152$	$y = 8,2364x - 29,864$ $R^2 = 0,9061$	$y = 8,409x - 30,486$ $R^2 = 0,8973$	$y = 8,2974x - 30,084$ $R^2 = 0,9032$
1160	$y = 6,6011x - 24,087$ $R^2 = 0,9647$	$y = 6,8311x - 24,918$ $R^2 = 0,9608$	$y = 7,019x - 25,597$ $R^2 = 0,9559$	$y = 6,8973x - 25,157$ $R^2 = 0,9593$
COMPACTACIÓN				
1125	$y = 7,2482x - 22,985$ $R^2 = 0,8901$	$y = 7,4715x - 23,687$ $R^2 = 0,8796$	$y = 7,6512x - 24,253$ $R^2 = 0,8692$	$y = 7,5351x - 23,887$ $R^2 = 0,8761$
1130	$y = 5,3212x - 16,025$ $R^2 = 0,9582$	$y = 5,5217x - 16,62$ $R^2 = 0,9596$	$y = 5,6863x - 17,107$ $R^2 = 0,9589$	$y = 5,5796x - 16,791$ $R^2 = 0,9596$
1140	$y = 5,0351x - 15,964$ $R^2 = 0,8956$	$y = 5,261x - 16,666$ $R^2 = 0,9093$	$y = 5,4535x - 17,264$ $R^2 = 0,9207$	$y = 5,3279x - 16,874$ $R^2 = 0,9133$
1150	$y = 7,8037x - 25,423$ $R^2 = 0,989$	$y = 8,0795x - 26,314$ $R^2 = 0,986$	$y = 8,3061x - 27,045$ $R^2 = 0,982$	$y = 8,1592x - 26,571$ $R^2 = 0,9848$
1160	$y = 8,5947x - 28,196$ $R^2 = 0,8826$	$y = 8,8818x - 29,131$ $R^2 = 0,8766$	$y = 9,1168x - 29,896$ $R^2 = 0,8703$	$y = 8,9645x - 29,4$ $R^2 = 0,8746$

Para el mismo material pero diferente forma de conformado (moldeo Starch con almidón y compactación) se observa que la porosidad, en el caso de las piezas moldeadas, las líneas de regresión se encuentran a la derecha de las gráficas mientras que las líneas correspondientes a las piezas compactadas están a la izquierda. Las piezas moldeadas y sinterizadas a 1130°C son las que más a la derecha se encuentran, siendo éstas las que menos porosidad presentan. Para 1130°C y compactación, las líneas de regresión se encuentran en la parte extrema izquierda con la menor porosidad. Los datos de las temperaturas de 1150°C y 1160°C se superponen en cada tipo de conformado, pero entre sí se encuentran separados, mostrando mayores valores de porosidad.

Se puede decir que la fabricación manual influyen directamente en la porosidad generada en las piezas sinterizadas. Las desviaciones con respecto a la recta de Weibull dan idea de la diferencia de tamaño de poro. Las que menos porosidad presentan (1130°C) su línea de tendencia se encuentra desplazada hacia la izquierda, y las que presentan mayor porosidad se desplazan hacia la derecha. El fenómeno de sobresinterización induce una menor dispersión en la porosidad, haciéndola más homogénea.

Resolviendo las ecuaciones de regresión obtenidas para hacer el ajuste lineal de la distribución de Weibull, se obtiene la porosidad característica para cada estimador y proceso utilizado (Figuras 105 y 106).

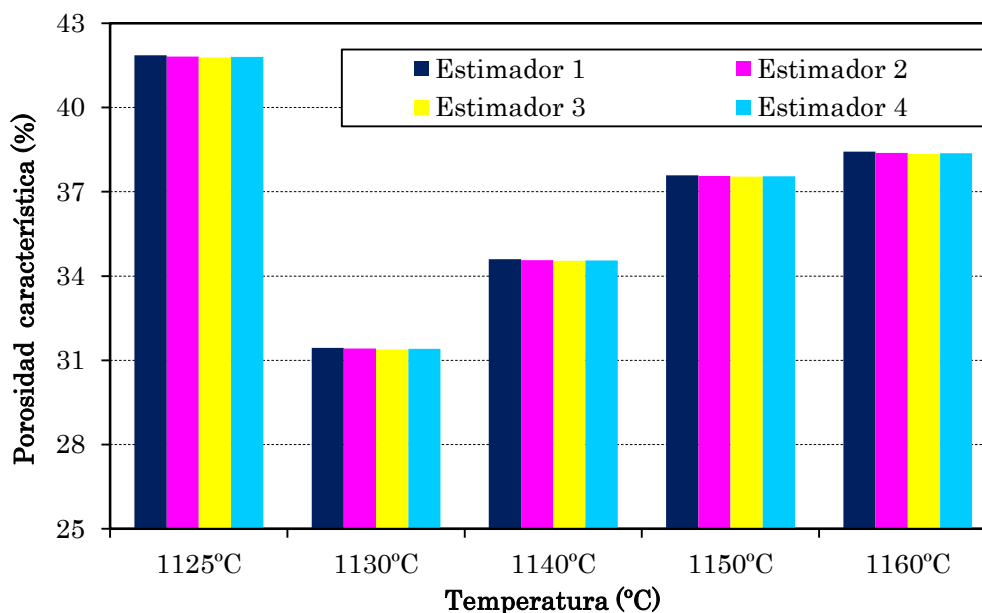


Figura 105: Porosidades características para moldeo Starch con almidón.

Comparando las Figuras 105 y 106 se concluye que el valor de porosidad característica más elevado es para la temperatura de 1125°C, con un 41,8% en las piezas moldeadas. El máximo para las piezas compactadas se produce para la temperatura de 1160°C, con un 26,6%. En los demás casos, se nota como la porosidad característica aumenta entre 1130°C y 1160°C. A 1130°C se obtiene una porosidad característica de un 31% para las piezas moldeadas y de un 20,3% para las compactadas. En todos los casos el primer estimador es el que más porosidad característica ofrece y mayor índice de bondad tiene, por lo tanto el que mejor se ajusta a la distribución. Es interesante destacar que el módulo de Weibull tiene

una fuerte dependencia con el método de ensayo utilizado [271], de forma similar ocurre [272].

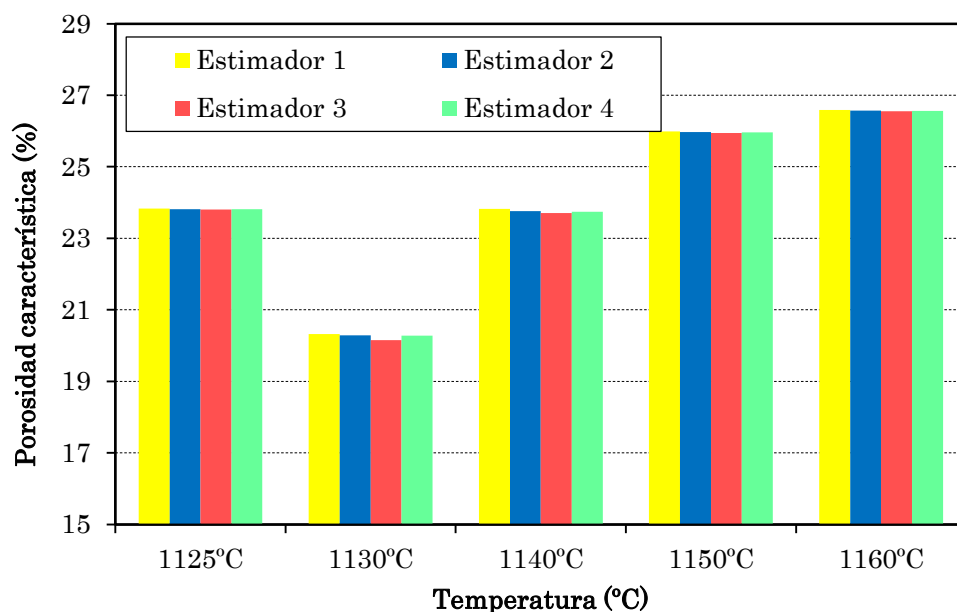


Figura 106: Porosidades características para compactación uniaxial.

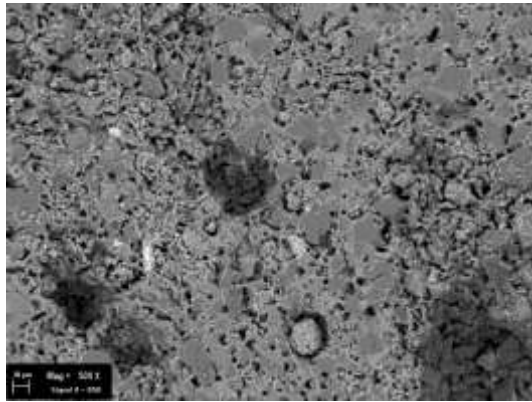
En la **Tabla 16** se pueden ver los índices de bondad (o coeficiente de determinación) R^2 obtenidos en las líneas de regresión de la distribución de Weibull. En las piezas moldeadas el R^2 de mayor valor se encuentra a la temperatura de 1140°C con 0,97 y el menor en 1125°C con 0,87. En general las piezas compactadas obtienen datos de R^2 mayores, siendo el más alto de 0,98 a 1150°C y el menor en 1160°C con 0,88. Por ejemplo, la probabilidad de que el material fabricado mediante compactación uniaxial y sinterizado a 1130°C posea una porosidad característica de 20,2% es de un 95,8%.

6.16.2.- Influencia de la temperatura durante la evolución microestructural y la porosidad.

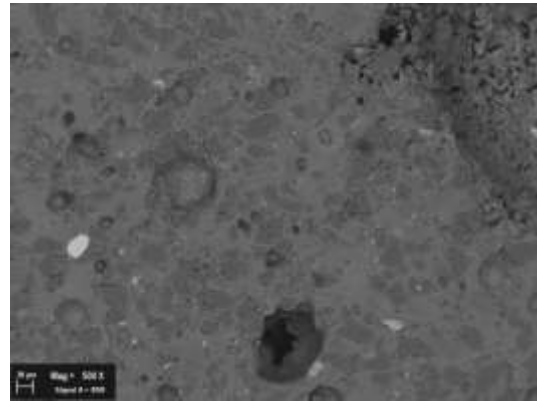
En la **Figura 107** se puede ver cómo evoluciona la microestructura y la porosidad con la temperatura. Las piezas sobre las que se realizó la observación microscópica SEM fueron las fabricadas mediante moldeo Starch. La caracterización se realizó en el Instituto de Catálisis de Cardiff.

A 1100°C se observa la formación de los cuellos entre partículas, aumento de los contactos y se formación de límites de granos, debido a los procesos de difusión. En esta temperatura se distinguen la forma y tamaño de las diferentes partículas,

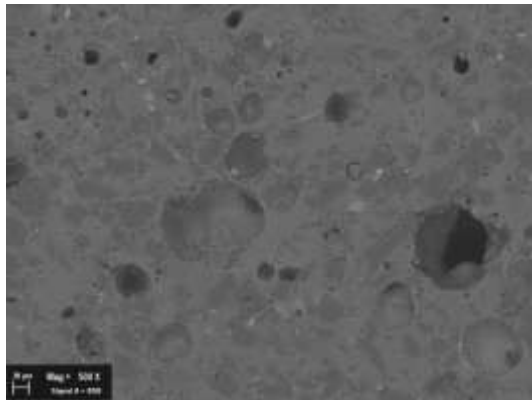
la porosidad superficial e interconectada. A 1125°C se ha producido un crecimiento de los cuellos y una significativa contracción de los poros abiertos por interacción con los límites de grano [129].



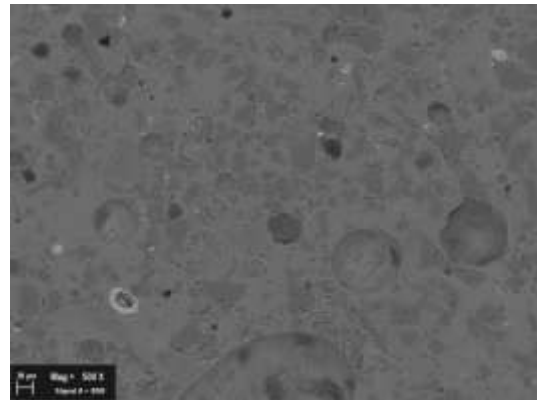
1100°C



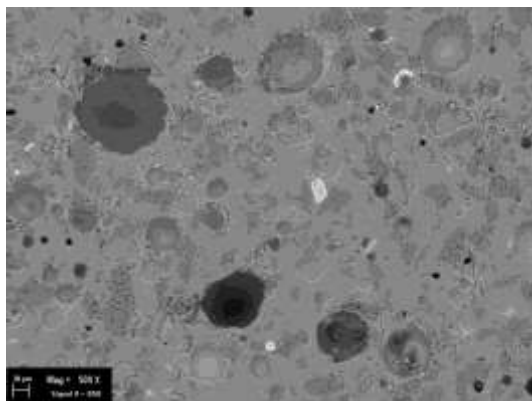
1125°C



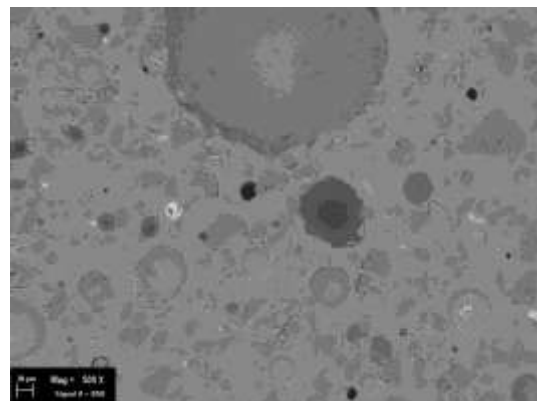
1130°C



1140°C



1150°C



1160°C

Figura 107: Evolución de la microestructura con la temperatura 1100°C – 1160°C.

A 1130°C se produce la máxima densificación, se produce un intenso crecimiento de los contactos y la formación de una porosidad cerrada. Se eliminan los poros que estaban en los límites de grano. La porosidad comienza a

transformarse de las formas irregulares a las formas esféricas [273]. Desde 1140°C a 1160°C se produce la coalescencia, el crecimiento de los poros y su esferoidización. Lo que provoca una disminución de la densidad. A 1160°C se puede observar una homogeneización de la estructura.

Los resultados obtenidos para el material moldeado son extrapolables para el mismo material compactado con la salvedad de que los poros serán más pequeños y la coalescencia final será mayor. Esto viene apoyado por la curva de sinterabilidad y con las microestructuras obtenidas mediante microscopía óptica.

6.17.- Caracterización microestructural durante el proceso de sinterización mediante microscopía electrónica.

Como se ha comentado anteriormente las microestructuras obtenidas tanto por moldeo como por compactación son similares. Mediante SEM-EDX se analizó la composición química de las piezas sinterizadas a las diferentes temperaturas. Previamente a la observación en el SEM, las piezas se recubrieron con grafito. El objetivo inicial fue la determinación de compuestos de carácter volátil que pudiesen abandonar la pieza. Este estudio se llevó a cabo en el Instituto de Catálisis de Cardiff.

En la **Tabla 17** se muestra la composición química promedio de las piezas sinterizadas procedentes de las diferentes moliendas.

Tabla 17: Composición química promedio de las piezas sinterizadas.

Peso (%)	M 1100°C	M 1125°C	M 1130°C	M 1140°C	M 1150°C	M 1160°C
SiO₂	75,76	77,68	77,6	77,56	77,47	77,94
Al₂O₃	12,96	12,54	12,35	11,88	11,72	11,72
CaO	4,02	3,33	3,55	3,93	3,96	3,66
K₂O	1,29	1,29	1,38	1,45	1,47	1,375
MgO	1,94	1,65	1,5	1,38	1,45	1,515
Na₂O	2,00	1,96	1,8	1,51	1,66	1,745
TiO₂	0,19	0,21	0,22	0,27	0,27	0,235
Fe₂O₃	0,93	1,05	1,30	1,70	1,71	1,52
CuO	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
SO₃	0,89	0,27	0,28	0,3	0,27	0,27
P₂O₅	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

El compuesto mayoritario es en todos los casos el SiO₂ con valores entre 75 – 78 %, el segundo compuesto con más porcentaje es el Al₂O₃ con valores comprendidos entre 11,7 – 13 %. El tercer compuesto es el CaO con valores entre

3,3 – 4 %, el SO_3 a bajas temperaturas tiene un valor 0,89%, mientras que a mayor temperatura se mantiene el valor. Esto indica que éste se encuentra en su forma combinada y el resto se ha volatilizado a temperaturas por debajo de 1125°C . Al producirse la eliminación de parte del azufre se produce una ligera modificación en el porcentaje relativo de óxidos. En menor porcentaje se encuentran K_2O , MgO , Na_2O , TiO_2 , Fe_2O_3 , CuO , P_2O_5 .

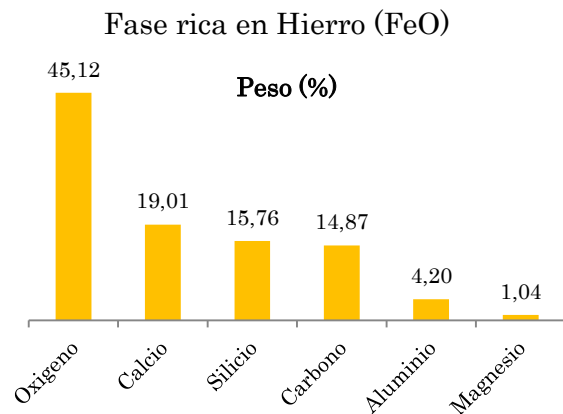
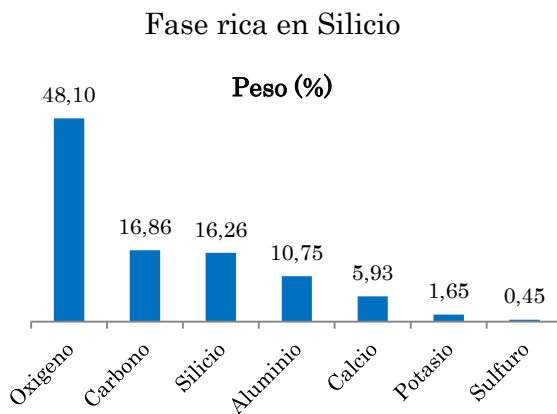
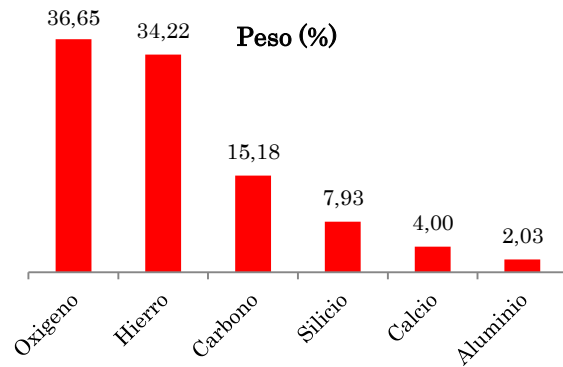
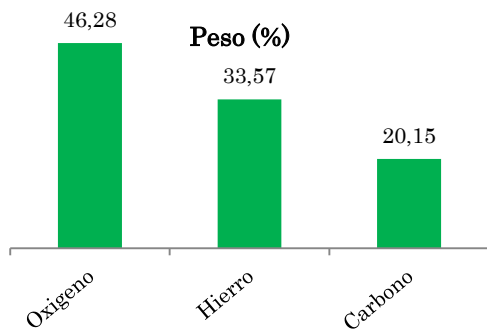
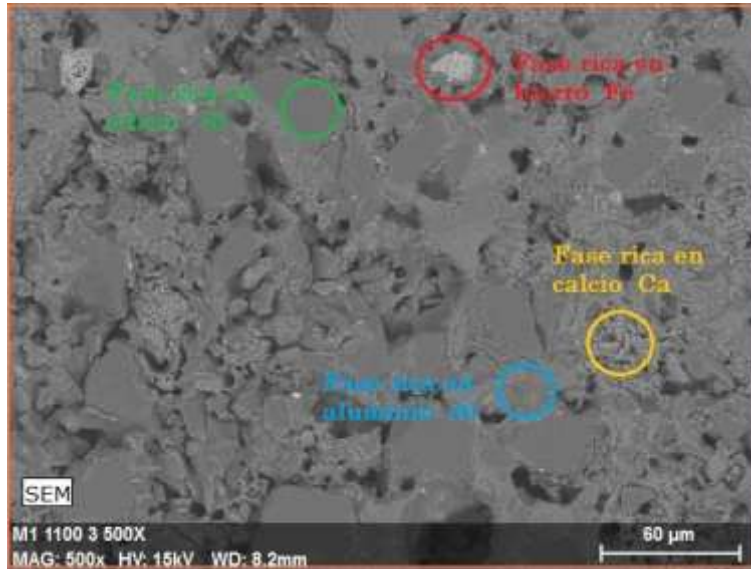
También se realizó un pequeño estudio sobre la evolución microestructural en función de la temperatura. Al aumentar la temperatura se produce una evolución de las fases cambiando el porcentaje relativo de las mismas [274].

En la **Figura 108** se muestra la microestructura del material sinterizado a 1100°C así como la composición por óxidos de las fases principales ricas en calcio, silicio, hierro y aluminio. Se ha encontrado TiO_2 procedente de ladrillos. Se pueden ver claramente las partículas aportadas por los cantos rodados del hormigón con forma angulosa. A esta temperatura, alguna de estas partículas comienza a cuartearse para comenzar a reaccionar con el resto de las fases.

Se nota como se están formado todavía cuellos de unión y la estructura, aunque posee entidad, no está completamente densificada, apareciendo como estructura esponjosa en algunas zonas. Estas zonas con una mayor cantidad de porosidad asociada de pequeño tamaño corresponden con áreas ricas en alúmina y óxido de calcio. El primero de ellos promoverá la aparición de fase líquida que usa el resto de la estructura y el segundo de ellos se combinará con las fases silíceas y ricas en aluminio dando lugar a fases afines a los cementos [194]. Existen inclusiones de Fe procedentes del molino de bolas.

En la **Figura 109** se muestra la microestructura a 1130°C . A diferencia de la microestructura de 1100°C , muestra una densificación mucho mayor producida por la aparición de la fase líquida, haciendo que los fenómenos de sinterización se aceleren de forma importante [129, 194]. Esta fase líquida suele estar generada por compuestos ricos en aluminio, hierro y cal, indicando de esta forma que los silicoaluminatos (procedentes mayoritariamente del ladrillo o del mortero) y el CaO interaccionarán dando nuevas fases líquidas o sólidas. Estos compuestos ayudan a que las partículas de sílice, procedentes del hormigón, se integren dentro de la estructura. Las fases ricas en CaO suelen ubicarse cerca de la porosidad, lo cual podría ser interesante para futuras aplicaciones. Aparecen inclusiones de óxido de

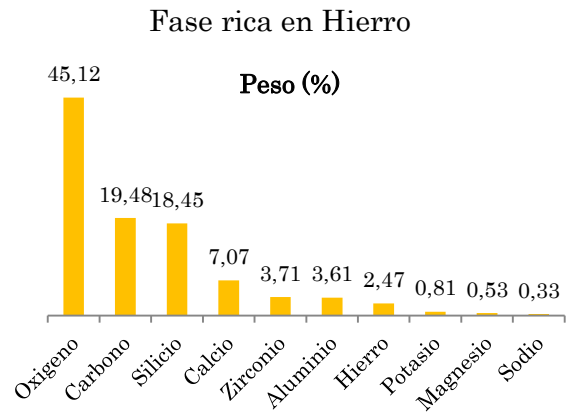
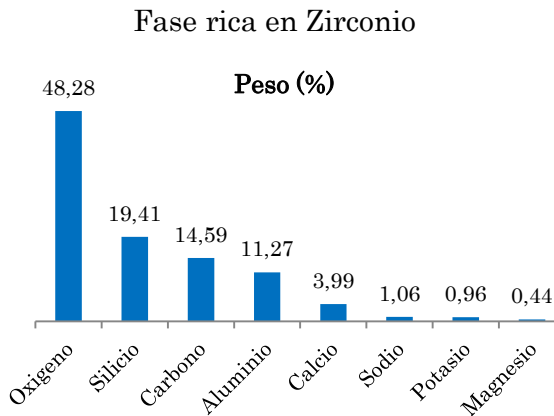
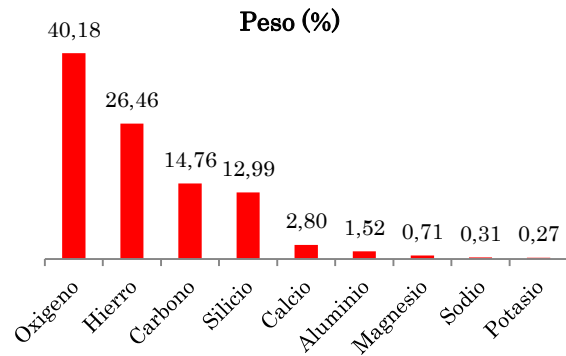
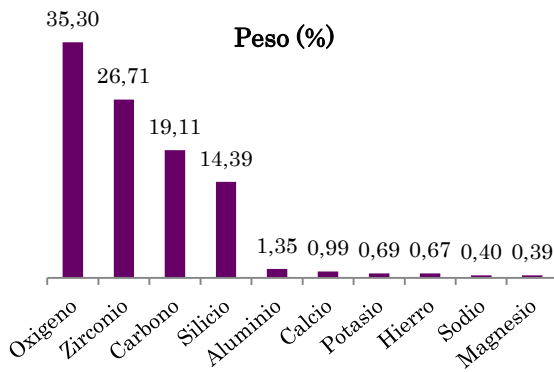
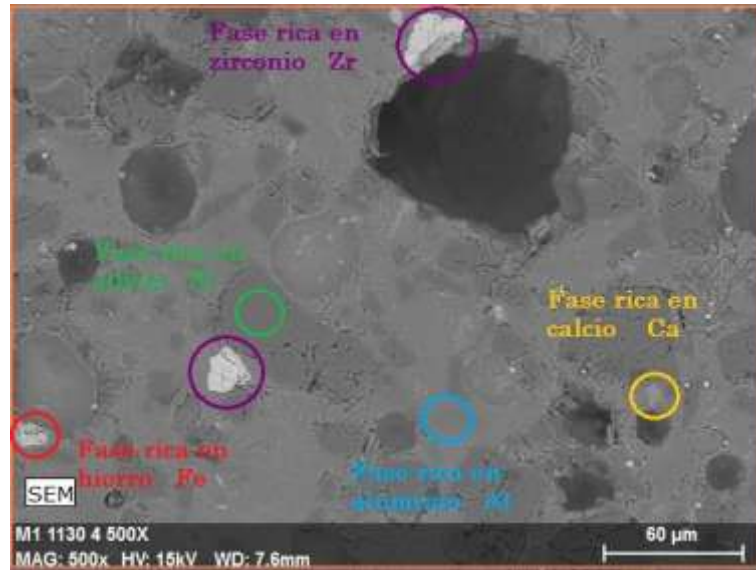
zirconio (elemento que junto con el óxido titanio se añade a los ladrillos) y óxido de hierro.



Fase Intersticial (aluminosilicatos)

Fase rica en Calcio

Figura 108: Microestructura e identificación de las fases en las piezas sinterizadas a 1100°C.



Fase rica en intersticial o matriz

Fase rica en Calcio

Figura 109: Microestructura e identificación de las fases en las piezas sinterizadas a 1130°C.

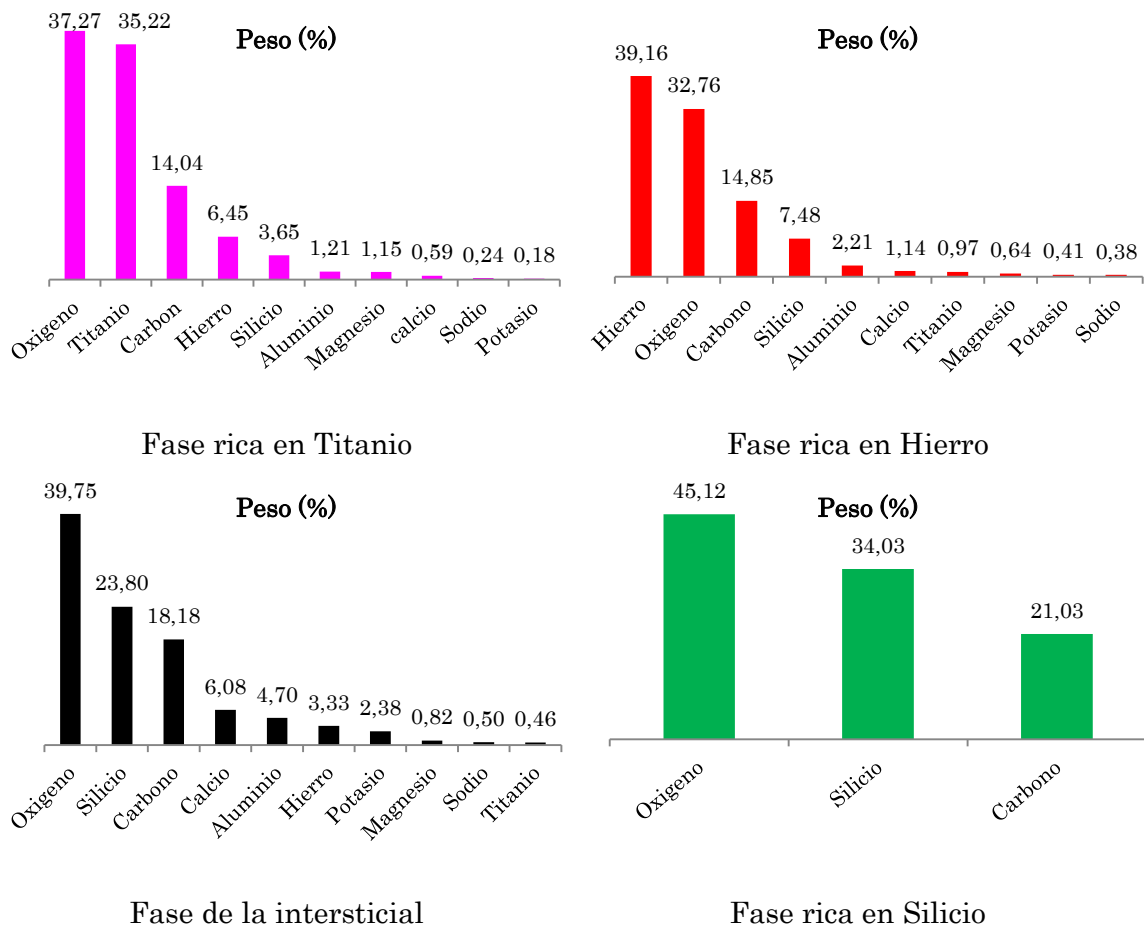
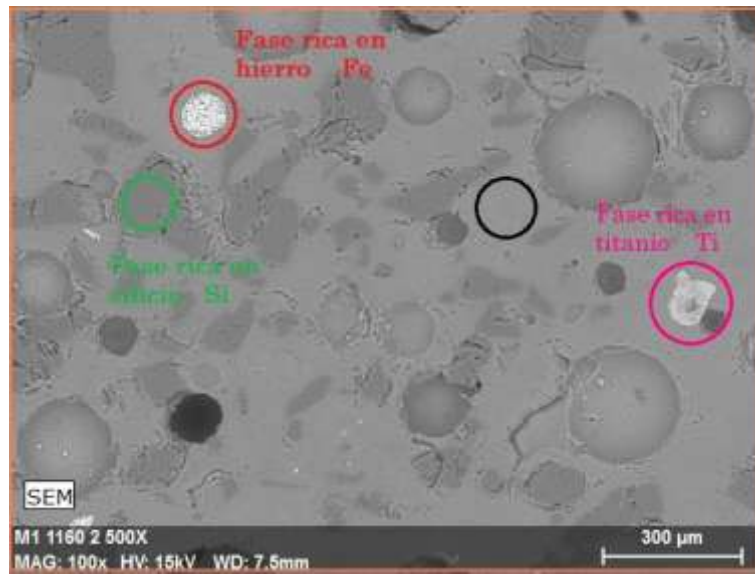


Figura 110: Microestructura e identificación de las fases en las piezas sinterizadas a 1160°C.

En la Figura 110, se puede observar la microestructura a la temperatura de 1160°C. La diferencia más importante con respecto a la que se obtuvo a la

temperatura de 1130°C, es el aspecto de la porosidad más esférica, consecuencia del fenómeno de sobresinterización, y a un aumento de la homogeneidad de la estructura. La distribución de la sílice aparenta ser un refuerzo de la fase matriz procedente de los aluminosilicatos y la CaO que ha reaccionado. En resumen, el refuerzo sería la fase rica en silicio y la fase matriz de aluminosilicatos que ha aportado la fase líquida en la etapa de sinterización. La mayoría de las partículas de SiO₂, las cuales proceden del hormigón y del mortero, han reaccionado con la fase matriz. Esta estructura “reforzada” es previsible que tenga una influencia positiva en cuanto al comportamiento mecánico de las piezas con respecto a un cerámico tradicional.

6.18.- Ensayo de dureza y fiabilidad asociada.

Uno de los ensayos más sencillos de realizar y que puede dar idea de la calidad de los materiales cerámicos es la dureza. La evaluación de la dureza en las piezas sinterizadas se hizo con un microdurómetro de ultrasonidos. Se ensayaron las piezas sinterizadas en el intervalo de temperaturas de 1125°C – 1160°C, y así poder observar la evolución de la dureza con la temperatura y en función del tipo de conformado.

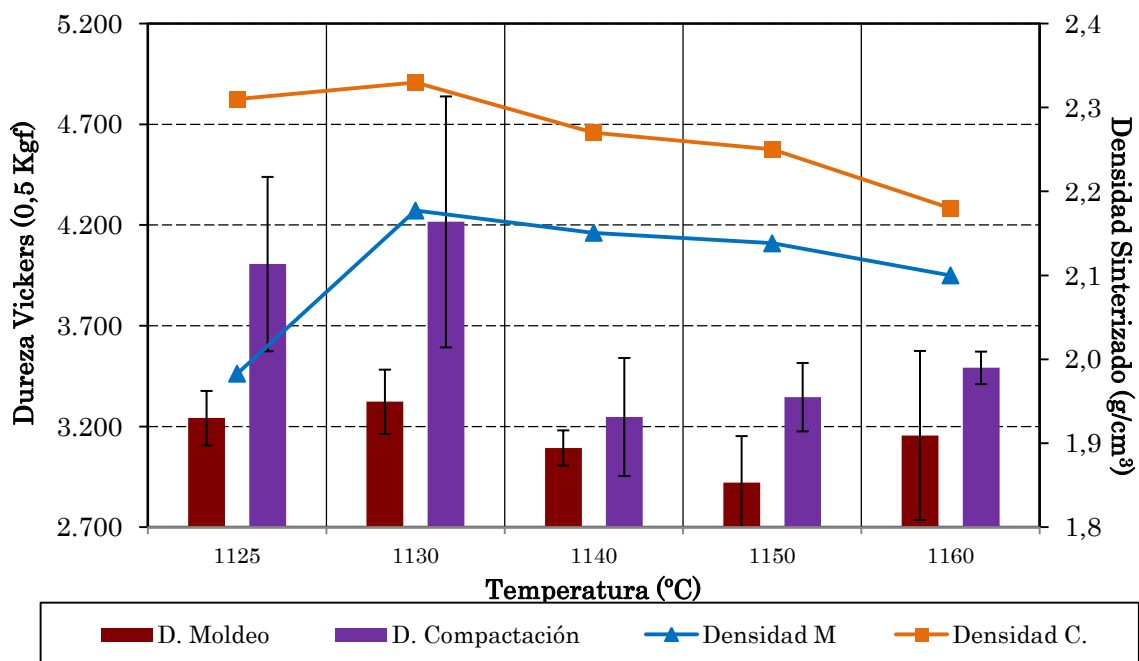


Figura 111: Representación de las durezas promedio comparadas con las densidades de las piezas fabricadas por moldeo Starch con almidón y por compactación.

Las durezas promedio obtenidas por los dos tipos de conformado se muestran en la [Figura 111](#). Como se observa, la tendencia de ambas series (moldeo y compactación) es semejante y transcurren acordes a las densidades obtenidas, a excepción de los resultados a 1160°C, donde disminuye la densidad pero la dureza aumenta.

A bajas temperaturas 1125°C y 1130°C se encuentran las durezas más elevadas para después disminuir para el resto de las temperaturas, pero según aumenta la temperatura de sinterización también lo hace ligeramente la dureza. En las piezas obtenidas por moldeo, aunque hay durezas que son más elevadas que otras, los valores son muy semejantes entre sí. En el caso del conformado por compactación uniaxial, hay una clara diferencia entre los valores más altos y los más bajos. También se observa como en las piezas fabricadas mediante moldeo, las cuales tienen mayor porosidad y menor densidad, han obtenido menores durezas en todos los casos estudiados. En las dos series el mayor valor de dureza se encuentra en la temperatura de sinterización de 1130°C con 4215 HV para las piezas compactadas y 3241 HV para las piezas moldeadas, teniendo una diferencia de 893 HV. Por el contrario la mínima diferencia entre los dos conformados se encuentra en la temperatura de 1140°C, 3247 HV para el conformado por compactación y 3093 HV para el conformado por moldeo, siendo la diferencia de 153 HV. El valor más bajo alcanzado es por moldeo a la temperatura de 1150°C con un valor de 2921 HV. La discrepancia entre ambas series es debida a la diferencia de porosidad.

En cambio, las dispersiones obtenidas son bajas para las piezas moldeadas a 1125°C y 1130°C frente las obtenidas para las compactadas. Una dispersión baja indica que las fases creadas en el proceso de sinterización son bastante homogéneas. En el método por compactación a temperaturas más bajas hay cúmulo de fases heterogéneas y que según aumenta la temperatura las fases son más homogéneas. En las temperaturas más altas (1150°C y 1160°C) la dispersión es menor en las piezas compactadas, ocurriendo lo contrario en las moldeadas. Este fenómeno se puede explicar por la formación de la fase intersticial de mayor dureza. A esta temperatura el material se encuentra sobresinterizado, lo que conlleva la aparición de fases vítreas en presencia de porosidad de gran tamaño que hace que influya de forma negativa sobre la dispersión. *Paneto et al.* [275] señalan que el porcentaje de porosidad en los materiales cerámicos influye en la dureza.

Otro factor a tener en cuenta en la dispersión de los datos de dureza, es cuando se realiza el ensayo, si el penetrador incide sobre un poro, la medida puede ser errónea. Y la superficie de la pieza debe ser lo más plano paralela posible, de esta forma el indentador debe incidir perpendicularmente para que la medida sea más correcta.

Concluyendo, se puede decir que mediante el conformado por compactación uniaxial se alcanzan los valores de dureza más elevados en todos los casos, y en particular para la temperatura de 1130°C, la cual es la que mayor densidad ha presentado. En las piezas por moldeo a 1130°C también se alcanza el valor más elevado de ese grupo. La influencia de la porosidad sobre los valores resultantes es determinante.

El módulo de Weibull (m), el valor de la pendiente se encuentre entre 4 y 6 para ambos conformados siendo una correlación aceptable. La pendiente es baja e inferior a los valores que se obtienen para los materiales metálicos sinterizados [276, 277, 278].

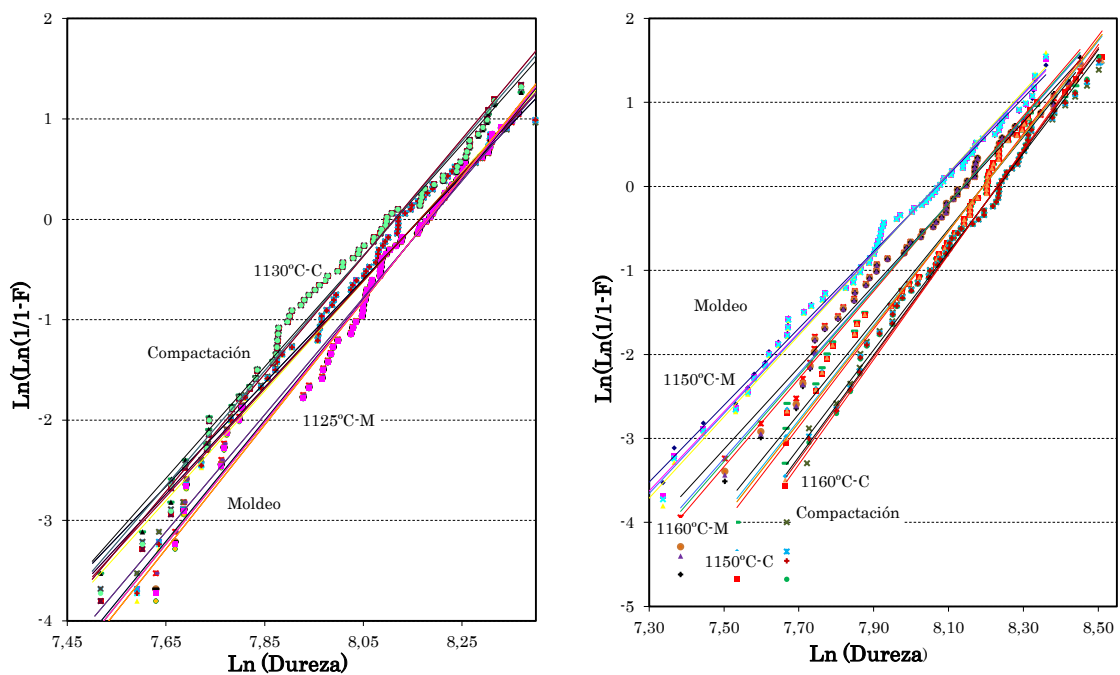


Figura 112: Distribución Weibull de la dureza para el moldeo starch y compactación.

Las ecuaciones de regresión obtenidas tras aplicar la distribución de Weibull se encuentran reflejadas en la **Figura 112** y **Tabla 18**. Para ambos conformados las líneas de regresión se solapan y superponen para las temperaturas entre 1125°C a

1140°C. Aun así, las líneas de tendencia que se acercan más al eje de ordenadas corresponden con las piezas compactadas. Sin embargo, para las temperaturas de 1150°C y 1160°C, sucede que a mayor temperatura más tienden a colocarse a la derecha. Este fenómeno ocurre en las dispersiones obtenidas de las durezas medias, debido a los efectos del aumento de porosidad por la sobresinterización y la fase intersticial.

Tabla 18: Resultados de la distribución de Weibull para el moldeo Starch y la compactación.

T (°C)	ESTIMADORES			
	$F_{j1} = \frac{j}{(n+1)}$	$F_{j2} = \frac{(j-0,3)}{(n+0,4)}$	$F_{j3} = \frac{(j-0,5)}{n}$	$F_{j4} = \frac{(j-(3/8))}{(n+0,25)}$
	MOLDEO			
1125	$y = 5,1541x - 42,089$ $R^2 = 0,9539$	$y = 5,3185x - 43,424$ $R^2 = 0,9501$	$y = 5,4527x - 44,514$ $R^2 = 0,9454$	$y = 5,3658x - 43,808$ $R^2 = 0,9486$
1130	$y = 5,823x - 47,657$ $R^2 = 0,9839$	$y = 6,016x - 49,228$ $R^2 = 0,9823$	$y = 6,1741x - 50,515$ $R^2 = 0,9795$	$y = 6,0716x - 49,681$ $R^2 = 0,9815$
1140	$y = 5,5423x - 44,977$ $R^2 = 0,9793$	$y = 5,7136x - 46,36$ $R^2 = 0,9734$	$y = 5,8525x - 47,482$ $R^2 = 0,9669$	$y = 5,7626x - 46,756$ $R^2 = 0,9713$
1150	$y = 4,5767x - 36,932$ $R^2 = 0,9907$	$y = 4,7221x - 38,098$ $R^2 = 0,9864$	$y = 4,8402x - 39,046$ $R^2 = 0,9812$	$y = 4,7637x - 38,432$ $R^2 = 0,9848$
1160	$y = 4,868x - 39,637$ $R^2 = 0,9895$	$y = 5,0603x - 41,194$ $R^2 = 0,9865$	$y = 5,2196x - 42,484$ $R^2 = 0,9824$	$y = 5,1162x - 41,646$ $R^2 = 0,9853$
COMPACTACIÓN				
1125	$y = 4,1436x - 34,793$ $R^2 = 0,7069$	$y = 4,2997x - 36,095$ $R^2 = 0,7043$	$y = 4,4301x - 37,183$ $R^2 = 0,7015$	$y = 4,3453x - 36,476$ $R^2 = 0,7034$
1130	$y = 4,0087x - 33,846$ $R^2 = 0,903$	$y = 4,1498x - 35,03$ $R^2 = 0,8954$	$y = 4,265x - 35,997$ $R^2 = 0,8874$	$y = 4,1904x - 35,371$ $R^2 = 0,8928$
1140	$y = 3,1848x - 26,098$ $R^2 = 0,854$	$y = 3,2985x - 27,022$ $R^2 = 0,8477$	$y = 4,4301x - 37,183$ $R^2 = 0,7015$	$y = 3,3312x - 27,288$ $R^2 = 0,8455$
1150	$y = 5,4337x - 44,53$ $R^2 = 0,9772$	$y = 5,6408x - 46,218$ $R^2 = 0,9744$	$y = 4,265x - 35,997$ $R^2 = 0,8874$	$y = 5,7007x - 46,707$ $R^2 = 0,9732$
1160	$y = 5,8505x - 48,167$ $R^2 = 0,9847$	$y = 6,0646x - 49,922$ $R^2 = 0,9791$	$y = 6,2397x - 51,357$ $R^2 = 0,9725$	$y = 6,1262x - 50,427$ $R^2 = 0,977$

Aunque los valores de dureza proceden de diferentes piezas fabricadas a partir de distintas moliendas (para moldeo), el ajuste a la distribución de Weibull es buena y en algunos casos superiores a los obtenidos por compactación. Lo que indica que, respecto a la dureza del material fabricado a las temperaturas de sinterización estudiadas tiene un comportamiento homogéneo. Es decir, ni la

molienda ni la fabricación manual influyen de forma notoria sobre el comportamiento fiable respecto a la dureza, pero sí se produce una dependencia de las fases formadas.

En las Figuras 113 y 114, se obtiene la dureza característica para cada estimador utilizado. En conjunto las durezas características son algo más elevadas en todos los casos con respecto a las durezas medias. Observando la dureza característica obtenida por cada estimador, resulta que el primer estimador estudiado posee una dureza característica ligeramente superior con respecto a los demás en el intervalo de temperatura estudiado. El mayor valor de dureza característica es el obtenido a 1130°C con un valor de 3584,1 HV, y el mínimo corresponde a la temperatura de 1150°C con un valor de 3195,7 HV en las piezas moldeadas. El mayor valor de dureza característica para las piezas compactadas es el obtenido a 1130°C con un valor de 4432,8 HV, y el mínimo corresponde a la temperatura de 1140°C con un valor de 3621 HV. El Fj1 es el mejor estimador, es decir, el que mejor se adapta a la distribución de Weibull. Los valores de dureza característica son mayores los obtenidos en las piezas compactadas.

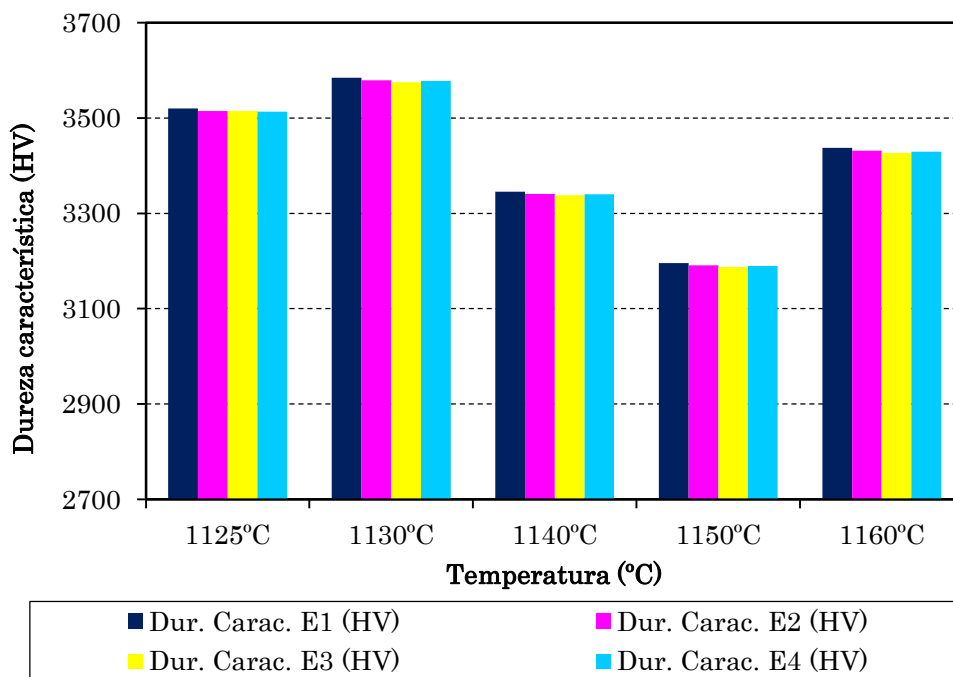


Figura 113: Durezas características para las piezas fabricadas por moldeo.

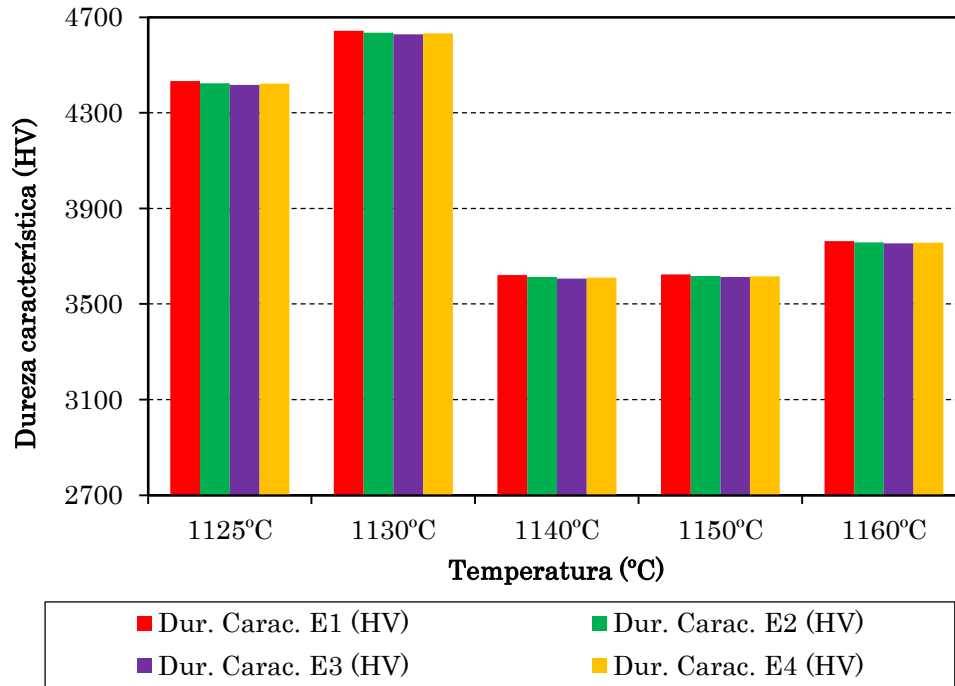


Figura 114: Durezas características para las piezas fabricadas por compactación.

En general el índice de bondad (R^2) es elevado, lo que indica que es bueno, e incluso en algunos casos es excelente, como en la temperatura de 1150°C que es el más elevado 0,99 en moldeo y 0,98 en compactación (Tabla 18). El R^2 mejor se encuentra en el primer estimador, coincidiendo con la dureza característica. La temperatura de 1125°C posee el menor R^2 , con un valor de 0,95 en moldeo y 0,70 en compactación. La temperatura de 1130°C tiene un valor de 0,983, es decir, que hay un 98,3 % de probabilidades de encontrar la dureza de 3584,1 HV en una pieza moldeada y sinterizada a esa temperatura, siendo una probabilidad elevada. En el caso de la compactación también se observa que para 1130°C, la mayor dureza característica es 4432,8 HV el R^2 es de un 90,3 %.

Añadir que una de las mayores limitaciones en cuanto a la compactación uniaxial de cerámicos es el control de la presión aplicada. Aunque las propiedades obtenidas mediante compactación uniaxial han sido buenas, la cantidad de piezas defectuosas ha sido mayor debido a que la prensa carecía de un control para prefijar la presión aplicada y que la matriz de compactación no era flotante, con lo cual la extracción de las piezas ha sido, en ocasiones, complicada. Por otro lado, el moldeo starch es una técnica muy sencilla, aunque lenta y laboriosa, que uno de los mayores hándicap que posee es ser manual.

Como consecuencia de lo anterior fue necesario optar por un proceso sencillo con aplicación de presión, y que resaltase lo bueno que tienen los otros dos procesos de fabricación. El procedimiento elegido para fabricar piezas mayores fue el conformado por extrusión, empleado habitualmente para las cerámicas tradicionales. Así en los ensayos mecánicos se plantearon para fabricar piezas por moldeo y extrusión y comparar los resultados.

6.19.- Fabricación de piezas rectangulares para ensayos mecánicos.

Caracterizado el comportamiento del material en los apartados anteriores, a través de la curva de sinterabilidad se determinó 1130°C como la temperatura de sinterización a la que se obtenía la máxima densidad en las condiciones estudiadas. De forma paralela, también se decidió sinterizar piezas a 1100°C por varias razones: debido a la similitud del color con los ladrillos tradicionales y por la elevada porosidad que puede resultar adecuada desde el punto de vista acústico. Usando la curva de sinterabilidad como base para obtener productos con prestaciones mecánicas o funcionales en función de la temperatura elegida.

Se decidió fabricar piezas de forma rectangular para ensayar a flexión y compresión. En función de los resultados previos se emplearon dos tipos de conformado: moldeo Starch o con almidón y extrusión.

6.19.1.- Conformado de las piezas y valor de la densidad en verde.

El material utilizado para la fabricación de las piezas fue de las diferentes moliendas mezcladas homogéneamente, para el conformado por extrusión y moldeo. Aunque algunas piezas moldeadas están fabricadas con el polvo de moliendas concretas o mezcla controlada de varias de ellas. Teniendo en todo momento presente la trazabilidad de las moliendas, aunque como ya se demostró no era influyente este parámetro. En todas ellas se utilizó la fracción granulométrica retenida en el tamiz de 63 μm , dado que los resultados previos de granulometría que indicaban que el tamaño de partícula estaba en torno al tamiz de 20 μm debido a la aglomeración de las partículas.

Se determinó la densidad en verde. El promedio de las densidades en verde de las piezas moldeadas de forma rectangular fue de 1,47 g/cm³, ligeramente superior al obtenido en el moldeo de las piezas cilíndricas (1,44 g/cm³) e inferior al

obtenido en las piezas cilíndricas obtenidas por compactación ($1,8 \text{ g/cm}^3$) (Figura 115). Permaneciendo por encima del ladrillo 100% y del HM-30, y por debajo del cemento 100%. Mientras que las piezas elaboradas por extrusión alcanzaron un valor de $1,6 \text{ g/cm}^3$, mayor al mismo material conformado mediante moldeo y permaneciendo por encima del ladrillo 100% y del HM-30 aunque por debajo del cemento 100%.

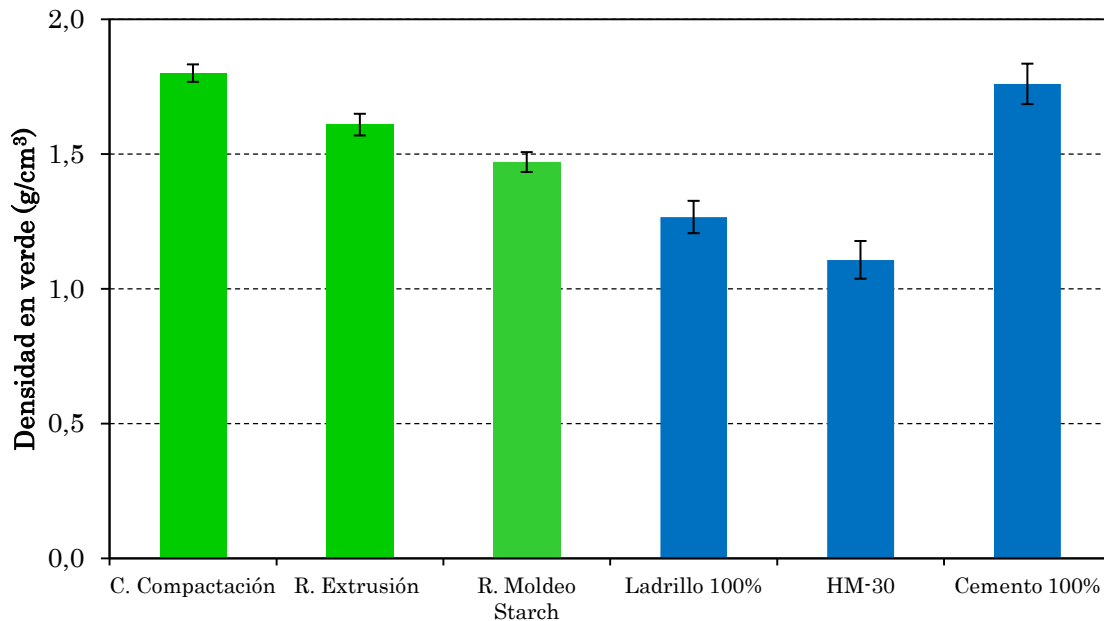


Figura 115: Comparación de las densidades en verde.

6.19.2.-Comparación de densidades y contracción volumétrica.

El ciclo de sinterización de las piezas rectangulares se realizó a las temperaturas de 1130°C y 1100°C . La primera de ellas porque el material presentaba mayor contracción y densidad, y la segunda por ser semejante en aspecto al ladrillo tradicional. Para el conformado por extrusión no es necesario realizar curva de sinterabilidad, ya que este conformado se encuentra entre el conformado por moldeo y el conformado por compactación, cuyas curvas de sinterabilidad ya se conocen.

La densidad media de sinterizado para las piezas moldeadas rectangulares a 1130°C fue de $2,12 \text{ g/cm}^3$, similar al obtenido anteriormente por moldeo ($2,15 \text{ g/cm}^3$) e inferior al valor conseguido por compactación ($2,33 \text{ g/cm}^3$) (Figura 116). Los valores obtenidos para las piezas extruidas son similares, siendo el mayor de $2,25 \text{ g/cm}^3$ y $2,05 \text{ g/cm}^3$ para el menor. La densidad media obtenida es de $2,19 \text{ g/cm}^3$ con

una desviación estándar de 0,0638. En comparación con las obtenidas por los otros métodos resulta una densidad mayor que las moldeadas e inferior que las de compactación uniaxial (Figura 116).

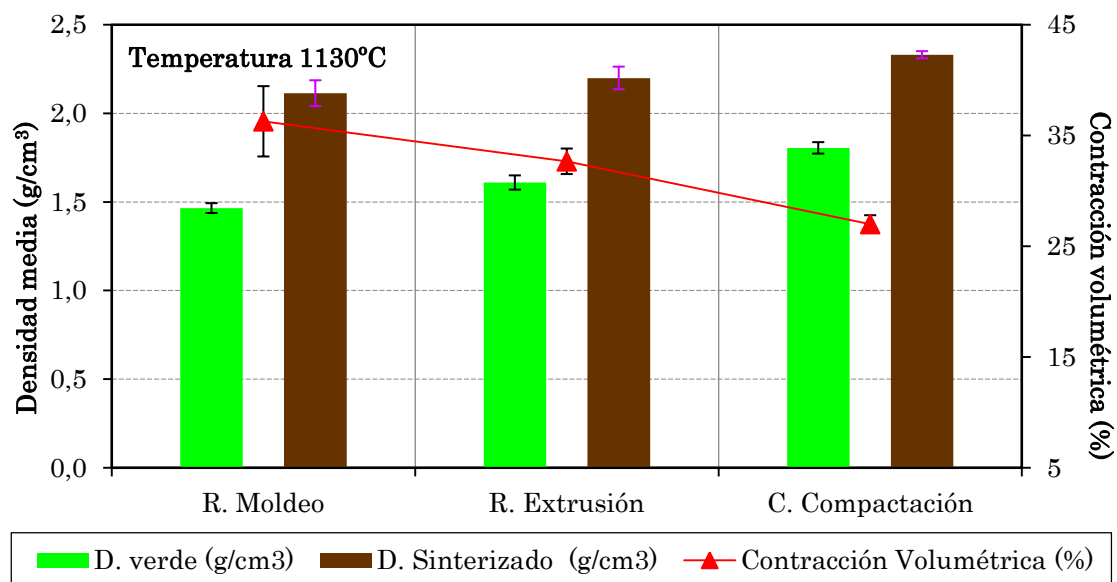


Figura 116: Promedios de densidades, absorción y contracción de los conformados.

Se observa que los valores de las densidades en verde de compactación (1,80 g/cm³) a los obtenidos para moldeo (1,46 g/cm³) y extrusión (1,60 g/cm³). Ocurre lo mismo en la densidad de sinterizado. En los procesos realizados las desviaciones estándar han sido pequeñas. En la norma EN 771-1 [279] se especifican densidades mayores de 1000 Kg/cm³ para arcillas cocidas para su uso como ladrillos convencionales. Sin embargo, la norma alemana DIN 105-100 [280] requiere densidades entre 1200 – 2000 Kg/cm³. En el estudio [281], se fabrican ladrillos de arcilla mediante moldeo y sinterizados a 1050°C, obteniendo una densidad de 2,1 g/cm³ y se comparan con otros fabricados a partir de una mezcla de arcilla y un 25% de biosólidos, estos obtienen una densidad de 2 g/cm³.

La contracción volumétrica es mayor en las piezas conformadas mediante moldeo que las de extrusión y compactación. Para las moldeadas se obtuvo un valor de 36,2 % y para las extruidas un valor de 32,6 %, las compactadas dan un resultado de 26,9 %. Las desviaciones estándar son mayores en las piezas fabricadas mediante moldeo.



Figura 117: Contracción observada en una pieza moldeada y sinterizada a 1300°C.

Como se ha comentado anteriormente se fabricó otra serie de piezas rectangulares para sinterizar a 1100°C por moldeo y extrusión. En este caso se obtuvieron densidades similares por ambos métodos. Los valores de densidad se encuentran en torno al 1,8 g/cm³, siendo el menor de 1,81 g/cm³ y el mayor de 1,85 g/cm³. Similares densidades obtiene *Nkayem et al.* [282], en la sinterización de arcillas naturales a la misma temperatura, sin adicionarle ningún aditivo, ya que cuando adiciona mazorcas de maíz la densidad disminuye.

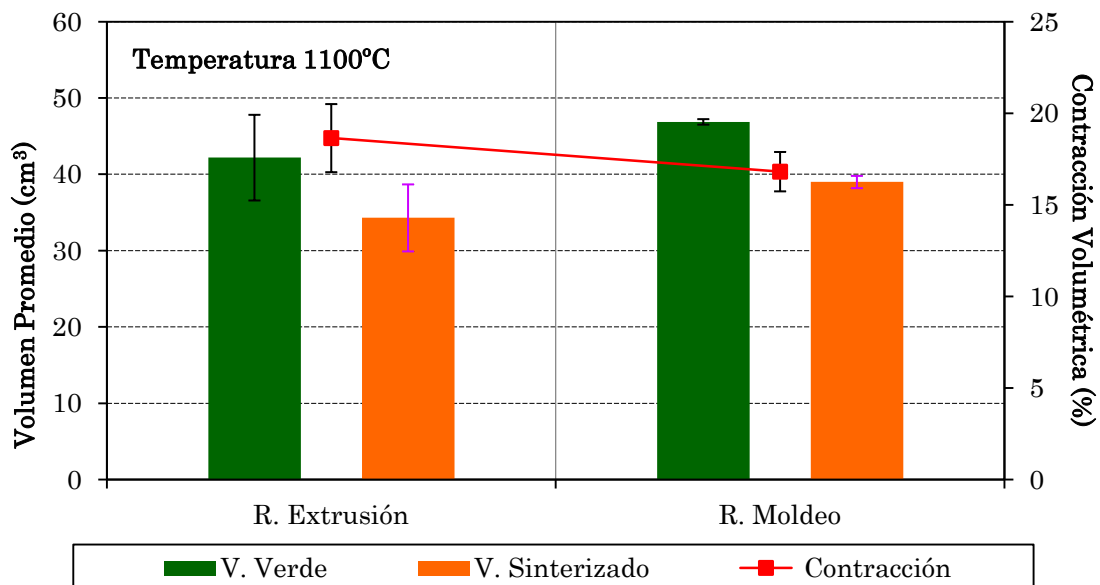
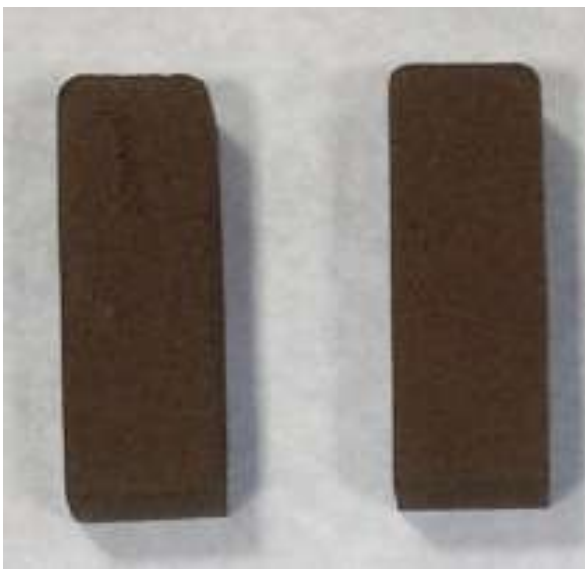


Figura 118: Contracción volumétrica de los diferentes conformados sinterizados a 1100°C.

El promedio de contracción volumétrica obtenido en las piezas sinterizadas a 1100°C para los conformados por moldeo y extrusión (Figura 118). La menor

contracción se obtuvo para las piezas conformadas mediante moldeo con un valor de 16,8 % y las piezas extruidas tuvieron un valor de 18,6%. La dispersión de resultados obtenida es menor en el caso del moldeo que en la extrusión. Las variaciones pueden ser debidas a la posición en el horno más que al mismo hecho que al conformado. Esto indica que sinterizar a temperaturas inferiores a la óptima respecto a la densidad puede suponer una mayor dispersión de valores. Al comparar los dos tipos de conformados empleados, se observa una mayor contracción en las piezas extruidas, sin embargo presentan mayor desviación.

vez sinterizadas presentando una tonalidad de un color marrón oscuro.



Moldeo 1130°C



Extrusión 1130°C



Moldeo 1100°C



Extrusión 1100°C

Figura 119: Algunas de las piezas rectangulares fabricadas mediante a) moldeo y b) extrusión.

Esto indica que el método de moldeo al ser manual hay mayor posibilidad de cometer errores. Existe un mayor número de huecos en el interior con aire ocluido. Además, el material se conforma mediante amasado y las partículas en el interior del molde pueden sufrir una pequeña decantación debido a la gravedad, es decir las partículas de mayor tamaño se colocarán en la parte inferior. En el método de extrusión se aplica una fuerza que ayuda a salir el aire ocluido, dejando menos huecos entre las partículas, por lo que se produce mayor densidad y una menor contracción. En el conformado por compactación, al aplicarle presión, se elimina gran cantidad de huecos entre las partículas, con ello se producen piezas más densas.

En la **Figura 119** se pueden ver ambas series de las piezas rectangulares una vez sinterizadas presentando una tonalidad de un color marrón oscuro.

6.19.3.- Caracterización de las piezas sinterizadas a 1130°C.

Se eligió una de las piezas más representativas de las extruidas y se caracterizaron microestructuralmente en la Universitat Politècnica de Valencia. En la imagen de microscopia electrónica se revelan las diferentes fases que se forman a la temperatura de 1130°C y la porosidad asociada (**Figura 54**). Mediante SEM-EDX se han analizado algunas de las fases que aparecen a 1130°C. Como era de esperar el resultado es coherente con los análisis previos, en este caso el material es una mezcla de las distintas moliendas.

La composición química de las fases indicadas anteriormente (**Figura 120**), indica que el óxido predominante en las fases es el SiO_2 excepto en la fase indicada como “spectrum 2”, en la cual predomina el FeO . La fase “spectrum 1” de color gris oscuro y mayoritaria en el conjunto, está compuesta únicamente por SiO_2 , es decir es una partícula de arena procedente del hormigón o mortero utilizado en la molienda. La fase “spectrum 2” de color brillante se encuentra dispersa entre las demás fases, su compuesto principal es el FeO con un 75%, y 13% de SiO_2 el resto de compuestos es minoritario, las trazas encontradas de FeO proceden de las arcillas, del molino y bolas de acero utilizadas en el molino que siempre sueltan alguna partícula admisible en la mezcla. En las fases “spectrum 3” y “spectrum 4” de color gris claro, es la fase intersticial (anteriormente líquida) cuyo óxidos predominantes son el SiO_2 y el Al_2O_3 .

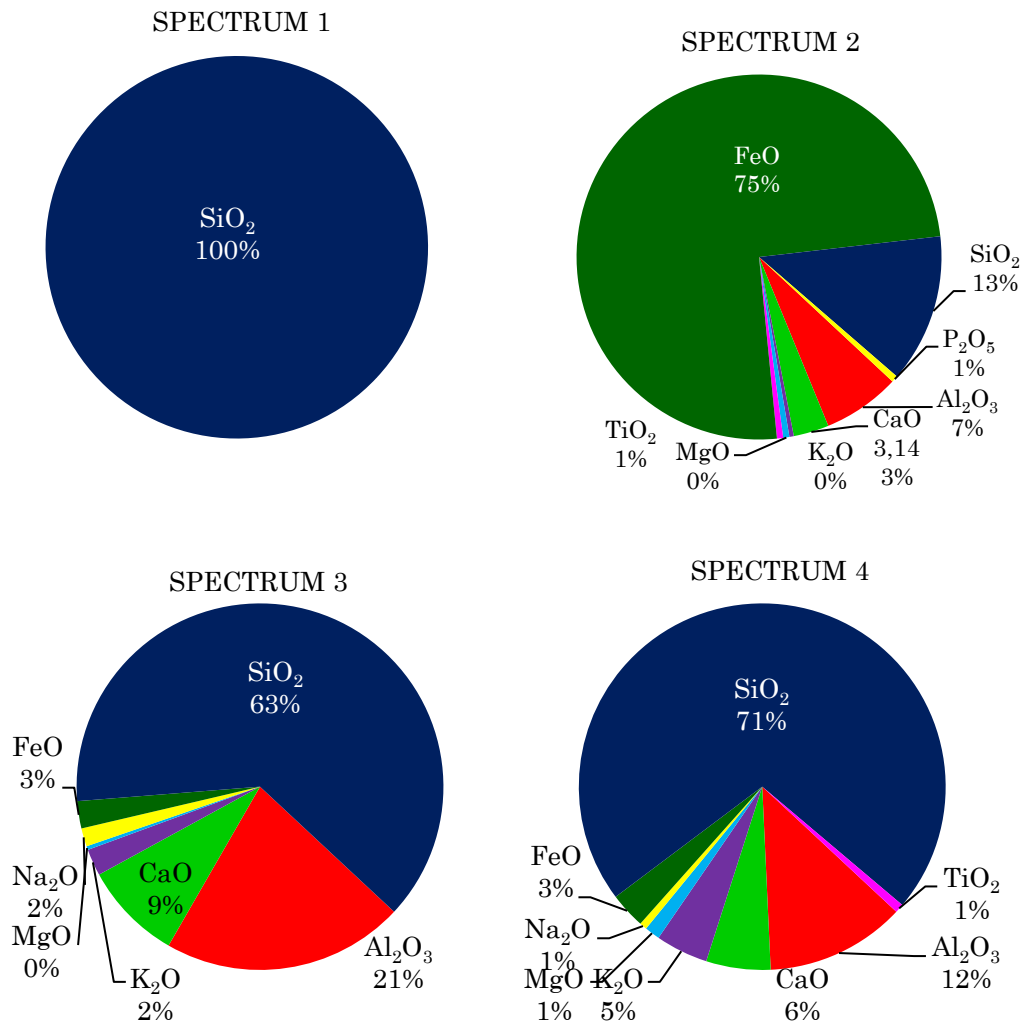
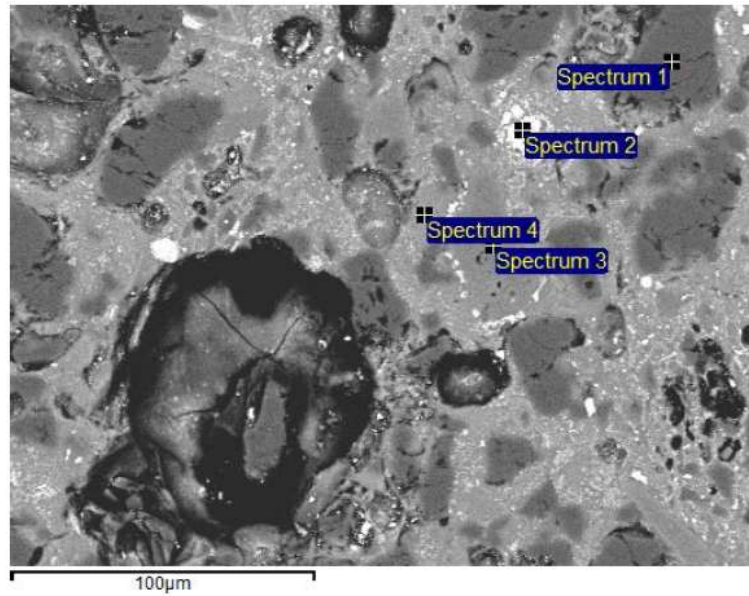


Figura 120: Detalle de la microestructura a 1130°C y análisis por óxidos de cada fase representativa.

6.19.4.- Defectología de las piezas rectangulares.

Después de la etapa de sinterización se observaron una serie de defectos en algunas de las piezas. Los defectos más comunes que se encontraron fueron alabeo, grietas por retracción y oquedades (Figura 121). Se ha querido analizar estos defectos de forma macroscópica ya que posteriormente pueden causar fallos a la hora de ensayar a flexión y compresión.



Figura 121: Defectos observados en las piezas rectangulares, moldeo y extrusión.

El alabeo se produce en las piezas que se colocaron mal en el interior del horno, este defecto solo se produce en las piezas moldeadas. Es decir, si las piezas no están bien apoyadas sobre el material utilizado de refractario, estas al sufrir la contracción por los efectos de la sinterización se recolocan mal sobre el material refractario. Por lo que cuando se abre el horno, alguna de las piezas presenta un alabeo mínimo, pero visible. También se puede producir el alabeo por efecto de

grandes diferencias en el tamaño de partícula del polvo. En la etapa de moldeo se mezcla la fracción granulométrica retenida en el tamiz de 63 μm , la cual tiene partículas $<63 \mu\text{m}$. Cuando la mezcla se vierte en el molde, y este se vibra para extraer el aire ocluido. Lo que ocurre también es que las partículas de mayor tamaño se dirigen hacia el fondo del molde, quedándose en la parte superior las de menor tamaño. Así pues, en la etapa de sinterización, la temperatura tiene una relación directa con el tamaño de partícula. Las partículas de menor tamaño sinterizan antes, por lo que se genera mayor contracción en esa zona, produciendo el alabeo.

Las grietas de retracción pueden ocurrir en ambos conformados, son debidas a las tensiones que sufre el material durante la contracción en el proceso de sinterización. Algunas de ellas son provocadas por el alabeo que sufre la pieza. Estas aparecen en las esquinas de las piezas o en alguna de sus caras.

Existen otras fisuras que se producen por las tensiones que sufre el material al salir por el cabezal de la extrusora (piezas extruidas), éstas se ubican en los bordes de la pieza, donde más tensiones por fricción ocurren. Así mismo, por ese fenómeno pueden surgir fisuras en las piezas. Esto ocurre cuando el material al salir por la boquilla se forman tensiones, las cuales exceden la tenacidad de fractura del material [283]. En la literatura buscada [284, 285, 286], los defectos más comunes encontrados son grietas internas, fracturas superficiales, cráteres superficiales.

Las oquedades o huecos, se encuentran en alguna de las caras y estas se forman debido al procedimiento de fabricación. Se ha quedado aire ocluido en esa zona en la etapa de moldeo, por lo que después del sinterizado aparece un hueco.

Otro defecto de menor importancia es el color, en alguna de las piezas la cara que está en contacto con el material refractario cambia la tonalidad. Aparece un color marrón verdoso, esto ocurre en las piezas moldeadas.

También puede aparecer alguna mancha blanquecina en las piezas, esta procede de restos de material refractario adherido. En algún caso aislado, restos de ligante que ha sido mal eliminado y que se detectan por dar un aspecto superficial más brillante (no vítreo).

Además otro defecto que se encontró en un par de piezas sinterizadas a 1100°C, debido a que se produjo una impurificación de la masa pulverulenta con caolín, son los desconches. El desconche se produce por las diferentes contracciones de volumen que sufren los dos materiales, caolín y RCD's, a la temperatura de 1100°C. Es decir, los RCD's contraen más que el caolín, con lo que se generan tensiones internas que provocan el desconche, y la lógica pérdida de propiedades mecánicas.

La fractura de cerámica comienza a partir de defectos críticos, y este fenómeno puede explicarse por la teoría de enlace más débil, que determina que la fractura siempre se propaga desde el defecto más grande favorablemente orientado a la tensión de tracción [287].

El ensayo de flexión simple es muy sensible a estas imperfecciones, por lo que puede ocurrir una dispersión estadística dispersiva [288, 289].

6.19.5.- Porosidad y Análisis de la Fiabilidad mediante la distribución de Weibull de la Porosidad.

Se decidió comprobar la porosidad superficial de 5 piezas, para ello se realizó el proceso de desbaste y pulido, a continuación, se realizaron 20 microfotografías con el microscopio y se analizaron mediante el programa ImageJ. El promedio de la porosidad superficial fue de 26,45 % con una desviación estándar de 3,6. Estos resultados son inferiores al obtenido en las piezas conformadas por compactación y superior a las piezas realizadas por moldeo (Figura 122).

En la Figura 123 se muestra la microestructura y porosidad de las piezas, procedentes de una masa pulverulenta mezclada homogéneamente con diferentes moliendas. Los fenómenos de porosidad encontrados en las diferentes piezas son muy similares. Se observa la porosidad irregular e interconectada, y la porosidad redondeada debida a los procesos de sinterización.

Se puede decir, que el proceso de conformado por extrusión al ser mecánico produce todas las piezas de manera similar, por lo que las porosidades son similares en todas las piezas y menores que en las moldeadas.

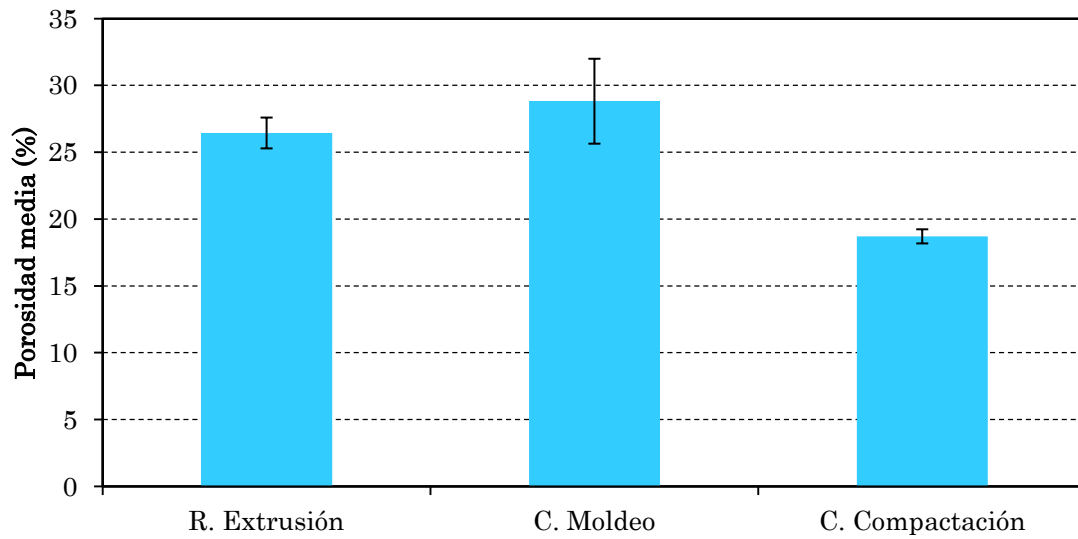


Figura 122: Comparación de la porosidad media para los diferentes conformados.

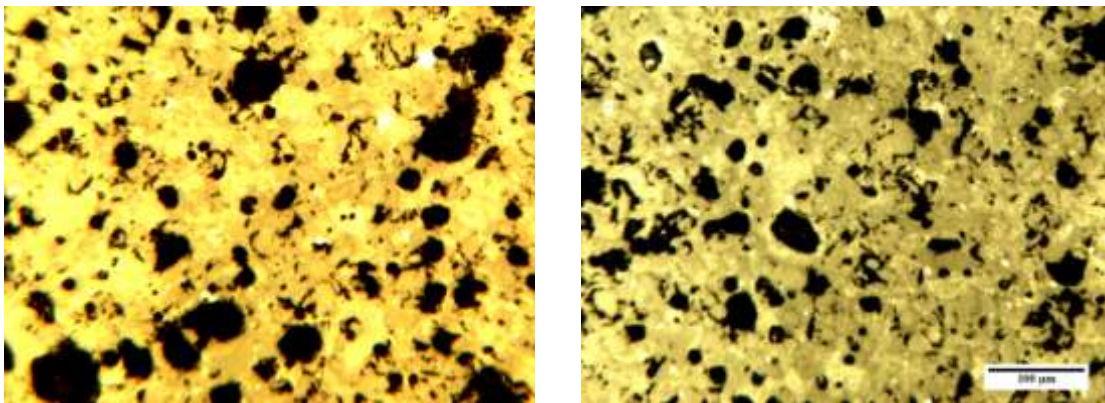


Figura 123: Porosidad superficial de diferentes piezas sinterizadas a 1130°C y conformadas por a) moldeo y b) extrusión.

En la (Tabla 19), la distribución de Weibull de la porosidad, los estimadores presentan un coeficiente de determinación (R^2) comprendidos entre el 0,88 y 0,98, en los tres conformados. Con una correlación buena. El módulo de Weibull (m), el valor de la pendiente tiene un valor comprendido entre 4 – 7,7. En la Figura 124, se observan las distribuciones de Weibull para los tres conformados, observándose en la izquierda las piezas compactadas con menor porosidad y en la derecha las piezas moldeadas con mayor porosidad. Se puede decir que el tipo de conformado influye en la porosidad.

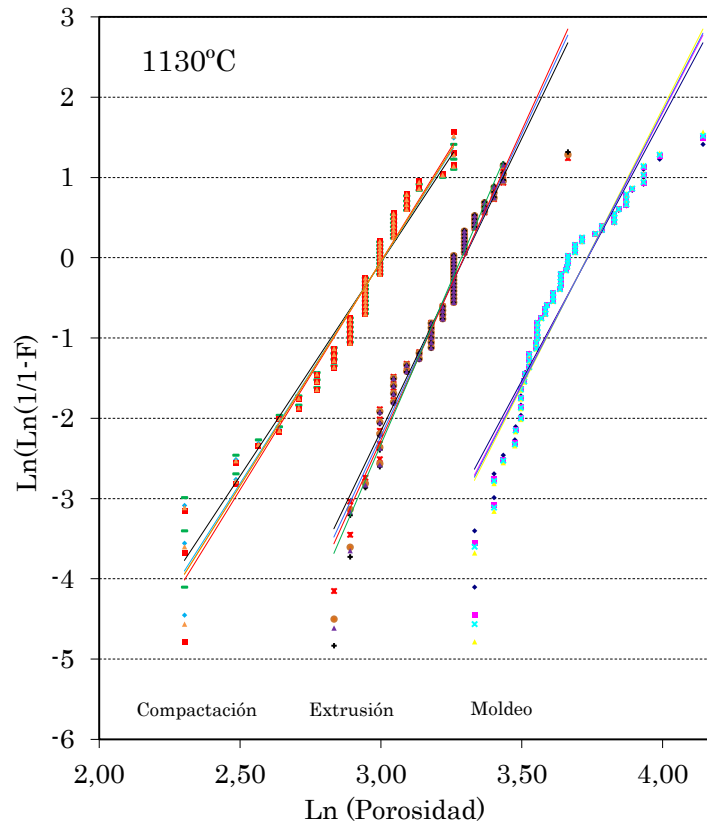


Figura 124: Distribución de Weibull de la porosidad para los tres conformados a 1130°C.

Tabla 19: Estimadores para la distribución de Weibull

1130 °C	ESTIMADORES			
	$F_{j1} = \frac{j}{(n+1)}$	$F_{j2} = \frac{(j-0,3)}{(n+0,4)}$	$F_{j3} = \frac{(j-0,5)}{n}$	$F_{j4} = \frac{(j-(3/8))}{(n+0,25)}$
Extrusión	$y = 7,2913x - 24,034$ $R^2 = 0,9447$	$y = 7,5303x - 24,815$ $R^2 = 0,9402$	$y = 7,7239x - 25,448$ $R^2 = 0,9346$	$y = 7,5987x - 25,039$ $R^2 = 0,9384$
Moldeo	$y = 5,823x - 47,657$ $R^2 = 0,9839$	$y = 6,016x - 49,228$ $R^2 = 0,9823$	$y = 6,1741x - 50,515$ $R^2 = 0,9795$	$y = 6,0716x - 49,681$ $R^2 = 0,9815$
Compactación	$y = 4,0087x - 33,846$ $R^2 = 0,903$	$y = 4,1498x - 35,03$ $R^2 = 0,8954$	$y = 4,265x - 35,997$ $R^2 = 0,8874$	$y = 4,1904x - 35,371$ $R^2 = 0,8928$

Al resolver las ecuaciones de las regresiones correspondientes a los tres conformados y sinterizados a 1130°C, se obtienen las porosidades características (Figura 125), las porosidades características obtenidas para los cuatro estimadores poseen valores cercanos en cada tipo de conformado. Observándose que la porosidad característica más alta en el conformado por moldeo y la más baja en compactación, en extrusión se obtuvo un valor de 27,01% superior al promedio

obtenido (26,4 %). En todos los conformados la porosidad característica es mayor que su promedio obtenido. Los índices de bondad son bastante similares para cada conformado, en este caso los obtenidos por extrusión obtienen los menores valores, en torno al 0,93 – 0,94. Con lo que la probabilidad de que el material posea una porosidad de 26,4 %, después del sinterizado a 1130°C es de un 94,5%.

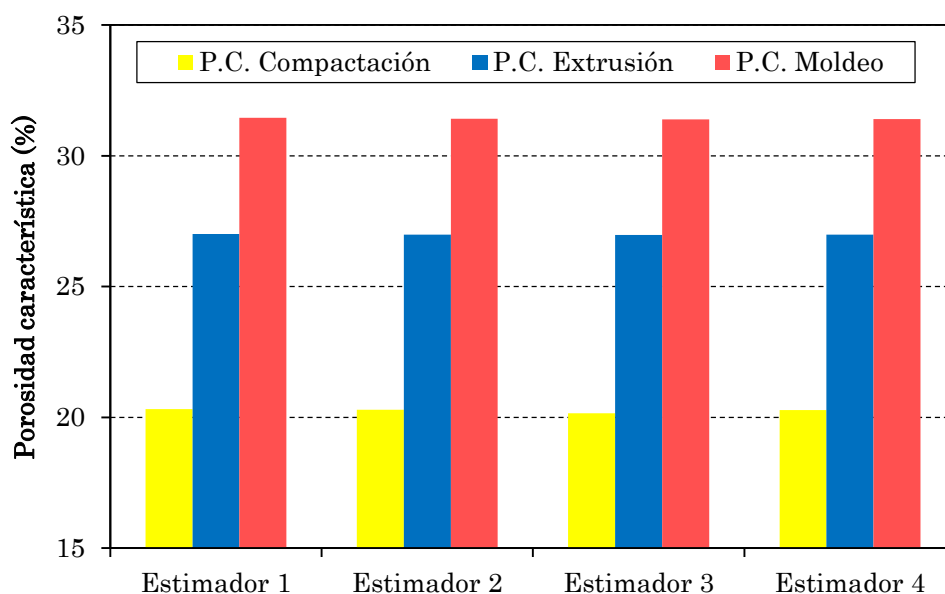


Figura 125: a) Porosidad características frente a los estimadores.

6.19.6.- Evaluación de la dureza de las piezas rectangulares.

Las durezas medias obtenidas para ambos conformados son similares, aunque ligeramente superior en el conformado por extrusión (Figura 126). Las piezas evaluadas se sinterizaron a 1130°C. En moldeo se obtuvo un dato de 3357 HV y en extrusión 3497 HV y en compactación 4200 HV. Las desviaciones también son similares en moldeo y extrusión, y algo mayores en compactación. Esto indica que las fases que se generan en este material a la temperatura de 1130°C poseen una dureza elevada independientemente del conformado que se realice.

En la Figura 127, se representan las distribuciones de Weibull de los valores de dureza correspondientes a los tres conformados. Se observa que los valores de moldeo y extrusión son muy similares y se encuentran más a la izquierda que los de moldeo. Los valores de dureza obtenidos en las piezas compactadas se encuentran desplazados hacia la derecha, siendo estos los que mayor valor han alcanzado.

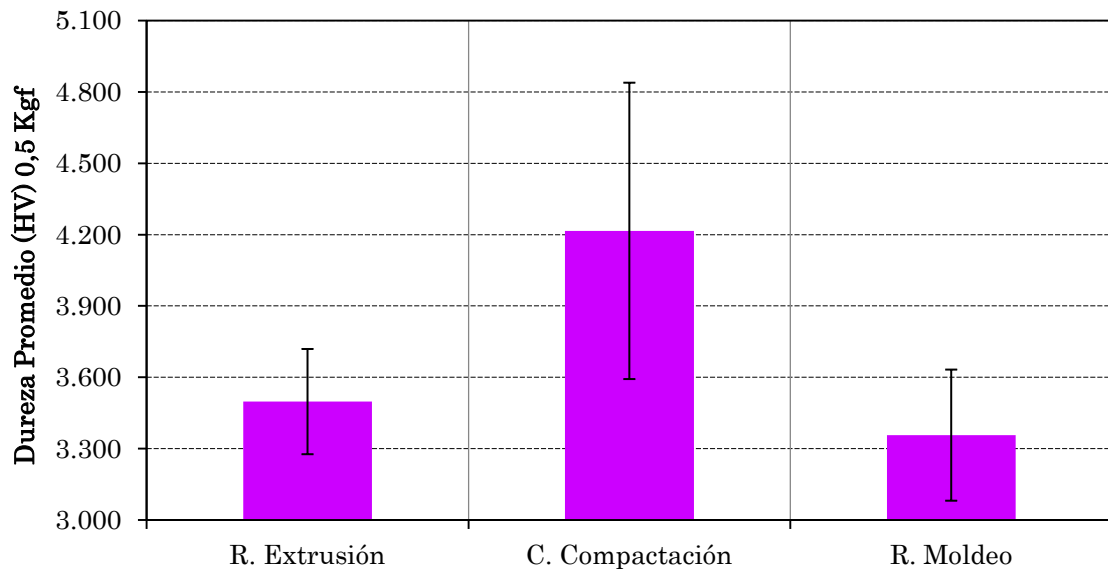


Figura 126: Media de la durezas obtenidas en los conformados y sinterizadas a 1130°C.

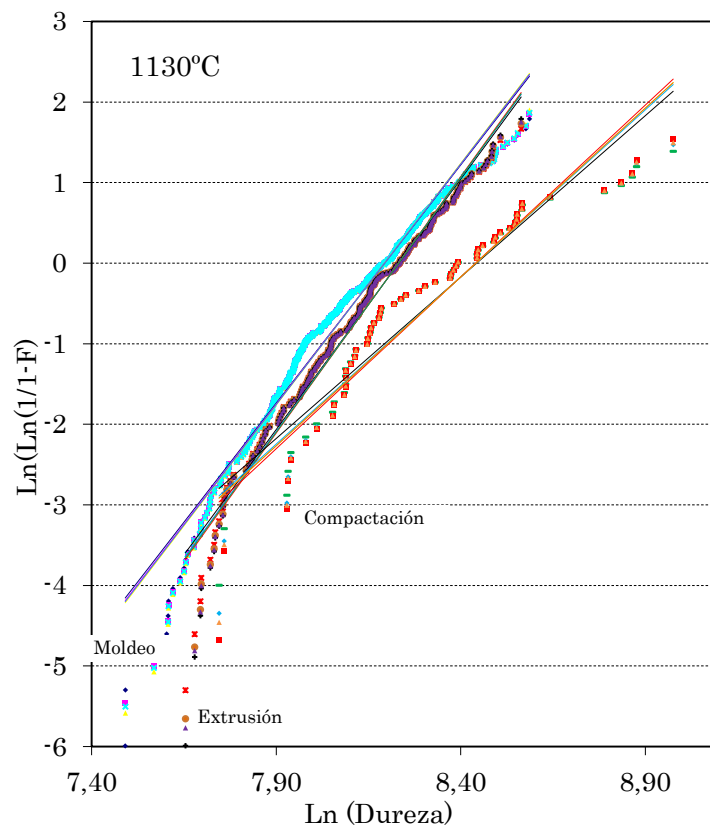


Figura 127: Representación de las distribuciones de Weibull correspondientes a los datos de dureza.

Tabla 20: Estimadores para la distribución de Weibull.

1130 °C	ESTIMADORES			
	$F_{j1} = \frac{j}{(n+1)}$	$F_{j2} = \frac{(j-0,3)}{(n+0,4)}$	$F_{j3} = \frac{(j-0,5)}{n}$	$F_{j4} = \frac{(j-(3/8))}{(n+0,25)}$
Extrusión	$y = 6,22x - 51,206$ $R^2 = 0,9734$	$y = 6,305x - 51,903$ $R^2 = 0,9683$	$y = 6,3712x - 52,445$ $R^2 = 0,9632$	$y = 6,3287x - 52,096$ $R^2 = 0,9666$
Moldeo	$y = 5,9121x - 48,444$ $R^2 = 0,9673$	$y = 5,9616x - 48,848$ $R^2 = 0,9641$	$y = 5,9997x - 49,159$ $R^2 = 0,9611$	$y = 5,9753x - 48,959$ $R^2 = 0,9631$
Compactación	$y = 4,0087x - 33,846$ $R^2 = 0,903$	$y = 4,1498x - 35,03$ $R^2 = 0,8954$	$y = 4,265x - 35,997$ $R^2 = 0,8874$	$y = 4,1904x - 35,371$ $R^2 = 0,8928$

En la **Tabla 20** se observan las ecuaciones de regresión procedentes de los estimadores de Weibull. El módulo de Weibull varía entre 4 y 6 siendo una correlación aceptable, obteniendo la pendiente más baja el conformado por compactación y la más alta el conformado por extrusión. Los R^2 comprenden valores entre 0,88 y 0,97. Las desviaciones obtenidas en el promedio de las durezas influyen en la distribución de Weibull.

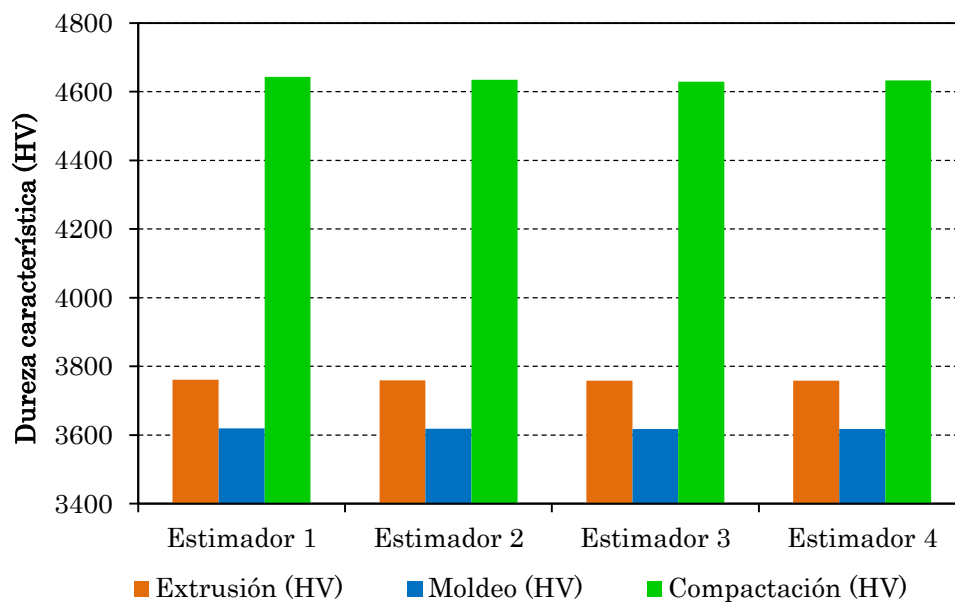


Figura 128: Durezas características para los estimadores de la distribución de Weibull.

Al representar las durezas características (**Figura 128**) en todos los estimadores se obtiene resultados similares entre sí, siendo los mayores en compactación. En todos los casos la dureza característica obtenida es mayor que el promedio de las durezas. En cuanto los índices de bondad el valor más alto se

obtiene en el primer estimador (Tabla 20). En el caso de las piezas moldeadas, la probabilidad de que el material posea una dureza de 3619 HV, después del sinterizado a 1130°C es de un 96%.

Se puede decir, que los valores promedio de durezas obtenidas en el material sinterizado a 1130°C, poseen una dureza bastante similar en los conformados por moldeo y extrusión, para el conformado por compactación es algo más alta. Las distribuciones obtenidas son aceptables. Los valores de dureza no se ven afectados por las moliendas empleadas.

6.19.7.- Evaluación de la resistencia a flexión y compresión simples.

Las piezas rectangulares se sometieron al ensayo de flexión simple en la prensa universal situada en el laboratorio de la empresa Inzamac S.A. La velocidad de carga empleada en el ensayo de flexión fue de 5 Kgf/s para todas las piezas, en el ensayo a compresión se utilizó una velocidad de carga de 100 Kgf/s al principio, pero se observó que el tiempo empleado para cada ensayo era demasiado elevado, así que se decidió subirla hasta los 200 Kgf/s. Se siguió la norma ASTM C67 [290].

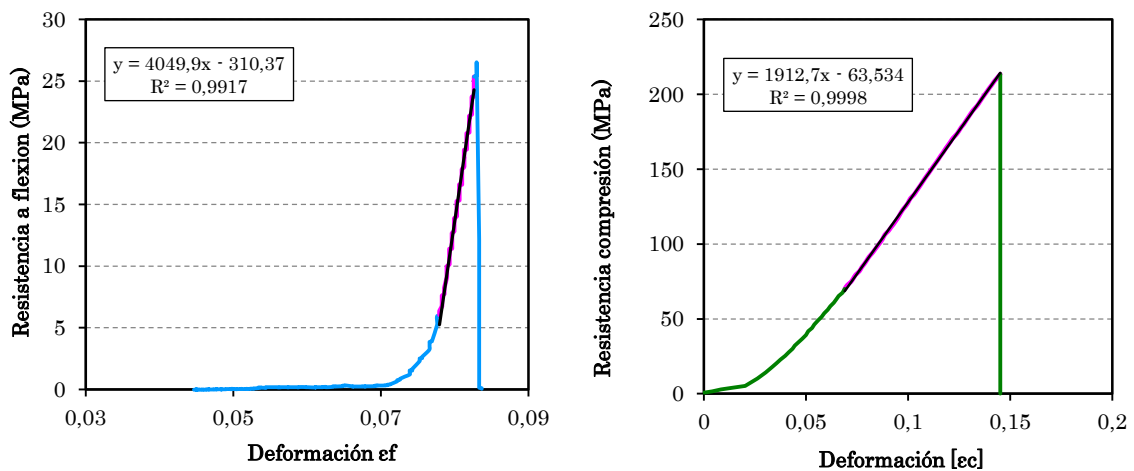


Figura 129: Diagramas tensión deformación: a) ensayo flexión simple y b) ensayo de compresión. Ambos para piezas rectangulares fabricadas por moldeo.

Para ambos ensayos el comportamiento que ofrecen en rotura todas las probetas es semejante (Figura 129). La primera zona de la gráfica tiene valores de 0, ya que es la zona en la que se acopla la pieza con el cabezal que aplica la fuerza en la probeta. Una vez acoplados aumenta la fuerza aplicada hasta el valor máximo que aguanta la probeta. Cuando alcanzan el valor máximo la probeta rompe y la gráfica desciende súbitamente de forma vertical, ya que los materiales cerámicos

suelen romper de forma catastrófica. El módulo de elasticidad es la pendiente de la recta, obtenida una vez que se acopla con el cabezal y hasta la fractura del material. Mediante la pendiente de la recta trazada se obtiene el Módulo de Young para el material a compresión [212]

Como las piezas procedentes del ensayo de flexión no son totalmente cúbicas, son rectangulares, se les decide aplicar un factor de corrección dependiendo de la altura de la pieza y de su ancho [291]. Los factores de corrección utilizados son los que vienen en la norma ASTM C39-16 y ASTM C42M-16 [187, 188]. Para obtener el factor de corrección de cada pieza, se realiza una interpolación. El factor de corrección utilizado para la mayoría de las piezas es de 0,96.

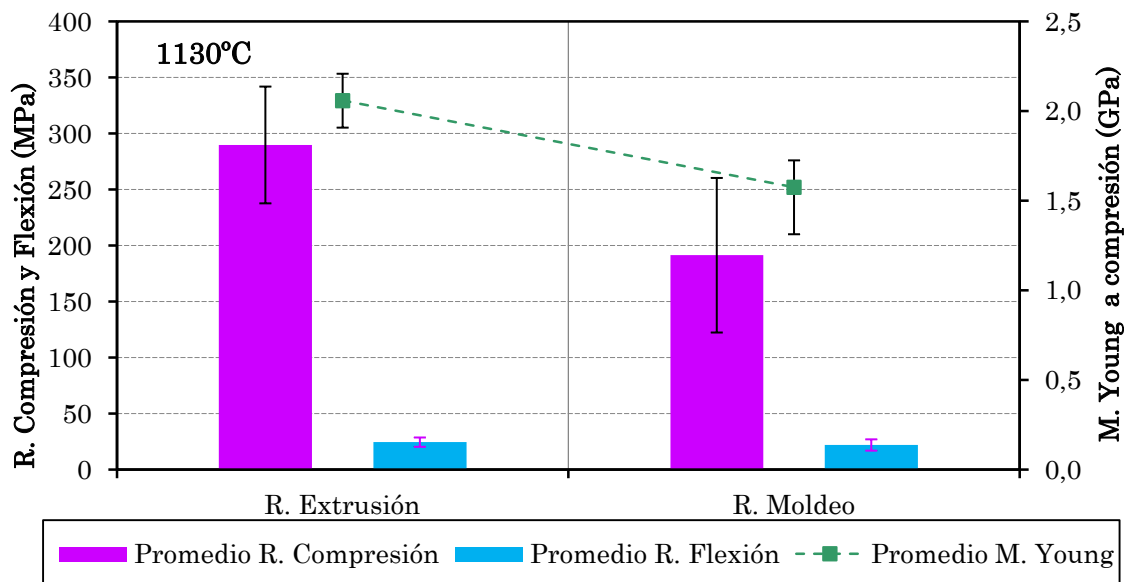


Figura 130: Media de las resistencias a flexión y compresión para las piezas sinterizadas a 1130°C.

Las piezas fabricadas mediante moldeo poseen menor resistencia a compresión que las fabricadas mediante extrusión. En moldeo se obtuvo un promedio de 184 MPa y para las extruidas de 278 MPa (Figura 130). Se produce mayor desviación en los resultados en las piezas rectangulares por moldeo. Es decir, una pequeña inclinación en alguna de las bases de la pieza implica que el émbolo de la máquina multiensayos no asiente perfectamente, por lo que en alguna zona de la pieza se le aplica mayor fuerza. Otro factor a tener en cuenta es la porosidad generada, defectos superficiales (fisuras, alabeo), generados fundamentalmente en la etapa de fabricación. Alguna de las piezas presentó una

baja porosidad aparte de un buen ajuste dimensional con lo que no llegó a romperse a compresión debido a que la máquina utilizada puede alcanzar una fuerza máxima de 300 KN. Este aumento de resistencias se puede atribuir a la disminución de la porosidad como se ha informado en otros estudios [292, 293, 294]. La resistencia a fractura de un material cerámico ha sido empíricamente relacionada con su porosidad [295].

La resistencia a flexión media obtenida es superior en el conformado de extrusión con un valor de 24,5 MPa y de 22 MPa para las fabricadas por moldeo. En esta propiedad mecánica las desviaciones son mayores en el conformado por moldeo Starch.

La sinterización de arcillas naturales a 1100°C utilizando diferentes ciclos de sinterización con velocidades de calentamiento 2°C/min y 10°C/min y moldeando de forma manual, dan como resultado resistencias a flexión entre 15,51 MPa y 16,76 MPa [142]. En el mismo estudio sinterizando a la temperatura de 1200°C con una velocidad de 2°C/min se obtuvo un valor de 26,43 MPa para la resistencia a flexión. En otro estudio centrado en la mezcla de arcillas naturales con un 10% y un 65% de residuos procedentes de los lodos ricos en SiO₂ y Al₂O₃ y compactados uniaxialmente y sinterizadas a 1150°C, se obtiene un valor de 3,5 MPa con la mezcla al 65% de residuos [258].

Si se comparan con los resultados obtenidos en el estudio de *Alves et al.* [59] sobre un hormigón con un 20%, 50% y 100% de ladrillos reciclados en lugar de grava consigue valores de resistencia a compresión de 46,8 MPa, 45,5 MPa, 44,2 MPa, respectivamente, a 56 días. Los módulos de elasticidad que se obtuvieron fueron 32,4 GPa, 31,6 GPa, 27,2 GPa respectivamente. En la misma línea se encuentra un estudio en el que se fabrica hormigón agregándole un 25% y un 50% de RCD's con valores de resistencia a compresión a 28 días de 38,76 MPa y 37,23 MPa respectivamente [68].

En ambas propiedades mecánicas el procesado mediante extrusión presenta mejores resultados, esto es debido a lo que se comentó anteriormente. El mecanizado de las piezas en verde produce piezas más homogéneas. Por lo que sus piezas resultantes son mejores. Los valores resistentes no se ven influidos por el tipo de molienda.

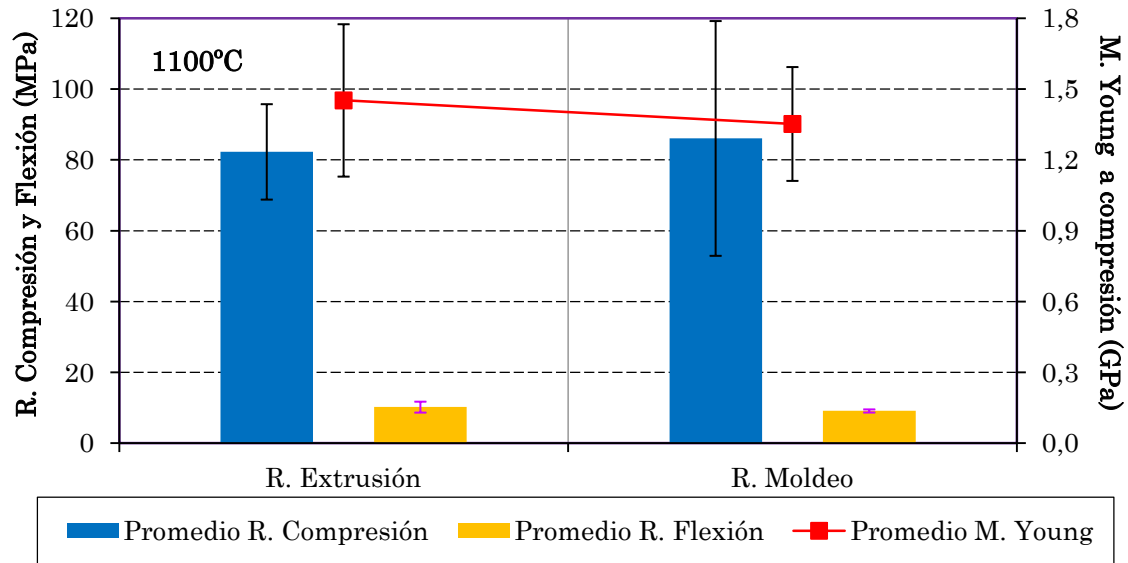


Figura 131: Medias de las resistencias a compresión y flexión de las piezas sinterizadas a 1100°C.

El promedio de las resistencias a compresión obtenida por los dos tipos de conformados presentan valores muy similares, siendo superior en las piezas moldeadas con 86 MPa y 82 MPa en las piezas extruidas (Figura 131). Sin embargo, las desviaciones son grandes. Así mismo, el promedio de las resistencias a flexión son similares, siendo algo mayor la obtenida en las piezas extruidas con 10,2 MPa y en las piezas moldeadas 9,1 MPa. En este ensayo se producen pequeñas desviaciones. El promedio del módulo de Young tiene valores entre 1,45 GPa y 1,35 GPa (Figura 131), siendo algo mayor el de las piezas extruidas que el de las piezas moldeadas.

Comparando la resistencia a flexión frente a la resistencia a compresión, no se observa una correlación visible entre una propiedad y otra. Los defectos mencionados anteriormente pueden influir de formar dispar sobre ambos ensayos. Es decir, puede existir una fisura que al evaluar el ensayo de flexión la pieza rompa antes debido a ese defecto y dar un resultado bajo. No obstante, esa misma fisura puede no afectar al ensayo de compresión dando un resultado alto.

En el estudio [296] los ladrillos ensayados a compresión procedentes de cerámica tradicional de finales del s. XIX y principios del s. XX, poseen unas resistencias a compresión entre 11 y 70 MPa.

Zouaoui et al. [297], fabrican ladrillos a partir de arcillas naturales mediante compactación y los sinterizaron a 1100°C y 1150°C. Realizaron ensayos de flexión obteniendo unos resultados de 25 MPa y 37 MPa respectivamente.

En la **Figura 130** se comparan los promedios de las resistencias a compresión y el módulo de Young de las piezas obtenidas por moldeo y extrusión sinterizadas a 1130°C. El módulo de Young obtenido a compresión en las piezas moldeadas es de 1,5 GPa con una desviación de 0,25, en las piezas extruidas el M. Young es de 1,97 con una desviación de 0,15. Claramente se observa el aumento de la resistencia a compresión en el promedio de las piezas extruidas y con menor desviación. Asimismo el módulo de Young también es mayor.

Siguiendo la normativa ASTM C410-13 [298], cuyas especificaciones están descritas para el revestimiento de suelos industriales, indica para el tipo más restrictivo un módulo de rotura de 10,3 MPa para un ejemplar y de 13,8 MPa para un promedio de 5 ejemplares. Los resultados obtenidos cumplen esta norma. La norma ASTM C62-04 indica las especificaciones para la fabricación de ladrillo estructural y no estructural donde la apariencia externa no es un requerimiento [299]. En ella la resistencia a compresión del tipo de ladrillo más restrictivo es de 17,2 MPa por ladrillo individual y para un promedio de 5 ladrillos es de 20,7 MPa. Este trabajo cumple con esta normativa. La norma ASTM C216-16 [300] especifica las mismas resistencias a compresión que ASTM C62-04, para fabricar ladrillos cara vista. La norma europea EN 771-2 [301], y la normativa británica BS 3921:1985 [302], especifican una resistencia a compresión para ladrillos convencionales de >5 MPa y >5,2 MPa respectivamente.

La norma ASTM C902-04 señala las especificaciones para la fabricación de ladrillos destinados como material de pavimentación peatonal y vehículos de tráfico ligero [303], en ella se pide una resistencia a compresión de 48,3 MPa por ladrillo individual y para 5 ladrillos 55,2 MPa. En este caso también se superan estas especificaciones. En cambio, la ASTM C1272-16b [304] muestra las especificaciones para la fabricación de ladrillos para pavimentación de zonas con elevado tráfico pesado. La resistencia a compresión del tipo de ladrillo R es de 48,3 MPa para un ladrillo individual y de 55,2 MPa para 5 ladrillos.

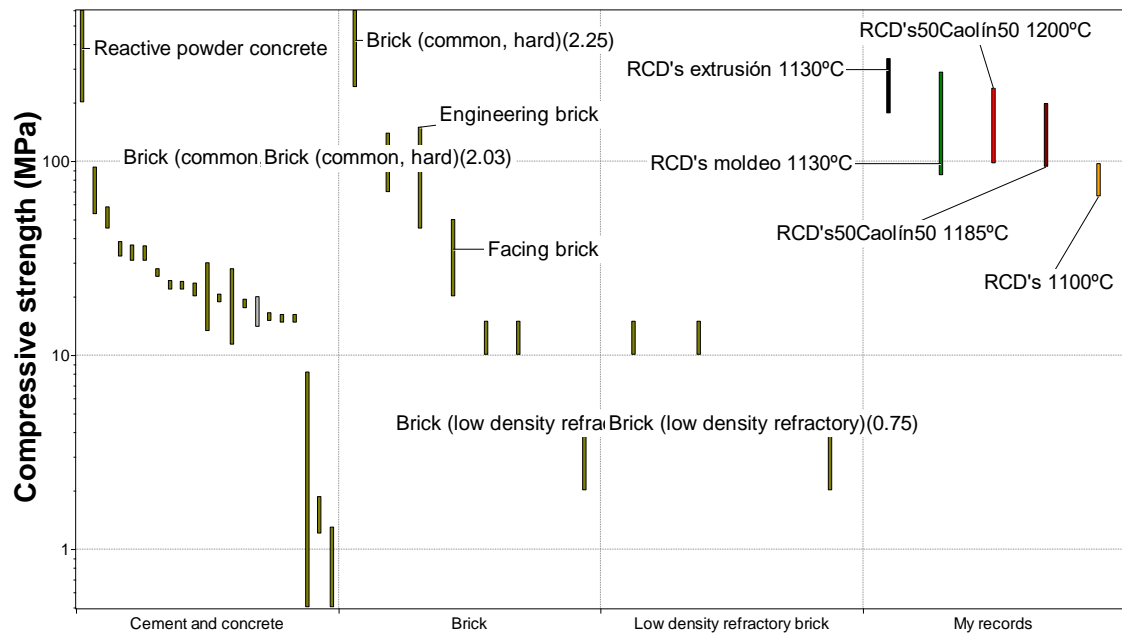


Figura 132: Comparación de la resistencia a compresión de los materiales estudiados con los materiales cerámicos tradicionales [305].

En la Figura 132 se comparan los resultados obtenidos en los materiales estudiados con los cerámicos tradicionales. Los materiales elegidos son cemento u hormigón, ladrillo y ladrillo refractario de baja densidad. Los materiales estudiados en esta Tesis presentan mejores resultados que la mayoría de los ladrillos que se comparan procedentes de la base de datos EDUPACK [305]. La resistencia a compresión obtenida en las mezclas sinterizadas es mayor que las cerámicas tradicionales, lo cual significa el reciclado de los materiales de construcción pueden sustituir en cierta medida a las cerámicas tradicionales.

En la Figura 133 se puede ver la resistencia a flexión obtenida para los materiales estudiados es mejor que los valores para las cerámicas tradicionales. En la gráfica se representan las cerámicas más representativas de cada tipo y los RCDs sinterizados. Como en el estudio de Vieira et al. [306], las propiedades mecánicas obtenidas en los RCDs en relación con las de piedra natural u otras cerámicas tradicionales son altamente favorables. Por lo que las propiedades que presentan los RCDs tienen una amplia gama de aplicaciones y son altamente competitivos con la mayoría de las cerámicas tradicionales presentes en el mercado.

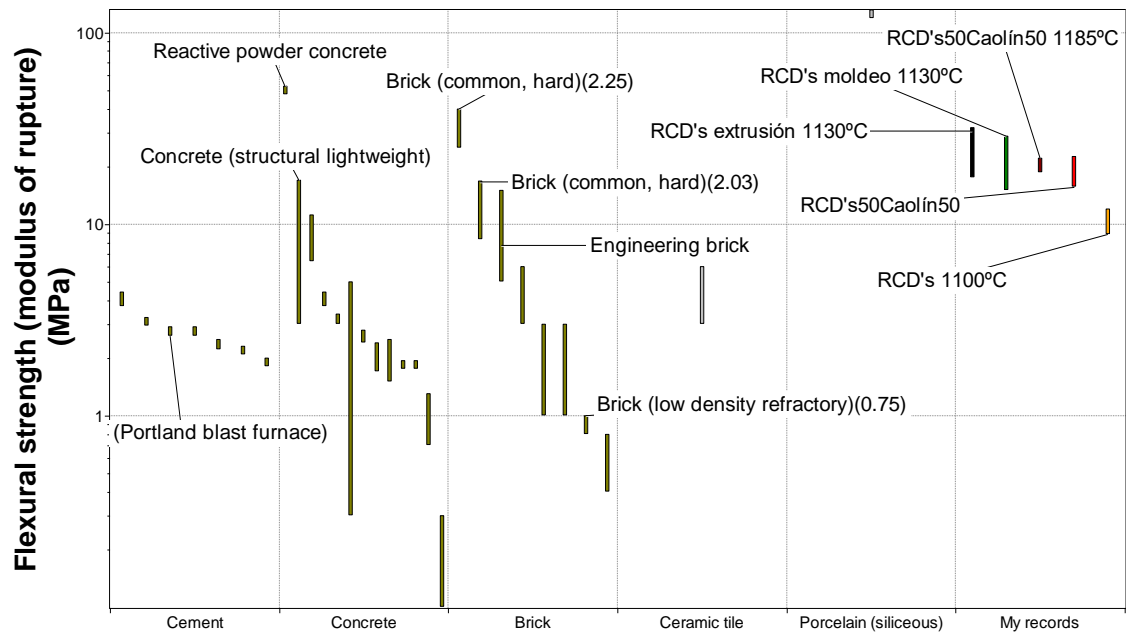


Figura 133: Comparación de la resistencia a flexión de los materiales estudiados con los materiales cerámicos tradicionales [305].

6.19.8.- Forma y superficie de fractura de las piezas,

La forma de romper las piezas rectangulares es muy similar en ambos procesos. En la Figura 134, se muestran distintos ejemplos de piezas fracturadas. En la mayoría de ellas la fractura se produce de forma perpendicular al lado mayor de la pieza, en cambio en otras piezas la fractura se produce aproximadamente 35° sobre la perpendicular del lado mayor. En algunas piezas después de la sinterización han aparecido grietas de retracción, alabeo y huecos por el moldeo. Con circunferencias amarillas se han señalado estos defectos en las piezas y se observa que la rotura no se ha producido donde se encuentran los defectos. En un principio se podía pensar que los defectos actúan a modo de entallas sobre las piezas, pero este fenómeno no se ha producido en estas piezas.



Figura 134: Piezas ensayadas a flexión simple, conformadas por moldeo y extrusión y sinterizadas a 1130°C y a 1100°C.

La superficie de fractura de ambos conformados presenta algunas diferencias entre sí (Figura 135). En las caras fracturadas de las piezas conformadas por moldeo se observan dos tonalidades de marrón, claro y oscuro. Esto es debido a un leve fenómeno de decantación de las partículas más gruesas hacia el fondo del molde. Durante el moldeo las partículas de mayor tamaño se desplazan a la zona inferior del molde permaneciendo en la parte superior las de inferior tamaño. Por otro lado, el color marrón oscuro se forma en la zona de contacto con el refractario del horno y se genera un gradiente de temperaturas. Es decir, la zona de contacto con el material refractario mantiene una temperatura durante más tiempo que en el resto de la pieza, por lo que en esa zona el grado de sinterización es algo mayor.

Por otra parte, las piezas fabricadas mediante extrusión presentan homogeneidad de color y textura, esto se debe a que en el proceso de extrusión no se produce una decantación de partículas y se elimina parte del agua de amasado en dicho proceso, por lo que permanece la masa homogénea en todo momento. Esto hace que el efecto de gradiente térmico también sea mínimo o inexistente.



Figura 135: Superficie de fractura. Notación M: Moldeo, ME: Moldeo y E: Extrusión a 1130°C y 1100°C.

Algunas piezas parecen tener forma trapezoidal en su superficie de fractura, como aclaración se debe decir que es un efecto óptico producido al hacer la fotografía, este fenómeno ocurre en las piezas que han sufrido una fractura de 30° sobre la perpendicular del lado mayor. En las caras de fractura de las piezas sinterizadas a 1100°C (Figura 135), se puede ver con mayor nitidez la menor porosidad de las piezas extruidas comparadas con las piezas moldeadas donde se observan los poros generados por aire ocluido e inclusiones de impurezas de caolín.

En ambos procesos el color es anaranjado, homogéneo en toda la superficie, sin observarse gradientes de temperatura.

La fractura de las probetas no depende del tipo de molienda y condiciones empleadas. Sin embargo, sí depende del tipo de conformado: el moldeo manual induce más fallos y defectos que provocan una reducción en la tensión de rotura. No obstante, las grietas superficiales debidas al moldeo no afectan de forma importante. Mediante el conformado por extrusión se reduce la porosidad interna. Los defectos de mayor tamaño que se producen en la etapa de conformado afectan al ensayo de flexión simple, sin embargo, las pequeñas fisuras no.

6.19.9.- Rotura de las probetas a compresión simple.

En el ensayo de compresión simple, las piezas conformadas por moldeo y extrusión se comportaron de manera similar al romper (Figura 136) En ambos casos se ha producido una rotura de manera “explosiva” y “no-explosiva”. La mayoría de las piezas moldeadas rompen de forma “no explosiva” [292, 307, 187]. Ésta es una rotura en planos verticales en la dirección que se aplica la fuerza a la pieza. En algunos casos aislados se produjo la rotura “explosiva”, en este caso se produce una desintegración de las piezas de forma violenta permaneciendo restos de ellas en el soporte.



Figura 136: Ensayos a compresión simple sobre piezas fabricadas por moldeo y extrusión, sinterizadas a 1130°C y 1100°C.

En las piezas conformadas por extrusión ocurre lo contrario, la mayoría de las piezas sufre una rotura “explosiva”, es decir, desintegración de la pieza, y en menor medida la rotura es “no explosiva”. Un factor importante que influye en la rotura es la geometría de las piezas, es decir, cuanto más plano-paralelas sean sus caras mejor se distribuye la fuerza aplicada. Con lo que hay más posibilidades que sufran una rotura explosiva.

En el ensayo de compresión los defectos vistos anteriormente, como las fisuras o grietas de retracción, los huecos formados por aire ocluido, no afectan de forma directa a la manera en que falla la pieza

6.19.10.- Evaluación de la absorción de agua.

Siguiendo la norma ASTM C67 [290] y una vez realizado el ensayo de flexión y el de compresión, a la parte restante de la pieza se le realiza el ensayo de absorción de agua.

En la **Figura 137** se representa el promedio de absorción de agua de las piezas conformadas mediante moldeo y extrusión. El valor promedio de absorción de agua es de un 5,9% para las piezas moldeadas y de un 0,97% para las piezas extruidas. Se observa una mayor desviación en las piezas moldeadas. El mayor o menor porcentaje de absorción viene relacionada con la porosidad interconectada, es decir, las piezas que mayor absorción poseen son las que más porosidad interconectada tienen. El método de fabricación influye de forma directa sobre la porosidad que se obtiene. Una mayor absorción implica una mayor cantidad de huecos en el interior de las piezas, provocando una mayor debilidad. Las piezas con menor absorción de agua, con menor porosidad interconectada, obtuvieron mejores resultados a flexión, a compresión y los módulos de elasticidad. Una elevada densidad implica menos capilares internos [308]. Se produce menor absorción en las piezas extruidas, ya que al confinar la masa a través de la boquilla las partículas se aproximan entre sí, expulsando el aire del interior. Por lo que hay menor porosidad interconectada y menor capacidad de absorción de agua.

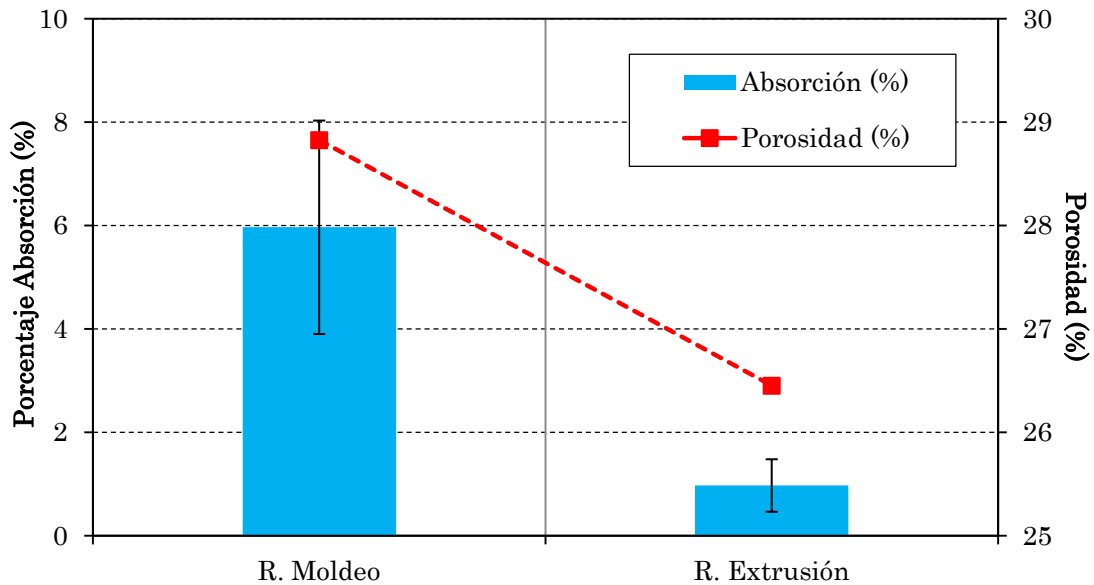


Figura 137: Porcentaje de absorción media de las piezas moldeadas y extrudidas sinterizadas a 1130°C.

En el estudio [309], se evaluó la absorción de una serie de ladrillos realizados de forma tradicional, obteniendo unos datos de absorción elevados, entre un 5% los mejores y un 20% los peores. Todos estos ladrillos comprendían una edad mínima de 50 años.

Otro estudio [310], que fabrica ladrillos mediante extrusión cocidos a 1050°C y con una composición de 90% arcilla natural y un 10% de lodos secos de cerámica. Obtuvieron un porcentaje de absorción de agua de 27,94%.

En el estudio de Ukwatta et al [281], se consigue un coeficiente de absorción de 8,5% para los ladrillos cocidos a 1050°C y fabricados con arcillas naturales mediante moldeo y de 11,1 % en los ladrillos con un 25% de biosólidos.

La norma ASTM C410-13 [298] señala para la construcción de revestimientos de suelo industrial, el tipo de ladrillo T con un porcentaje de absorción de agua de 12% por ladrillo individual y para un promedio de 5 un 10%. Y el ladrillo tipo H con un porcentaje de absorción de agua de 7% por ladrillo individual y para un promedio de 5 un 6%. El valor medio de la absorción de los materiales estudiados en esta Tesis se encuentra entre estos valores. También indica que para la construcción de revestimientos de suelo industrial, el tipo de ladrillo más restrictivo tiene que tener un porcentaje de absorción de agua de 1,5% por ladrillo individual y para cinco un 1%.

La normativa ASTM C62-04 [299] indica las especificaciones para la fabricación de ladrillo estructural y no estructural donde la apariencia externa no es un requerimiento, y en ella el porcentaje de absorción de agua máximo del ladrillo más restrictivo es de 20% por ladrillo individual y 17%, para cinco ladrillos. Los límites son superiores a los obtenidos en este trabajo. Los valores medios del presente estudio son 5,9% en moldeo y de 0,97 las piezas extruidas.

La norma ASTM C902-04 [303] señala las especificaciones para la fabricación de ladrillos destinados como material de pavimentación peatonal y vehículos de tráfico ligero. En este caso el coeficiente de absorción es de 11% por ladrillo individual y para 5 ladrillos es de 8%. Los resultados obtenidos en este trabajo presentan valores inferiores, tanto de forma individual como en promedio, en las piezas moldeadas y extruidas. La norma ASTM C1272-16b [304] para pavimentación con ladrillos en zonas con tráfico pesado, las restricciones para el coeficiente de absorción son de un 7% para un ladrillo y de 6% para 5 ladrillos. Con dicha norma cumplen las piezas fabricadas por ambos conformados.

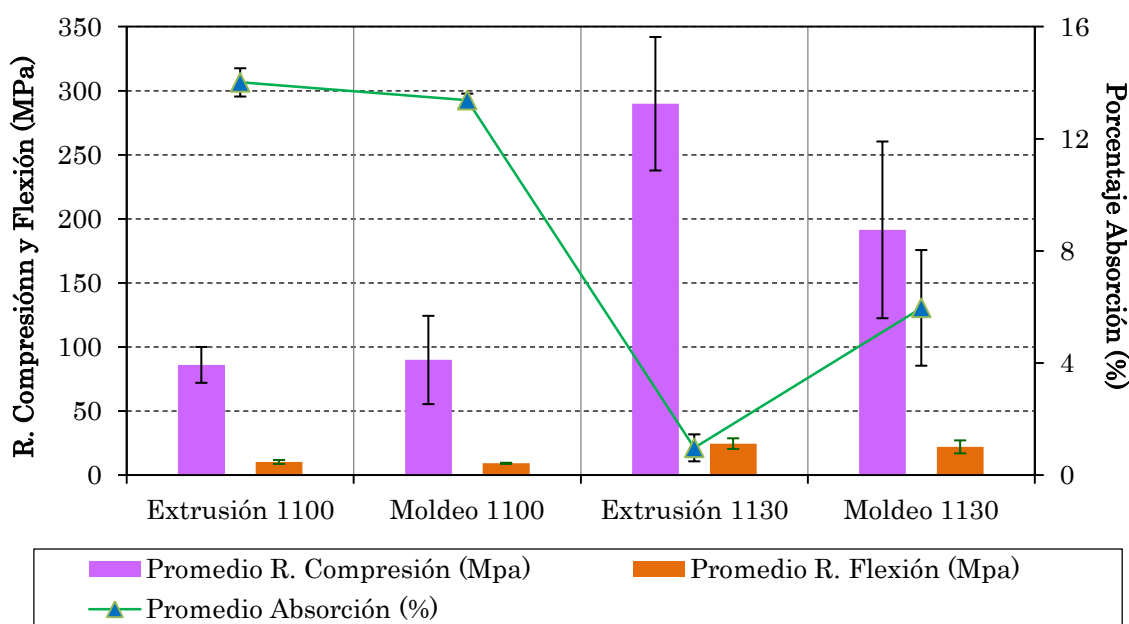


Figura 138: Comparación los valores medios de las resistencias a compresión y flexión, y absorción de las piezas extruidas y moldeadas sinterizadas a 1100°C y 1130°C.

El porcentaje de absorción de las piezas sinterizadas a 1100°C (Figura 138), en conjunto es alto. Comprende valores entre 13,2 % y un 14,4 %, con un promedio de 13,7 % y una desviación estándar de 0,5. Estos valores se encuentran por debajo de la especificación ASTM C62-04 [299] <17%. La norma ASTM C216-16 [300],

especifica las mismas resistencias a compresión que ASTM C62-04, para fabricar ladrillos cara vista.

En la **Figura 138** se observa el aumento de las resistencias a flexión y compresión en las piezas que han sido conformadas por extrusión y moldeo y posteriormente sinterizadas a 1130°C. Asimismo se ve una disminución del porcentaje promedio de absorción de agua. En general las desviaciones en la resistencia a compresión son elevadas, y en la resistencia a flexión y porcentaje de absorción son menores. Hay un claro aumento de las propiedades mecánicas de las piezas procedentes de los RCD's sinterizadas a 1130°C, se producido mayor fase líquida la cual ha rellenado los huecos entre partículas, consiguiéndose así disminuir la porosidad y la consecuente disminución de absorción de agua.

En el estudio [71] en el que se fabrican ladrillos con adiciones de un 10% de material reciclado, con tamaños de partícula de 0,6 mm y cocidos a la temperatura 1100°C se obtiene un porcentaje de absorción de 13,25 %. En el caso de adicionar un 30% de ladrillos rotos y el mismo tamaño de partícula se obtiene un valor de 14,5%. Son valores muy similares a los obtenidos en la presente Tesis Doctoral en la cual se utiliza el 100% de RCD's.

La investigación de *Leiva et al.* [236], en la que sinteriza a 1000°C arcillas naturales con adiciones de cenizas volantes, las piezas son fabricadas por moldeo en cilindros de 32,5mm de diámetro y 50 mm de alto. Obtienen un porcentaje de absorción de agua para la arcilla pura de 9% y 6% para la mezcla de 40% arcilla y 60% cenizas volantes.

El factor que más influye en la absorción de agua es el proceso de conformado, ya que la procedencia del polvo (molienda) no refleja incidencias sobre los valores obtenidos. Hay que recordar que las distintas moliendas proceden de distintas zonas de acopio.

6.19.11.- Comportamiento acústico.

La porosidad es un factor que influye negativamente sobre el comportamiento mecánico. Sin embargo, en cuanto a las propiedades acústicas es un factor beneficioso. Con la porosidad aumenta la absorción de las ondas acústicas que atraviesan el material. Para este ensayo se han escogido 10 probetas fabricadas mediante moldeo y sinterizadas a la temperatura de 1100°C. Estas

piezas poseen menor densidad que las demás, debido a que presentan mayor porosidad.

El comportamiento acústico de todas las piezas sinterizadas a 1100°C es muy similar. En la **Figura 139** se representa la media de todos los ensayos. Comienzan a 800 Hz con un coeficiente de absorción lineal (α) de entre 0,1 y 0,2 continúa sin grandes fluctuaciones hasta los 3000 Hz donde se encuentra un máximo que ronda entre los valores de $\alpha=0,15$ y $\alpha=0,2$. A continuación disminuye progresivamente hasta los 4400 Hz donde hay un mínimo, con un coeficiente de absorción lineal entre 0,03 y 0,04. Finalmente, el coeficiente de absorción lineal aumenta hasta los 6300 Hz con un coeficiente de absorción lineal en torno al 0,15. Este valor se asemeja bastante a los obtenidos para ladrillos convencionales 0,2, además de presentar el mismo tipo de gráfico [311, 312].

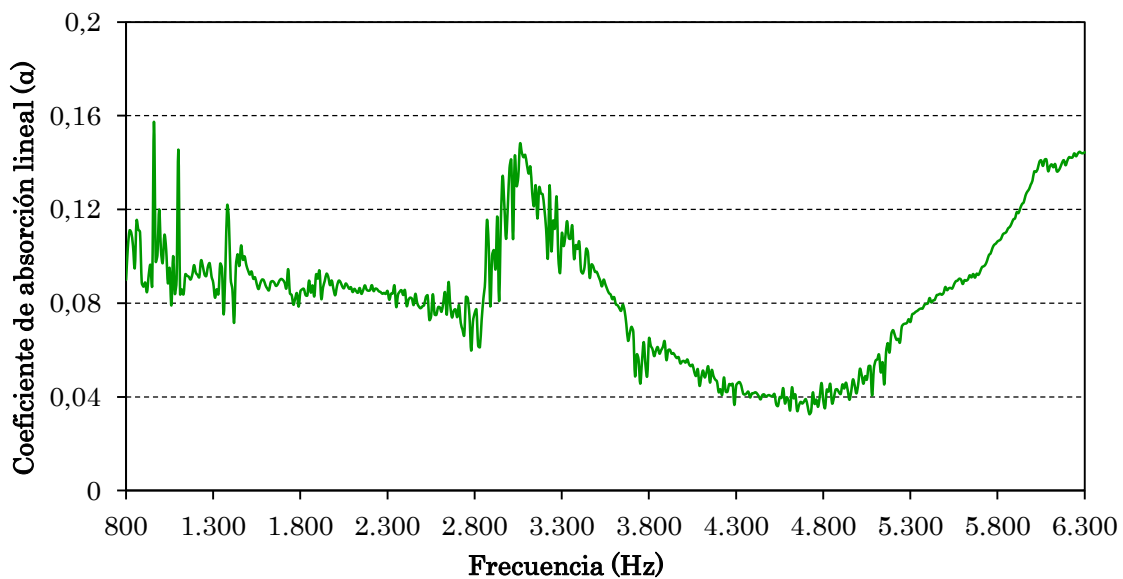


Figura 139: Coeficiente de absorción lineal promedio de las probetas sinterizadas a 1100°C.

Se puede decir que el comportamiento acústico que tienen las muestras evaluadas no denota una diferenciación entre las primeras moliendas y las segundas, es decir, los parámetros y las condiciones de molienda no influyen de forma notoria sobre el comportamiento acústico del material sinterizado a 1100°C.

6.20.- Comportamiento tribológico.

Para la realización de este ensayo se eligieron, en el caso de las piezas moldeadas. dos familias de primeras moliendas y dos familias de segundas moliendas. También se ensayaron las piezas fabricadas por compactación uniaxial (C.U.) eligiendo las más representativas de cada temperatura, y las piezas extruidas. En resumen, para piezas de moldeo y compactación se eligió la franja 1125 – 1160°C y para extrusión, únicamente la temperatura de 1130°C.

6.20.1- Condiciones ambientales de los ensayos.

En la **Tablas 21, 22 y 23** se encuentran los datos de las condiciones ambientales (temperatura y humedad relativa) que se recogieron durante la realización de cada uno de los ensayos tribológicos. Todas las piezas se encuentran en las mismas condiciones antes del ensayo tribológico.

Tabla 21: Condiciones ambientales para los ensayos tribológicos de las piezas moldeadas.

	TEMPERATURA AMBIENTE (°C)			HUMEDAD AMBIENTE (%)		
	Inicial	Intermedia	Final	Inicial	Intermedia	Final
1125°C	26,1	25,4	26,8	28	27	26
	25,3	25,7	26,9	27	26	26
	24,7	24,5	25,7	29	27	26
	24,7	25,2	26,2	26	23	21
1130°C	24,1	24,6	25,9	23	21	20
	21,9	22,6	23,8	22	20	21
	22,4	22,7	23,9	23	22	21
	22,4	22,7	23,9	23	22	21
1140°C	21,1	22	23	20	20	19
	21,2	21,7	23,3	22	21	21
	29,1	29,6	30	21	20	20
	25,6	26	27,4	26	23	22
1150°C	26,7	27	27,9	25	23	22
	25	26,6	27,7	24	23	22
	25,8	26,2	27,2	28	24	23
	26,1	26,5	27,7	27	25	24
1160°C	25,9	26,9	27,9	29	26	25
	26,8	27,2	28,3	29	26	25
	25,3	26,1	27,1	27	25	25

Tabla 22: Condiciones ambientales de los ensayos tribológicos de las piezas compactadas.

	TEMPERATURA AMBIENTE (°C)			HUMEDAD AMBIENTE (%)		
	Inicial	Intermedia	Final	Inicial	Intermedia	Final
1125°C	26,2	26	27,4	21	21	20
	25,2	26,4	27	22	21	21
1130°C	24,3	24,5	25,8	22	21	20
	28,4	28,2	28,5	19	18	18
	26,8	27,7	28,9	18	19	18
1140°C	27,1	27,7	28,1	19	19	18
	27,6	27,4	27,2	19	18	18
	27,2	27,8	28,4	18	18	17
1150°C	27,5	27,9	29,3	18	18	18
	27,4	28,1	29,4	19	19	18
	26,9	27,5	28,5	19	18	18
1160°C	28,1	28,7	29,9	18	18	18
	27,2	27,8	28	19	18	17
	26,8	27,3	27,6	19	18	18

Tabla 23: Condiciones ambientales de los ensayos tribológicos para las piezas extruidas.

	Piezas	TEMPERATURA AMBIENTE (°C)			HUMEDAD AMBIENTE (%)		
		Inicial	Intermedia	Final	Inicial	Intermedia	Final
1130 °C	E2	24,4	25,4	26,4	23	20	19
	E4	21,4	22,1	23,6	23	20	20
	E9	24,1	24,8	26,2	23	21	19

En general todos los ensayos siguen el mismo patrón en el transcurso del ensayo. La temperatura aumenta y la humedad disminuye. La temperatura aumenta debido a que el par tribológico metal-cerámico fricciona entre sí, por lo que genera un foco de calor que incrementa la temperatura del recinto aislado donde se realiza el ensayo, con lo que al final del ensayo se ha registrado un aumento. La humedad disminuye debido a la utilización de sales desecantes, cumpliendo con la norma [179], y también disminuye porque se produce reacción del vapor de H₂O agua (también el O₂) sobre la pista de desgaste, aún mayor cuanto más aumenta la temperatura de la zona de contacto. Teniendo en cuenta que existe un par metal-cerámico existe la posibilidad de que se produzca un desgaste trioxidativo con respecto al pin.

6.20.2.- Coeficiente de fricción.

Ante la gran cantidad de ensayos que se realizaron en esta parte del estudio se ha optado por presentar los resultados relativos a la temperatura de 1130°C, aunque se discutirán comparando, en el caso que así sea necesario, con el resto de las temperaturas evaluadas y procesos de conformado. Así mismo los resultados no expuestos en esta parte quedan reflejados en la parte correspondiente de Anexos.

En la **Figura 140** se han representado las familias de piezas de las moliendas M5, M6, M7, M8 sinterizadas a una temperatura de 1130°C. Siendo M5 y M6 primeras moliendas y, M7 y M8 segundas moliendas. En general, todos los ensayos comienzan en régimen ligeramente abrasivo, con poca dispersión en el trazado de la gráfica hasta aproximadamente los 500 metros de recorrido. A medida que avanza el ensayo, el régimen abrasivo se transforma en un régimen abrasivo-adhesivo, depositándose material del pin en el disco y produciéndose microsoldaduras que provocan fluctuaciones en la gráfica hasta el final del ensayo y también aumentando el grado de abrasión. El régimen abrasivo severo se produce en la zona de contacto entre el material cerámico y el metálico, donde las fuerzas ejercidas superan a las propias del material, produciendo la fractura de los granos y el aumento de grado de abrasión [313, 314, 194, 315].

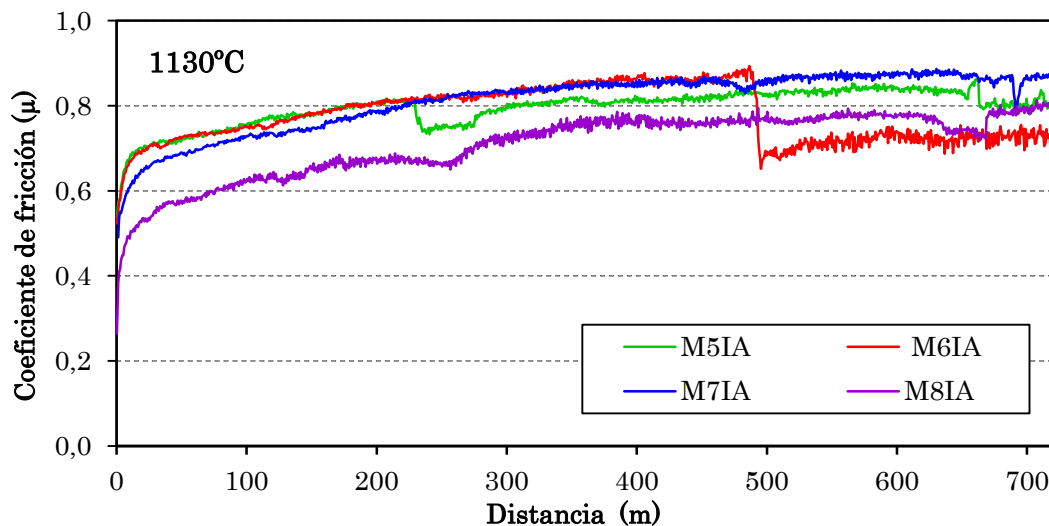


Figura 140: Coeficientes de fricción para las piezas moldeadas y sinterizadas a 1130°C.

Concretando, se podría decir que a las temperaturas de 1125°C (**ver Anexo**) y 1130°C (**Figura 140**) las piezas procedentes de primeras moliendas comienzan con un coeficiente de fricción algo mayor que las segundas moliendas, aunque finalmente acaban con valores similares. Al final del ensayo el coeficiente de

fricción alcanza el 0,9, teniendo un caso claro de adhesión. Las piezas sinterizadas a 1125°C muestran una mayor dispersión de resultados en cuanto al trazado de la gráfica de fricción con respecto a la obtenida para 1130°C.

Para los materiales sinterizados a 1140°C (Ver Anexo) se produce un distanciamiento entre los especímenes correspondientes a las primeras y segundas moliendas, y con relación a las piezas fabricadas a temperaturas menores. Se produce un ligero aumento en el coeficiente de fricción con respecto a las piezas sinterizadas a menor temperatura. Este hecho es más evidente para las piezas sinterizadas a 1150°C y 1160°C (Ver Anexo), donde hasta el final del ensayo van incrementándose el coeficiente de fricción, llegando a sobrepasar en algunos casos el valor 1 de coeficiente de fricción a lo largo del ensayo. Esto es debido a que se ha depositado material metálico procedente del pin en el disco produciendo un par metálico-metálico [167, 316], el cual finalmente se ha arrancado con lo que ha disminuido el coeficiente de fricción (1160°C - Ver Anexo).

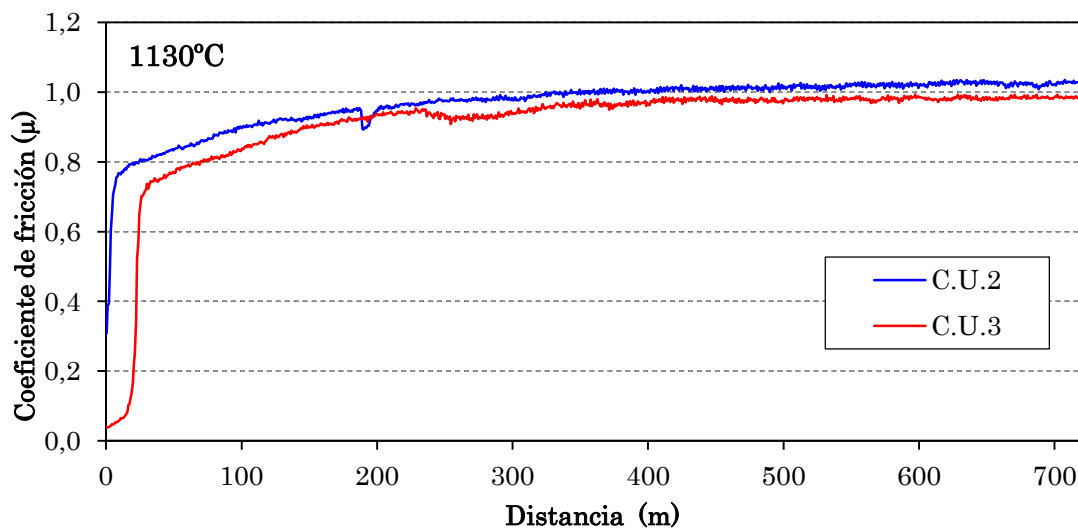


Figura 141: Coeficientes de fricción de las piezas compactadas y sinterizadas a 1130°C.

En general, los resultados de los distintos ensayos sobre piezas compactadas uniaxialmente muestran que el trazado de las gráficas de coeficientes de fricción son más suaves y con menos altibajos que las obtenidas para los especímenes de moldeo. También se alcanzan con facilidad valores más altos de coeficientes de fricción que para las muestras moldeadas, incluso superando el valor de 1 para 1130°C (Figura 141).

Desde la temperatura de sinterización de 1125°C hasta 1150°C el coeficiente de fricción promedio de las piezas conformadas por compactación es superior al de las piezas conformadas por moldeo (ver Anexo). A 1160°C ocurre el caso contrario. Como se vio en los apartados anteriores, las piezas fabricadas por moldeo presentan mayor porosidad que las conformadas por compactación uniaxial, esto provoca una disminución del coeficiente de fricción, debido a que el sistema tiende a comportarse como un desgaste en dos cuerpos debido a las partículas eliminadas quedan atrapadas en los poros, es decir, se minimiza la fricción por efecto de la porosidad. Se generan unas condiciones similares a la lubricación hidrostática e hidrodinámica.

Si se comparan los resultados medios de las series de moldeo y compactación se puede ver ambas sinterizadas a 1160°C los coeficientes de fricción son muy similares, esto se debe al aumento de porosidad con la temperatura de sinterización. Hay que recordar que para el resto de las piezas compactadas han alcanzados coeficientes de fricción superiores a las moldeadas. En todas las gráficas el coeficiente de fricción comienza en régimen ligeramente abrasivo y transcurre hasta finalizar en régimen abrasivo-adhesivo, generando el “tercer cuerpo” por las partículas sueltas y generando mayor desgaste [317]. Se puede decir que cuando el material está sobresinterizado, la presencia de porosidad de gran tamaño retira las partículas eliminadas que se van generando durante el ensayo y hace que disminuya el coeficiente de fricción, independiente del proceso por el que se hayan conformado las piezas.

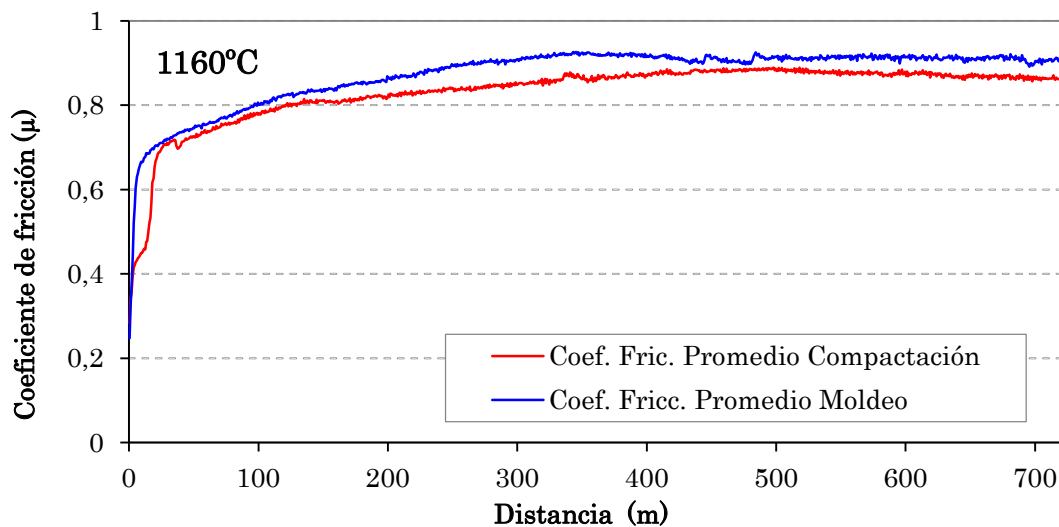


Figura 142: Comparación entre los coeficientes de fricción para las piezas fabricadas por moldeo y compactación uniaxial, sinterizadas a 1160°C.

En cuanto a los ensayos relativos a las piezas fabricadas por extrusión y sinterizadas a 1130°C (Figura 143), se ve una gran homogeneidad en los coeficientes de fricción, correspondiente con la homogeneidad de las piezas obtenidas mediante extrusión, salvo si se produce una elevada acumulación de material metálico del pin que se va distribuyendo homogéneamente por la superficie de la pista haciendo que disminuya mucho la temperatura durante el ensayo (ensayo E4).

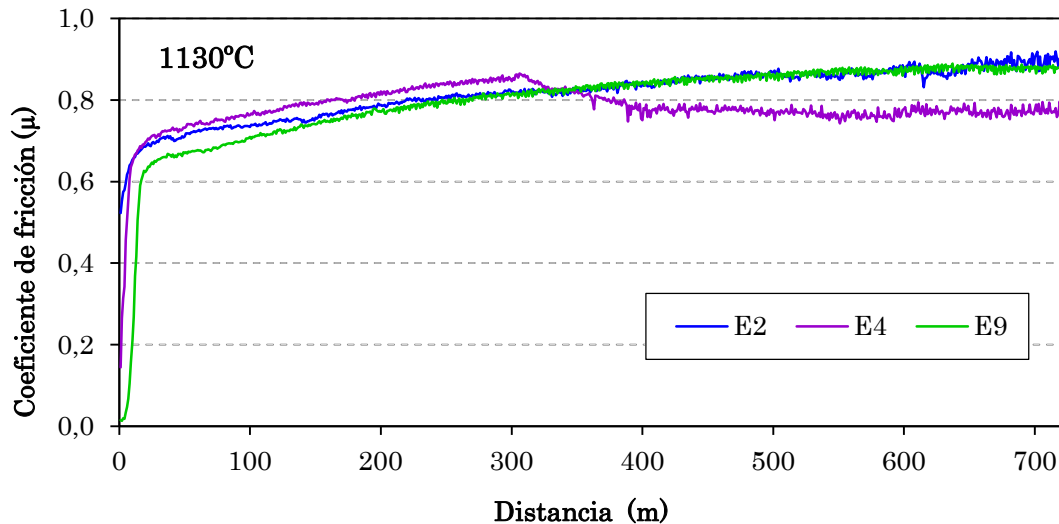


Figura 143: Coeficientes de fricción para las piezas extruidas y sinterizadas a 1130°C.

Finalmente, si se comparan los coeficientes de fricción promedio obtenidos para las piezas sinterizadas a 1130°C (Figura 144), destacar que los valores medios de las piezas moldeadas y extruidas son bastante similares y mayor el de las piezas compactadas.

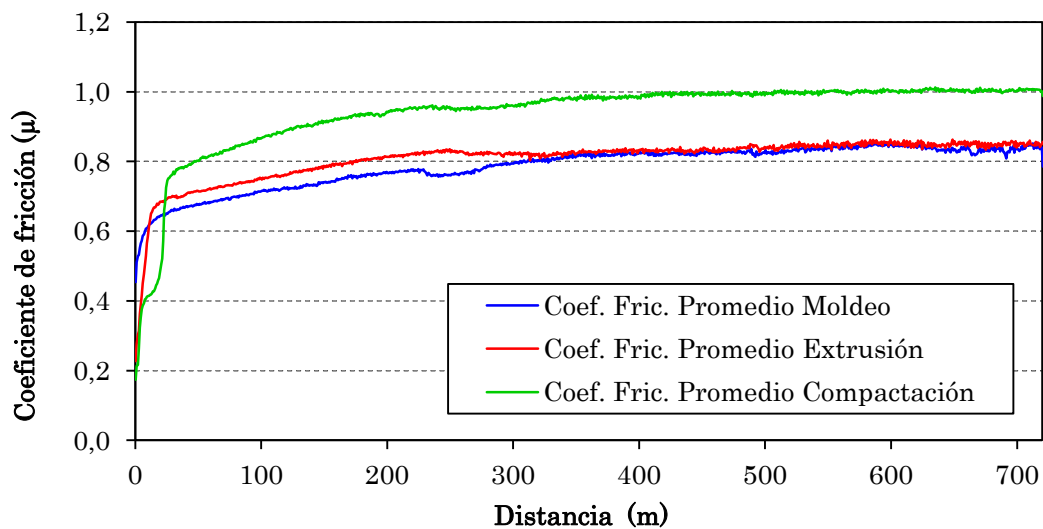


Figura 144: Coeficientes de fricción promedios de las temperaturas sinterizadas.

Se puede concluir, que la procedencia de la masa pulverulenta con la cual se han fabricado las piezas por moldeo no influye de forma decisiva en el coeficiente de fricción del material, exceptuando para la temperatura de 1140°C.

En las piezas compactadas la temperatura de sinterización del material, prácticamente no ha influido en los coeficientes de fricción estudiados. Los coeficientes de fricción en el conformado por compactación son mayores que los obtenidos en los otros dos tipos de conformado, excepto para 1160°C.

En resumen, el coeficiente de fricción parece depender más del tipo de conformado más que de la temperatura. Para las muestras sobresinterizadas no se produce una diferencia importante aunque la fabricación sea distinta. Debido a lo anterior, más que el tipo de procesado es el tamaño de la porosidad de la pieza lo que influye (entre otras variables), ayudando a embeber partículas y disminuyendo el coeficiente de fricción durante el ensayo.

Asimismo se observa una buena reproducibilidad en los ensayos tribológicos, un requerimiento necesario en la fiabilidad del material.

6.20.3.- Coeficiente de Fricción y Emisión Acústica.

Paralelamente a la determinación del coeficiente de fricción se realizó una toma de datos de emisión acústica durante el ensayo, con objeto de evaluar si era posible detectar los cambios en la fenomenología de desgaste a través del sonido. Las Figuras 145 a 147 muestran algunos ejemplos de los ensayos con los datos de incremento de temperatura y amplitud sonora, el resto de los gráficos se pueden consultar en el capítulo de Anexos.

Desde hace tiempo existen investigaciones que indican que es factible evaluar los fenómenos de fricción a través del sonido emitido durante los ensayos tribológicos [318, 319, 320, 321]. La emisión acústica (EA) recogida mediante el software Audacity acota la amplitud de onda entre los valores 0 y 1, coincidiendo en escala con el coeficiente de fricción (Figuras 145 a 147). En general, y mayoritariamente para los materiales conformados mediante moldeo, la amplitud de onda permanece en torno a los valores de 0,1 y 0,2 indicando un régimen abrasivo leve. Esto corresponde a un coeficiente de fricción con una mínima dispersión de datos. En esta franja del ensayo se produce un aumento considerable

de la temperatura, indicando que el pin está en contacto con la pieza y genera calor por fricción. Según avanza el ensayo, la amplitud de onda aumenta llegando a valores de 0,4 y en algún caso hasta 0,6, para esos valores se produce un régimen abrasivo-adhesivo, provocando una mayor dispersión de los datos en el coeficiente de fricción. También se produce una disminución de la temperatura por la disipación del calor por la deposición metálica del pin y el menor tiempo que permanece en contacto el pin con la pieza. La temperatura aumenta hasta los 500 – 600 m, para disminuir, en la mayoría de los casos, o mantenerse.

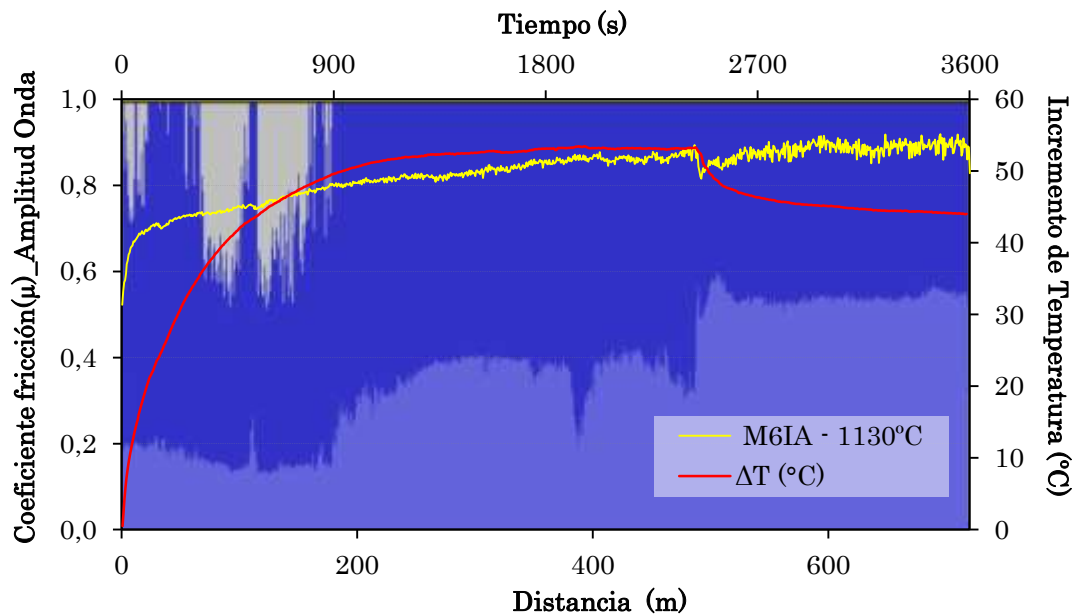


Figura 145: Emisiones acústicas y coeficiente de fricción para el espécimen M6IA moldeo.

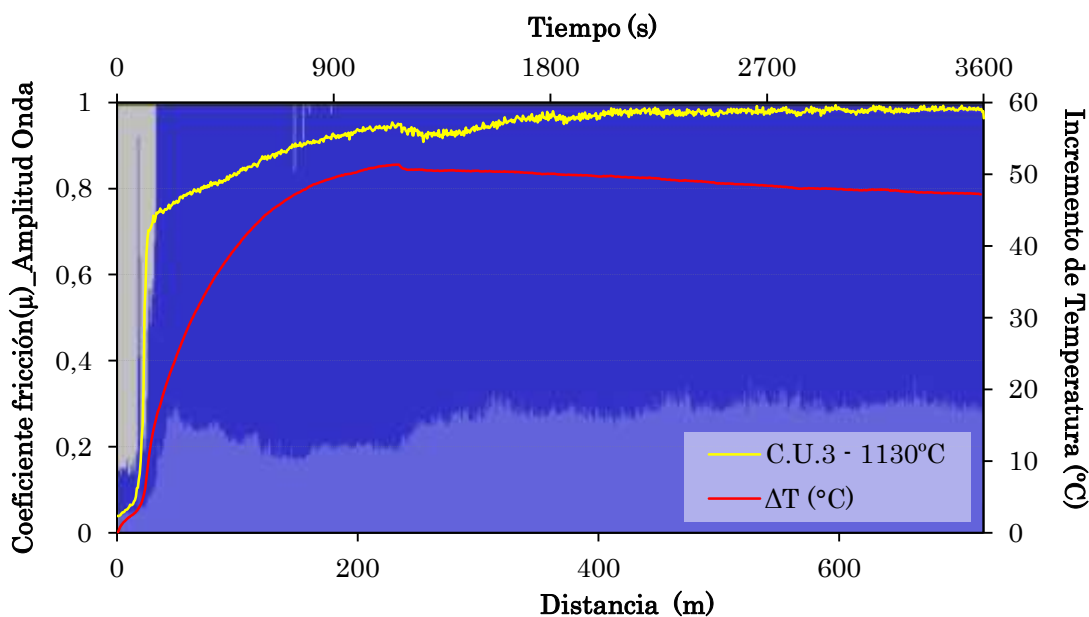


Figura 146: Emisiones acústicas y coeficiente de fricción para el espécimen CU3 compactación.

Existen también casos en los cuales no se produce un aumento importante de la amplitud de onda durante todo el ensayo aunque sí se produce deposición metálica. Sin embargo, en estos casos la dispersión del coeficiente de fricción es mínima y la temperatura no disminuye de forma importante. La mayoría de los casos que corresponden a esta fenomenología son los ensayos de piezas fabricadas por compactación uniaxial o por extrusión (Figuras 146 y 147).

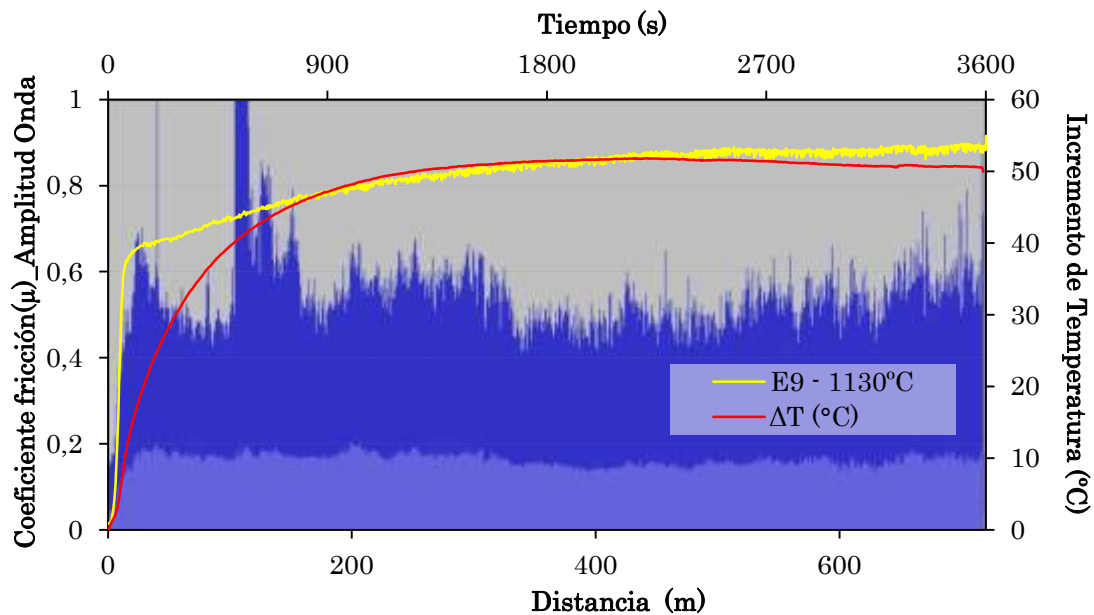


Figura 147: Emisiones acústicas y coeficiente de fricción para el espécimen E9 extrusión.

La variación en la emisión acústica es un excelente parámetro que refleja la severidad de los fenómenos que ocurren entre dos materiales enfrentados [322]. La amplitud de onda obtenida coincide con otro estudio en el que evalúan diferentes materiales, entre ellos cobre con una carga de 20N, obteniendo una amplitud de onda de entre 0,4 y 1 y coeficiente de fricción en torno al 0,75 [322]. El aumento de la amplitud de onda está acompañado de un sonido en forma de “chirrido” [323]. La emisión acústica está compuesta por ondas procedentes de la fricción entre los materiales y ondas originadas en el desgaste de los materiales ensayados [322, 324], es decir la EA generada por fricción proviene de la deformación plástica del pin o la colisión entre las partículas desgastadas y la superficie de deslizamiento. También producen EA las ondas originadas por desgaste, debido a las partículas de transferencia o microsoldaduras.

La emisión acústica ayuda a diferenciar el cambio de régimen de desgaste que se produce durante el ensayo tribológico para los materiales evaluados.

6.20.4.- Aproximación Matemática al Coeficiente de Fricción.

Se ha intentado ajustar matemáticamente el coeficiente de fricción de este material conformado mediante moldeo, compactación y extrusión, y sinterizado a distintas temperaturas, determinando a que tipo de ecuación matemática se ajusta. Esta es una primera aproximación al comportamiento que tiene el material en fricción.

En las **Figura 148 a 150** se representan los coeficientes de fricción promedio de las piezas sinterizadas a 1130°C para los tres conformados estudiados. Los datos correspondientes a todos los ajustes evaluados (logarítmico, exponencial y polinómico) se encuentran sumariados en la **Tabla 24**. Así mismo, se representa el valor R^2 , cuanto más cercano a 1 mejor ajuste posee. Es interesante destacar las mejores líneas de tendencia, ya que con ellas se pueden realizar simulaciones del material mediante programas informáticos. El mejor ajuste a las gráficas de fricción es producido por las ecuaciones logarítmicas.

En general los ajustes logarítmicos son los mejores, salvo aquellas muestras en las que se deposita material metálico al final, teniendo que optar por un ajuste polinómico porque el fenómeno de desgaste se complica en exceso. Los mejores ajustes logarítmicos se consiguen para los ensayos de desgaste de piezas moldeadas y sinterizadas mientras que se ajustan peor para los ensayos sobre piezas conformadas por compactación uniaxial o extrusión (**Tabla 24**).

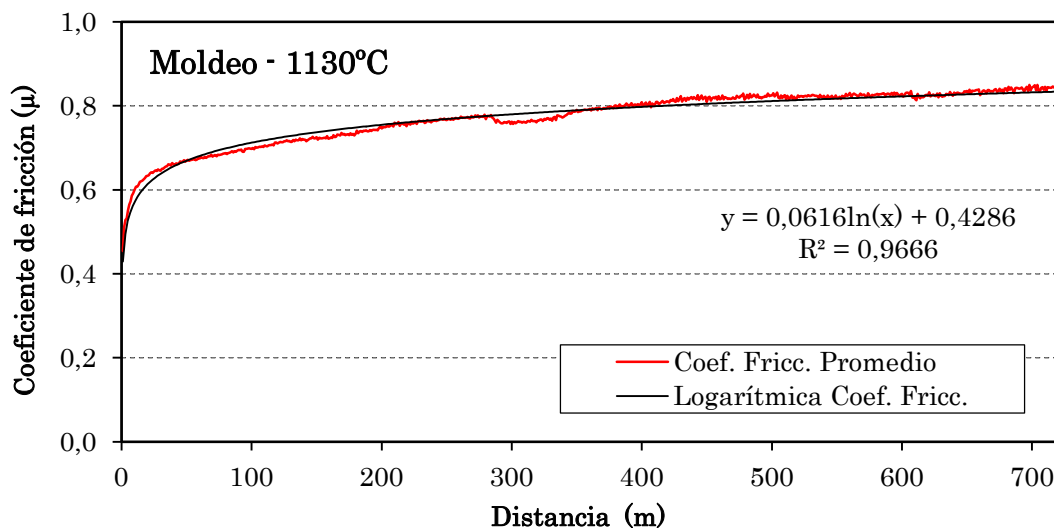


Figura 148: Coeficiente de fricción y ecuación de ajuste para el caso de moldeo y sinterización a 1130°C.

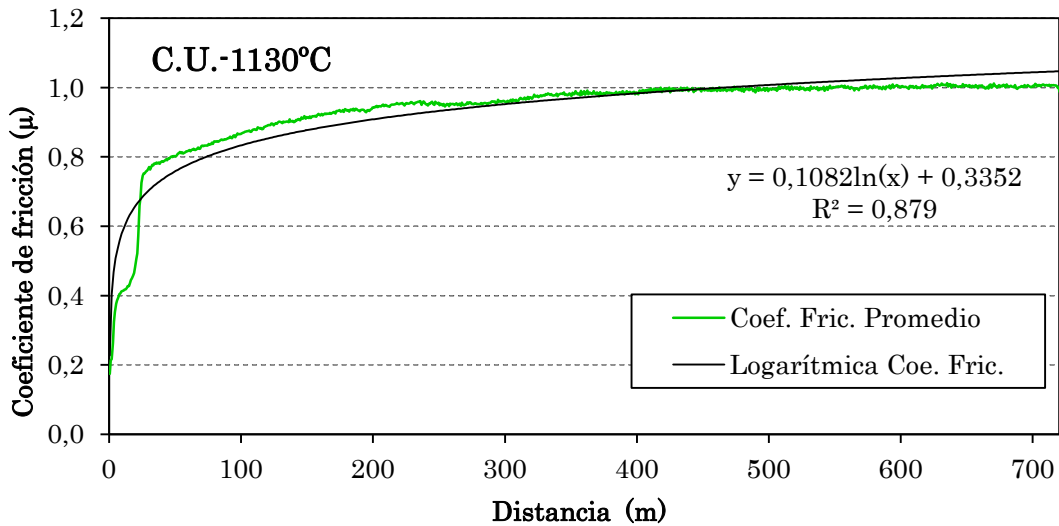


Figura 149: Coeficiente de fricción y ecuación de ajuste para compactación y sinterización a 1130°C.

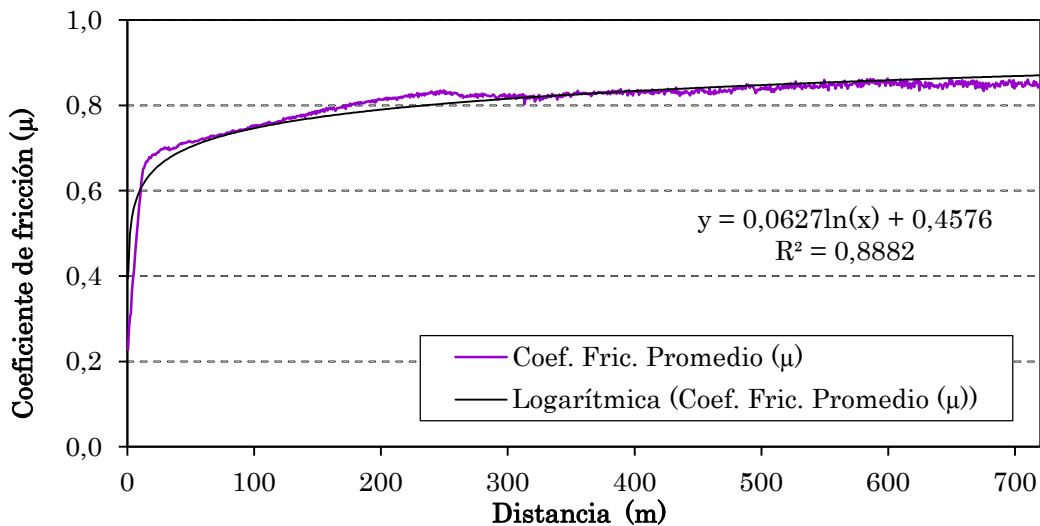


Figura 150: Coeficiente de fricción y ecuación de ajuste para extrusión y sinterización a 1130°C.

Aunque los ajustes logarítmicos son los que mejor se adaptan, el hecho de aumentar la temperatura sinterización por encima de 1150°C a la hora de fabricar las piezas supone también un aumento de la porosidad por sobresinterización y que parte del material se incruste en los poros, que actúan como trampas. Esto produce una ligera caída en el coeficiente de fricción que avoca a un desajuste con la ecuación logarítmica, que por definición es creciente, y con su regresión cuadrática.

Tabla 24: Coeficientes de fricción y ecuaciones de las diferentes líneas de tendencia.

	MOLDEO		COMPACTACIÓN UNIAXIAL
1125°C	Logarítmica	$y = 0,0847\ln(x) + 0,2981$ $R^2 = 0,9542$	$y = 0,0704\ln(x) + 0,522$ $R^2 = 0,6332$
	Potencial	$y = 0,368x^{0,1353}$ $R^2 = 0,8078$	$y = 0,4422x^{0,1283}$ $R^2 = 0,4225$
	Polinómica	$y = -1E-16x^6 + 3E-13x^5 - 3E-10x^4 + 2E-07x^3 - 4E-05x^2 + 0,0059x + 0,4356$ $R^2 = 0,9208$	$y = -4E-16x^6 + 9E-13x^5 - 8E-10x^4 + 4E-07x^3 - 9E-05x^2 + 0,01x + 0,4738$ $R^2 = 0,8046$
1130°C	Logarítmica	$y = 0,0616\ln(x) + 0,4286$ $R^2 = 0,9666$	$y = 0,1082\ln(x) + 0,3352$ $R^2 = 0,879$
	Potencial	$Y = 0,4925x^{0,0831}$ $R^2 = 0,9757$	$y = 0,3889x^{0,1557}$ $R^2 = 0,7689$
	Polinómica	$y = -4E-12x^4 + 7E-09x^3 - 4E-06x^2 + 0,0014x + 0,6039$ $R^2 = 0,9667$	$y = -5E-16x^6 + 1E-12x^5 - 1E-09x^4 + 5E-07x^3 - 0,0001x^2 + 0,013x + 0,3368$ $R^2 = 0,9449$
1140°C	Logarítmica	$y = 0,0652\ln(x) + 0,4267$ $R^2 = 0,9647$	$y = 0,0638\ln(x) + 0,5237$ $R^2 = 0,8944$
	Potencial	$y = 0,4736x^{0,0912}$ $R^2 = 0,9616$	$y = 0,5499x^{0,0836}$ $R^2 = 0,8309$
	Polinómica	$y = -1E-16x^6 + 3E-13x^5 - 2E-10x^4 + 1E-07x^3 - 3E-05x^2 + 0,0035x + 0,5496$ $R^2 = 0,9651$	$y = 4E-14x^5 - 8E-11x^4 + 6E-08x^3 - 2E-05x^2 + 0,0036x + 0,6212$ $R^2 = 0,8938$
1150°C	Logarítmica	$y = 0,0508\ln(x) + 0,478$ $R^2 = 0,8703$	$y = 0,0612\ln(x) + 0,5357$ $R^2 = 0,9471$
	Potencial	$y = 0,4973x^{0,0758}$ $R^2 = 0,8302$	$y = 0,4973x^{0,0758}$ $R^2 = 0,8302$
	Polinómica	$y = -4E-17x^6 + 9E-14x^5 - 8E-11x^4 + 4E-08x^3 - 1E-05x^2 + 0,0025x + 0,5584$ $R^2 = 0,877$	$y = -4E-17x^6 + 9E-14x^5 - 8E-11x^4 + 4E-08x^3 - 1E-05x^2 + 0,0025x + 0,5584$ $R^2 = 0,877$
1160°C	Logarítmica	$y = 0,0701\ln(x) + 0,4665$ $R^2 = 0,9061$	$y = 0,0742\ln(x) + 0,4179$ $R^2 = 0,889$
	Potencial	$y = 0,5166x^{0,0932}$ $R^2 = 0,8404$	$y = 0,4519x^{0,1083}$ $R^2 = 0,8191$
	Polinómica	$y = -2E-16x^6 + 5E-13x^5 - 4E-10x^4 + 2E-07x^3 - 4E-05x^2 + 0,005x + 0,5723$ $R^2 = 0,9246$	$y = 8E-14x^5 - 2E-10x^4 + 1E-07x^3 - 4E-05x^2 + 0,0059x + 0,4796$ $R^2 = 0,916$
1130°C	Logarítmica		$y = 0,0627\ln(x) + 0,4576$ $R^2 = 0,8882$
	Potencial		$y = 0,4736x^{0,0948}$ $R^2 = 0,7686$
	Polinómica		$y = -2E-16x^6 + 4E-13x^5 - 4E-10x^4 + 2E-07x^3 - 5E-05x^2 + 0,0057x + 0,5071$ $R^2 = 0,8583$

6.20.5.- Relación entre el coeficiente de fricción y la porosidad.

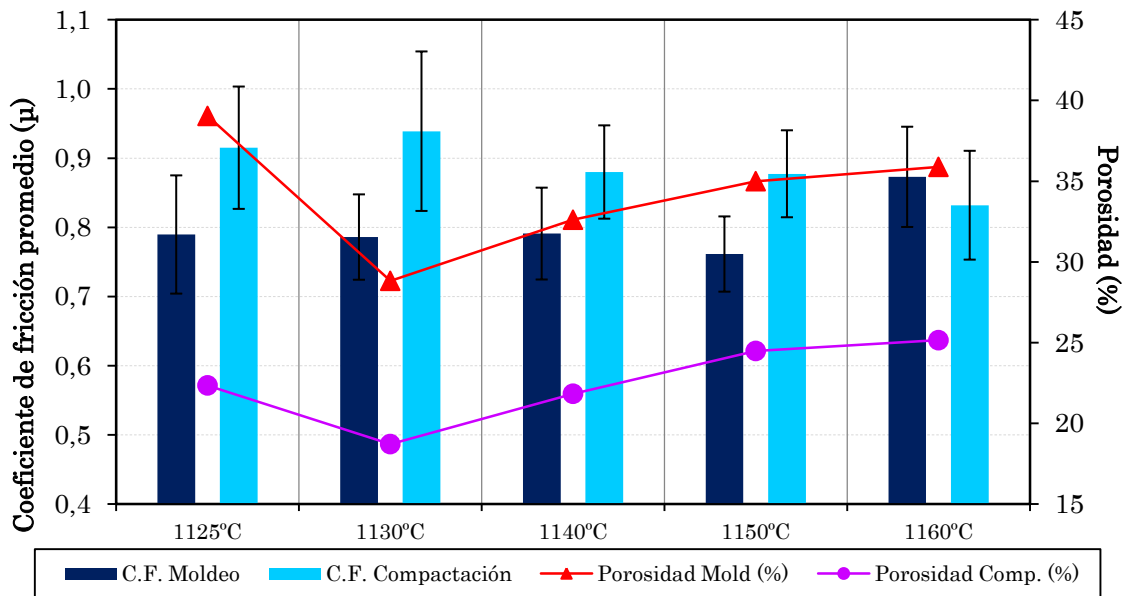


Figura 151: Coeficiente de fricción promedio y porosidad de moldeo y compactación.

En la Figura 151 se puede ver como el efecto de la porosidad afecta de forma directa al coeficiente de fricción. El aumento de la porosidad con la temperatura de sinterización produce una disminución en el coeficiente de fricción que se observa claramente en las piezas compactadas, en las piezas moldeadas es menos perceptible este efecto. Las desviaciones son muy parecidas para ambos tipos de conformado. Fenómeno similar al que se produce cuando se realizan patrones de microagujeros con tecnología láser en la superficie del material a ensayar tribológicamente [325]. Es decir, en el caso de la generación de microagujeros se mejoran las propiedades a desgaste debido principalmente a que: Los microagujeros (el diámetro, la geometría y la profundidad) actúan como microtrampas para las partículas de debris generadas por el desgaste [77]. De este modo, dichas partículas no contribuyen al desgaste en la zona de tribocontacto, evitando que se produzca una adhesión prematura, puesto que el cuerpo de transferencia se crea (entre otros factores) porque aparecen microsoldaduras, óxidos metálicos, partículas de acero. Cuando estas partículas no pueden ser mitigadas por los microagujeros, conforman un tercer cuerpo que provoca finalmente el fallo de la superficie. Se generan unas condiciones similares a la lubricación hidrostática e hidrodinámica.

6.20.6.- Coeficiente de desgaste.

En la [Figura 152](#) se puede ver la influencia que tiene la temperatura de sinterización de las piezas sobre el coeficiente de desgaste para las piezas conformadas mediante moldeo y compactación uniaxial.

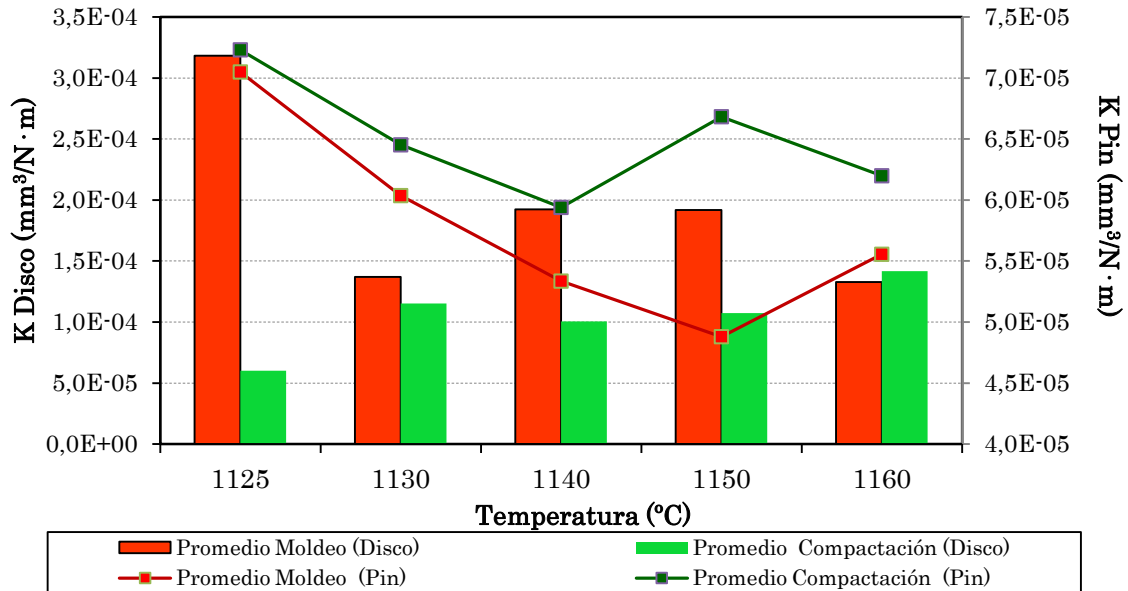


Figura 152: Influencia de la temperatura de sinterización sobre el coeficiente de desgaste.

El coeficiente de desgaste es algo mayor en las piezas fabricadas mediante moldeo ([Figura 152](#)), sobre todo para la temperatura de 1125°C. A 1130°C y 1160°C los coeficientes de desgaste son muy parecidos para ambos conformados. Efecto parecido ocurre en las piezas sinterizadas a las temperaturas de 1140°C y 1150°C. En todas las temperaturas empleadas, el pin que se emplea como contramaterial frente al material compactado se desgasta más que para el moldeo. El material compactado y sinterizado muestra más dureza que el material conformado mediante moldeo y posterior sinterización, como consecuencia de ello el pin sufre un mayor desgaste [\[326\]](#).

El mayor desgaste sufrido por las piezas (disco) y pin fue a 1125°C, en las piezas moldeadas ([Figura 152](#)). A esta temperatura la sinterización se ha iniciado pero la formación de los cuellos de unión y la densificación es baja todavía. La dureza es elevada y el desgaste también, debido a que los materiales de origen son duros, pero los cuellos de unión de los granos son débiles lo que provoca un arranque de partículas, generando mayor desgaste en las piezas. El material compactado y sinterizado a 1130°C presenta el menor coeficiente de desgaste. A

1140°C el desgaste se semejante al de la temperatura de 1130°C. El coeficiente de desgaste aumenta para la temperatura de 1150°C. Sin embargo, a 1160°C aparentemente disminuye el coeficiente de desgaste. En general, el desgaste es moderado, ya que un desgaste suave debe ser del orden de $K < 10^{-5} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ [327], otros autores indican que el desgaste suave debe ser menor $K < 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ [328, 317]. Hay que tener en cuenta que las condiciones estudiadas son severas ya que la carga aplicada fue de 15 N.

En general, el coeficiente de desgaste del material se mantiene en valores semejantes para ambos tipos de conformado. En todo el intervalo de temperaturas es del orden de 10^{-4} (desgaste moderado) incluso para una carga de 15N, con excepción de los ensayos realizados para 1125°C.

6.20.6.1.- Coeficiente de desgaste de las piezas fabricadas por los tres conformados sinterizadas a 1130°C.

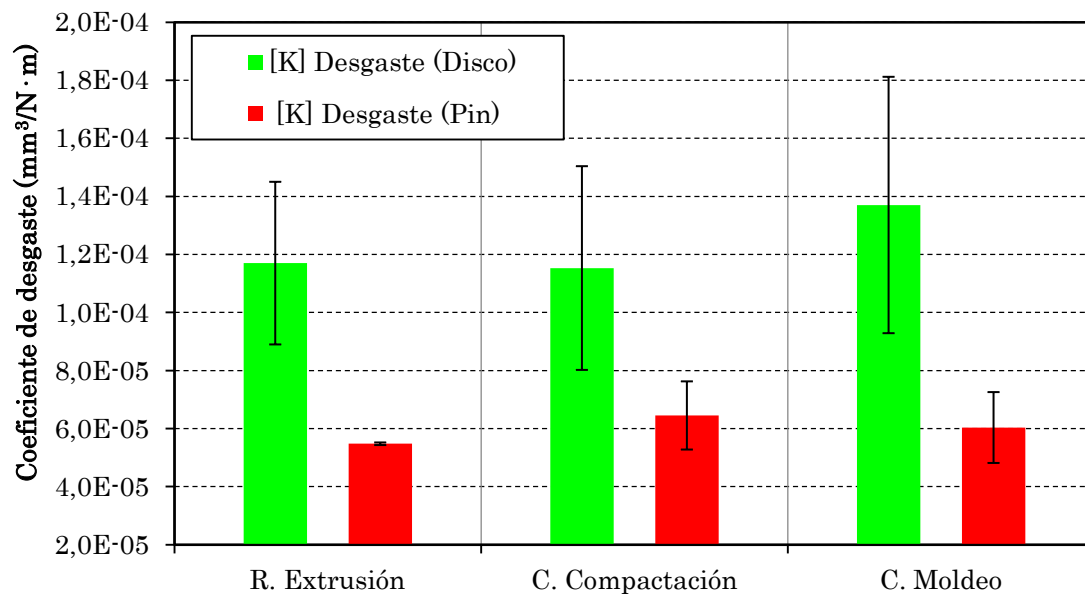


Figura 153: Coeficiente de desgaste en función del tipo de conformado de la piezas.

En la Figura 153 se representan los coeficientes de desgaste de las piezas empleando los tres métodos de conformado y sinterizando a 1130°C. El coeficiente de desgaste de las piezas extruidas y compactadas es similar. Sin embargo, las piezas moldeadas presentan un desgaste mayor. Esto se debe a que en el conformado mediante moldeo se genera más porosidad, lo que provoca que los pines arranquen más partículas produciendo mayor desgaste. El desgaste que se produce en el pin metálico es similar siendo mayor para las piezas compactadas que

presentan una mayor dureza. Se observa una influencia en el método de conformado con respecto al coeficiente de desgaste en las piezas.

6.20.6.2.- Coeficiente de Desgaste y Dureza.

Un de las variables que más influyen en el desgaste de los materiales es la dureza. En la **Figura 154** se observa que la disminución de la dureza a veces no va acompañada por un aumento en la tasa de desgaste, y al contrario tampoco. Esto sucede con el material sinterizado a 1130°C, que tiene mayor dureza que el resto, pero a 1160°C también tiene el mismo valor debido probablemente a la combinación de dureza y porosidad. En las piezas compactadas el desgaste debido a la combinación de densidad, dureza de las fases y porosidad [329, 330].

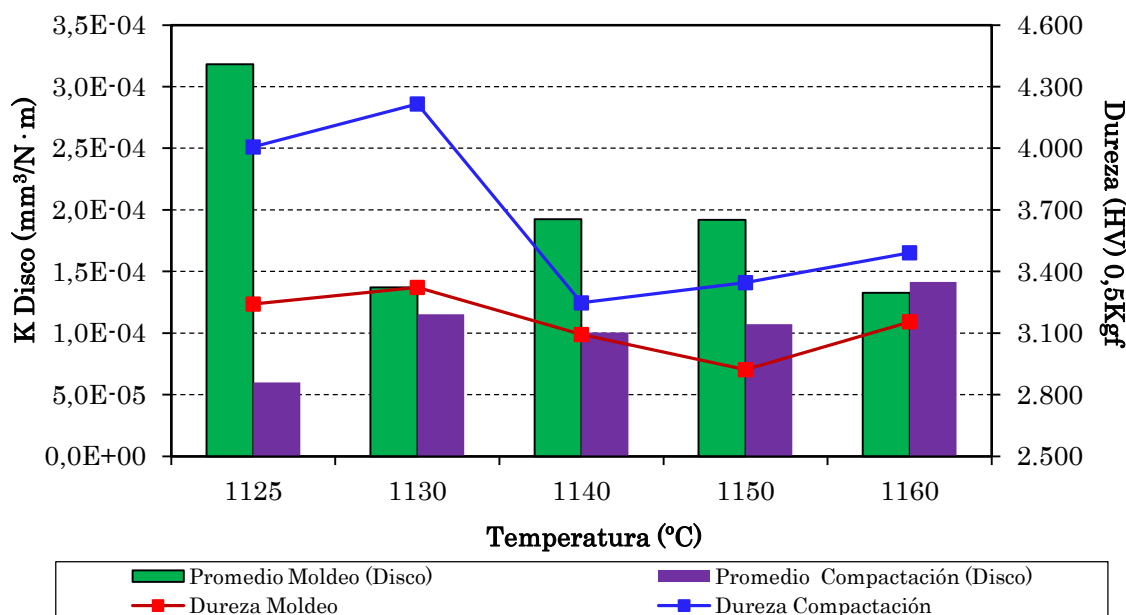


Figura 154: Coeficiente de desgaste y dureza en función de la temperatura de sinterización para las series de moldeo y compactación.

El material compactado y sinterizado muestra unos valores de desgaste muy homogéneos, incluso a baja temperatura. A la temperatura de 1125°C la dureza es elevada con lo que el coeficiente de desgaste es bajo a diferencia de su homólogo moldeado, donde su tasa de desgaste es elevada debido mayormente a que no está completamente densificado. A la temperatura de 1160°C, para ambos conformados, se crean fases vítreas (el material está vitrificado superficialmente) que aumentan la dureza y de forma anómala mejoran su comportamiento al desgaste. A esto habría que unir el fenómeno de porosidad por sobresinterización del cual ya se ha hablado [330] [331].

En la **Figura 155** se compara el comportamiento tribológico del material sinterizado a la temperatura de 1130°C y para los tres métodos de conformado considerada óptima desde el punto de vista de la densidad. En la gráfica se representa la variación del coeficiente de desgaste y la dureza. Se observa que los valores más altos de dureza los presentan las piezas compactadas frente a los resultados de los otros dos métodos de conformado. No obstante, el desgaste que sufren es semejante al resultado obtenido en las piezas por extrusión.

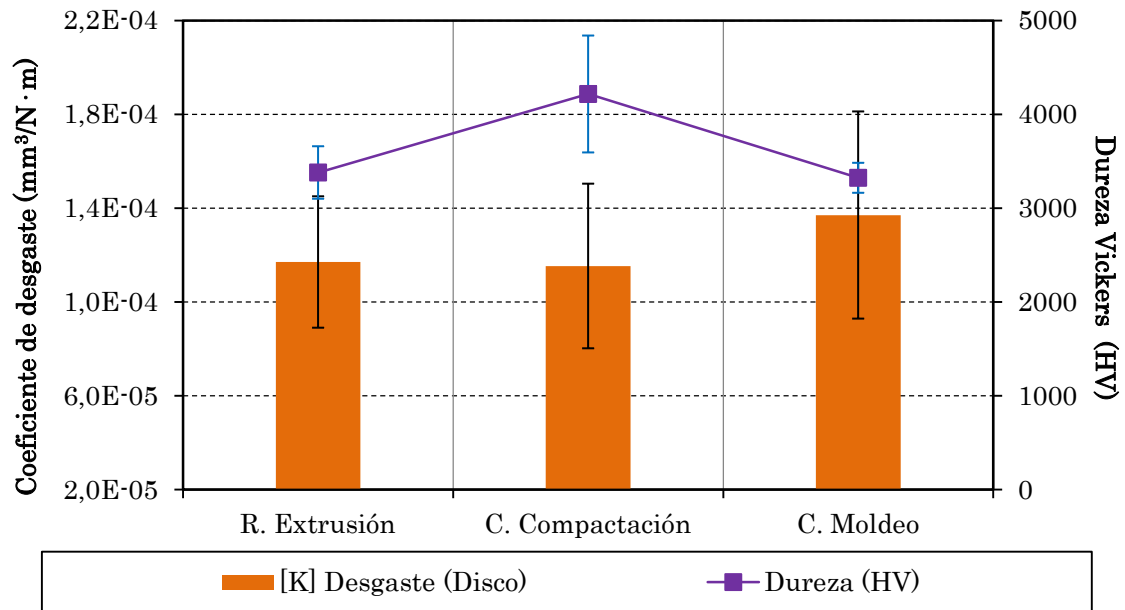


Figura 155: Coeficiente de desgaste y dureza para los distintos métodos de fabricación a 1130°C.

Esto indica que el método de extrusión se encuentra entre la compactación y el moldeo, es decir, en la extrusión se reduce la porosidad en comparación con el moldeo, lo cual produce una disminución del desgaste, con lo que se obtienen valores similares a la compactación. La dureza es similar al moldeo, menor que en compactación, debido a que el proceso de compactación une fuertemente las partículas facilitando el proceso de sinterización.

6.20.7.- Estudio superficial de las pistas de desgaste.

En la **Figura 156** se muestran las pistas más representativas de cada ciclo de sinterización para los tres conformados. En general, poseen las mismas características, predominan los colores rojizos y marrones debidos al óxido de hierro, indicando que se generó suficiente calor durante el ensayo tribológico [332, 323]. Las pistas son homogéneas en todo su recorrido, y en ellas se puede encontrar gran adhesión de material metálico y restos de debris. Al principio del ensayo el par tribológico era cerámico-metal y según avanzaba el ensayo el metal adherido crea una nueva capa metálica produciendo adhesiones y microsoldaduras [333].

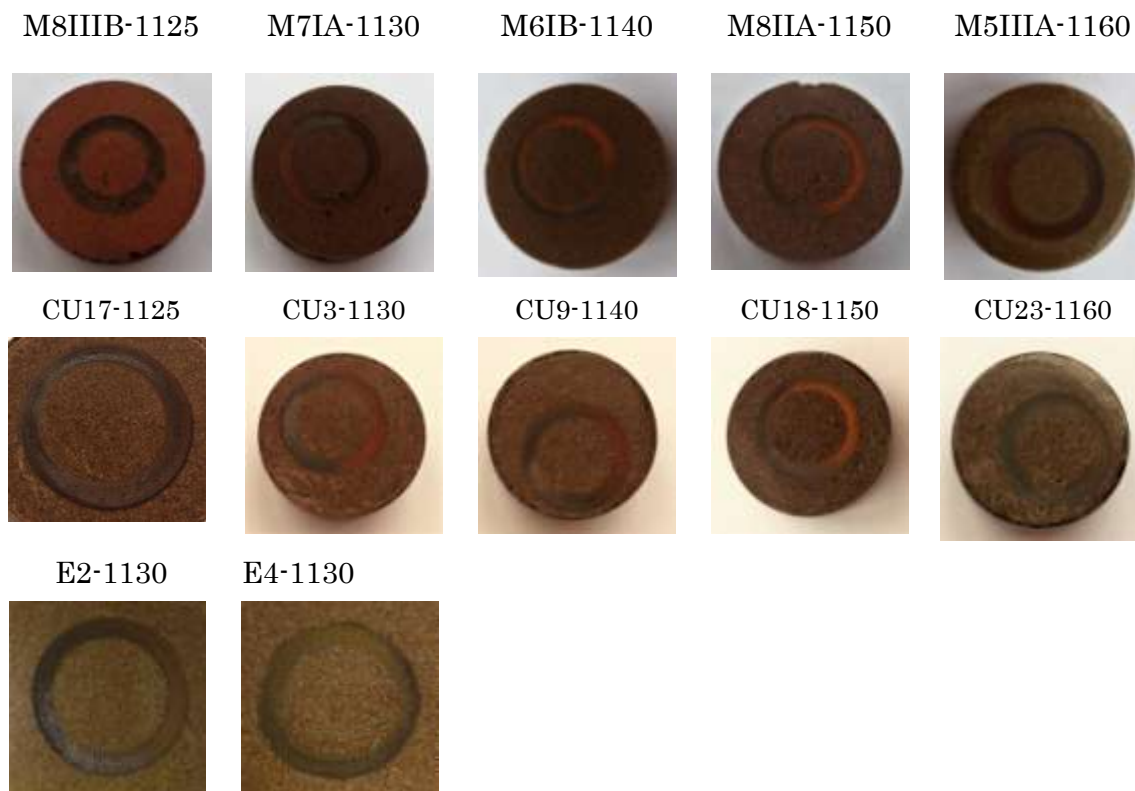


Figura 156: Macropistas de desgaste representativas.

En la **Figura 157** se muestran las pistas más representativas. En general en todas ellas se produce la misma fenomenología tribológica. En las pistas de desgaste se encuentra material metálico adherido (color blanco brillante). La adhesión de este material produce una disminución de la temperatura al final del ensayo. De color marrón-rojizo se encuentra el material oxidado del pin rellenando los poros, indicando que se generó suficiente calor durante el ensayo tribológico y en presencia de oxígeno [332, 323]. Junto con el material oxidado se encuentran restos del material desintegrado de la pieza. En las piezas sinterizadas a menor temperatura (1125°C) se observan fracturas intergranulares [317].

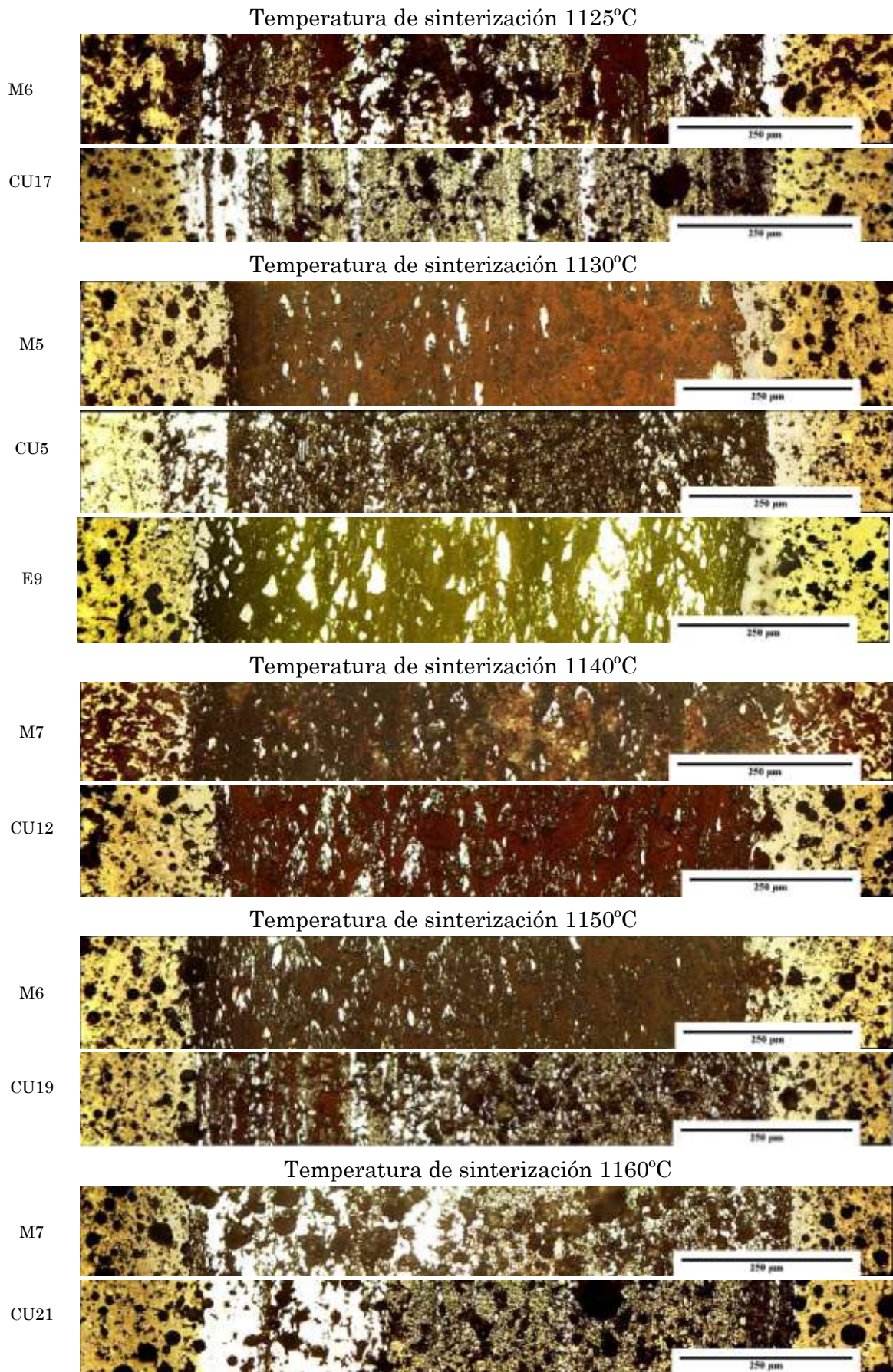


Figura 157: Barridos microscópicos del ancho de pista a 1000x, moldeo, compactación y extrusión.

6.20.8.- Análisis de las pistas de desgaste mediante SEM.

El objetivo de analizar las pistas de desgaste mediante SEM, es la determinación de los mecanismos de desgaste que suceden durante el ensayo tribológico. Las imágenes y los análisis se realizaron en la Universitat Politècnica de Valencia.

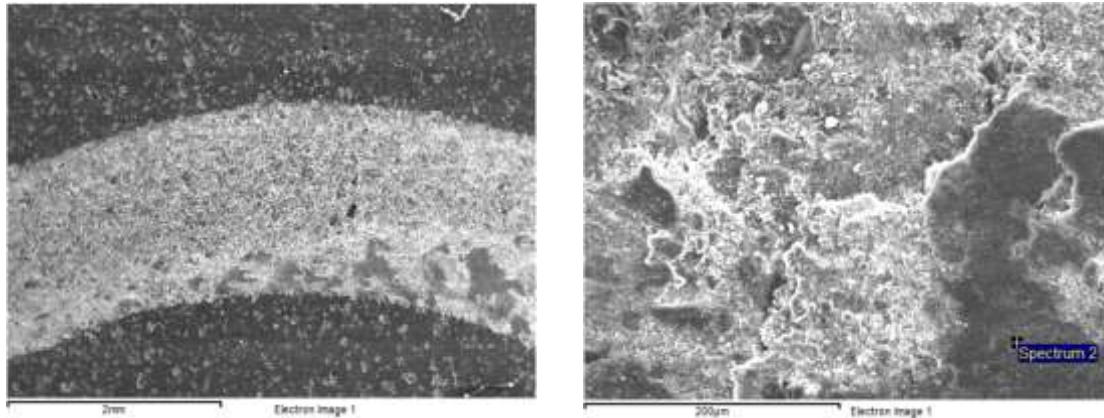


Figura 158: Morfología de la superficie de contacto de la pieza E11 sinterizada a 1130°C. a) Aspecto de la interfase pista de desgaste-material base. b) Detalle del mecanismo de deformación del material metálico del pin sobre la pista de desgaste.

En la pista de desgaste se observa una zona en la que el material ha sido arrancado por los efectos de la abrasión y otra en la que el material metálico se encuentra adherido. También se observa la dirección en la que se aplicó el esfuerzo cortante sobre el material, y restos de material desprendido o debris diseminados a lo largo de la pista (Figura 158a). El material metálico permanece fuertemente adherido a la superficie del material cerámico y orientado en la dirección del rozamiento [332].

En la Figura 158b se puede ver con más detalle el fenómeno de adhesión del material metálico, la deformación plástica que ha sufrido debido al efecto de la carga constante. Grietas generadas por microabrasión perpendiculares al movimiento del pin [334]. Estas capas adheridas de material metálico se desprenderían de nuevo debido al efecto de la cizalladura.

La Figura 159 muestra la composición química obtenida mediante SEM-EDX localizada en “spectrum 2” de la (Figura 158b). Se observa gran cantidad de FeO y algo de Cr₂O₃ procedentes del pin. El otro componente mayoritario es el SiO₂ procedente del mortero y hormigón en su mayoría. También se han encontrado en menor medida Al₂O₃, CaO, K₂O, MgO y TiO₂ presentes en los ladrillos, hormigón y

mortero. Las partículas adheridas son una mezcla de los materiales que friccionan juntos [335].

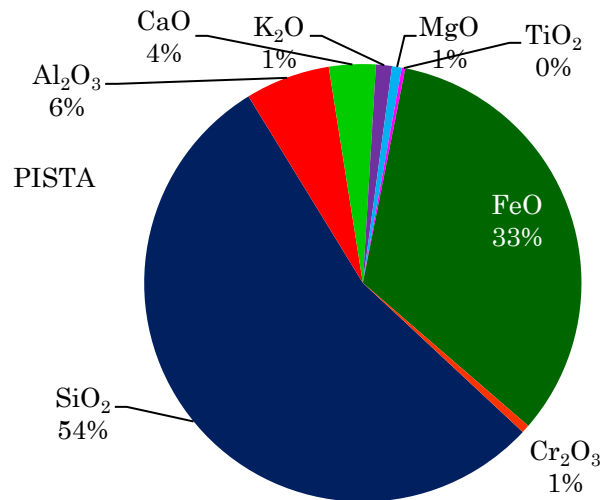


Figura 159: Composición química del material adherido en la pista de desgaste.

6.21.-Fabricación de piezas de mayor tamaño.

Una vez caracterizado el material se decidió fabricar piezas de mayor tamaño. Las piezas que se han fabricado mediante moldeo, debido a su sencillez, empleando el polvo retenido en el tamiz de 63 μm . Se sinterizaron a la temperaturas de 1130°C y 1100°C. En estos casos, al ser las piezas más grandes se tuvo que modificar el ciclo de sinterización aumentando la última meseta a 4 horas de duración para obtener piezas homogéneas y sin grietas de retracción.



Figura 160: Pieza fabricada por moldeo y de forma rectangular sinterizada a 1130°C [cm].



Figura 161: Pieza fabricada por moldeo y de forma rectangular sinterizada a 1100°C [cm].

En las Figuras 160 y 161 se muestran dos piezas conformadas mediante moldeo con almidón empleando 100% de residuos sin mezcla. La pieza sinterizada a 1130°C posee un color marrón oscuro y la sinterizada a 1100°C un color marrón claro, similar a los ladrillos de cerámica tradicional. Las dos piezas poseen homogeneidad en color y textura y tampoco presentan deformaciones. Si es visible la reducción de tamaño que es mayor en la sinterizada a 1130°C que en la de 1100°C. Como era de prever la densidad obtenida en ambas piezas es similar a las obtenidas previamente en las piezas moldeadas de menor tamaño. Siendo la densidad para la pieza sinterizada a 1130°C de 2,14 g/cm³ y 1,83 g/cm³ para la pieza sinterizadas a 1100°C.

Se puede concluir que la utilización de RCDs en la fabricación de piezas de mayor tamaño resulta satisfactoria. Teniendo en cuenta que los valores mecánicos han sido comparables, y en algunos casos superiores, a las cerámicas tradicionales y técnicas. Se considera que es viable emplear este material con fines resistentes enfocados al sector de la construcción o incluso para cerámicos más técnicos.

6.22.- Estudio de sinterabilidad de los residuos (RCDs) mezclados con caolín.

Una vez conocido el comportamiento de los RCDs molidos, conformados y sinterizados, se decide mezclar los RCDs con caolín. Se eligió la fracción granulométrica retenida en el tamiz de 63 μm , ya que todas las fracciones (menor o igual) 125 μm muestran gran cantidad de finos. La proporción elegida ha sido un 50% con caolín.

6.22.1.- Caracterización del caolín.

En la [Figura 162](#) se puede ver la composición obtenida del análisis mediante Difracción de Rayos X. La caolinita con una fórmula empírica de $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ que presenta los picos más altos en el difractograma y el mayor número de ellos. La illita o mica de fórmula $\text{KA}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$, la montmorillonita $\text{Ca}_{0.2}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ presentan picos de menor intensidad y también aparece cuarzo libre SiO_2 . El difractograma fue realizado en los servicios centrales DRX de la Universidad de Salamanca.

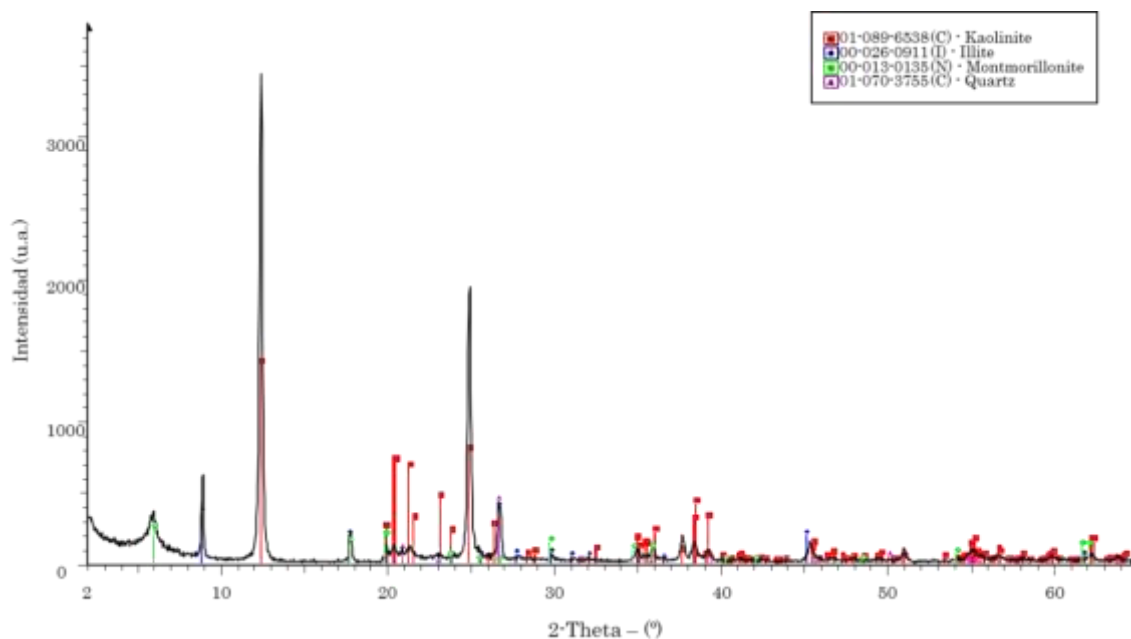


Figura 162: Difractograma característico del caolín.

La caracterización química observada en la [Figura 163](#) coincide aproximadamente con la composición teórica del caolín Al_2O_3 39,50%, SiO_2 46,54% y H_2O 13,96% [336]. El caolín es más blanco cuanto menos proporción de Fe_2O_3 [337, 338, 339, 340]. La presencia de impurezas como el Fe_2O_3 o el TiO_2 , pueden dar

lugar a colores inesperados en el proceso de cocción [341]. Los óxidos de hierro son los responsables del color rojo en los productos cocidos [342]. El TiO_2 proporciona un color amarillento en las piezas finales [341]. La pérdida por calcinación (P.P.C.) también indica la pureza del caolín [336]. En el caolín también se hayen presentes óxidos alcalinos y alcalinotérreos presentes (Na_2O , K_2O , MgO y CaO). Estos son excelentes fundentes capaces de reducir la temperatura de vitrificación [343]. La presencia de K_2O mayoritario activa la vitrificación [344]. El análisis mineralógico indicó que la presencia de K_2O es principalmente debida a la presencia de illita.

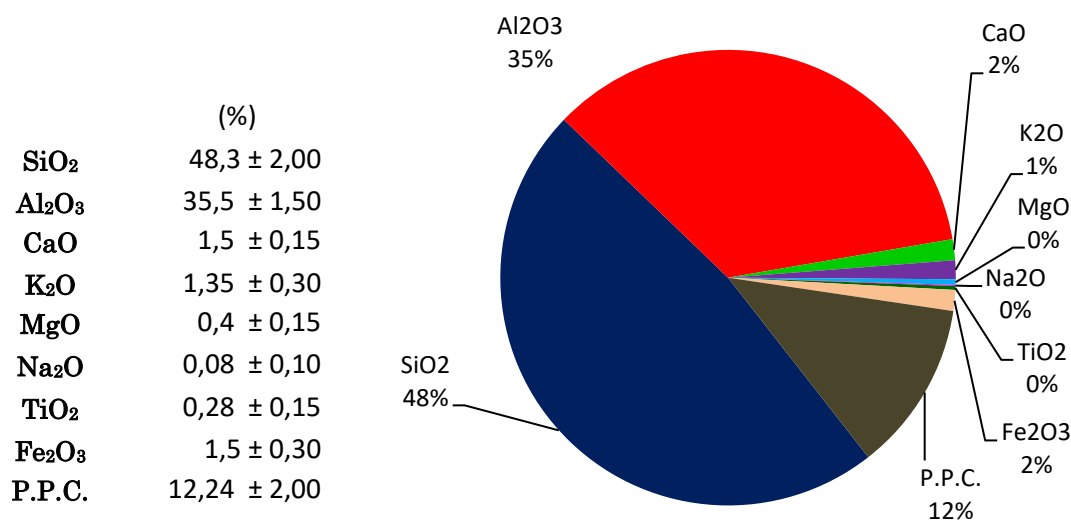


Figura 163: Composición química del caolín empleado en este estudio.

En la Tabla 25 aparecen los datos proporcionados por Euroarce, fabricante y distribuidora de este tipo de producto. Se observa el análisis mineralógico procedente del caolín comercial empleado. El principal mineral es la caolinita, y en menores proporciones se encuentran mica o illita, montmorillonita, cuarzo y feldespato potásico.

Tabla 25: Análisis mineralógico proporcionado por Euroarce.

Mineral	(%)
Caolinita	77,0 ± 2,0
Cuarzo	4,0 ± 1,0
Montmorillonita	7,0 ± 2,0
Mica o Illita	11,0 ± 2,0
Feldespato Potásico	1,0 ± 0,5

Durante el proceso de secado y cocción la illita pierde primero su agua interlaminar (50 – 400°C), la dihidroxilación de la illita se lleva a cabo en dos etapas entre 450°C y 800°C [345]. Después se forma un vidrio a los 900°C y trabaja como fundente en los cerámicos [346, 347]. La cinética de la illita ha sido descrita por [347]. El feldespato se usa en la industria cerámica fina como agente fundente para formar una fase vítrea para acelerar el proceso de sinterización [348]. La distribución del tamaño de partícula del feldespato influye en la densificación de las piezas en verde, la resistencia al pulido de las baldosas de porcelana [349].

6.22.2.- Determinación de la densidad en verde.

En la **Figura 164** se representan la densidad en verde media de la mezcla al 50% de caolín con RCD's y los constituyentes de la mezcla por separado, es decir, los polvos de RCDs mediante los conformados de moldeo, compactación, extrusión y el caolín también mediante moldeo.

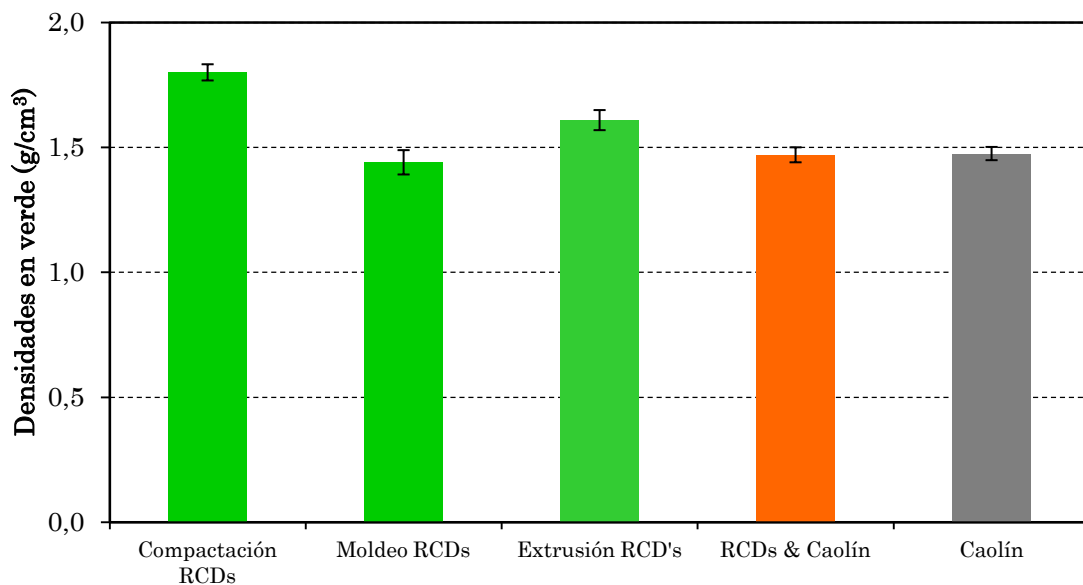


Figura 164: Comparación de las densidades en verde.

Se determinó la densidad en verde de las piezas fabricadas por moldeo. Su valor medio es de 1,47 g/cm³, siendo similar al obtenido por moldeo de los RCDs y del caolín por separado, es decir, los valores del conformado por moldeo son muy similares. Si se compara con los RCD's extruidos se observa que los valores obtenidos son algo menores. En general las desviaciones resultantes son bajas. La densidad en verde obtenida de la mezcla con caolín (hidráulicamente activo) resulta similar a la obtenida para el resto de los conformados y materiales.

6.22.3.- Trazado de la Curva de Sinterabilidad.

Se realizó el ciclo de sinterización entre las temperaturas de 1130°C y 1220°C con intervalos de 5°C y 10°C. Se procedió al pesaje y medición de las piezas sinterizadas para calcular la densidad de sinterizado. Durante la sinterización se produce una pérdida de masa, se elimina el agua y se forman las diferentes fases que influirán directamente en las propiedades mecánicas. Las partículas se recolocan produciéndose una contracción volumétrica y se produce un proceso de difusión y un crecimiento de grano asociado por lo que las piezas aumentan su densidad [26 – 33].



Figura 165: Evolución del material mezclado (RCDs + caolín) durante el proceso de sinterización.

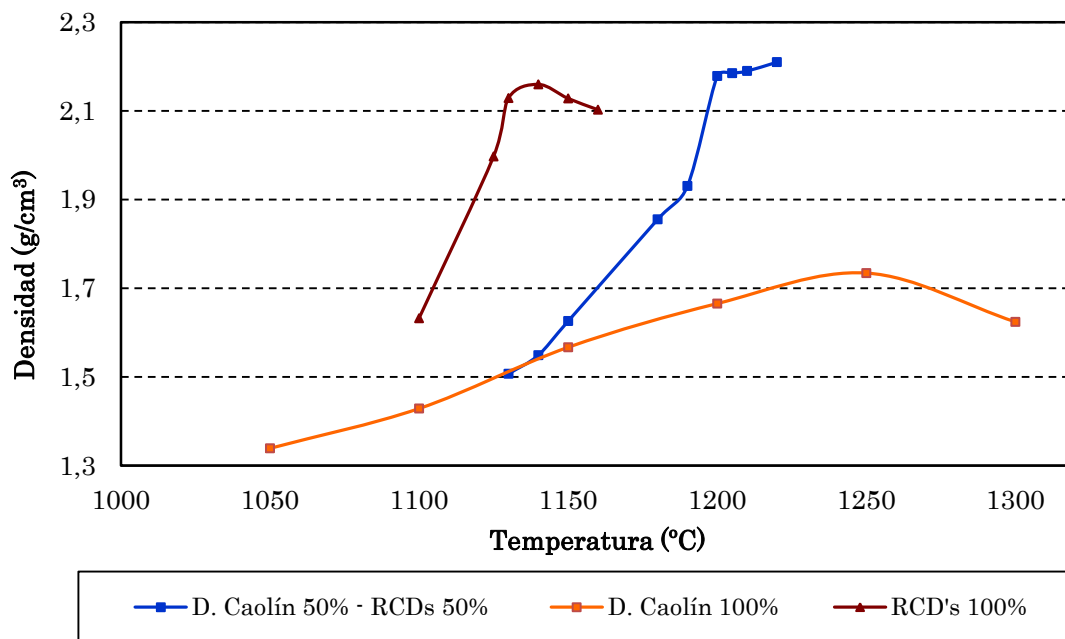


Figura 166: Curva de sinterabilidad caolín-RCDs.

En la Figura 165 se aprecia el cambio de color según aumenta la temperatura de sinterización. En verde es de color rosáceo y mantiene ese color hasta la temperatura de 1190°C, a partir de aquí el color cambia a más oscuro

siendo un marrón grisáceo. También se contrae progresivamente hasta 1190°C y a partir de aquí la contracción es poco apreciable a simple vista.

En la [Figura 166](#) se observa el trazado de la curva de sinterabilidad de los RCD's, caolín puro y la mezcla al 50% de ambos. La densidad aumenta de forma considerable hasta la temperatura de 1200°C, a continuación sigue aumentando muy levemente hasta 1220°C. La densidad máxima se encuentra a la temperatura de 1220°C con un valor de 2,21 g/cm³, y la mínima en 1130°C con un valor de 1,50 g/cm³. Al compararla con la curva de sinterabilidad de caolín 100% se observa que la curva de la mezcla 50% RCD's con 50% caolín, se desplaza hacia la izquierda. Lo que indica que la temperatura de sinterización disminuye. Asimismo la densidad de sinterizado aumenta, desde 1,7 g/cm³ para el caolín puro hasta 2,2 g/cm³ para la mezcla al 50%. La de 100% RCD's tiene una densidad de 2,15 g/cm³, inferior a la mezcla de RCD's y caolín.

Si se comparan las curvas de sinterabilidad se observa que la mezcla de caolín y RCD's obtiene una densidad mayor que la de 100% RCD's y 100% caolín. Este resultado se obtiene a una temperatura de sinterizado inferior a la del caolín y superior a la de los RCD's. La curva de sinterabilidad de los RCD's utilizada en la comparación, fue la obtenida por el método de moldeo, ya que los valores medios de densidad en verde eran similares a los obtenidos en la mezcla caolín RCD's. En la [Figura 167](#) se puede ver la evolución microestructural del material junto con la curva de sinterabilidad.

El aumento de la densidad se atribuye a la disminución de los poros con el incremento de la temperatura durante el proceso de sinterización [\[350\]](#). El aumento de densidad entre 1000°C y 1220°C es debido a las diferentes etapas del proceso de transformación de la alúmina la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ termodinámicamente estable [\[351\]](#). *Chouia et al* sinterizaron caolín con fosfato natural [\[352\]](#), obteniendo una densidad de 2,78 g/cm³ a 1200°C. *Sahraoui et al.* [\[353\]](#), obtuvieron mullita a partir de la sinterización de caolín, evaluando una densidad de 2,6 g/cm³ a 1200°C. En el estudio [\[341\]](#), sinterizan caolín a la temperatura de 1000°C, 1100°C y 1200°C, obteniendo unas densidades de 1,74 g/cm³, 1,82 g/cm³ y 1,79 g/cm³, respectivamente. *Njoya et al.* [\[354\]](#), mezclaron 50% caolín, 30% bauxita y 20% de talco para formar piezas compactadas uniaxialmente, obteniendo una densidad de un 2,21 g/cm³ a 1200°C y un de 2,63g/cm³ a 1300°C. *Chen et al.* [\[355\]](#), realizaron piezas compactadas uniaxialmente a 25 MPa, con posterior sinterización. A 1200°C

obtienen 2,2 g/cm³ y a 1300°C 2,5 g/cm³. *Benali et al.* [356] mezclaron un 55% de caolín, 38% de andalucita y un 7% de cemento fundido. Tras la sinterización obtuvieron una densidad de 1,86 g/cm³ a 1450°C.

Los valores que revela la bibliografía del caolín son algo superiores, en su mayoría, a los obtenidos para los ladrillos de buena calidad que deben poseer una densidad comprendida en el intervalo 1,7 – 2,0 g/cm³ [265].

Las transformaciones que ocurren en la sinterización del caolín [357, 358], se pueden ver en la Tabla 19. La caolinita se transforma en metacaolinita a la temperatura de 900°C, posteriormente a la temperatura de entre 1000°C y 1200°C se transforma en mullita. La transformación de la calcita se produce por la descomposición en cal a 900°C y su posterior transformación en anortita a temperaturas comprendidas entre 1000°C y 1200°C. Por último la transformación de la geotita en hematita a 900°C.

Tabla 26: Reacciones termoquímicas que han ocurrido en la sinterización del caolín.

Transformación del caolín con la Temperatura		
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ caolinita	$\xrightarrow{\leq 900\text{ }^\circ\text{C}}$	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ metacaolinita
$3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ metacaolinita	$\xrightarrow{1000\text{ }^\circ\text{C} - 1200\text{ }^\circ\text{C}}$	$\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13} + 4\text{SiO}_2$ mullita
Transformación de la calcita con la Temperatura		
CaCO_3 calcita	$\xrightarrow{900\text{ }^\circ\text{C}}$	$\text{CaO} + \text{CO}_2$ cal + dióxido de carbono
$\text{CaO} + \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ Cal + metacaolinita	$\xrightarrow{1000\text{ }^\circ\text{C} - 1200\text{ }^\circ\text{C}}$	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ anortita
Transformación de la geotita con la Temperatura		
$2\text{FeO}(\text{OH})$ geotita	$\xrightarrow{\leq 900\text{ }^\circ\text{C}}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ hematita + agua

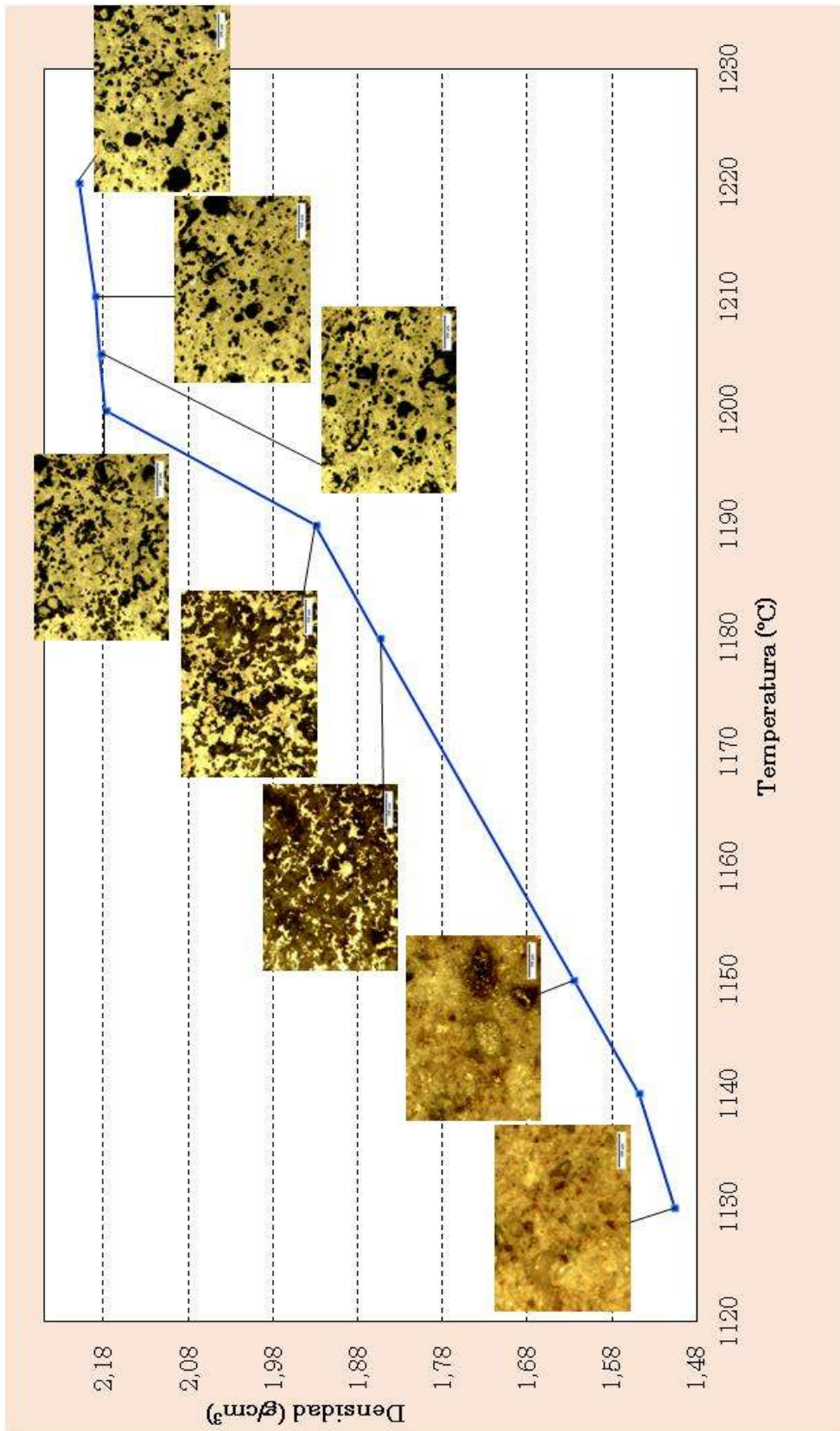


Figura 167: Curva de sinterabilidad con microfotografías.

6.22.4.- Contracción volumétrica.

Los resultados obtenidos de la contracción volumétrica respecto de las piezas en verde y sinterizadas (Figura 168) indican que el mayor porcentaje de contracción se produce a la temperatura de 1210°C con una contracción del 40%. Se produce un aumento progresivo de la contracción hasta 1210°C, a partir de aquí disminuye. Este valor es parecido al obtenido en otros estudios [75] en el que se estudiaban los residuos de ladrillo por una parte con una contracción de 40% y por otra los residuos de hormigón con una contracción del 38%.

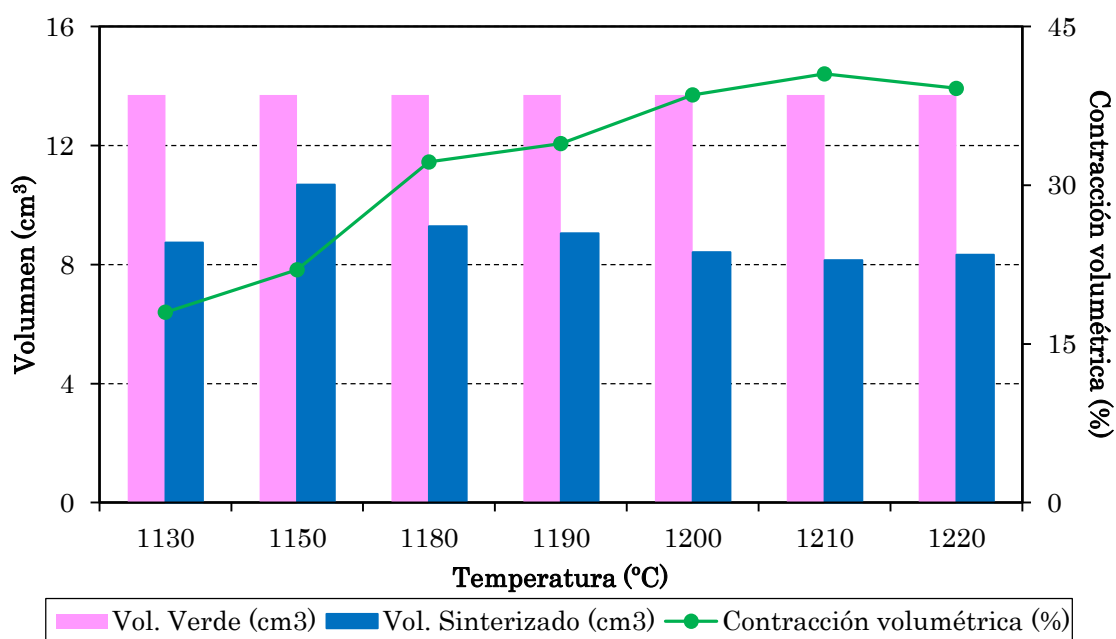


Figura 168: Contracción volumétrica de la curva de sinterabilidad de 50%RCD-50%Caolín.

En el estudio [71] se fabrican piezas de ladrillo por moldeo con adiciones de ladrillo roto en un 10%, 20% y hasta un 30% y se cuecen a temperaturas de 900°C, 1000°C y 1100°C, se consiguen contracciones del orden 3,41% y 5,05% para piezas fabricadas con adición de residuos con tamaño de 0,6 mm. En ambos casos una contracción menor a la obtenida en este trabajo (22%). En la fabricación de piezas mediante moldeo y sinterización a partir de arcillas naturales [142], se consiguen contracciones a 1100°C de un 18,90%, a 1200°C de 27,55%, y a 1250°C de 28,70%, comparables y superiores a las del presente estudio. En el trabajo [359] se estudia el comportamiento del caolín con adición de fosfatos y fabrican las piezas mediante compactación uniaxial a 150 MPa. Tras la sinterización a 1100°C se obtienen una contracción de un 4,5 %.

6.22.5.- Determinación de la Porosidad.

Se acondicionaron las superficies para determinar la porosidad mediante análisis de imagen mediante el programa ImageJ. La porosidad se calculó a partir de la temperatura de 1180°C, ya que a temperaturas inferiores el programa no es capaz de reconocer los bordes de los poros. A partir de esta temperatura la porosidad está definida y es posible determinarla.

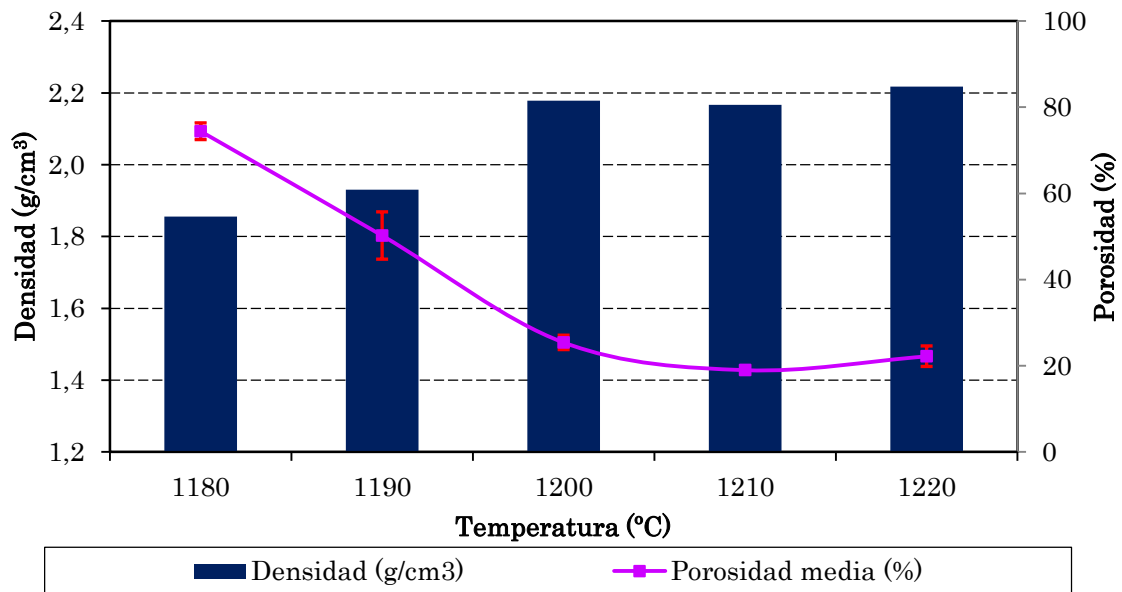


Figura 169: Densidad de sinterizado frente a la porosidad superficial media.

La porosidad desciende según aumenta la temperatura de sinterización, alcanzando un valor mínimo de 19% a la temperatura de 1210°C (Figura 169). Las desviaciones típicas obtenidas son mínimas. En estudios de caolín con fosfato [352] se consiguen porosidades del orden de un 10% sinterizando a 1200°C y con un 80% de caolín. *Sahraoui et al.* [353], obtienen mullita a partir de caolín consiguiendo una porosidad del 25% a 1200°C. En mezclas de 50% caolín, 30% bauxita y 20% de talco, tras compactación y sinterización [354] se obtienen porosidades de 50% a 1200°C y un 30% a 1300°C, bastante superiores a las obtenidas en el presente estudio. *Sahnoun et al.* [360], compactaron uniaxialmente a 150 MPa y sinterizaron caolín a diferentes temperaturas, obteniendo porosidades a 800°C de 15,95%, a 1100°C de 13,8 %, y 1250°C de 4,09%. *Charfy et al.* [359], compactan uniaxialmente a 150 MPa y sinterizan caolín a diferentes temperaturas obteniendo a 1100°C una porosidad de 36,90 %. Como se observa y, sin tener en cuenta las adiciones, el caolín puro muestra una gran variabilidad en cuanto a la porosidad, como consecuencia de ello sus mezclas sinterizadas también la tendrán.

En la **Figura 170** se observa la evolución de la microestructura y la porosidad superficial. Se puede ver cómo según aumenta la temperatura, la porosidad se transforma. A bajas temperaturas los poros tienen formas irregulares e interconectadas y a altas temperaturas los poros son más redondeados (correspondiendo a la forma de mínima energía) y tienden a aislarse, indicando que hay exceso de fase líquida a consecuencia de la sobresinterización.

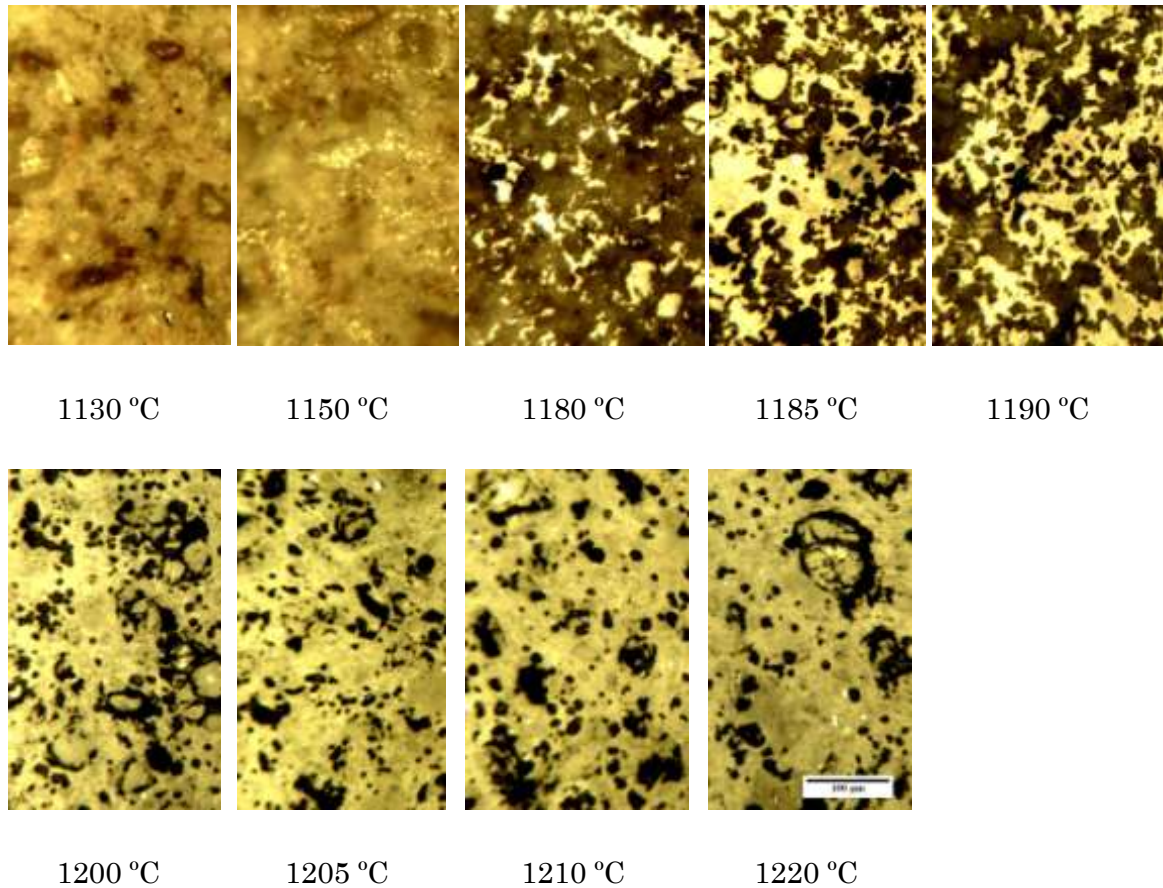


Figura 170: Evolución de la microestructura de la mezcla de 50% RCDs y 50% caolín.

6.23.- Fabricación de piezas rectangulares mediante extrusión con mezcla de 50% RCD's y 50% Caolín.

Conocidas las condiciones más adecuadas para la sinterización de la mezcla de 50% RCD's y 50% caolín se deciden fabricar piezas rectangulares mediante el conformado por extrusión de dicha mezcla, y así poder realizar ensayos de flexión y compresión.

6.23.1.- Fabricación y defectología de las piezas.

El material utilizado para la fabricación de las piezas fue de diferentes moliendas, mezcladas homogéneamente de forma conjunta. Así de esta forma todas las piezas poseen la misma composición. En todas ellas se utilizó la fracción granulométrica retenida en el tamiz de 63 μm .

Se determinó la densidad en verde de las piezas extruidas consiguiéndose un valor de 1,42 g/cm^3 con una desviación de 0,013, comparable a la media conseguida en las piezas fabricadas por moldeo aunque algo superior.

Observando la curva de sinterabilidad ([Figura 171](#)) y la microestructura obtenida a cada temperatura. Se realizan dos series de materiales sinterizados a las temperaturas de 1185°C, y 1200°C. No siendo esta última la temperatura en la que el material presentaba mayor contracción y densidad, ya que a 1220°C la pieza se deforma bastante.

Las piezas sinterizadas a 1200°C, poseen un color con tonalidades de gris y de marrón. El promedio de las densidades de sinterizado es de 2,13 g/cm^3 con una desviación de 0,026. Las piezas sinterizadas a 1185°C poseen un tono gris rosáceo. La densidad promedio es de 2,046 g/cm^3 con una desviación de 0,033. Al compararlas con piezas fabricadas de la misma manera solo de caolín y sinterizadas a 1250°C resulta una densidad de 1,45 g/cm^3 , menor que la que se produce en las mezclas. Hay que recordar que la norma EN 771-1 [\[279\]](#) especifica densidades mayores de 1,0 g/cm^3 para arcillas sinterizadas, mientras la norma alemana DIN 105-100 [\[280\]](#), exige valores de 1,2 – 2,0 g/cm^3 .



Figura 171: Piezas sinterizadas a la temperatura de 1200°C (arriba) y 1185°C (abajo).

De forma macroscópica se ha querido analizar ciertos fallos que posteriormente puedan causar fallos a la hora de ensayar a compresión y flexión.

Uno de los defectos que han surgido en la etapa de sinterizado, es la coloración de un color más oscuro la zona que estaba en contacto con el material utilizado como refractario del horno (Figura 172). Como se puede ver en las imágenes sólo ocurre en las zonas de contacto, véase las zonas claras entre las zonas oscuras. Lo que indica que se produce una reacción a nivel superficial que no tiene por qué influir en los valores resistentes.



Figura 172: Cara en contacto con el material refractario del horno.

Otro defecto ocurrido es que las piezas no aparecen totalmente rectas, algunas tienen alabeo, es decir, en la contracción de la pieza no ha sido completamente homogéneo. Durante el proceso de sinterización las piezas se contraen de manera irregular (Figura 173). Este efecto es todavía mayor en el caso del caolín puro.

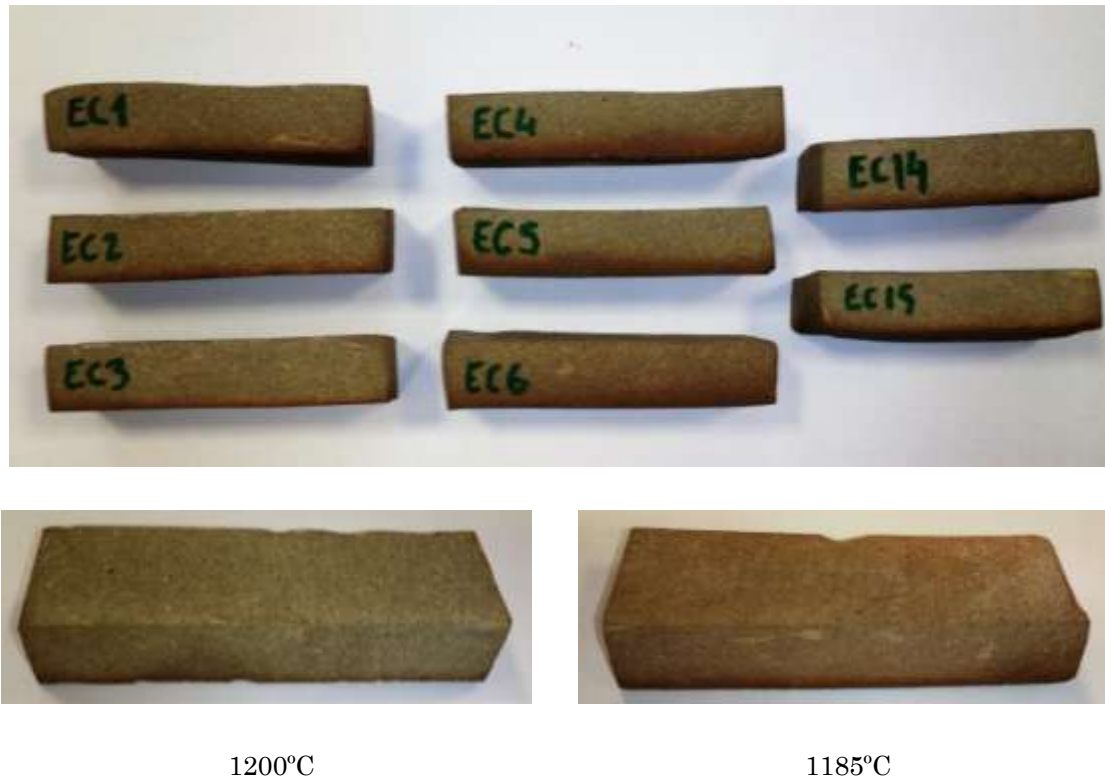


Figura 173: Defectos en las piezas.



Figura 174: Piezas de 100% caolín sinterizadas a 1250°C.

No han aparecido grietas o fisuras debidas a la retracción, ni huecos o poros de mayor tamaño debido al aire ocluido. Estos defectos ocurrían en mayor medida en las piezas sinterizadas solo con RCD's.

En la **Figura 174** se observan las piezas de caolín puro sinterizado a 1250°C, presentan grietas de retracción y rugosidad superficial procedente de la contracción irregular. Fenómenos que ocurren cuando se alcanza la densidad más alta posible.

6.22.2.- Contracción volumétrica.

Mediante el volumen de las probetas en verde y el volumen de las probetas sinterizadas, se procedió al cálculo de la contracción volumétrica.

En la **Figura 175** se representa el volumen promedio de las piezas sinterizadas a 1200°C y a 1185°C, así como la contracción volumétrica promedio. Para las piezas sinterizadas a 1200°C la contracción volumétrica promedio es de un 39,7% con una desviación estándar de 0,7. El otro conjunto de piezas posee una contracción promedio de 37,1% con una desviación de 0,5. Lógicamente las piezas sinterizadas a 1200°C muestran una contracción mayor, ya que también poseen una densidad mayor.

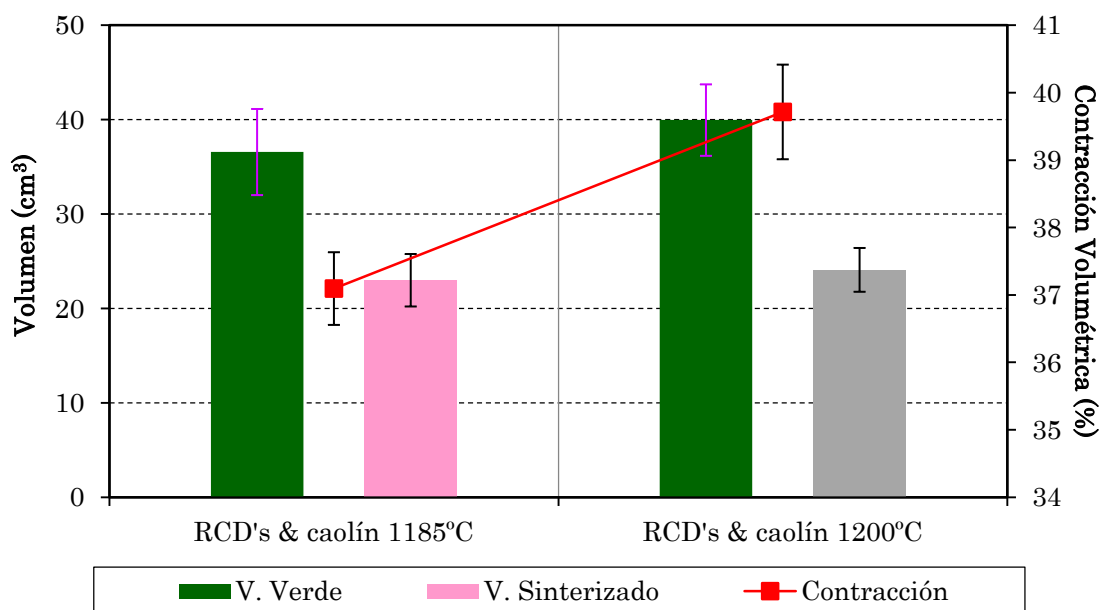


Figura 175: Contracción volumétrica de piezas sinterizadas a 1200°C y 1185°C.

6.23.3.- Porosidad y fiabilidad a través del módulo de Weibull de las piezas rectangulares de 50% caolín y 50% RCD's.

Para determinar la porosidad de las piezas rectangulares se llevó a cabo la adecuación superficial, a continuación se realizaron 20 microfotografías con el microscopio óptico y se analizaron mediante el programa ImageJ. El promedio de la porosidad fue de 40,5 % con una desviación estándar de 7,8 para las piezas

sinterizadas a 1185°C, y para las piezas sinterizadas a 1200°C obtuvieron una porosidad superficial promedio de 27,4 % con una desviación de 3,9. Si se compara con los valores de densidad obtenidos en piezas de moldeo se puede ver que son mayores que los correspondientes a esas temperaturas de las piezas moldeadas. Esto puede ser achacable al mal comportamiento que parece tener el caolín en extrusión y posterior densificación durante la sinterización. Luego, aunque la mezcla de RCDs y caolín se pueda extruir las piezas por moldeo quedarían con menos defectos.

En la **Figura 176** se muestran diferentes microfotografías, proceden de diferentes piezas sinterizadas a las temperaturas de 1185°C y 1200°C. Se observa la evolución de la microestructura y la porosidad, según aumenta la temperatura, la porosidad se transforma. A 1185°C los poros tienen formas irregulares e interconectadas. A 1200°C los poros son más redondeados y menos cantidad de ellos, asimismo en el proceso de sinterización tuvo mayor cantidad de fase líquida en comparación con las piezas sinterizadas a 1185°C.

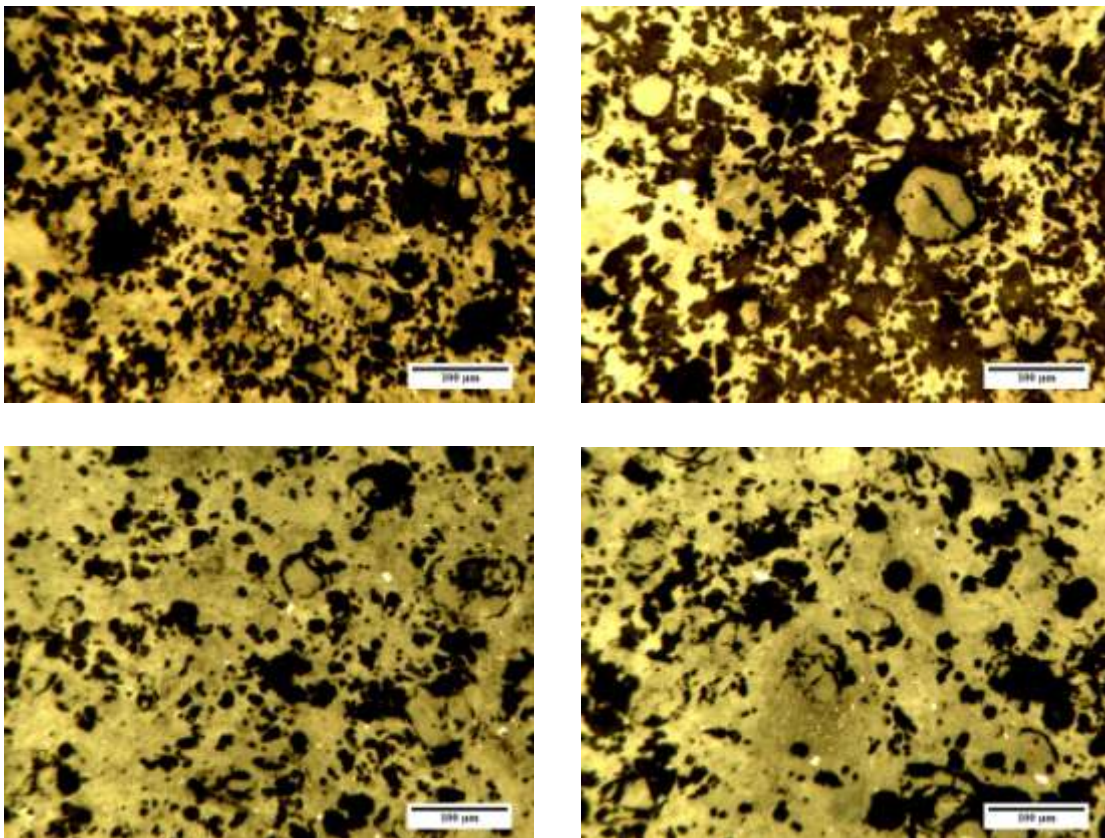


Figura 176: Porosidad y microestructura.:1185°C (arriba) y 1200°C (abajo).

Teniendo en cuenta que existen suficientes datos para ser tratados de forma estadística se aplicó la distribución de Weibull a los datos de porosidad. En la **Figura 177** se representa la distribución de Weibull de la porosidad en piezas sinterizadas a 1185°C y 1200°C de RCDs más caolín y también la porosidad de las piezas sinterizadas a 1130°C de 100% RCDs por los tres conformados empleados.

Las líneas de regresión de las dos mezclas de caolín evaluadas poseen pendientes parecidas. La línea de regresión que más a la derecha se encuentra es la de mezcla de caolín sinterizada a 1185°C coincidiendo prácticamente con la línea de regresión de 100% de RCDs conformado por moldeo y sinterizado a 1130°C. La mezcla de caolín sinterizada a 1200°C se encuentra en el medio de la gráfica coincidiendo con la línea de regresión de 100% RCDs conformado por extrusión y sinterizado a 1130°C. Se puede decir que cuanto más a la izquierda se encuentren las rectas, menor porosidad poseen las piezas sinterizadas.

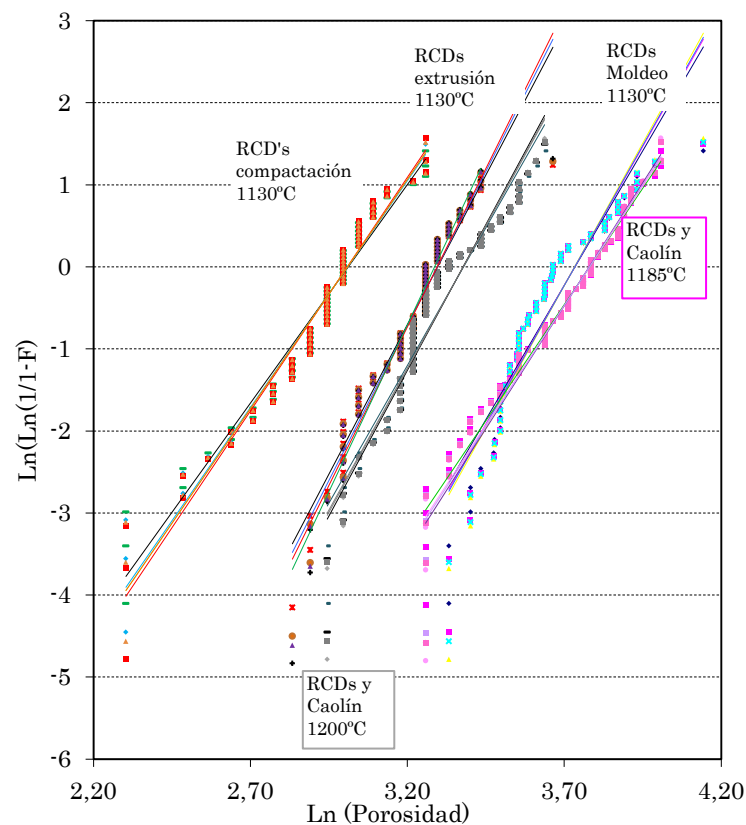


Figura 177: Distribución de Weibull de los datos de porosidad RCDs y caolín sinterizados a 1185°C y a 1200°C, y 100% RCD's sinterizados a 1130°C.

En la **Tabla 27** se muestran los estimadores utilizados, las rectas de regresión correspondiente a cada estimador y su índice de bondad, para las temperaturas evaluadas. En la temperatura de 1185°C los estimadores presentan

un coeficiente de determinación (R^2) comprendidos entre el 0,95 y 0,97, una correlación muy buena. El módulo de Weibull (m), el valor de la pendiente tiene un valor comprendido entre 5,6 – 5,9. En la temperatura de 1200°C el valor de (R^2) está comprendido entre 0,90 y 0,92, siendo la correlación buena. El módulo de Weibull se encuentra entre 6,7 – 7. La pendiente es baja para ambos casos, por lo que la dispersión es alta, menor en el caso del material sinterizado a mayor temperatura.

Tabla 27: Rectas de regresión de la porosidad.

T (°C)	ESTIMADORES			
	$F_{j1} = \frac{j}{(n+1)}$	$F_{j2} = \frac{(j-0,3)}{(n+0,4)}$	$F_{j3} = \frac{(j-0,5)}{n}$	$F_{j4} = \frac{(j-(3/8))}{(n+0,25)}$
1185	$y = 5,6696x - 21,438$ $R^2 = 0,9725$	$y = 5,8518x - 22,12$ $R^2 = 0,9642$	$y = 5,9984x - 22,67$ $R^2 = 0,9553$	$y = 5,9037x - 22,315$ $R^2 = 0,9614$
1200	$y = 6,6996x - 22,64$ $R^2 = 0,9247$	$y = 6,9198x - 23,377$ $R^2 = 0,9174$	$y = 7,0981x - 23,974$ $R^2 = 0,9096$	$y = 6,9828x - 23,588$ $R^2 = 0,9149$

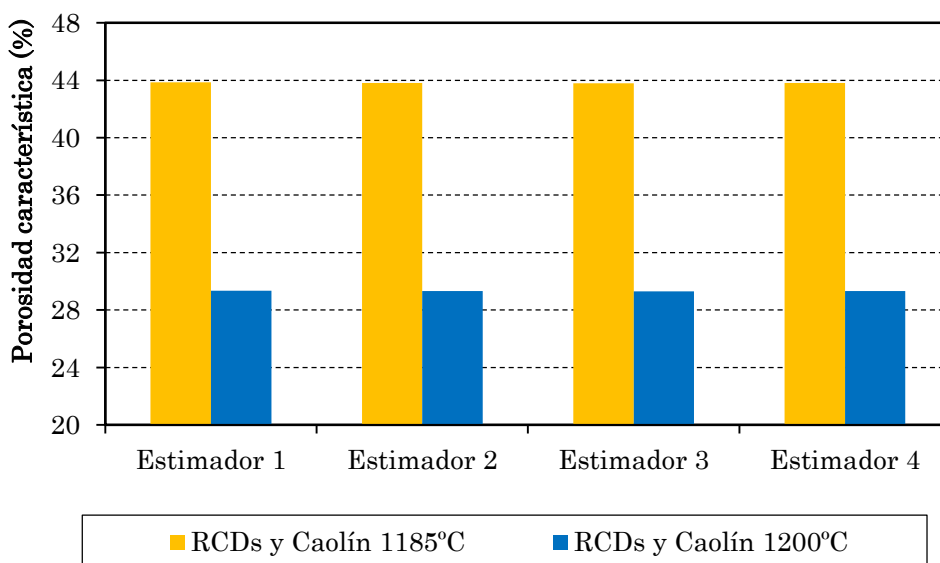


Figura 178: a) Porosidad característica.

Las porosidades características obtenidas a partir de la resolución de las ecuaciones de regresión se representan en la **Figura 178**. En la temperatura de 1185°C las porosidades características obtenidas para los cuatros estimadores poseen valores cercanos, el valor más elevado está en el primer estimador con 43,8 % superior al promedio obtenido (40,5 %). Los índices de bondad son bastante

similares, en torno al 0,95 – 0,97 (Tabla 27). Con lo que la probabilidad de que el material posea una porosidad de 43,8 %, después del sinterizado a 1185°C es de un 97,25 %. En las piezas sinterizadas a 1200°C ocurre un fenómeno similar, el valor más elevado se encuentra en el primer estimador con 29,3 % superior al promedio obtenido (27,4%). Los valores R^2 se encuentran próximos entre sí, con valores entre 0,90 y 0,92. Por lo que la probabilidad de que el material posea una porosidad de 29,3 %, después de sinterizar el material a 1200°C es de un 92,47 %.

6.23.4.- Evaluación de las durezas y fiabilidad a través del módulo de Weibull de las piezas de 50% caolín y 50% RCD's.

En la Figura 179 quedan representados los resultados relativos a la dureza de los distintos materiales así junto con su densidad. En general, las piezas sinterizadas a 1200°C poseen mayor dureza que las sinterizadas a 1185°C, hecho lógico que también tienen una densidad mayor. En las piezas sinterizadas a 1200°C con un promedio de 2764 HV y una desviación de 329. En las piezas sinterizadas a 1185°C con un promedio de 2731 HV y una desviación de 282. En este caso sí se sigue el patrón de “a mayor densidad, mayor dureza”. Los valores de dureza a 1200°C son mayores que los obtenidos a 1185°C.

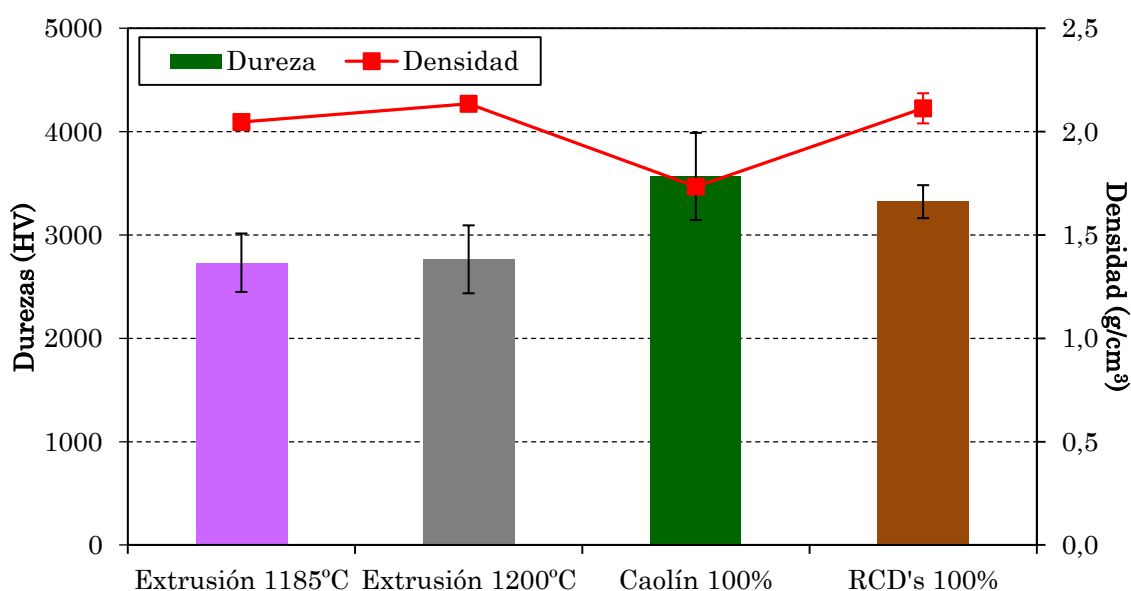


Figura 179: Durezas y densidades comparadas con caolín y RCDs puros.

Las densidades obtenidas para ambas temperaturas se encuentran próximas entre sí, luego las durezas también lo están. Al compararlas con los RCD's y el caolín por separado hay una disminución de dureza, sin embargo las

densidades son algo más elevadas. El caolín alcanza más dureza a menor densidad porque en el proceso de sinterizado se produce fases duras (metacaolinita y mullita) [225, 361] dando como resultado una mayor dureza. Los RCD's poseen densidad similar y durezas mayores. Otro estudio en el cual se sinteriza caolín mediante técnicas láser, se obtiene una dureza de 855,8 HV1 a la temperatura de 1350°C [362].

Al igual que en el caso anterior se contaba con suficiente datos para ser tratados estadísticamente, con lo que se evaluó la fiabilidad empleado como propiedad clave la dureza en esta ocasión.

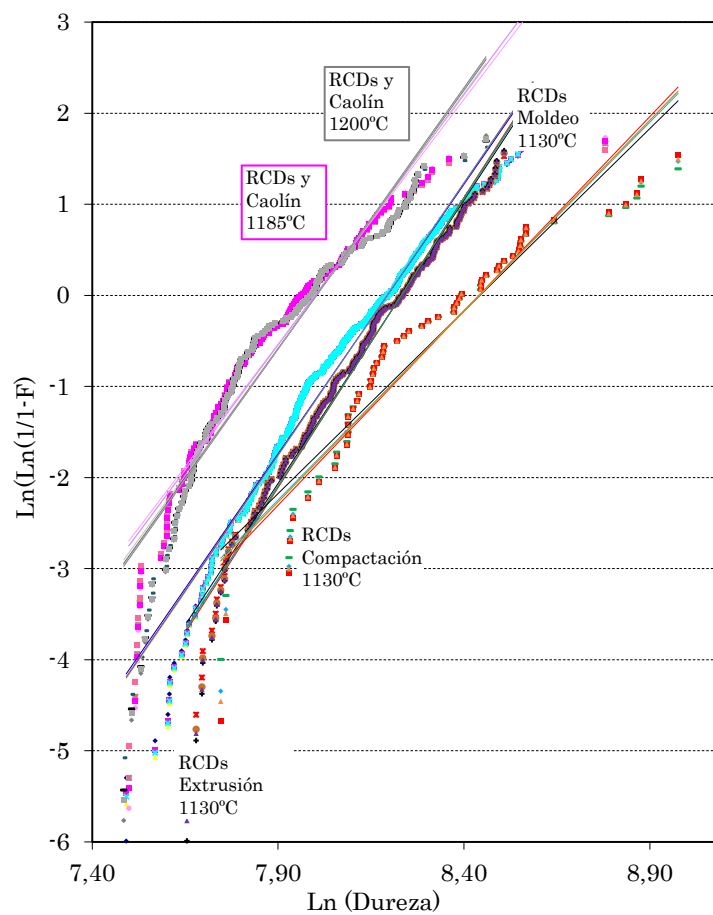


Figura 180: Distribución de Weibull de los datos de dureza RCDs y caolín sinterizados a 1185°C y a 1200°C, y 100% RCD's sinterizados a 1130°C.

Los valores de dureza de la distribución de Weibull para las mezclas de RCDs y caolín en las temperaturas estudiadas, son muy similares y en muchos casos los puntos se superponen. Al compararlas con los RCDs sinterizados a 1130°C en las diferentes maneras de conformarlos, se observa que la mezcla de RCDs y caolín se desplaza hacia la izquierda con respecto a al RCDs puro.

En la **Tabla 28** se muestran las rectas de regresión procedente de cada estimador. En ellas los módulos de Weibull toman valores entre 5,3 y 5,4 para 1185°C y con un R² que comprenden valores entre 0,87 y 0,88. En 1200°C el módulo de Weibull es de entre 5,5 y 5,7 con un R² de entre 0,88 y 0,89. Con una correlación aceptable.

Tabla 28: Distribución de Weibull de los datos de dureza RCDs y caolín sinterizados a 1185°C y a 1200°C, y 100% RCD's sinterizados a 1130°C.

T (°C)	ESTIMADORES			
	$F_{j1} = \frac{j}{(n+1)}$	$F_{j2} = \frac{(j-0,3)}{(n+0,4)}$	$F_{j3} = \frac{(j-0,5)}{n}$	$F_{j4} = \frac{(j-(3/8))}{(n+0,25)}$
1185	$y = 5,379x - 43,03$ R ² = 0,885	$y = 5,4704x - 43,758$ R ² = 0,8782	$y = 5,5421x - 44,329$ R ² = 0,8716	$y = 5,4959x - 43,961$ R ² = 0,876
1200	$y = 5,5917x - 44,754$ R ² = 0,8994	$y = 5,6757x - 45,424$ R ² = 0,8923	$y = 5,7413x - 45,946$ R ² = 0,8855	$y = 5,6992x - 45,61$ R ² = 0,89

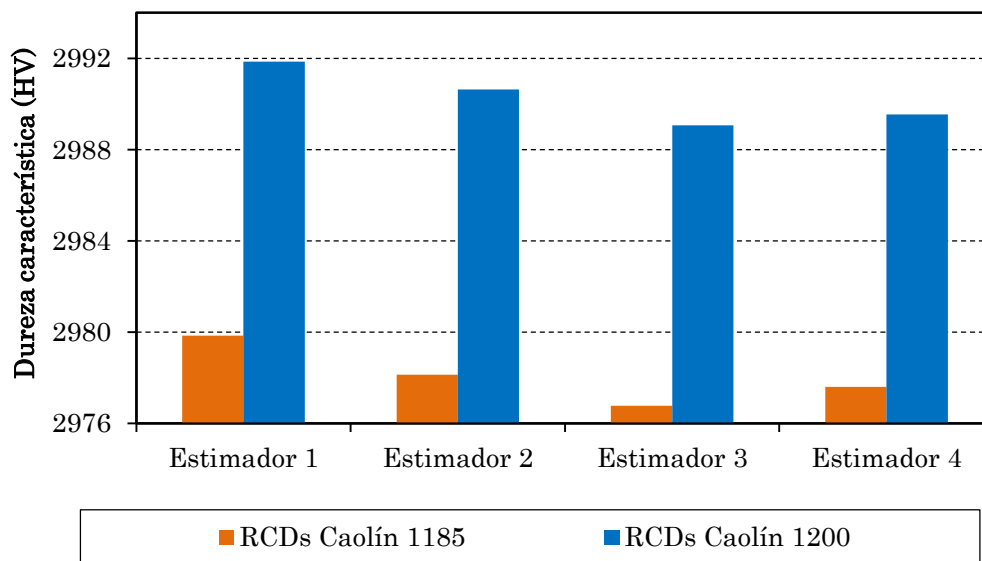


Figura 181: Dureza característica.

Al resolver las ecuaciones de las regresiones se obtienen las durezas características **Figura 181**. En la temperatura de 1185°C las durezas características obtenidas para los cuatro estimadores poseen valores cercanos, el valor más elevado está en el primer estimador con 2979 HV superior al promedio obtenido (2348 HV). Los índices de bondad son bastante similares, en torno al 0,95 – 0,97 (**Tabla 28**). Con lo que la probabilidad de que el material posea una dureza de 2979 HV después del sinterizado a 1185°C es de un 88,5 %. La fiabilidad es baja y coherente para ser un cerámico tradicional. En las piezas sinterizadas a 1200°C

ocurre un fenómeno similar, el valor más elevado se encuentra en el primer estimador con 2991,8 HV superior al promedio obtenido (2764 HV).

La dispersión de datos reflejada en la distribución de Weibull indica que hay una diversidad de fases creadas a las temperaturas de sinterización de 1185°C y 1200°C. Es decir, unas son más duras que otras. Otro factor que influye es la posición de los poros que no es homogénea, por lo que cuando incide el indentador, puede ser errónea la lectura.

6.23.5.- Ensayo de flexión simple y de compresión simple.

Las piezas rectangulares se sometieron al ensayo de flexión simple en la prensa universal situada en el laboratorio de la empresa Inzamac S.A. La velocidad de carga empleada en el ensayo fue de 5 Kgf/s para todas las piezas. Se siguió la norma ASTM C67 [290], una vez realizado el ensayo de flexión, con una de las dos partes que se obtuvieron en dicho ensayo se le realiza el ensayo de compresión simple y con el otro se puede realizar el ensayo de absorción de agua. Antes de realizar el ensayo, las piezas se refrentaron con cemento, con el objetivo de distribuir homogéneamente la fuerza procedente del ensayo de compresión simple, en toda la superficie de la pieza. Se le aplicó un factor de corrección debido a la geometría de la pieza. Para obtener el factor de corrección de cada pieza, se realiza una interpolación. El factor de corrección utilizado para las piezas fue entre 0,95 y 0,99, cuanto más cercano a 1 más cuadradas son las piezas.

La resistencia a flexión evaluada para las piezas sinterizadas a 1200°C tiene un promedio de 19,2 MPa con una desviación típica de 2,6, inferior a las sinterizadas a 1185°C que poseen una resistencia de 20,3 MPa con una desviación del 1,3 (Figura 117). Los defectos en las piezas influyen en el ensayo de flexión, uno de ellos es el alabeo o la irregularidad superficial. Con el cual no descansan completamente sobre los apoyos, por lo que la resistencia disminuye. Este fenómeno de alabeo ocurre según aumenta la temperatura de sinterización, es por lo que las piezas sinterizadas a menor temperatura muestran mejores resultados. Al compararlas con los promedios procedentes del caolín puro se produce un aumento de la resistencia a flexión, sin embargo las resistencias a flexión son algo menores en comparación con los resultados obtenidos en los RCD's.

En la Figura 182 la resistencia a compresión y el módulo de Young promedio a 1200°C son de $\sigma_c = 155$ MPa con una desviación típica de 51 y el $E_c = 1,241$ GPa

con una desviación de 0,286 respectivamente. En las sinterizadas a 1185°C se obtiene un promedio de $\sigma_c = 133$ MPa con una desviación de 38, y el $E_c = 1,239$ GPa con una desviación de 0,201. Se obtiene menos desviación estándar en las piezas sinterizadas a 1185°C, ya que éstas parecen presentar menos defectos. Las resistencias a compresión promedio han obtenido unos valores elevados en comparación con los resultados obtenidos en el caolín puro. Pero algo menores si se compara con los resultados obtenidos en los RCD's. Asimismo ocurre lo mismo en los valores obtenidos por el módulo de Young.

Se puede decir que las piezas sinterizadas a 1200°C y a 1185°C muestran valores similares para la resistencia a flexión, compresión y en el módulo de elasticidad correspondiente. La mezcla de los RCD's con el caolín puro produce un aumento en las resistencias mecánicas. Es decir, la inserción de RCD's estabiliza la tendencia del caolín a deformarse tras el moldeo o extrusión.

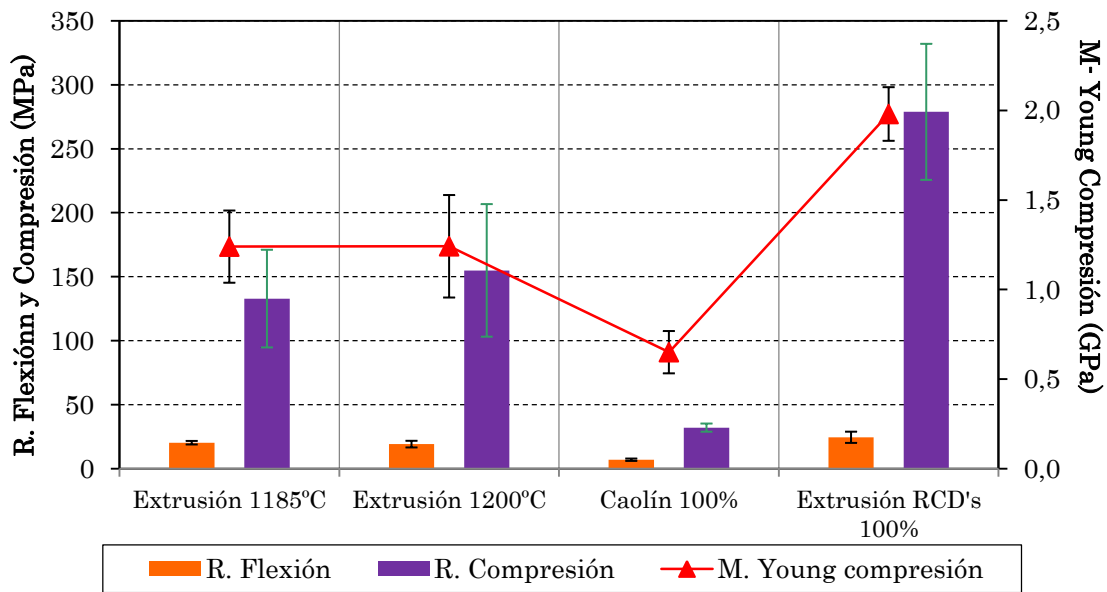


Figura 182: Resistencia a compresión frente a módulo de elasticidad.

En un estudio sobre la mezcla un 20% de caolín con cemento portland ordinario, se moldearon piezas cúbicas de 50 mm de lado, no se empleó el horno ya que son compuestos de carácter hidráulico, la resistencia compresión a 90 días dio un resultado de 58,4 MPa. [363]. En otro trabajo se sinteriza una mezcla de caolín con un 15% de dolomía a 1250°C, obteniendo una resistencia a flexión de 41 MPa [364]. En otro estudio se mezcló un 55% de caolín, 38% de andalucita y un 7% de cemento fundido, resultó una resistencia a compresión de 25,9 MPa y la resistencia

a flexión fue de 12 MPa [356]. Mayores valores a flexión (60 MPa) se obtuvieron en una investigación sobre piezas de caolín puro compactadas uniaxialmente a 25 MPa y sinterizadas a 1200°C [355]. Por el contrario, la mezcla de 50% caolín, 30% bauxita y 20% de talco para fabricar piezas compactadas uniaxialmente y sinterizadas a 1200°C alcanzaron una resistencia a flexión de 13 MPa [354]. Como se puede ver los resultados obtenidos por las mezclas de caolín residuos presentan un comportamiento mejor, salvo para el caso de la compactación uniaxial.

Comprobando si este material cumple distintas normativas, se tiene que cumple la ASTM C62-04 [299] para ladrillo estructural y no estructural donde la apariencia externa no es un requerimiento, y la resistencia a compresión debe ser de 17,2 MPa para un ladrillo y 20,7 MPa para cinco. Además también cumple la ASTM C216-16 [300] en la que se especifican las mismas resistencias a compresión para fabricar ladrillos cara vista. También cumple los valores de compresión de la ASTM C902-04 [303], más restrictiva, ya que los valores son de 48,3 MPa para uno y 55,2 MPa para cinco ladrillos. Además, cumple la normativa ASTM C1272-16b [304] para las tipología R y F aplicables a la pavimentación de zonas con elevado tráfico pesado, con exigencias a compresión máximas de 55,2 MPa, y 69 MPa, respectivamente. Por último, los valores son mucho más altos que los requeridos en la norma Europea EN 771-2 [301], la norma Británica BS 3921:1985 [302] y la ASTM C410-13 [298].

6.23.6.- Forma y superficie de fractura de las piezas a flexión y compresión

La forma de rotura es muy similar en ambos casos (Figura 183), en la mayoría de ellas la fractura se produce de forma perpendicular al lado mayor de la pieza. En cambio en otras piezas la fractura se produce a 35° sobre la perpendicular del lado mayor. Si se compara con la superficie de fractura de las piezas de caolín, éstas poseen una fractura completamente irregular.

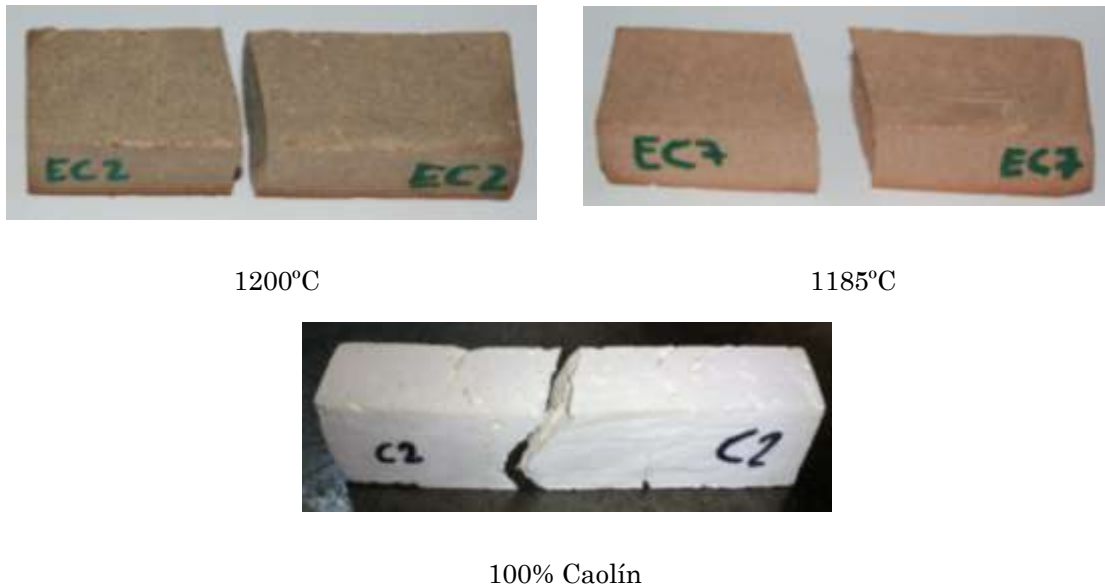


Figura 183: Forma de rotura de las piezas en el ensayo de flexión.

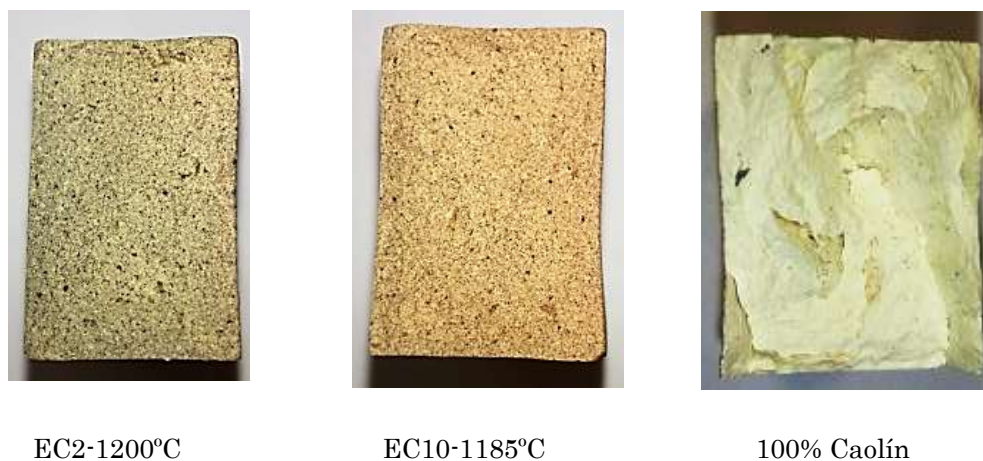


Figura 184: Superficie de fractura en las piezas ensayadas a flexión simple.

La coloración de cada conjunto de piezas es homogénea, lo que indica que el proceso de sinterización ha sido uniforme. No obstante, es distinto de una temperatura de sinterización a otra (Figura 184). También se observan huecos debidos a las inclusiones de aire en ambos conjuntos de temperaturas, además de una irregularidad superficial debido sobre todo al caolín de la mezcla. La superficie de fractura del caolín no es uniforme, presentar irregularidades, la típica fractura frágil que no se muestra en la pieza mezclada con residuos para ambas temperaturas de sinterización.

6.23.7.- Forma de rotura de las piezas.

En la **Figura 185** se presentan la manera en la que han roto las probetas mediante el ensayo a compresión. De los tres casos que se pueden encontrar, no explosivo, semiexplosivo y explosivo [292, 307], se produce “el explosivo”, con una desintegración de las piezas de forma violenta permaneciendo restos de ellas en el soporte. Esta forma de rotura se produce para los tipos de probetas estudiadas. En el ensayo de compresión los defectos vistos anteriormente no afectan de forma directa a la manera en que falla la pieza. Sin embargo, el factor que más influye es la forma geométrica de la pieza, cuánto más plano-paralela sea es mejor porque la fuerza se distribuye homogéneamente en la superficie.



1200°C



1185°C

Figura 185: Formas de romper las piezas en el ensayo de compresión simple.

6.23.8.- Evaluación de la absorción de agua en las piezas rectangulares.

Se ha realizado el ensayo de absorción de agua siguiendo la norma ASTM C67 [290], como en casos anteriores. En la **Figura 186** se muestran los resultados de las piezas sinterizadas a 1200°C y las piezas sinterizadas a 1185°C junto con 100% RCDs y 100% caolín. Hay una diferencia significativa entre el porcentaje de absorción de agua de las piezas sinterizadas a 1200°C con un promedio de 1,7% y una desviación de 0,7, y las piezas sinterizadas a 1185°C con un promedio de 5,9 % y una desviación de 0,3. Indicando que el incremento de 15°C en el proceso de sinterización reduce considerablemente la porosidad interconectada [308]. Al comparar los resultados con los obtenidos en el caolín puro y en los RCDs, se observa que la absorción en la mezcla de caolín junto con RCDs sinterizada a 1200°C es bastante menor que en el caolín puro y un poco mayor que los RCDs. En

la mezcla sinterizada a 1185 °C el porcentaje de absorción es similar al obtenido en el caolín puro, siendo bastante mayor que en los RCDs sinterizados a 1130 °C.

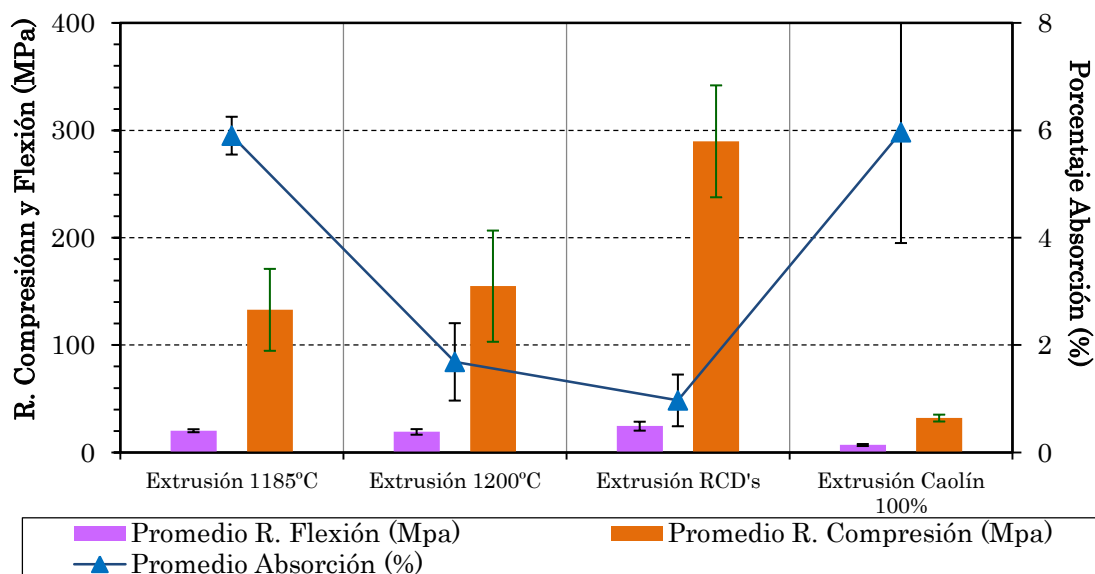


Figura 186: R. flexión, R. compresión y Absorción de las mezclas de caolín con RCDs, Caolín 100% y RCDs 100%.

Las piezas sinterizadas a 1200°C cumplen con la norma ASTM C410-13 [298], ya que verifican la restricción de un 6% de absorción en un promedio de 5 ladrillos tipo H, y un 2% en un promedio de 5 para ladrillos tipo M. También con la ASTM C62-04 [365], con una restricción de un 17% de absorción para 5 ladrillos. Se ajustan a las normas ASTM C902-04 [303], para ladrillos de pavimentación peatonal y tráfico ligero; y la ASTM C1272-16b [304], para pavimentación con ladrillos en zonas con tráfico pesado, teniendo como valores límite 8% y un 6% de absorción para 5 ladrillos, respectivamente.

Los valores obtenidos para ambas series de muestras presentan una menor absorción comparada con la mezcla de 50% caolín, 30% bauxita y 20% de talco fabricada mediante compactación uniaxial y sinterizada a 1200°C y a 1300°C, que conseguían absorciones del 22% y 12%, respectivamente [354].

Por el contrario, las piezas sinterizadas a 1185°C no cumplen los coeficientes de absorción en la norma ASTM C410-13 [298], para ladrillos tipo M, a diferencia de las muestras sinterizadas a 1200°C. Los coeficientes de absorción exigidos para las demás normas sí se cumplen.

6.23.9.- Comportamiento tribológico.

Para la realización de este ensayo, se eligieron tres piezas representativas de cada familia de piezas conformadas mediante extrusión y posteriormente sinterizadas a 1200°C y 1185°C.

6.23.9.1- Condiciones ambientales de los ensayos.

En la **Tabla 29** se muestran los datos ambientales de la temperatura y la humedad de los ensayos realizados. Todas las piezas se encuentran en las mismas condiciones antes del ensayo.

Tabla 29: Condiciones ambientales de los ensayos tribológicos.

	TEMPERATURA AMBIENTE (°C)			HUMEDAD AMBIENTE (%)		
	Inicial	Intermedia	Final	Inicial	Intermedia	Final
1185°C	21,0	22,0	23,2	26	24	22
	22,1	23,9	24,7	21	20	19
	24,2	25,0	26,4	28	25	24
1130°C	22,1	22,8	24,6	21	20	20
	23,1	24,3	25,8	21	20	20
	21,2	22,1	23,6	25	23	22

Como se ha comentado anteriormente, según transcurre el ensayo la humedad disminuye y la temperatura aumenta. La fricción producida entre el par tribológico genera calor que hace que se incremente la temperatura del recinto. La humedad disminuye por efecto a la utilización de sales desecantes, ya que es necesario mantener la humedad relativa por debajo de 30% según la ASTM G-99 [179]. Pero hay que tener en cuenta que también porque parte de la humedad tiende a reaccionar en la pista de desgaste favoreciendo la oxidación del pin y la hidratación de los cerámicos que se encuentran en la zona de contacto [179].

6.23.10.- Coeficiente de fricción.

El régimen ligeramente abrasivo predomina en el inicio de los ensayos hasta casi el final del ensayo, en esta zona la dispersión del coeficiente de fricción es baja (**Figuras 187 y 188**). Con el transcurso del ensayo el régimen abrasivo evoluciona a régimen abrasivo-adhesivo, observando en esa parte mayor grado de abrasión debido en buena parte al propio material transferido entre las dos superficies, es decir, a las microsoldaduras entre el material metálico adherido en las piezas procedente del pin y el propio pin. El incremento de temperatura aumenta

rápidamente hasta alcanzar los 200 metros y a continuación se estabiliza, aumenta ligeramente o disminuye. El descenso final de la temperatura es debido al régimen abrasivo-adhesivo, es decir el material metálico disipa el calor que se genera en la fricción. Los coeficientes de fricción comienzan en torno al 0,6 y aumentan progresivamente hasta estar cercano a 0,9, para las piezas sinterizadas a 1200°C (Figura 187). Para las sinterizadas a 1185°C, el coeficiente de fricción comienza en torno al 0,6 y aumenta gradualmente hasta encontrarse en torno al 0,8 (Figura 188). Si se compara con el caolín puro, los coeficientes de fricción de éste presentan mayores irregularidades durante el ensayo, incluso siendo en ocasiones menor el coeficiente de fricción tiene mayor dispersión (Figura 189).

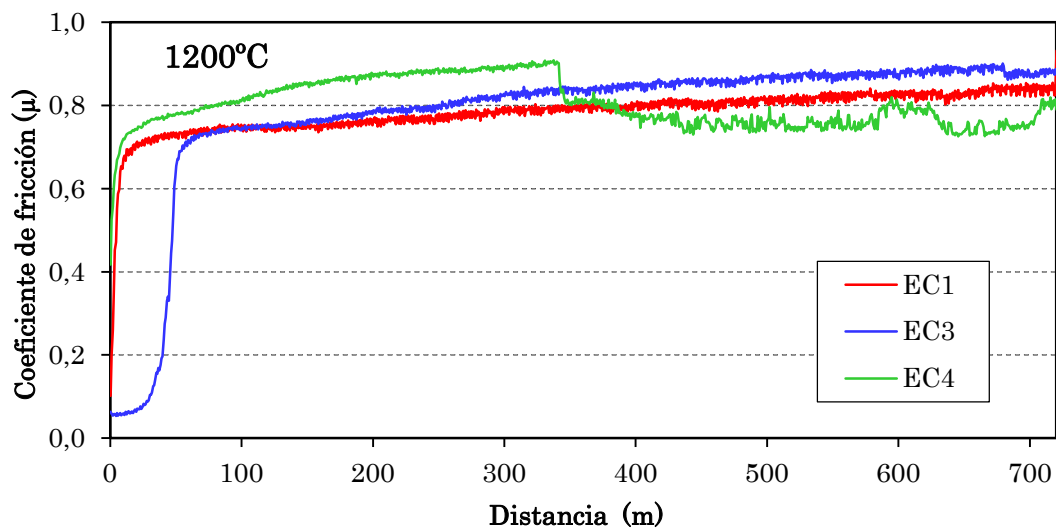


Figura 187: Coeficiente de fricción de las piezas caolín –RCDs sinterizadas a 1200°C.

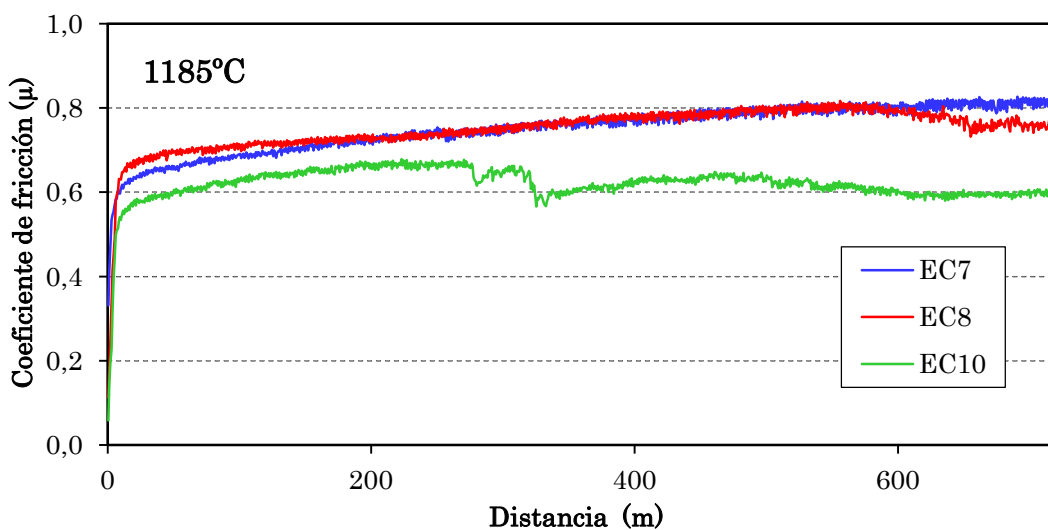


Figura 188: Coeficiente de fricción de las piezas caolín –RCDs sinterizadas a 1185°C.

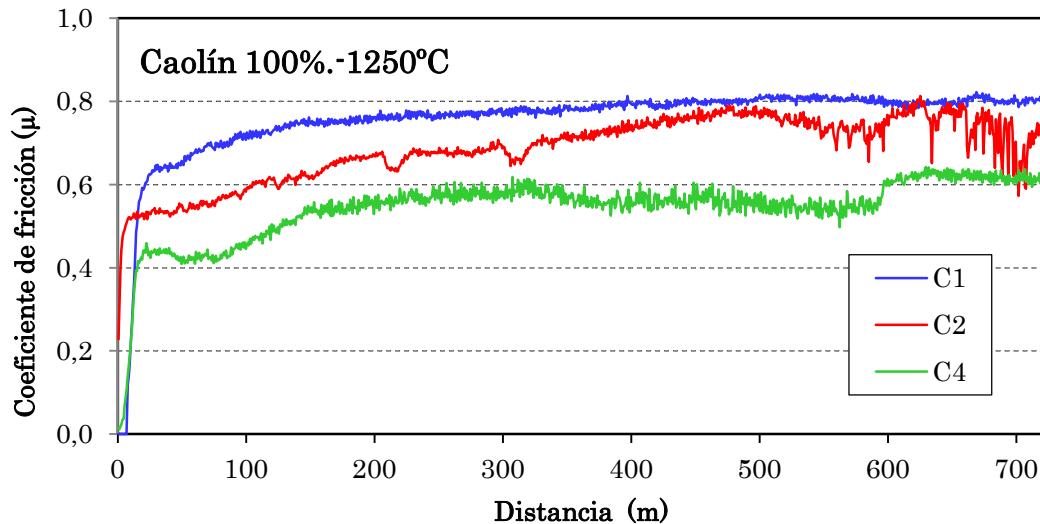


Figura 189: Coeficiente de fricción de las piezas de caolín sinterizadas a 1250°C.

Se puede decir, que la temperatura de sinterización influye en el coeficiente de fricción, ya que éste aumenta en una décima de 1185°C a 1200°C.

6.23.11.- Coeficiente de Fricción y Emisión Acústica.

La emisión acústica obtenida en el ensayo tribológico (Figura 190). En general, comienza con valores en torno al 0,2 y según transcurre el ensayo la amplitud de onda aumenta a valores en torno al 0,4. La emisión acústica ayuda de manera visual a entender mejor los cambios que se producen en el coeficiente de fricción. Al principio del ensayo se produce un régimen ligeramente abrasivo y con el paso del tiempo se transforma en régimen abrasivo-adhesivo.

Cuando se produce el incremento de temperatura inicial, la emisión acústica es baja, indicando que el pin permanece en contacto con la pieza, generando este calor por fricción. Al aumentar la amplitud se produce un cambio en la emisión acústica produciendo un sonido agudo o “chirrido” [332]. Generalmente el régimen abrasivo y el régimen adhesivo coexisten en el ensayo tribológico, por lo que las emisiones acústicas también son mezcla de ellos [321].

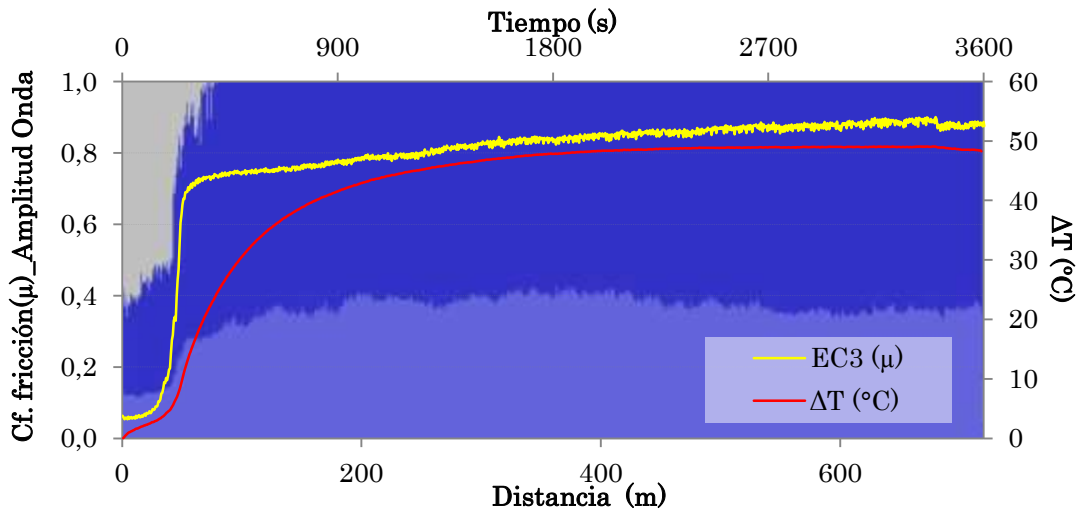


Figura 190: Coeficiente de fricción de las piezas sinterizadas a 1200°C.

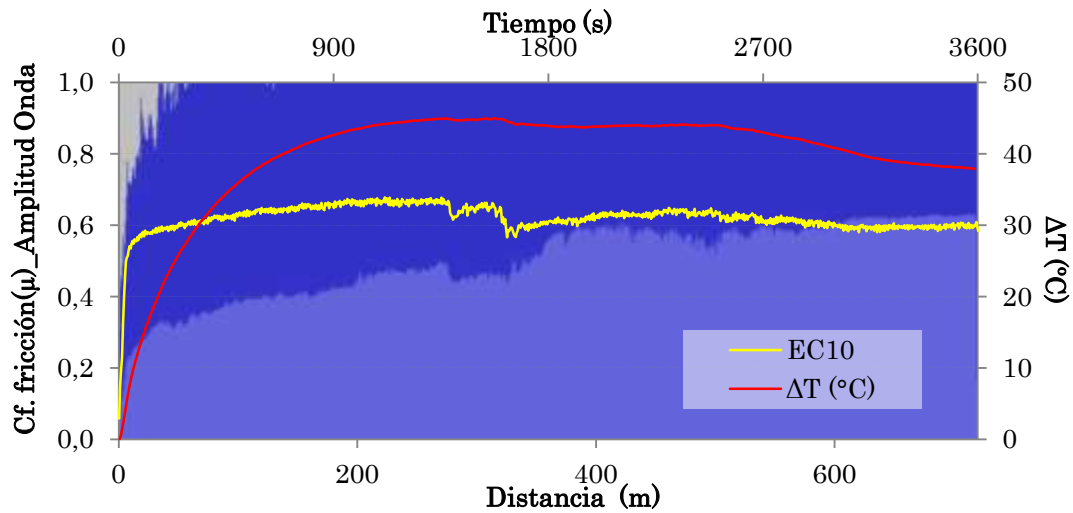


Figura 191: Coeficiente de fricción de las piezas sinterizadas a 1185°C.

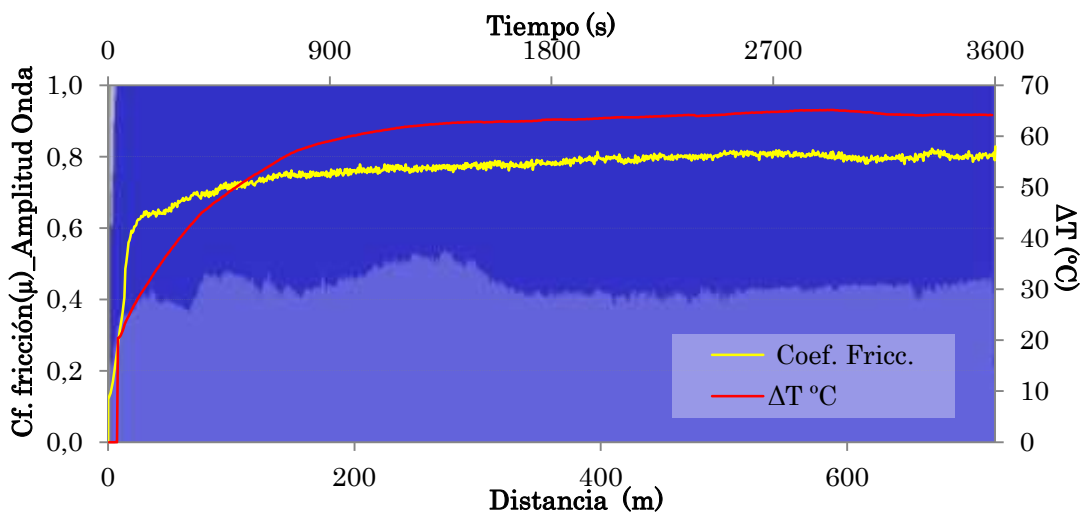


Figura 192: Coeficiente de fricción de las piezas sinterizadas a 1200°C y 1185°C.

6.23.12.- Aproximación Matemática al Coeficiente de Fricción.

El coeficiente promedio de la temperatura de 1200°C, ha salido de manera discontinua, ya que las originales presentan saltos, el más cercano a 0 es debido al deslizamiento que sufre la pieza EC3, y el otro es producido por un salto de pista en la pieza EC4 (Tabla 30). Se han representado los ajustes logarítmicos, ya que son los mejores. Asimismo se representa el valor R², el cual cuanto más cercano a 1 es el valor mejor ajuste posee. Como se ha visto anteriormente, aquellos sistemas en los cuales el régimen de desgaste es demasiado adhesivo, es decir, en los se deposita mucho material metálico sobre la pista de desgaste son los que más se alejan del comportamiento logarítmico.

Tabla 30: Coeficiente de fricción promedio de las temperaturas estudiadas, y ecuaciones de ajuste.

<p>E.C.-1200°C</p>	Logarítmica	$y = 0,1065\ln(x) + 0,1879$ $R^2 = 0,8713$
<p>E.C.-1185°C</p>	Logarítmica	$y = 0,0402\ln(x) + 0,4823$ $R^2 = 0,8051$
<p>Caolín 100%-1250°C</p>	Logarítmica	$y = 0,0773\ln(x) + 0,2302$ $R^2 = 0,9029$
	Potencial	$y = 0,2659x^{0,1903}$ $R^2 = 0,7872$
	Polinómica	$y = -4E-16x^6 + 1E-12x^5 - 9E-10x^4 + 4E-07x^3 - 0,0001x^2 + 0,0129x + 0,1846$ $R^2 = 0,9601$
	Potencial	$y = 0,4791x^{0,0691}$ $R^2 = 0,6419$
	Polinómica	$y = -1E-16x^6 + 3E-13x^5 - 3E-10x^4 + 1E-07x^3 - 3E-05x^2 + 0,004x + 0,5094$ $R^2 = 0,7731$
	Potencial	$y = 0,2659x^{0,1611}$ $R^2 = 0,7437$
	Polinómica	$y = -3E-16x^6 + 7E-13x^5 - 6E-10x^4 + 3E-07x^3 - 6E-05x^2 + 0,0074x + 0,2886$ $R^2 = 0,8904$

6.23.13.- Relación entre el coeficiente de fricción y la porosidad.

En la **Figura 193** se representa el coeficiente de fricción y densidad medios de las piezas sinterizadas de las mezclas caolín-RCDs a 1200°C y a 1185°C, junto con el caolín y los RCDs puros. El coeficiente promedio de cada pieza sinterizada a 1200°C es superior en todos los casos a las sinterizadas a 1185°C. Y la porosidad media es inferior para 1200°C. Lo cual indica que un aumento de temperatura de sinterización, produce una disminución de la porosidad y un aumento del coeficiente de fricción. Efecto similar que se produce al texturizar piezas cerámicas con láser, a diferentes distancias entre micro-orificios [325, 77] y posteriormente realizarles el ensayo tribológico.

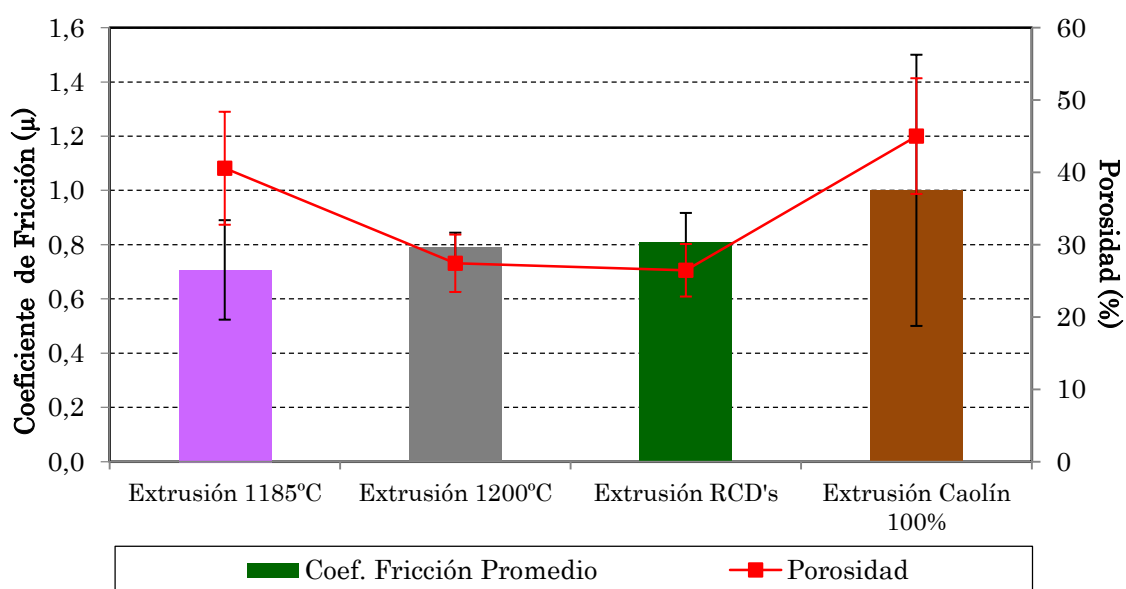


Figura 193: Coeficiente de fricción y porosidad.

6.23.14.- Coeficiente de Desgaste y Dureza.

En la **Figura 194** se representa el coeficiente de desgaste y la dureza de la serie de mezclas de caolín-RCDs, junto con el caolín y los RCDs puros. En conjunto las piezas sinterizadas a 1200°C se han desgastado un promedio de $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ y las sinterizadas 1185°C $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$. Asimismo se ha desgastado más el pin utilizado para las piezas sinterizadas a 1200°C. El caolín puro presenta el mayor coeficiente de desgaste del disco y del pin. En la mezcla de RCDs con caolín el aumento de temperatura de sinterización produce una formación de fases duras en comparación con la temperatura de 1185°C, pero no mejora los resultados obtenidos para el RCDs extruido y sinterizado a 1130°C. En general para los

ensayos realizados, el coeficiente de desgaste de las piezas muestran un desgaste severo, ya que un desgaste suave debe ser del orden de $K < 10^{-5} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ [327] otros autores indican que el desgaste suave debe ser menor $K < 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ [328, 317]. El coeficiente de desgaste de los pines en todos los casos es similar.

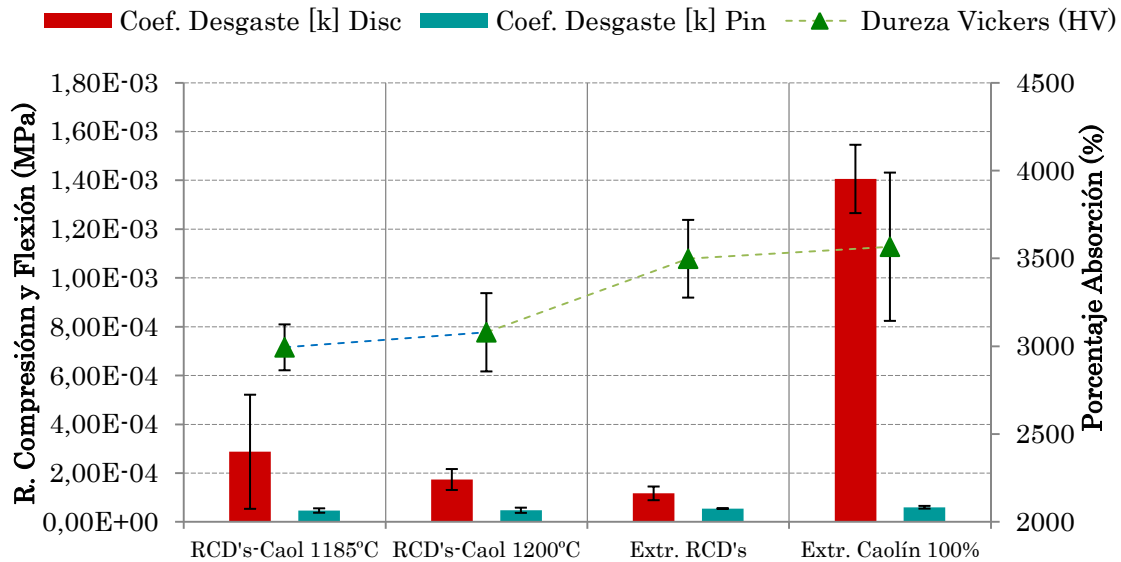


Figura 194: Coeficiente de desgaste del disco y del pin, y dureza vickers.

Los RCDs presentan una dureza alta un coeficiente desgaste bajo, y el caolín puro tiene una dureza alta pero el coeficiente de desgaste también es alto. Sin embargo, la mezcla de ambos produce un material con una dureza y coeficiente desgaste aceptable en las condiciones estudiadas.

6.23.15.- Estudio superficial de las pistas de desgaste.

En la Figura 195 se muestran las pistas de desgaste obtenidas en el ensayo tribológico. Poseen un color marrón con trazas de rojo, lo cual indica presencia de óxidos de hierro, indicando el incremento de temperatura a consecuencia de los mecanismos de desgaste y la presencia de oxígeno [323]. Las pistas son homogéneas con gran adhesión metálica y restos de debris. Al compararlas con las obtenidas en el caolín puro, las pistas de éste son más anchas, irregulares y profundas como consecuencia del desgaste producido por el pin.



Figura 195: Macropistas de desgaste.

En la (Figura 196), se muestran el barrido microscópico de las pistas más representativas. En las piezas sinterizadas a 1185°C se observa una distribución mayor de material metálico adherido sobre las pistas, indicando mayor rugosidad y porosidad intergranular. El ancho de las pistas se encuentra entre los 700 μm 1000 μm . Las pistas del caolín tienen un ancho mayor llegando hasta los 1200 μm , y presentan la misma fenomenología. En el transcurso del ensayo tribológico el pin metálico fricciona produciendo debris procedente del pin y del disco, y en otras zonas el material metálico se adhiere al disco (RCDs-caolín y caolín puro). El material metálico adherido se observa en las pistas de desgaste de color blanco brillante, este a su vez producía una disminución de temperatura en la etapa final del ensayo tribológico. Los colores marrones y rojizos proceden del material metálico oxidado, debido al calor generado en el ensayo y la presencia de oxígeno [332, 323], estas partículas pueden estar rellenoando los poros o distribuidas por la superficie de la pista. Otro fenómeno que ocurre pero que a simple vista no se ve son las fracturas intergranulares [317],

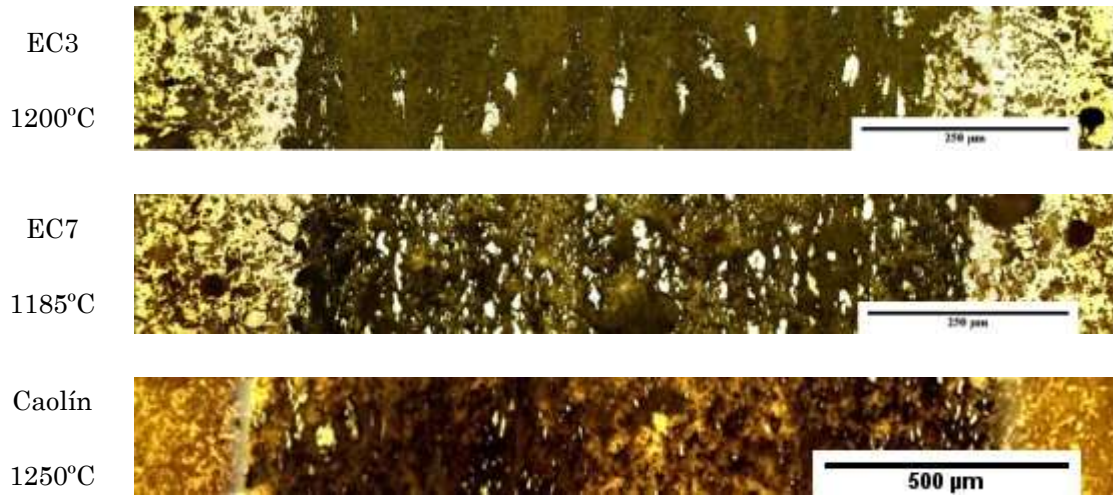


Figura 196: Barridos microscópicos del ancho de pista.

6.23.16.- Análisis de las pistas de desgaste mediante SEM.

Se tomaron imágenes mediante SEM-EDX con el fin de determinar los mecanismos de desgaste que actúan. Las imágenes fueron tomadas en el Servicio de Microscopía del Instituto Tecnológico de Materiales de la Universitat Politècnica de València.

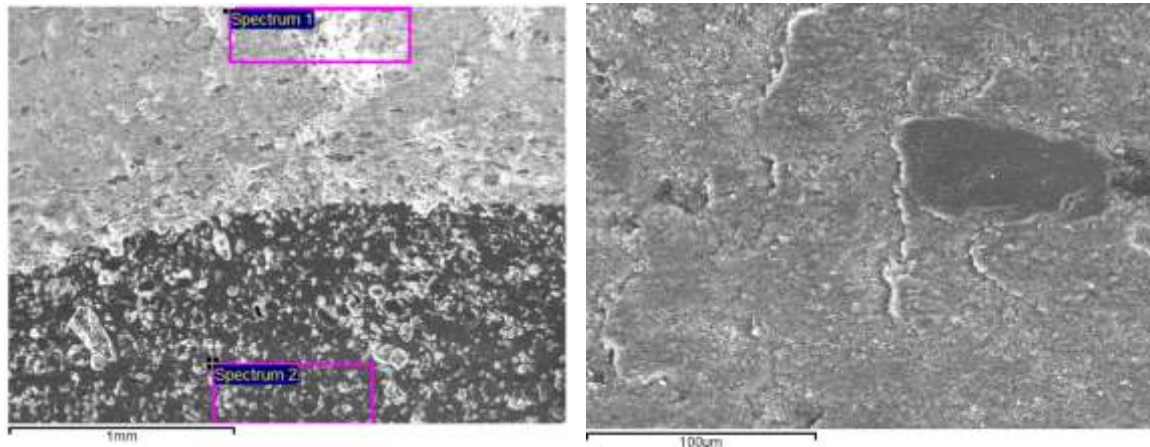


Figura 197: Pista del material sinterizado a 1200°C: a) Zona de la pista de desgaste y el material del disco y b) Detalle del mecanismo de deformación del material metálico sobre la pista de desgaste.

En la **Figura 197a**, se muestra parte de la pista de desgaste y parte de la pieza sinterizada a 1200°C. En la pista de desgaste se observa la dirección y sentido de la abrasión, parte de material adherido procedente del pin metálico. En la zona que no hay pista de desgaste se observa entre la porosidad restos de material de desecho o debris de color más claro. El material metálico permanece fuertemente

adherido a la superficie del material cerámico y orientado en la dirección del rozamiento [332].

En la **Figura 197b**, se observa el mecanismo de deformación del material sobre la pista de desgaste. En ella se puede ver la morfología típica de los mecanismos de adhesión, la dirección del coeficiente de rozamiento y su sentido. Grietas generadas por microabrasión perpendiculares a la dirección del movimiento del pin [334]. Las partes adheridas se desprenderían de las piezas si siguiera el ensayo, debido al efecto de la fatiga. El material de debris observado presentaba partículas de formas planas y delgadas, y con brillo metálico [332], éste fue generado mediante los mecanismos de desgaste.

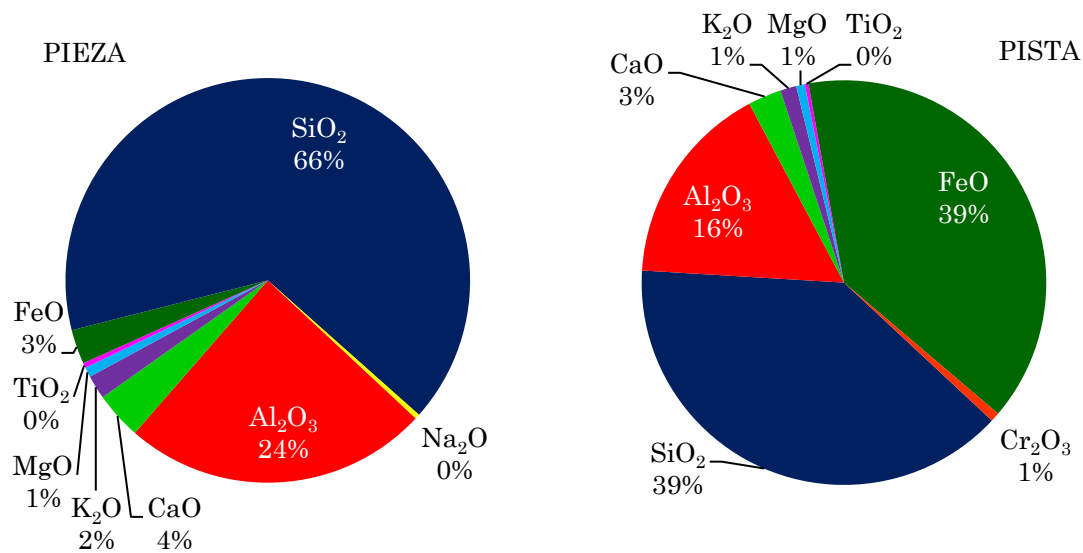


Figura 198: a) Composición química de la pieza y b) composición química de la pista de desgaste.

En la **Figura 198** se presentan las composiciones químicas por óxidos de la pieza sinterizada a 1200°C, obtenidas mediante SEM-EDX correspondientes a la **Figura 198a**. En la **Figura 198a**), es la composición química de la pieza sinterizada a 1200°C. Los óxidos mayoritarios son SiO₂, Al₂O₃, y en menor medida CaO, K₂O, MgO, TiO₂. Todos estos óxidos se pueden encontrar en el caolín puro y en los RCD's. El porcentaje de FeO puede ser debido a las partículas de debris procedentes del par tribológico, desplazadas hasta esa zona, aunque también se encuentra en menor proporción en los RCD's y caolín. En la composición de la pista de desgaste (**Figura 198b**) se puede observar una gran diferencia de composición en

el FeO, ya que éste ha sido adherido en el transcurso del ensayo tribológico procedente del pin.

La pista de desgaste de la pieza sinterizada a 1185°C (Figura 199a), también se observa la adhesión metálica producida por el pin y la deformación plástica del material. Asimismo ha quedado plasmado la dirección y sentido del coeficiente de rozamiento.

En la Figura 199b, se muestra el detalle de la pista de desgaste en la cual ha sufrido un arranque del material metálico adherido procedente del pin. Debido a los procesos de fatiga y procesos de microsoldadura entre el material adherido y el pin. También se puede ver partículas esparcidas en forma de copos de material de desecho asociadas con la deformación plástica del material [330]. Las partículas en forma de copos son típicas de un desgaste severo [322].

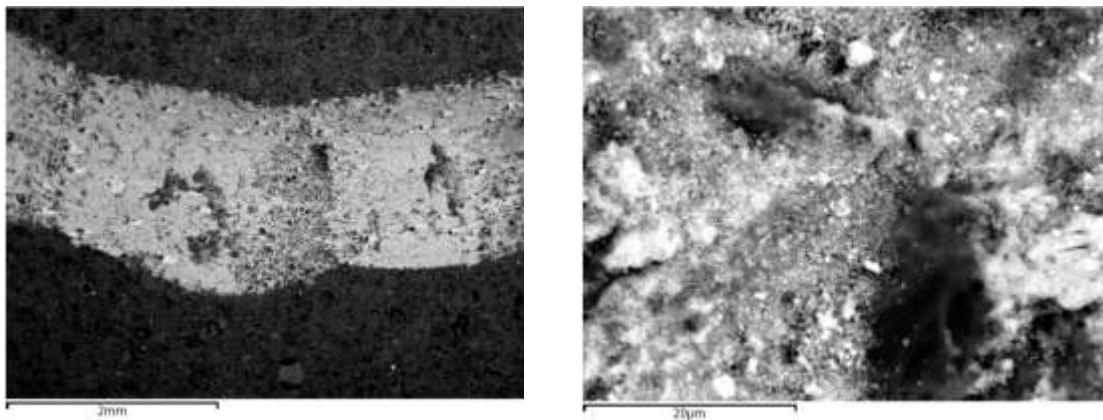


Figura 199: a) Aspecto general de las pista de desgaste de la pieza sinterizada a 1185°C y b) detalle de la transferencia metálica sobre la pista de desgaste.

En las composiciones químicas se observa una clara diferencia en el FeO (Figura 200), ya que en la pista de desgaste la zona en la cual se hace el análisis, se encuentra material metálico adherido procedente del pin. Como se vio en los ensayos tribológicos la adhesión metálica del pin sobre la pieza produce una disminución del incremento de temperatura mediante la disipación del calor. Y en la pista FeO evaluado proceden de restos de partículas de desecho procedentes del par tribológico. Además, esto se confirma por la presencia de Cr₂O₃, que proviene del acero del pin. En la misma figura se puede comparar con la composición por óxidos de la pieza sinterizada a 1185°C. Los compuestos mayoritarios son SiO₂ y

Al_2O_3 en menor proporción CaO , K_2O , MgO y FeO . Todos ellos se pueden encontrar en el caolín y en los RCDs.

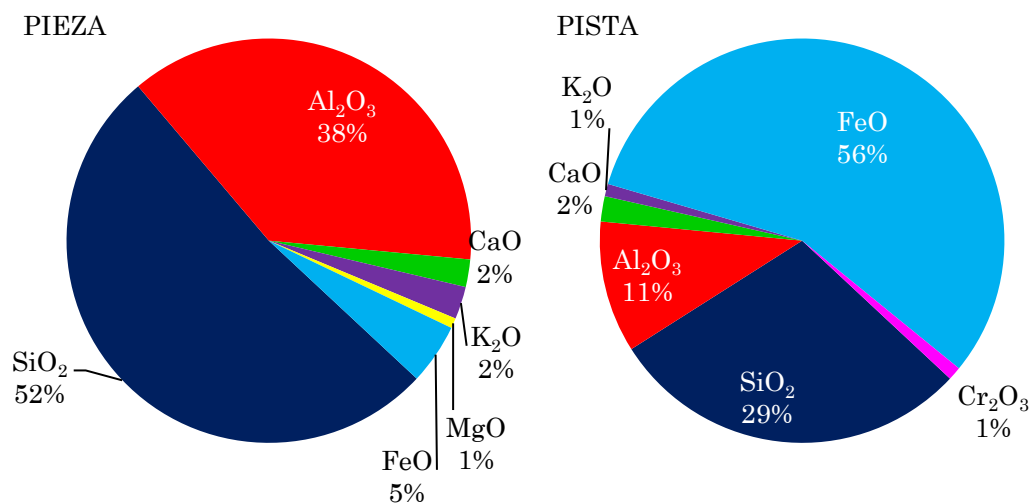
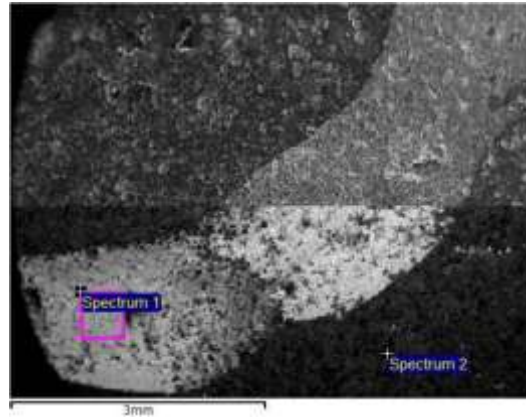


Figura 200: Arriba: Aspecto de la pista de desgaste indicando lugar de análisis, b y c) Composición química en la pieza y en la pista de desgaste de la pieza sinterizada a 1185°C .

Las transformaciones que ocurren en la sinterización del caolín [357, 358], se pueden ver en la Tabla 19. La caolinita se transforma en metacaolinita a la temperatura de 900°C , posteriormente a la temperatura de entre 1000°C y 1200°C se transforma en mullita. La transformación de la calcita se produce por la descomposición en cal a 900°C y su posterior transformación en anortita a temperaturas comprendidas entre 1000°C y 1200°C . Por último la transformación de la geotita en hematita a 900°C .

7. CONCLUSIONES

Al ser el trabajo sobre un “nuevo material” hay gran cantidad de conclusiones, desde los primeros estadios de la obtención del mismo, pasando por la caracterización, a terminar por los ensayos, que son la base de una futura aplicación.

Respecto a las operaciones de Molienda y Tamizado:

La mejor manera de adecuar los RCDs procedentes de la planta de reciclaje es mediante el lavado con agua. De esta forma los restos vegetales y la arena con la que llegan los RCDs son eliminados.

Es necesario que se retiren los residuos de yeso y mezclas bituminosas de los RCDs, para evitar comportamientos inesperados en las fases de conformado.

La molienda más efectiva para los RCDs concluyó ser relación carga bolas / carga de material de 3/2 sin introducción de finos durante 3 horas. Con esta relación se obtiene mayor cantidad de material retenido en el tamiz de 20 μm .

Los RCDs retenidos en los tamices de 1mm se pueden volver a moler, con la condición de que cuando se muelan de nuevo cumplan la relación anteriormente descrita (2/3).

El polvo que pasa por el tamiz de 20 μm es el que más homogeneidad granulométrica presenta. En los demás casos se encuentran partículas de pequeño tamaño < 20 μm formando aglomerados.

La mayoría de las partículas obtenidas, para este material y en condiciones de molienda empleadas, son de tamaños inferiores a 20 μm , con lo que las fracciones inferiores a 250 μm podrían ser utilizables en las mismas condiciones.

La composición química del polvo procedente de los RCDs está compuesta mayoritariamente por SiO_2 , Al_2O_3 , y CaO , en menor cantidad K_2O , Na_2O , TiO_2 , Fe_2O_3 y SO_3 . Dicha composición es más parecida a la que presentan los ladrillos convencionales que al hormigón y mortero.

De lo anterior se puede deducir que, con una operación de molienda se obtiene, básicamente, polvo de residuo de ladrillo aunque la mezcla inicial de componentes sea desfavorable a este material.

La composición química entre las distintas moliendas no varía de forma importante. Teniendo en cuenta que cada molienda representa a una zona de acopio en la planta, esto significa que la recogida de RCDs de diferentes zonas de acopio no influye en exceso sobre la composición del polvo obtenido. Se ha producido una mezcla homogénea de los distintos RCDs durante la molienda.

Respeto al conformado y sinterización de las piezas:

El polvo de retenido en el tamiz de 20 μm , que comprende los tamaños menores de 63 μm y mayores de 20 μm , presenta buenas propiedades para ser conformado.

Es factible el uso del polvo de RCDs obtenido por molienda, en las condiciones descritas en la Tesis, para el conformado mediante moldeo con almidón (moldeo Starch), compactación uniaxial y extrusión con almidón.

Las densidades en verde de las piezas realizadas a partir de RCDs, conformadas por moldeo con almidón, compactación uniaxial y extrusión con almidón, son mayores que las fabricadas a partir de polvo de residuos de ladrillo convencional, de hormigón HM-30, e inferiores al cemento hidratado, exceptuando las compactadas que en todos los casos son mayores.

En el trazado de las curvas de sinterabilidad no influye de manera importante el origen del polvo (o la zona de acopio), la variabilidad en cuanto a densidad está dentro de lo esperable para un cerámico conformado de forma manual. Hecho que se confirma cuando la compactación es uniaxial y mecánica.

La temperatura a la cual se consigue la densidad más alta y porosidad menor es la de 1130°C, adecuada para potenciar las propiedades mecánicas. La temperatura a la cual se muestra un aspecto y coloración semejante al ladrillo es la de 1100°C, donde las propiedades funcionales van a estar favorecidas.

La forma de fabricación influye directamente en las propiedades finales de la pieza, hecho que es inherente a cualquier cerámico. En el caso de la compactación uniaxial de los polvos de RCDs, se obtienen piezas tras sinterización más densas, más duras y con menor porosidad. En el caso de la extrusión con ayuda de almidón, al extruir el material se generan menos huecos en el interior y aire ocluido, proporcionando a esas piezas mayor densidad tras sinterizar. En

ambos casos se superan los valores obtenidos en la fabricación mediante moldeo con almidón.

Respecto a las Propiedades Mecánicas:

Para todo los procesos de conformado las mejores propiedades mecánicas se han obtenido en las piezas sinterizadas a 1130°C. Con la compactación uniaxial se consiguen los mejores resultados.

Usando una serie de piezas de moliendas conocidas para ver la influencia de las moliendas (zona de acopio) sobre los ensayos mecánicos, se reiteró que no existía influencia de estas sobre los valores de resistencia mecánica, es decir, la zona de acopio de los montones de material de rechazo de la planta no influía sobre los valores resistentes.

La utilización de la misma fracción granulométrica (retenido # 20 μm) proveniente de diferentes moliendas (1ª y 2ª) para fabricar piezas mediante compactación uniaxial proporciona poca dispersión en los resultados indicando la homogeneidad de las piezas.

Se concluye que el polvo, sea de una sola molienda, de varias, y con diferentes parámetros de molienda, no influyen de manera directa en resultados mecánicos del material. Sin embargo, la variabilidad es alta en la fabricación de piezas por moldeo, ya que existe una dispersión en las densidades obtenidas, pero inherente al propio proceso y no al material.

En los ensayos a compresión realizados a las piezas conformadas por moldeo o extrusión, y posterior sinterización a 1130°C, se cumplen las resistencias exigidas por las normativas relativas al ladrillo estructural, cara vista, adoquín para pavimento con tráfico ligero y pesado.

Las piezas conformadas por moldeo y extrusión y sinterizadas a 1100°C y que poseen un color similar a los ladrillos convencionales, cumplen los valores de resistencias a compresión de las normativas, así que este material podría sustituir a los ladrillos convencionales.

Respeto al comportamiento tribológico:

El tipo de conformado, o fabricación, influye de forma directa sobre los resultados del coeficiente de fricción. La porosidad que se genera es diferente y se

produce una ligera disminución del coeficiente de fricción cuanto más cantidad de poros existen, debido a que estos se rellenan de material desgastado produciendo una disminución del coeficiente de fricción, por un efecto de amortiguación en la pista de desgaste. Para las piezas sobresinterizadas (1160°C) no es apreciable el efecto que produce el tipo de conformado.

En general, el coeficiente de desgaste obtenido fue moderado para los tres tipos de fabricación de piezas de RCDs, aun utilizando cargas de 15N.

La emisión acústica generada en los ensayos tribológicos ayuda a diferenciar las etapas que se producen a lo largo del ensayo.

Las pistas de desgaste obtenidas son homogéneas para los diferentes conformados con adhesión de material metálico y restos de debris.

Respecto a la Fiabilidad

El módulo de Weibull obtenido presenta valores de entre (5 – 8) por lo que sitúan a este material en los valores de las cerámicas tradicionales.

La fiabilidad que presenta respecto a la porosidad es buena. No obstante, se observan desplazamientos de las rectas de Weibull evidenciando que el tamaño de poro se produce debido al tipo de conformado y temperatura de sinterización.

Respecto a la dureza este material presenta una buena fiabilidad, en esta propiedad no influye ni el tipo de conformado y en cierta manera la temperatura de sinterización, ya que las rectas de Weibull coinciden por temperaturas y no por el tipo de conformado.

Respecto al Comportamiento Acústico y la Absorción de Agua:

El material sinterizado a 1100°C presenta un coeficiente de absorción acústico similar a los ladrillos convencionales. Se ha comprobado que la utilización de RCDs procedentes de diferentes zonas de acopio de la planta de tratamiento no presentan diferencias notables sobre el comportamiento acústico.

Se ha determinado un coeficiente de absorción de agua menor que los ladrillos convencionales, evidenciando la posibilidad de sustituirlos respecto a esta propiedad. El porcentaje de absorción de agua depende fundamentalmente del tipo

de conformado y la temperatura de sinterización, es decir, de la porosidad resultante.

No obstante, el tipo de polvo utilizado (zona de acopio) no evidencia su influencia sobre ambas propiedades.

Respeto a la mezcla con caolín:

Se han realizado piezas con mezclas de caolín puro y RCDs al 50%. En la curva de sinterabilidad de esta mezcla se observa que se consigue una densidad mayor a menor temperatura, que para el caolín puro.

La densidad más alta se obtuvo en la temperatura de 1220°C, pero a esta temperatura las piezas se deformaban en el proceso de contracción, por efecto del caolín. Se consiguieron piezas estables a las temperaturas de 1200°C y 1185°C.

Para todas las propiedades mecánicas evaluadas las piezas sinterizadas a 1200°C alcanzan mejores resultados que las de 1185°C y que las de caolín puro.

Teniendo en cuenta las restricciones a compresión de las normativas ASTM C62-04, ASTM C216-16, ASTM C902-04, ASTM C1272-165, UNE-EN 771-2, BS3921:1985, los resultados obtenidos de la mezcla de caolín puro y RCDs (50/50) sinterizadas, cumplen satisfactoriamente con ellas.

Las piezas fabricadas con estas mezclas son homogéneas y sin defectos. Al contrario que las fabricadas con caolín puro, ya que en el proceso de sinterización se deforman y no son uniformes, presentando múltiples irregularidades. Estos defectos afectan de manera directa a las propiedades mecánicas.

El coeficiente de fricción es similar en ambos tipos de piezas sinterizadas (realizadas por moldeo y por extrusión), sin embargo, el caolín puro presenta valores más bajos.

Finalmente, en esta Tesis se han utilizado RCDs para la fabricación de diferentes piezas, cilíndricas, rectangulares y de mayor tamaño. Obteniendo unos buenos resultados en las propiedades mecánicas y en muchos casos superiores a las cerámicas tradicionales. Por lo que este tipo de material se podría utilizar como sustituto de éstas en el sector de la construcción y en algún caso en cerámicas técnicas.

El polvo que se obtiene es homogéneo aún proviniendo de distintas zonas de acopio, y con una finura de partícula en muchas ocasiones inferior a 20 μm , incluso para las fracciones retenidas en 125 μm , con lo cual las fracciones inferiores a 250 μm podrían ser susceptibles de ser empleadas por igual sin diferenciarlas, para fabricar piezas que sustituyan a diferentes tipos de ladrillo, incluso de cierta responsabilidad.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Pearson, «The sarsen stones of Stonehenge,» *Proceedings of the Geologists' Association 127*, vol. (2016), p. 363–369, (2016).
- [2] E. Quagliarini, M. D'Orazio y S. Lenci, «The properties and durability of adobe earth-based masonry blocks,» *Nonconventional and Vernacular Construction Materials*, pp. 361-378, (2015).
- [3] R. Cofirman, N. Agnew, G. Auiston y E. Doehne, «Adobe mineralogy: Characterisation of adobes from around the worl.,» de *6th International Conference on the Conservation of Earthen Architecture*, Las Cruces, (1990).
- [4] P. López-Arcea, J. García-Guinea, M. Gracia y J. Obis, «Bricks in historical buildings of Toledo City: characterisation and restoration,» *Materials Characterization*, vol. 50, p. 59–68, (2003).
- [5] J. Menduiña Fernández, R. Fort González y E. al, Las piedras utilizadas en la construcción de los bienes de interés cultural de la comunidad de Madrid anteriores al s. XIX., Madrid: IGME, IGE(CSIC-UCM), (2005).
- [6] G. Wadel, J. Avellaneda y A. Cuchí, «La sostenibilidad en la arquitectura industrializada: cerrando el ciclo de los materiales,» *Informes de la Construcción*, vol. 62, pp. 37-51, (2010).
- [7] UNE-EN ISO 14040:2006, «Gestión ambiental. Análisis de ciclo de vida. Principios y marco de referencia,» (2006).
- [8] F. Colomer Mendoza, J. Esteban Altabella y A. Gallo Izquierdo, «Application of inert wastes in the construction, operation and closure of landfills: Calculation tool,» *Waste Management*, vol. 59, pp. 276-285, (2017).
- [9] REAL DECRETO 105/2008, de 1 de febrero,, «por el que se regula la producción y gestión de los residuos de construcción y demolición. (BOE N°38, de 13 de febrero de 2008)».
- [10] (COM(2011) 571 final), «Commission to the European Parliament. Commission to the European Council, European Economic and Social

- Committee, Committee of the Regions. Roadmap to a Resource Efficient Europe,» European Commission, (2011).
- [11] CER Catálogo Europeo de Residuos, «aprobado por la Decisión 2000/532/CE».
- [12] Ley 22/2011, de 28 de julio,, «de residuos y suelos contaminados,» Boletín Oficial del Estado (BOE) No 181, 29/07/2011, (2011).
- [13] DECRETO 11/2014, de 20 de marzo,, «por el que se aprueba el Plan Regional de Ámbito Sectorial denominado «Plan Integral de Residuos de Castilla y León»,» (BOCyL de 24 de marzo de 2014), (2014).
- [14] Eurostat, «Eurostat Statistic explained,» [En línea]. Available: http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Waste_statistics/es. [Último acceso: 23 Enero 2017].
- [15] H. Dahlbo, J. Bachér, K. Lähäinen, T. Jouttijärvi, P. Suoheimo, T. Mattila y E. al, «Construction and demolition waste management - a holistic evaluation of environmental performance,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 107, pp. 333-341, (2015).
- [16] MANFREDI Simone, PANT Rana, Supporting Environmentally Sound Decisions for Construction and Demolition (C&D) Waste Management - A practical guide to Life Cycle Thinking (LCT) and Life Cycle Assessment (LCA), Luxembourg: Publications Office of the European Union , (2011).
- [17] A. Galvín, J. Jiménez y F. Agrela, «Comparison of batch leaching tests and influence of pH on the release of metals from construction and demolition wastes,» *Waste Manage*, vol. 32, p. 88–95, (2012).
- [18] B. Gómez-Mejide y I. Pérez, «Effects of the use of construction and demolition waste aggregates in cold asphalt mixtures,» *Construction and Building Materials*, vol. 51, p. 267–277, (2014).
- [19] A. Galvín, F. Agrela, J. Ayuso, M. Beltrán y A. Barbudo, «Leaching assessment of concrete made of recycled coarse aggregate: physical and environmental characterisation of aggregates and hardened concrete,» *Waste*

- Manage*, vol. 39, p. 1693–1704., (2014).
- [20] (PEPR), «Programa estatal de prevención de residuos (2014-2020),» Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, (2013).
- [21] (PEMAR), «Plan estatal marco de gestión de residuos (2016-2022),» Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, (2015).
- [22] AEDED, «Asociación Española de Empresarios de Demolición,» [En línea]. Available: <http://www.aeded.org/comunicacion/noticias/la-jerarquia-gestion-residuos>. [Último acceso: 2 5 2017].
- [23] J. Norán del Pozo, A. Juan Valdés, P. Aguado, M. Guerra y C. Medina, «Estado actual de la gestión de residuos de construcción y demolición: limitaciones,» *Informes de la Construcción*, vol. 63, pp. 89-95, (2011).
- [24] M. Serrada Redondo y E. al, «Gestión de los residuos de construcción y demolición - RCD-,» de *Ecología del Paisaje y Seguimiento Ambiental: Feedback en Materia Ambiental*, Madrid, ECOPÁS, (2009), pp. 135-149.
- [25] R. Silva, J. de Brito y R. Dhir, «Availability and processing of recycled aggregates within the construction and demolition supply chain: A review,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 143, pp. 598-614, (2017).
- [26] S. Kumbhar, A. Gupta y D. Desai, «Recycling and Reuse of Construction and Demolition Waste for Sustainable Development,» *OIDA International Journal of Sustainable Development*, vol. 6, pp. 83-92, (2013).
- [27] W. Zhao, R. Leeftink y V. Rotter, «Evaluation of the economic feasibility for the recycling of construction and demolition waste in China—The case of Chongqing,» *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 54, p. 377–389, (2010).
- [28] RD 1481/2001, «de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero,» «BOE» núm. 25, de 29/01/2002, (2002).
- [29] «Iruña Contenedores, S.L.,» [En línea]. Available:

http://www.contenedores.org/procesos_rcd.html. [Último acceso: 25 1 2017].

- [30] D. Bond, «Technical and Cost Benefits of Recycled and Secondary Aggregates: Supply Chain Case Studies (Infrastructure) Research Programme STBF 13/09C,» *Aggregates*, p. 54, (2005).
- [31] A. Coelho y J. de Brito, «Environmental analysis of a construction and demolition waste recycling plant in Portugal – Part I: Energy consumption and CO2 emissions,» *Waste Management*, vol. 33, p. 1258–1267, (2013).
- [32] A. Coelho y J. de Brito, «Environmental analysis of a construction and demolition waste recycling plant in Portugal – Part II: Environmental sensitivity analysis,» *Waste Management*, vol. 33, p. 147–161, (2013).
- [33] G. Blengini y E. Garbarino, «Resources and waste management in Turin (Italy): the role of recycled aggregates in the sustainable supply mix,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 18, p. 1021–1030, (2010).
- [34] P. De Vries, «Recycled materials for concrete: a report on the Dutch experience,» *Quarry Manag.*, vol. 22, pp. 23-26, (1995).
- [35] A. V. WILCKEN y W. FLEISCHER, «Reuse of Recycled Aggregates from Old Concrete Highway Pavements in New Pavement Concrete and in Unbound Road-base for Heavytraffic Highways,» *Heilit+ Woerner Bau-Ag, Headquarters, Munich, Germany.*, vol. 10, (1999).
- [36] B. Melbouci, «Compaction and shearing behaviour study of recycled aggregates,» *Construction and Building Materials*, vol. 23, p. 2723–2730, (2009).
- [37] J. Jiménez, F. Agrela, J. Ayuso y M. López, «A comparative study of recycled aggregates from concrete and mixed,» *Materiales de Construcción*, vol. 61, pp. 289-302, (2011).
- [38] J. Jiménez, J. Ayuso, F. Agrela, M. López y A. Pérez Galvín, «Utilisation of unbound recycled aggregates from selected CDW in unpaved rural roads,» *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 58, p. 88–97, (2012).

- [39] I. Vegas, J. Ibañez, A. Lisbona, A. Sáez de Cortazar y M. Frías, «Pre-normative research on the use of mixed recycled aggregates in unbound road sections,» *Construction and Building Materials*, vol. 25, p. 2674 – 2682, (2011).
- [40] F. Leite, R. Motta, K. Vasconcelos y L. Bernucci, «Laboratory evaluation of recycled construction and demolition waste for pavements,» *Construction and Building Materials*, vol. 25, p. 2972–2979, (2011).
- [41] N. Cristelo, C. Vieira y M. Lopes, «Geotechnical and geoenvironmental assesment of recycled construction and demolition waste for road embakments,» de *Advances in Transportation Geotechnics III*, (2016).
- [42] R. Cardoso, R. Silva, J. de Brito y R. Dhir, «Use of recycled aggregates from construction and demolition waste in geotechnical applications: A literature review,» *Waste Management*, vol. 49, p. 131–145, (2016).
- [43] D. Xuan, A. Molenaar y L. Houben, «Evaluation of cement treatment of reclaimed construction and demolition waste as road bases,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 100, pp. 77-83, (2015).
- [44] E. A. de Lucas, C. Medina, M. Frías y M. Sánchez de Rojas, «Clay-based construction and demolition waste as a pozzolanic addition in blended cements. Effect on sulfate resistance,» *Construction and Building Materials*, vol. 127, p. 950–958, (2016).
- [45] J. Schoon, K. De Buysser, I. Van Driessche y N. De Belie, «Fines extracted from recycled concrete as alternative raw material for Portland cement clinker production,» *Cement & Concrete Composites*, vol. 58, p. 70–80, (2015).
- [46] D. Gastaldi, F. Canonico, L. Capelli, L. Buzzi, E. Boccaleri y S. Irico, «An investigation on the recycling of hydrated cement from concrete demolition waste,» *Cement & Concrete Composites*, vol. 61, p. 29–35, (2015).
- [47] C. Galbenis y S. Tsimas, «Use of construction and demolition wastes as raw materials in cement clinker production,» *China Partycuology*, vol. 4, pp. 83-

85, (2006).

- [48] M. Chen, J. Lin y S. Wu, «Potential of recycled fine aggregates powder as filler in asphalt mixture,» *Construction and Building Materials*, vol. 25, p. 3909–3914, (2011).
- [49] J.-t. L. a. S.-p. W. C.-h. L. Mei-zhu Chen a, M. Chen, J. Lin, S. Wua y C. Liu, «Utilization of recycled brick powder as alternative filler in asphalt mixture,» *Construction and Building Materials*, vol. 25, p. 1532–1536, (2011).
- [50] M. Mukai y T. Kikuchi, «Properties of reinforced concrete beams,» de *Reuse of demolition waste*, (1988).
- [51] R. Ravindarajah y C. Tam, «Methods of improving the quality of recycled aggregate concrete; demolition and reuse of concrete and masonry,» de *Reuse of demolition waste*, (1988).
- [52] B. González-Fonteboa y F. Martínez-Abella, «Concretes with aggregates from demolition waste and silica fume. Materials and mechanical properties,» *Building and Environment*, vol. 43, p. 429–437, (2008).
- [53] M. Barra de Oliviera y E. Vazquez, «The influence of retained moisture in aggregates from recycling on the properties of new hardened concrete,» *Waste Management*, vol. 16, p. 113–117, (1996).
- [54] A. Katz, «Properties of concrete made with recycled aggregate from partially hydrated old concrete,» *Cement and Concrete Research*, vol. 33, p. 703–711, (2003).
- [55] H. Chen, T. Yen y K. Chen, «Use of building rubbles as recycled aggregates,» *Cement and Concrete Research*, vol. 33, p. 125–132, (2003).
- [56] J. Merlet y P. Pimienta, «Mechanical and physic-chemical properties of concrete,» de *Demolition and Reuse of Concrete and Masonry*, Odense, Denmark.
- [57] S. Kou, C. Poon y D. Chan, «Properties of steam cured recycled aggregate fly ash concrete,» de *International RILEM Conference on the Use of Recycled*

Materials in Buildings and Structures, Barcelona, España, (2004).

- [58] C. Poon, S. Kou y L. Lam, «Influence of recycled aggregate on slump and bleeding of fresh concrete,» *Materials and Structures*, vol. 40, pp. 981-988, (2007).
- [59] A. Alves, T. Vieira, J. de Brito y J. Correia, «Mechanical properties of structural concrete with fine recycled ceramic aggregates,» *Construction and Building Materials*, vol. 64, p. 103–113, (2014).
- [60] L. Zong, Z. Fei y S. Zhang, «Permeability of recycled aggregate concrete containing fly ash and clay brick waste,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 70, p. 175–182, (2014).
- [61] M. Bravo, J. de Brito, J. Pontes y L. Evangelista, «Mechanical performance of concrete made with aggregates from construction and demolition waste recycling plants,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 99, pp. 59-74, (2015).
- [62] L. Zhang, «Production of bricks from waste materials – A review,» *Construction and Building Materials*, vol. 47, p. 643–655, (2013).
- [63] S. Monteiro y C. Fontes Vieira, «On the production of fired clay bricks from waste materials: A critical update.,» *Construction and Building Materials*, vol. 68, p. 599 – 610, (2014).
- [64] P. Muñoz Velasco, M. P. Morales Ortíz, M. A. Mendivil Giró y L. Muñoz Velasco, «Fired clay bricks manufactured by adding wastes as sustainable construction material – A review,» *Construction and Building Materials*, vol. 63, p. 97 – 107, (2014).
- [65] M. Dondi, M. Marsigli y B. Fabbri, «Recycling of industrial and urban wastes in brick production: a review (part 1).,» *Tile Bricks International*, vol. 13, p. 218 – 225, (1997).
- [66] M. Dondi, M. Marsigli y B. Fabbri, «Recycling of industrial and urban wastes in brick production: a review (part 2).,» *Tile Bricks International*, vol. 13, p. 302 – 309, (1997).

- [67] C. S. Poon, S. C. Kou y L. Lam, «Use of recycled aggregates in molded concrete bricks and blocks,» *Construction and Building Materials*, vol. 16, p. 281 – 289, (2002).
- [68] C. Medina, W. Zhu, T. Howind, M. Frías y M. Sánchez de Rojas, «Effect of the constituents (asphalt, clay materials, floating particles and fines) of construction and demolition waste on the properties of recycled concretes.,» *Construction and Building Materials*, vol. 79, pp. 22-33, (2015).
- [69] G. Bianchini, E. Marrocchino, R. Tassinari y C. Vaccaro, «Recycling of construction and demolition waste materials: a chemical–mineralogical appraisal,» *Waste Management*, vol. 25, p. 149–159, (2005).
- [70] Q. Liu, T. Tong, S. Liu, D. Yang y Q. Yu, «Investigation of using hybrid recycled powder from demolished concrete solids and clay bricks as a pozzolanic supplement for cement,» *Construction and Building Materials*, vol. 73, pp. 754-763, (2014).
- [71] I. Demir y M. Orhan, «Reuse of waste bricks in the production line,» *Building and Environment*, vol. 38, p. 1451 – 1455, (2003).
- [72] N. Antón, A. Herrero, A. García, J. Escuadra y M. Pérez-Delgado, «Sinterabilidad de residuos cerámicos procedentes de la construcción: Estudio previo,» de *II Congreso Nacional de Pulvimetalurgia*, San Sebastian, julio 2008.
- [73] N. Antón, R. Blanco, A. García, J. Escuadra y M. Pérez, «Comportamiento a compresión y fiabilidad de materiales procedentes de residuos de ladrillo fabricados mediante el método starch,» de *IV Congreso Nacional de Pulvimetalurgia*, Sevilla, (2012).
- [74] N. Antón, J. Mezquita, M. Gonçalves y J. Caballero-Valdizán, «Comportamiento tribológico de materiales fabricados a partir de residuos de ladrillo,» de *V Congreso Nacional de Pulvimetalurgia*, Girona, (2015).
- [75] N. Antón, M. V. Gonçalves, A. A. García, R. Caballero, J. Escuadra y M. L. Pérez-Delgado, «Comportamiento mecánico y fiabilidad de materiales

- procedente de residuos de construcción,» de *III Congreso Nacional de Pulvimetalurgia*, Valencia, junio 2010.
- [76] N. Antón, J. L. Henares, N. Carrillo, J. Escuadra y M. L. Pérez-Delgado, «Comportamiento tribológico de materiales procedentes de residuos de construcción,» de *III Congreso Nacional de Pulvimetalurgia*, Valencia, junio 2010.
- [77] J. M. Caballero-Valdizán, «Ensayos de desgaste sobre cerámicos técnicos texturizados con pulsos ultracortos,» *Trabajo Fin de Master. Departamento de Física Aplicada USAL.*, Junio 2013.
- [78] C. Wang, J. Wu y F. Zhang, «Development of porous ceramsite from construction and demolition waste,» *Environmental Technology*, vol. 34, p. 2241–2249, (2013).
- [79] W. Kingery, H. Bowen y D. Uhlman, *Introduction to ceramics*, vol. 2nd, New York: Wiley, (1976).
- [80] C. Carter y M. Norton, *Ceramic Materials - Science and Engineering*, New York: Springer, 2013.
- [81] CES EDUPACK 2016, Granta material intelligence.
- [82] Roviña S.L., «www.plantarcdsrovina.com,» [En línea]. [Último acceso: 30 8 2016].
- [83] J. Prado-Gonjal y E. Morán, «Síntesis asistida por microondas de sólidos inorgánicos,» de *XIV Conference on Heterocycles in Bio-organic Chemistry. 4-8 Septiembre de 2011.*, (2011).
- [84] O. Ebrahimpour, C. Dubois y J. Chaoki, «Fabrication of mullite-bonded porous SiC ceramics via a sol-gel assisted in situ reaction bonding,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, pp. 237-247, (2014).
- [85] M. Radeka, J. Ranogajec, R. Marinkovic-Neducin y B. Zivanovic, «Compaction mechanism as the function of atomized powder particle size,» *Ceramics International*, vol. 21, pp. 249-255, (1995).

- [86] A. King, *Ceramic Technology and Processing*, New York : William Andrew, 2002.
- [87] J. Ma, M. Qin, L. Zhang, L. Tian, R. Li, P. Chen y X. Qu, «Effect of ball milling on the rheology and particle characteristics of Fe–50%Ni powder injection molding feedstock,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 590, p. 41–45, (2014).
- [88] L. Austin, «The effect of ball size on mill performance,» *Powder Technology*, vol. 14, pp. 71-79, (1976).
- [89] H. Choi, W. Lee y S. Kim, «Effect of grinding aids on the kinetics of fine grinding energy consumed of calcite powders by a stirred ball mill,» *Advanced Powder Technology*, vol. 20, p. 350–354, (2009).
- [90] C. Tangsathitkulchai, «Acceleration of particle breakage rates in wet batch ball milling,» *Pages Powder Technology*, vol. 124, p. 67–75, (2002).
- [91] J. Wang, J. Zhang, D. Luo, H. Yang, D. Tanga y L. Kong, «Densification and microstructural evolution of yttria transparent ceramics: The effect of ball milling conditions,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, p. 1011–1019, (2015).
- [92] S. Hwang, Y. Park, K. Yoon y D. Bang, *Smart Materials and Structures Based on Carbon Nanotube Composites, Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications*, Dr. Siva Yellampalli, (2011).
- [93] A. Ballester, L. Verdega y J. Sancho, *Metalurgia extractiva Volumen I, Fundamentos, Síntesis*, (2000).
- [94] S. Wang, J. Zhan, D. Luo, D. Gu, Z. Tang, G. Dong y E. al, «Transparent ceramics: Processing, materials and applications,» *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 41, pp. 20 - 54, (2013).
- [95] H. Alves, G. Tarí, A. Fonseca y J. Ferreira, «Processing of porous cordierite bodies by starch consolidation,» *Materials Research Bulletin*, vol. 33, p. 1439–1448, (1998).

- [96] A. Díaz y S. Hampshire, «Characterization of porous silicon nitride materials produced with starch,» *Journal European Ceramic Society*, vol. 24, pp. 413 - 419, (2004).
- [97] E. Gregorová, W. Pabst y I. Bohacenko, «Characterization of different starch types for their application in ceramic processing,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 26, p. 1301 – 1309, (2006).
- [98] W. Atwell, L. Hood, D. Lineback, E. Varriano-Marston y H. Zobel, «The terminology and methodology associated with basic starch phenomena,» *Cereal Food World*, vol. 33, p. 306–311, (1988).
- [99] Y. Nabar, D. Drayback y R. Narayan, «Physicomechanical and hydrophobic properties of starch foams extruded with different biodegradable polymers,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 102, p. 58–68, (2006).
- [100] A. Vallés LLuch, A. Martínez Felipe, A. Ribes Greus, A. Cadenato, X. Ramis, J. Salla y E. al, «Thermal analysis characterization of the degradation of biodegradable starch blends in soil,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 96, p. 258–265, (2005).
- [101] H. Liu, F. Xie, L. Yu, L. Chen y L. Li, «Thermal processing of starch-based polymers,» *Progress in Polymer Science*, vol. 34, p. 1348–1368, (2009).
- [102] J. Benbow, E. Oxley y J. Brigwater, «The extrusion mechanics of pastes—the influence of paste formulation on extrusion parameters,» *Chemical Engineering Science*, vol. 42, pp. 2151-2162, (1987).
- [103] L. Chevalier, E. Hammond y A. Poitou, «Extrusion of TiO₂ Ceramic Powder Paste,» *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 72, pp. 243-248, (1997).
- [104] P. Martin, D. Wilson y P. Bonnett, «Paste extrusion through non-axisymmetric geometries: Insights gained by application of a liquid phase drainage criterion,» *Powder Technology*, vol. 168, p. 64–73, (2006).
- [105] J. Benbow y J. Bridgwater, *Paste flow and extrusion*, Oxford : Clarendon

Press, (1993).

- [106] TecnoBlogSanMartin, «El blog de TECNOLOGÍA del CC SAN MARTÍN de TOURS de Santander,» [En línea]. Available: <https://tecnoblogsanmartin.wordpress.com/2013/01/24/4-ceramicas-y-vidrios/>. [Último acceso: 5 Febrero 2017].
- [107] J. Reed, *Principles of Ceramic Processing*, 3 rd ed, New York: John Wiley & Sons, (1995).
- [108] J. Benbow, E. Oxley y J. Bridgwater, «The extrusion mechanics of pastes—the influence of paste formulation on extrusion parameters,» *Chemical Engineering Science*, vol. 42, pp. 2151-2162, (1987).
- [109] S. Kou, *Transport Phenomena and Materials Processing*, New York: Wiley, (1996).
- [110] A. Perrot, D. Rangeard, Y. Melinge, P. Estellé y C. Lanos, «Extrusion criterion for firm cement-based materials,» *AIP Conference Proceedings*, vol. 1027, pp. 96 - 98, (2016).
- [111] M. Patel, J. Wedderburn, S. Blackburn y D. Wilson, «Maldistribution of fluids in extrudates,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, p. 937–941, (2009).
- [112] H. Khelifi, A. Perrot, T. Lecompte, D. Rangeard y G. Ausias, «Prediction of extrusion load and liquid phase filtration during ram extrusion of high solid volume fraction pastes,» *Powder Technology*, vol. 249, p. 258–268, (2013).
- [113] L. Sun, B. Oguz y P. Kwon, «Powder mixing effect on the compaction capabilities of ceramic powders,» *Powder Technology*, vol. 195, p. 227 – 234, (2009).
- [114] A. E. Westman y H. R. Hugill, «The packing of particles,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 13, p. 767 – 779, (1932).
- [115] D. Lance, F. Valdivieso y P. Goeuriot, «Correlatioon between desificaion rate and microstructural evolution for pure alpha alumina,» *Journal of the*

European Ceramic Society, vol. 24, p. 2749 – 2761, (2004).

- [116] H. White y S. Walton, «Particle packing and particle shape,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, p. 155–166, (1937).
- [117] J. Ting y R. Lin, «Effect of particle size distribution on sintering: Part I Sintering of alumina,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, p. 2382–2389, (1995).
- [118] B. Brisco y S. Rough, «The effects of wall friction in powder compaction,» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 137, pp. 103-116, (1998).
- [119] K. Kim, S. Choi y H. Park, «Densification behavior of ceramic powder under cold compaction,» *Journal of Engineering Materials and Technology*, vol. 122, pp. 238-244, (1998).
- [120] A. Cooper y E. Eaton, «Compaction behavior of several ceramic powders,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 45, pp. 97 - 101, (1962).
- [121] R. Seeling y J. Wulff, «Pressing Operation in Fabrication of Articles by Powder Metallurgy,» *Trans. Am. Inst. Mining,» Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, vol. 166, pp. 492 - 505, (1946).
- [122] T. Rivera, «Synthesis and Thermoluminescent Characterization of Ceramics Materials,» de *Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications*, Costas Sikalidis, (2011).
- [123] S.-J. Kang, *Sintering: Densification, Grain Growth & Microstructure*, Elsevier Butterworth-Heinemann, (2005).
- [124] S. Bae y S. Baik, «Sintering and grain growth of ultrapure alumina,» *Journal of Materials Science*, vol. 28, p. 4197–4204, (1993).
- [125] M. Qiu, J. Feng, Y. Fan y N. Xu, «Pore evolution model of ceramic membrane during constrained sintering,» *Journal of Materials Science*, vol. 44, pp. 689-699, (2009).

- [126] J. Tatami, D. Hiratsuka, S. Okada, K. Komeya y T. Wakihara, «Analysis of sintering behavior of silicon nitride based on master sintering curve theory of liquid phase sintering,» *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 124, pp. 375-380, (2016).
- [127] G. Bernard-Granger y C. Guizard, «New relationships between relative density and grain size during,» *Acta Materialia*, vol. 56, p. 6273–6282, (2008).
- [128] K. Uematsu, «Processing defects in ceramic powders and powder compacts,» *Advanced Powder Technology*, vol. 25, p. 154–162, (2014).
- [129] N. Antón, R. Gamboa, V. Amigó y J. M. Torralba, «Liquid phase sintering of CMCs base on clinker Portland,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, p. 2215 – 2224, (2000).
- [130] F. Romero Sanchis, Tesis Doctoral: Estudio de la reactividad del titanio con partículas de adición por vía pulvimetalúrgica, Valencia: Univ. Politécnica de Valencia, (2015).
- [131] L. De Jonghe y M. Rahaman, «Sintering of Ceramics,» de *Handbook of Advanced ceramics*, S. Sōmiya et al, (2003), pp. 187 - 264.
- [132] R. Howard y A. Lidiard, «Matter transport in solids,» *Reports on Progress in Physics, Volume 27, All articles*, vol. 27, pp. 11 - 240, (1964).
- [133] ESRF The European Synchrotron, «In situ Microtomography Study of Metallic Powder Sintering,» 10 Febrero 2017. [En línea]. Available: <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Publications/Highlights/2002/Materials/MAT3>.
- [134] A. Ruoff, «Mass transfer problems in ionic crystals with charge neutrality,» *Journal of Applied Physics*, vol. 36, pp. 2903 - 2907, (1965).
- [135] R. German, P. Suri y S. Park, «Review: liquid phase sintering,» *Journal of Materials Science*, vol. 44, p. 1–39, (2009).
- [136] N. Parikh y M. Humenik, «Cermets: II, Wettability and microstructures studies in liquid-phase sintering,» *Journal of American Ceramic Society*, vol.

40, pp. 315 - 320, (1957).

- [137] S. Park, S. Chung, J. Johnson y R. German, «Finite Element Simulation of Liquid Phase Sintering,» *Materials Transactions*, vol. 47, pp. 2745-2752, (2006).
- [138] S. Lee, J. Rickman y A. Rollett, «Three-dimensional simulation of isotropic coarsening in liquid phase sintering I: A model,» *Acta Materialia*, vol. 55, p. 615–626, (2007).
- [139] R. German, *Liquid phase sintering*, New York: Plenum Press, (1985).
- [140] M. Biesuza y V. Sglavo, «Liquid phase flash sintering in magnesia silicate glass-containing alumina,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, p. 705–713, (2017).
- [141] H. Liang, X. Yao, Z. Huang, Y. Zeng y B. Su, «Effect of sintering techniques on the microstructure of liquid-phase-sintered SiC ceramics,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 36, p. 1863–1871, (2016).
- [142] V. G. Lee y T. H. Yeh, «Sintering effects on the development of mechanical properties of fired clay ceramics,» *Materials Science and Engineering:A*, vol. 485, pp. 5-13, (2008).
- [143] N. Antón, R. Blanco, A. García, J. Escudra y M. L. Pérez-Delgado, «Comportamiento a compresión y fiabilidad de materiales procedentes de residuos de ladrillo fabricados mediante el método Starch,» de *Actas del IV Congreso Nacional de Pulvimetalurgia*, Sevilla, 2012.
- [144] S. A. Gamazo Muñoz, *PFC: Sinterabilidad, comportamiento mecánico y acústico de piezas cerámicas fabricadas a partir de distintos tipos de hormigón*, Zamora: Escuela Politécnica Superior, Junio 2016.
- [145] N. Antón, F. Velasco, M. Martínez y J. M. Torralba, «Influence of fluorite addition on white Portland clinker properties,» *Journals of Materials Science Letters*, vol. 20, p. 183 – 185, (2001).
- [146] C. S. Poon, S. C. Kou y L. Lam, «Use of recycled aggregates in molded

concrete bricks and blocks,» *Construction and Building Materials*, vol. 16, p. 281 – 289, (2002).

[147] Roviña S.L., «www.plantarcdsrovina.com,» [En línea]. [Último acceso: 30/ 8/ 2016/].

[148] L. Zheng, Z. Ge y Z. Yao, «Mechanical properties of mortar with recycled clay-brick-powder,» *American Society of Civil Engineers*, vol. 421, p. 3379 – 3388, (2011).

[149] X. Chen, L. Qy y Y. Qin, «Experimentation and research on concrete crash dust utilization in mortar,» *Construction Science and Technology*, vol. 3, pp. 53-59, (2010).

[150] A. Ballester, L. Verdeja y J. Sancho, *Metalurgia extractiva: Fundamentos*, Madrid: Síntesis, S. A.

[151] A. Avgustinik, *Cerámica*, Reverte, 2ª Edición, (1983).

[152] C. López Jiménez y et al, *Manual de áridos : prospección, explotación y aplicaciones*, Madrid: E.T.S. de Ingenieros de Minas de Madrid (Loemco), (1994).

[153] UNE-EN 933-1:2012., « Ensayos para determinar las propiedades geométricas de los áridos. Parte 1: Determinación de la granulometría de las partículas. Método del tamizado.».

[154] UNE-EN 933 – 2:1996. , «Ensayo para determinar las propiedades geométricas de los áridos. Parte 2: Determinación de la granulometría de las partículas. Tamices de ensayo, tamaño nominal de las aberturas.».

[155] V. Bonache Beza, *Obtención, procesado y caracterización de carburos cementados CW-Co basados en polvos ultrafinos y nanocristalinos*, Tesis Doctoral. Univ. Politécnica de Valencia.

[156] F. Romero Sanchís, *Estudio de la reactividad del titanio con partículas de adición por vía pulvimetalúrgica.*, Tesis Doctoral. Univ. Politécnica de Valencia, (2015).

- [157] «Coffe-Laboratory,» [En línea]. Available: <http://www.coffeelabequipment.com/OCCHIO.html>. [Último acceso: 25 4 2017].
- [158] «Labulk - Bulk Density,» 25 4 2017. [En línea]. Available: <http://www.labulk.com/astmb212-free-flowing-metal-powders-apparent-density-hall-flowmeter-funnel/>.
- [159] ASTM B213 -13, « Standard Test Method for Apparent Density of Free-Flowing Metal Powders Using the Hall Flowmeter Funnel,» 2013.
- [160] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas y M. Thommes, «Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density,» de *Particle Technology series 16*, Springer, 2004.
- [161] G. Jauncey, «The Scattering of X-Rays and Bragg's Law,» *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America*, vol. 10, n° (2), p. 57 – 60, (1924).
- [162] A. L. Patterson, «The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination,» *Physical Review*, vol. 56, n° 10, p. 978 – 982, (1939).
- [163] J. Albella, A. Cintas, T. Miranda y J. Serratos, Introducción a la ciencia de materiales., Madrid: C.S.I.C., 1193.
- [164] D. Skoog, F. Holler y S. Crouch, Principios de Análisis Instrumental, Madrid: Mc Graw Hill, 2002.
- [165] C. d. LABSYS, «EVO TGA STA DTA / DSC Setara Instrumentation KEP,» KEP technologies group, Caluire, 2017.
- [166] S. Chou, K. Sydow, P. Martin, J. Bridgwater y D. Wilson, «Stress relaxation in the extrusion of pastes,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 23, p. 637–646, (2003).
- [167] J. M. Caballero-Valdizán y N. Antón, «Comportamiento tribológico de materiales procedentes de residuos de hormigón,» de *V Congreso Nacional de Pulvimetalurgia*, Girona, (2015).

- [168] C. Bories, M. E. Borredon y E. Vedrenne, «Development of eco-friendly porous fired clay bricks using pore-forming agents: A review,» *Journal of Enviromental Management*, vol. 143, p. 186 – 196, (2014).
- [169] L. Sun, A. Sneller y P. Kwon, «Fabrication of Alumina/Zirconia functionally graded material: from optimization of processing parameters to phenomenological constitutive models,» *Materials Sciences and Engineering*, vol. 488, p. 31 – 38, (2008).
- [170] N. Antón, J. Fernández, M. Benito, J. Vara y A. Murciego, «Inertización de escorias procedentes de la segunda fusión del aluminio para la fabricación de piezas cerámicas,» de *Actas del XIV Congreso Nacional de Materiales*, Gijón, (2016).
- [171] J. Shindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise y e. al, «An open-source platform for biological-image analysis.,» *Natural Methods*, vol. 9, p. 676 – 682, (2012).
- [172] V. Bousson, F. Peyrin, C. Bergot y e. al, «Cortical bone in the human femoral neck: three-dimensional appearance and porosity using synchrotron radiation,» *Journal of bone and mineral research*, vol. 19, p. 794 – 801, (2004).
- [173] Z. Y. Yan, M. J. Sousa-Gallaper y F. A. Oliveira, «Shrinkage and porosity of banana, pineapple and mango slices during air-drying,» *Journal Food And Engeenering*, vol. 84, p. 430 – 440, (2008).
- [174] J. Ghiasi-Freez, I. Soleimanpour, A. Kadkhoudaie-Ilk y e. al, «Semi-automated porosity identification from this section images using image analysis and intelligent discriminant classifier,» *Computer & Geosciences*, vol. 45, p. 36 – 45, (2012).
- [175] C. Groven y D. A. Jerram, «POR: an Image J macro to quantify total optical porosity from blue-stained thin sections,» *Computer & Geosciences*, vol. 37, p. 1850 – 1859, (2011).
- [176] J. Rincón, M. A. Romero y M. B. Almendro, «Fricción y desgaste de baldosas cerámicas de gres de monococción y de gres porcelánico,» *Boletín de la*

Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, vol. 44, pp. 352-356, (2005).

- [177] A. Ruiz-Navas, N. Antón, E. Gordo, F. Navalpotro y F. Velasco, «Wear behavior of ferritic stainless steel with carbides manufactured through powder metallurgy,» *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 10, pp. 479-483, (2001).
- [178] N. Antón, F. Velasco, M. Martínez y J. Torralba, «Tribological behaviour of composite materials based on clinker Portland reinforced with oxides.,» *Wear*, vol. 237, pp. 107-115, (2000).
- [179] ASTM G99-05 , Standard Test Method for wear testing with a Pin on disc Apparatus., (revisada 2010).
- [180] Microtest, Manual MT4005 12.0 para Tribómetro MT/60/NI “PIN-ON-DISK”, (2008).
- [181] M. P. Groover, Fundamentos de Manufactura Moderna, Prentice Hall, (2001).
- [182] J. Alba, «Criterios de selección de materiales acústicos absorbentes con técnicas basadas en el tubo de kundt,» Gandía, (2006).
- [183] UNE-En ISO 10534-2, Determinación del coeficiente de absorción acústica y de la impedancia acústica en tubos de impedancia. Parte 2: Método de la función de transferencia, (2011).
- [184] Wikibooks (velocidad del sonido), «https://es.wikibooks.org/wiki/F%C3%ADstica/Ac%C3%BAstica/Velocidad_del_sonido,» [En línea]. [Último acceso: 19 8 2016].
- [185] AEMET, «Agencia estatal de meteorología,» 12 10 2016. [En línea]. Available: www.aemet.es.
- [186] ASTM C67 – 12., Standard test methods for sampling and testing brick and structural clay tile, (2012).
- [187] ASTM C39M-16b, Standard Test Method for Compressive of Cylindrical

Concrete Specimens, (2016).

- [188] ASTM C42M-16, Standard Test Method for obtaining and Testing Cores and Sawed Beams of Concrete, (2016).
- [189] J. W. Niemantsverdriet, «Spectroscopy in Catalysis,» de *An Introduction, Third Edition, Completely Revised and Enlarged Edition*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- [190] ZEISS, «ZEISS Microscopy New Blog,» 28 4 2017. [En línea]. Available: <http://blogs.zeiss.com/microscopy/news/en/new-evo-high-definition-scanning-electron-microscope-impresses-through-improved-workflow-automation/>.
- [191] HITACHI, «HITACHI inspire the Next,» 28 4 2017. [En línea]. Available: <http://www.hitachi-hightech.com/global/tm/products/cooling-system/>.
- [192] «CEOSP NANOTEC Instituto de Ciência y Tecnología,» 28 4 2017. [En línea]. Available: <http://ceosp.com/?pg=nanotec>.
- [193] R. Anderson, «Testing Advanced Ceramics,» *Advanced Materials & Processes*, vol. 3, pp. 31 - 36, (1989).
- [194] N. Antón Iglesias, Obtención de nuevos materiales cerámicos y compuestos basados en el clinker portland: Estudio de sinterabilidad, propiedades mecánicas y tribológicas., Tesis Doctoral: UPM - Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas, (1997).
- [195] N. Antón, F. Velasco, E. Gordo y J. Torralba, «Statistical approach to mechanical behaviour of ceramic matrix composites based on Portland clinker,» *Ceramics International*, vol. 27, pp. 391-399, (2001).
- [196] N. Antón, J. Ruiz-Prieto, F. Velasco y J. Torralba, «Mechanical properties and wear behaviour of ceramic matrix composites based on clinker portland doped with magnesia,» *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 78, p. 12 – 17, (1998).
- [197] R. Danzer, J. Prob, H. Schubert y G. Petzow, «Statistical treatment of brittle fracture and tensile testing of ceramics,» *Proceedings of International*

- Conference and Exhibition on Powder Metallurgy*, vol. 1, pp. 118 - 123, (1990).
- [198] Biblioteca digital, «Tesis sobre reducción de tamaño,» 29 2016. [En línea]. Available: <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/981/Capitulo1.pdf>. Biblioteca digital, tesis digitales..
- [199] O. Eser y S. Koruma, «The effect of the wet-milling process on sintering temperature and the amount of additive of SiAlON ceramics,» *Ceramics International*, vol. 36, pp. 1283-1288, (2010).
- [200] J. Van Der Zwan y C. A. Siskens, «The compactation and mechanical properties of agglomerated material,» *Powder Technology*, vol. 33, pp. 43-54, (1982).
- [201] R. Karunanithi, D. Ghosh, K. Ghosh y S. Bera, «Influence of particle size of the dispersoid on compressibility and sinterability of TiO₂ dispersed Al 7075 alloy composites prepared by mechanical milling,» *Advanced Power Technology*, vol. 25, p. 1500 – 1509, (2014).
- [202] C. Padmavathi y A. Upadhyaya, «UDK Densification, Microstructure and properties of super solidus liquid phase sintered 6711Al-SiC metal matrix composites,» *Science of Sintering*, vol. 42, pp. 363-382, (2010).
- [203] A. Fahamia, G. Beall, B. Nasiri-Tabrizi y B. Pinguan-Murphy, «Effect of high-energy ball milling on the formation and microstructural features of carbonated chlorapatite nanopowders,» *Ceramics International*, vol. 41, p. 4750–4758, (2015).
- [204] M. Fathi y E. Mohammadi Zahrani, «Mechanical alloying synthesis and bioactivity evaluation of nanocrystalline fluoridated hydroxyapatite,» *Juornal of crystal growth*, vol. 311, p. 1392–1403, (2009).
- [205] H. Brouwers, «Particle-size distribution and packing fraction of geometric random,» *Phys. Rev. E.*, vol. 74, (2006).
- [206] H. Sohn y C. Moreland, «Effect of particle size distribution on packing density,» *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 46, p. 162–167,

(1968).

- [207] S. Das, S. Behara, D. Morton, I. Larson y P. Stewart, «Importance of particle size and shape on the tensile strength distribution and de-agglomeration of cohesive powders,» *Powder Technology*, vol. 249, p. 297–303, (2013).
- [208] F. F. Lange, «Powder processing science and technology for increased reliability,» *Journal of American Ceramic Society*, vol. 72, p. 3 – 15, (1989).
- [209] B. Soane, «The role of organic matter in soil compactibility: A review of some practical aspects,» *Soil and Tillage Research*, vol. 16, pp. 179-201, (1990).
- [210] F. G. Gimblett, C. D. Lawrence y K. S. Sing, «Sorptions studies of the microstructure of hydrated cement,» *Langmuir*, vol. 5, p. 1217 – 1222, (1989).
- [211] R. S. Mikhail, L. E. Copeland y S. Brunauer, «Pore structures and surface area of hardener Portland cement pastes by nitrogen adsorption,» *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 421, p. 426 – 438, (1964).
- [212] Y. Hiratan y T. Shimonosono, «Theoretical prediction of compressive strength, Young's modulus and strain at fracture of sintered porous alumina compacts,» *Ceramics International*, vol. 42, p. 3014–3018, (2016).
- [213] O. Koronthályova, L. Bágel, M. Kullifayova y e. al, «Hygric performance of contemporary and historical ceramic bricks,» *Journal of technical transactions civil engineer 3-B*, vol. 8, pp. 213-220, (2014).
- [214] Q. Chang, Y. Yang, X. Zhang y e. al, «Effect of particle size distribution of raw powders on pores size distribution and bending strength of Al₂O₃ microfiltration membrane supports,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, p. 3819 – 3825, (2014).
- [215] M. Azar, P. Palmero, M. Lombardi y e. al, «Effect of initial particle packing on the sintering of nanostructured transition alumina,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, p. 1121 – 1128, (2008).
- [216] L. Zheng, Z. Ge y Z. Yao, «Mechanical properties of mortar with recycled clay-brick-powder,» *American Society of Civil Engineers*, vol. 421, p. 3379 –

3388, (2011).

- [217] X. Chen, L. Qy y Y. Qin, «Experimentation and research on concrete crash dust utilization in mortar,» *Construction Science and Technology*, vol. 3, pp. 53-59, (2010).
- [218] J. Malaikiene, G. Skripkiunas, M. Vaiciene y e. al, «The influence of mullite wool waste on the properties of concrete and ceramics,» *Construction and Building Materials*, vol. 110, p. 8 – 16, (2016).
- [219] T. Danupon, T. Perapong y J. Sarawut, «Effects of rice husk ash on characteristics of lightweight clay brick,» de *Technology and innovation for sustainable development conference*, Thailand, (TISD2008).
- [220] D. Martínez-García, D. Eliche-Quesada, L. Pérez-Villarejo y e. al, «Sludge valorization from wastewater treatment plant to its application on the ceramic industry,» *Journal of Environ Manage*, vol. 95, p. 343 – 348, (2012).
- [221] S. Mucahit y A. Sedat, «The use of recycled paper processing residues in making porous brick with reduced thermal conductivity,» *Ceramic International*, vol. 35, p. 2625 – 2631, (2009).
- [222] C. Bachir y C. Halima, «Effect of adding sawdust on mechanical-physical properties of ceramic bricks to contain lightweight building material,» *Woeld Academy of Science, Engenieering and Technology*, vol. 71, p. 11 – 14, (2012).
- [223] A. T. Machado y e. al, «Structural ceramics made with clay and steel dust pollutant,» *Applied Clay Science*, vol. 51, p. 503 – 506, (2011).
- [224] M. L. Gualtieri, «Thermal conductivity of fired clays: effects on mineralogical and physical properties of the raw materials,» *Applied Clay Science*, vol. 49, p. 260 – 275, (2010).
- [225] C. Sanchez Conde, «La mullita y su identificación en materiales cerámicos,» de *V Reunión Técnica de la Sección de Refractarios*, La Toja (Pontevedra), (1965).
- [226] L. Barbieri, F. Andreola, I. Lancellotti y e. al, «Management of agricultural

- biomass wastes: preliminary study on characterization and valorization in clay matrix bricks,» *Waste Manage*, vol. 33, p. 2307 – 2315, (2013).
- [227] G. Cultronea y e. al, «Influence of mineralogy and firing temperature on the porosity of bricks,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, pp. 547-564, (2004).
- [228] M. Fernández Abajo, Manual sobre Fabricación de baldosas, tejas y ladrillos, Terrassa: Beralmar S.A, Junio 2000.
- [229] L. Ven-Gen y Y. Ting-Hao, «Sintering effects on the development of mechanical properties of fired clay ceramics.,» *Material Science and Engineering A*. 485, p. 5 – 13., (2008).
- [230] D. Dizhur, R. Lumantarna, D. Biggs y J. Ingham, «In-situ assessment of the physical and mechanical properties of vintage solid clay bricks,» *Mater. Struct.*, vol. 50, p. 1–14, (2016).
- [231] G. Viruthagiri, S. Sathiya Priya, N. Shanmugan, A. Balaji, K. Balamurugan y E. Gopinathan, «Spectroscopic investigation on the production of clay bricks with SCBA waste,» *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 149, p. 468–475, (2015).
- [232] A. Dominguez, M. Dominguez, S. Ivanova, M. Centeno y J. Odriozola, «Recycling of construction and demolition waste generated by building infrastructure for the production of glassy materials,» *Ceramics International*, vol. 42, p. 15217–15223, (2016).
- [233] P. Shen, L. Lu, Y. He, F. Wang y S. Hu, «Hydration of quaternary phase-gypsum system,» *Construction and Building Materials*, vol. 152, pp. 145-153, (2017).
- [234] G. Pervyshin, G. Yakovlev, A. Gordina, J. Keriene, I. Polyanskikh, H. Fisher, N. Rachimova y A. Buryanov, «Water-resistant gypsum compositions with man-made modifiers,» *Procedia Engineering*, vol. 172, pp. 867-874, 2017.
- [235] J. Morales Güeto, Tecnología de los materiales cerámicos, Madrid: Díaz de

Santos, (2005).

- [236] C. Leiva, C. Arenas, B. Alonso-Fariñas, L. Vilches y E. al, «Characteristics of fired bricks with co-combustion fly ashes,» *Journal of Building Engineering*, vol. 5, p. 114–118, (2016).
- [237] M. Sutcu, H. Alptekin, E. Erdogmus, Y. Er y O. Gencel, «Chatacteristics of fired clay bricks with waste marble powder addition as building materials,» *Construction and Building Materials*, vol. 82, p. 1–8, (2015) .
- [238] D. Eliche-Quesada, C. Martínez-García, M. Martínez-Cartas, M. Cotes-Palomino y L. Pérez-Villarejo, «The use of different forms of waste in the manufacture of ceramic bricks,» *Applied Clay Science*, vol. 52, p. 270–276, (2011).
- [239] L. Pérez-Villarejo, D. Eliche-Quesada, F. Iglesias-Godino y C. Martínez-García, «Recycling of ash from biomass incinerator in clay matrix to produce ceramic bricks,» *Journal of Environmental Management*, vol. 95, p. S349eS354, (2012).
- [240] Y. Taha, M. Benzaazoua, R. Hakkou y M. Mansori, «Coal mine wastes recycling for coal recovery and eco-friendly bricks,» *Minerals Engineering*, vol. xxx, p. xxx–xxx, (2016).
- [241] K. Huaa, S. Anze, L. Xu, K. Zhao y Q. Zhou, «Fabricationandcharacterizationofanorthite–mullite–corundum porous,» *Ceramics International*, vol. 42, p. 6080–6087, (2016).
- [242] M. Sutcu, S. Ozturk, E. Yalamac y O. Gencel, «Effect of olive mill waste addition on the properties of porous fired,» *Journal of Environmental Management*, vol. 181, pp. 185-192, (2016).
- [243] N. Antón, V. Domínguez, S. Picón y J. Caballero-Valdizán, «Sinterabilidad de residuos industriales y de la construcción para la fabricación de piezas cerámicas,» de *X Congeso Nacional de Materiales*, Gijón, (2016).
- [244] S. Muñoz-Gamazo, J. Gómez-Domínguez y N. Antón, «Sinterabilidad y comportamiento mecánico de piezas cerámicas fabricadas a partir de

residuos de distintos tipos de hormigón,» de *VI Congreso Nacional de Pulvimetalurgia y I Congreso Iberoamericano de Pulvimetalurgia*, Ciudad Real, (2017).

- [245] H. Taylor, *La química de los cementos*, Bilbao: Urmo, 1979.
- [246] Y. Taha, M. Benzaazoua, R. Hakkou y e. al, «Natural clay substitution by calamine processing wastes to manufacture fired bricks,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 135, pp. 847-858, (2016).
- [247] S. Neves Monteiro y C. M. Fontes Vieira, «On the production of fired clay bricks from waste materials: A critical update,» *Construction and Building Materials*, vol. 68, p. 599 – 610, (2014).
- [248] F. Anderola, L. Barbieri, I. Lancellotti y e. al, «Recycling of industrial wastes in ceramic manufacturing: State of art and glass case studies,» *Ceramics International*, vol. 42, p. 13333 – 13338, (2016).
- [249] Z. Lu, J. Lu, X. Li y G. Shao, «Effect of MgO addition on sinterability, crystallization kinetics, and flexural strength of glass-ceramics,» *Ceramics International*, vol. 42, p. 3452 – 3459, (2016).
- [250] K. Hua, A. Shui, L. Xu, K. Zhao, Q. Zhou y X. Xi, «Fabrication and characterization of anorthite-mullite-corundum porous ceramics from construction waste,» *Ceramics International*, vol. 42, p. 6080 – 6087, (2016).
- [251] C. F. Yang, «The sintering characteristics of MgO – CaO – Al₂O₃ – SiO₂ composite poder made by sol – gel method,» *Ceramics International*, vol. 24, p. 243 – 247, (1998).
- [252] M. H. Talou y M. A. Camerucci, «Processing of porous mullite using novel routes by starch consolidation casting,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, p. 1021 – 1030, (2015).
- [253] J. Myeong-Solk, Y. Jun-Hwan, R. Shung-Han y e. al, «Aunified model for compaction and sintering behavior of powder processing,» *Finite Elements in Analysis and Design*, vol. 53, p. 56 – 62, (2012).

- [254] O. Gillia y D. Bouvard, «Phenomenological analysis of densification kinetics during sintering: application to WC – Co mixture,» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 279, p. 185 – 191, (2000).
- [255] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tiburini y M. Ohyanagi, «The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: a review of the spark plasma sintering method,» *Journals of Materials Science*, vol. 41, p. 763 – 777, (2006).
- [256] S. D. Luo, Y. F. Yang, G. B. Shaffer y M. Qian, «Warm die compaction and sintering of titanium and titanium alloy powders,» *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 214, p. 660 – 666, (2014).
- [257] P. Bormans, *Ceramics are more than clay alone*, CISP Cambridge International Science Publishing, 2004.
- [258] J. Junkes, P. Prates, D. Hotza y A. Segadães, «Combining mineral and clay-based wastes to produce porcelain-like ceramics: An exploratory study,» *Applied Clay Science*, vol. 69, p. 50–57, (2012).
- [259] S. Shima y K. Mimura, «Densification behaviour of ceramic powder,» *International Journal of Mechanical Sciences*, vol. 28, p. 53 – 59, (1986).
- [260] L. Sun, A. Sneller y P. Kwon, «Fabrication of Alumina/Zirconia functionally graded material: from optimization of processing parameters to phenomenological constitutive models,» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 488, p. 31 – 38, (2008).
- [261] R. K. McGeary, «Mechanical packing of spherical particles,» *Journal of American Ceramic Society*, vol. 44, pp. 513-522, 1969.
- [262] R. M. German, *Sintering Theory and Practice*, John Wiley & Sons, 1996.
- [263] O. Coube y H. Riedel, «Numerical simulation of metal powder die compaction with special consideration of cracking,» *Powder Metall*, vol. 43, p. 123–131, (2000).
- [264] K. Chae, D. Kim y K. Niihara, «Sintering of Al₂O₃-TiC composite in the

- presence of liquid phase,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 78, pp. 257-259, (1995).
- [265] A. Kadir y N. Sarani, «An overview of wastes recycling in fired clay bricks,» *International Journal of Integrated Engineering*, vol. 4, pp. 53-69, (2012).
- [266] J. Lu, Z. Lu, C. Peng, X. Li y H. Jiang, «Influence of particle size on sinterability, crystallisation kinetics and flexural strength of wollastonite glass-ceramics from waste glass and fly ash,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 148, p. 449–456, (2014).
- [267] S. Ji, Q. Gu y B. Xia, «Porosity dependence of mechanical properties of solid materials,» *Journal of Materials Science*, vol. 41, p. 1757–1768, (2006).
- [268] M. Dondi, G. Ercolani, G. Guarini, C. Melandri y M. Raimond, «The role of surface microstructure on the resistance to stains of porcelain stoneware tiles,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, p. 357–365, (2005).
- [269] Y. Zhang, M. Inoue, N. Uchida y K. Uematsu, «Characterization of processing pores and their relevance to the strength in alumina ceramics,» *Journal of Material Research*, vol. 14, pp. 3370-3374, (1999).
- [270] G. Quinn y J. Quinn, «A practical and systematic review of Weibull statistics for reporting strengths of dental materials,» *Dent Mater*, vol. 26, p. 135–147, (2010).
- [271] H. Neilson, A. Petersen, A. Cheung, S. Poon y E. al, «Weibull modulus of hardness, bend strength, and tensile strength of Ni-Ta-Co-X metallic glass ribbons,» *Materials Science and Engineering*, vol. A634, p. 176–182, (2015).
- [272] J. Hernández, N. Antón, J. Escuadra y M. Pérez-Delgado, «Estudio estadístico sobre las operaciones de acondicionamiento en procesos de reciclado de las virutas de aluminio por vía pulvimetalúrgica,» de *IV Congreso Nacional de Pulvimetalurgia*, Sevilla, (2012).
- [273] N. Antón, F. Velasco y J. Torralba, «Reliability study of ceramic matrix composites based on clinker portland doped with alumina and silica,»

Journal of Materials Science, vol. 35, p. 4087 – 4092, (2000).

- [274] C. Barry Carter y M. Grant Norton, *Ceramics Materials - Science and Engineering*, 2ª ed., New York: Springer, (2013).
- [275] F. Paneto, J. Pereira, J. Lima, E. Jesus, L. Silva y E. al, «Effect of porosity on hardness of Al₂O₃-Y₃Al₅O₁₂ ceramic composite,» *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 48, p. 365–368, (2015).
- [276] C. Fial, A. Cias, A. Czarski y M. Sulowski, «Fracture statistics using three-parameter and two-parameter Weibull distributions for Fe-0.4C-1.5Cr-1.5Ni-0.8Mn-0.2Mo structural sintered steel,» *Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 61, pp. 1201-1208, (2016).
- [277] S. C. M. A. W. a. A. S. W. A. Cias, «Microstructure and mechanical properties of sintered (2–4)Mn–(0.6–0.8)C steels,» *Powder Metallurgy 1999 Vol. 42 No. 3*, vol. 42, pp. 227-233, (1999).
- [278] E. Dudrová, M. Kabátová, R. Bidulský y A. Wronski, «Industrial processing, microstructures and mechanical properties of Fe–(2–4)Mn (–0.85Mo)–(0.3–0.7)C sintered steels,» *Powder Metallurgy*, vol. 47, pp. 180-189, (2004).
- [279] UNE-EN 771-1, «Especificaciones de piezas para fábrica de albañilería. Parte 1: Piezas de arcilla cocida,» (2011).
- [280] DIN 105-100, «Clay masonry units with specific properties,» (2012).
- [281] A. Ukwatta y A. Mohajerani, «Leachate analysis of green and fired-clay bricks incorporated with biosolids,» *Waste Management*, vol. 66, p. 134–144, (2017).
- [282] D. Njeumen Nkayema, J. Mbey, B. Kenne Dikko y D. Njopwouo, «Preliminary study on the use of corn cob as pore forming agent in lightweight clay bricks: Physical and mechanical features,» *Journal of Building Engineering*, vol. 5, p. 254–259, (2016).
- [283] B. Rusella, J. Lasenbyb, S. Blackburn y D. Wilson, «Characterising paste extrusion behaviour by signal processing of pressure sensor data,» *Powder*

Technology, vol. 132, p. 233– 248, (2003).

- [284] J. Reed, *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, New York: Wiley, (1988).
- [285] A. Amarasinghe, «Interpretation of paste extrusion data,» PhD Dissertation, (1998).
- [286] A. Amarasinghe y D. Wilson, «Interpretation of paste extrusion data,» *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 76, p. 3 – 8, (1998).
- [287] J. Wachtman Jr., *Mechanical Properties of Ceramics*, New York : John Wiley & Sons, (1996).
- [288] R. Smallman y A. Ngan, *Physical metallurgy and advanced materials*, 7th ed., Oxford: Butterworth-Heinemann (Elsevier), (2007).
- [289] L. Zapata-Ordúz, G. Portela y O. Suárez, «Weibull statistical analysis of splitting tensile strength of concretes containing class F fly ash, micro/nano-SiO₂,» *Ceramics International*, vol. 40, p. 7373–7388, (2014).
- [290] ASTM C67 – 12., *Standard test methods for sampling and testing brick and structural clay*, (2012).
- [291] E. Al-Sahawneh, «Size effect and strength correction factors for normal weight concrete specimens under uniaxial compression stress,» *Contemporary Engineering Sciences*, vol. 6, pp. 57 - 68, (2013).
- [292] A. Hamad, «Size and shape effect of specimen on the compressive strength of HPLWFC reinforced with glass fibres,» *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, vol. xx, pp. 1 - 8, (2015).
- [293] B. 2. Miloud, «Permeability and porosity characteristics of steel fiber reinforced concrete,» *Asian Journal of Civil Engineering (Building and Housing)*, vol. 6, pp. 317-330, (2005).
- [294] Z. Balak, M. Zakeri, M. Rahimipur, E. Salahi y H. Nasiri, «Effect of open porosity on flexural strength and hardness of ZrB₂-based composites,»

Ceramics International, vol. 41, p. 8312–8319, (2015).

- [295] N. Yokunaga, Y. Sugi, K. Tsutsumi, T. Nakata y E. al., Mechanical properties of porous material and its measurements, F. T. Co., Ed., Tokyo: Porous Materials – Characterization, Production and Application, (1999), p. 372–374.
- [296] A. Ramos-Gavilan, M. Rodríguez, N. Antón, J. Caballero-Valdizán, M. Sáez-Pérez y M. Camino-Olea, «Comportamiento de los ladrillos de inmuebles de finales del siglo XIX y principios del siglo XX de Zamora (España), información precisa para la restauración.» de *Congreso Euro-Americano REHABEND*, Cáceres (Aceptado), (2018).
- [297] H. Zouaoui, G. Lecomte-Nana, M. Krichen y J. Bouaziz, «Structure, microstructure and mechanical features of ceramic products of clay and non-plastic clay mixtures from Tunisia,» *Applied Clay Science*, vol. 135, p. 112–118, (2017).
- [298] ASTM C410-13, «Standard Specification for Industrial Floor Brick,» (2013).
- [299] ASTM C62-04, «Standard Specification for Building Brick (Solid Masonry Units Made From Clay or Shale),» (2004).
- [300] ASTM C216-16, «Standard Specification for Facing Brick (Solid Masonry Units Made from Clay or Shale),» (2016).
- [301] UNE-EN 771-2, «Especificaciones de piezas para fábrica de albañilería. Parte 2: Piezas silicocalcáreas,» (2011).
- [302] BS 3921:1985, «Specification for clay bricks,» (1985).
- [303] ASTM C902-04, «Standard Specification for Pedestrian and Light Traffic Paving Brick,» (2004).
- [304] ASTM C1272-16b, «Standard Specification for Heavy Vehicular Paving Brick,» (2016).
- [305] CES EDUPACK 2016 Granta Design.

- [306] M. Vieira, L. Catarino, M. Oliveira, J. Sousa, J. Torralba, L. Cambronero, F. Gonzalez-Mesones y A. Victoria, «Optimization of the sintering process of raw material wastes,» *Journal of Materials Processing Technology*, Vols. %1 de %292-93, pp. 97-101, (1999).
- [307] M. Dehestani, I. Nikbin y S. Asadollahi, «Effects of specimen shape and size on the compressive strength of self-consolidating concrete (SCC),» *Construction and Building Materials*, vol. 66, p. 685–691, (2014).
- [308] B. Parola y J. Serrano, *Materiales cerámicos y vidrios, maestría en ciencias de la ingeniería*, Cordoba, 2002.
- [309] M. Rodríguez-Esteban, N. Antón-Iglesias, A. Ramos-Gavilán, M. Camino-Olea y M. Sáez-Pérez, «Memoria del proyecto de investigación FS/18 - 2015: Estudio de la resistencia a compresión de las fábricas de ladrillo en los edificios de finales del siglo XIX y principios del siglo XX, en Zamora,» Convocatoria 2015-2016 de ayudas a la investigación de la fundación: "Memoria de D. Samuel Solórzano Barruso", (2016).
- [310] C. Coletti, L. Maritan, G. Cultrone y C. Mazzoli, «Use of industrial ceramic sludge in brick production: Effect on aesthetic quality and physical properties,» *Construction and Building Materials*, vol. 124, p. 219–227, (2016).
- [311] B. Hanifi, O. Aksogan, D. Bakbak, H. Kaplan y B. Isik, «Sound insulation of fibre reinforced mud brick walls,» *Construction and Building Materials*, vol. 23, p. 1035–1041, (2009).
- [312] A. p. company, «www.akustik.ua,» [En línea]. Available: http://www.acoustic.ua/st/web_absorption_data_eng.pdf. [Último acceso: 15 07 2017].
- [313] P. Andersson y A. Blomberg, «Alumina in unlubricated sliding point, line and plane contacts.,» *Wear*, vol. 170, pp. 191-198, (1993).
- [314] P. Andersson y K. Holmberg, «Limitations on the use of ceramics in unlubricated sliding applications due to transfer layer formation.,» *Wear*, vol.

175, pp. 1-8, (1994).

- [315] N. Antón y e. al, «Tribological behaviou of composite materials based on clinker Portland reinforced with oxides,» *Materials Science and Metallurgical Engineering Department, Universidad Carlos III de Madrid*, vol. 237, pp. 107-115, (2000).
- [316] N. Antón, J. Mezquita, M. Gonçalves y J. Caballero Valdizán, «Comportamiento tribológico de materiales fabricados a partir de residuos de ladrillo,» de *V Congreso Nacional de Pulvimetalurgia*, Girona, 2015.
- [317] S. Hsu y M. Shen, «Wear prediction of ceramics,» *Wear*, vol. 256, p. 867–878, (2004).
- [318] S. Lingard y K. Ng, «An investigation of acoustic emission in sliding friction and wear of metals,» *Wear*, vol. 130, p. 367–379, (1990).
- [319] J. Hanchi y B. Klamecki, «Acoustic emission monitoring of the wear process,» *Wear*, vol. 145, p. 1–27, (1991).
- [320] M. Wada y M. Mizuno, «Studies on friction and wear utilizing acoustic emission: relation between friction and wear mode and acoustic emission signals,» *J. Japan Soc. Prec.*, vol. 4, p. 673–678, (1982).
- [321] A. Hase, H. Mishina y M. Wadac, «Correlation between features of acoustic emission signals and mechanical wear mechanisms,» *Wear*, vol. 292–293, p. 144–150, (2012).
- [322] A. Hase, M. Wada y H. Mishina, «The relationship between acoustic emissions and wear particles for repeated dry rubbing,» *Wear*, vol. 265, p. 831–839, (2008).
- [323] G. Stachowiak y G. Stachowiak, «Unlubricated Friction And Wear Behaviour Of Toughened Zirconia Ceramics,» *Wear*, pp. 151-171, (1989).
- [324] A. Hase, H. Mishina y M. Wada, «Microscopic study on the relationship between AE signal and wear amount,» *Wear*, vol. 308, p. 142–147, (2013).

- [325] G. Dumitru, V. Romano, H. P. Weber, M. Sentis y e. al, «Femtosecond ablation of ultrahard materials,» *Applied Physics A*, vol. 74, pp. 729-739, (2002).
- [326] K. Zum Gahr, «Sliding wear of ceramic-ceramic, ceramic-steel and steel-steel pairs in lubricated and unlubricated contact.,» *Wear*, vol. 133, pp. 1-22, (1989).
- [327] H. Sliney y C. DellaCorte, «The Friction and Wear of Ceramic-Ceramic and Ceramic-Metal Combinations in Sliding Contact,» *National Aeronautics and Space Administration*, pp. 1-13, (1993).
- [328] K. Adachi, K. Kato y N. Chen, «Wear map of ceramics,» *Wear*, Vols. %1 de %2203-204, pp. 291-301, (1997).
- [329] D. Marshall, B. Lawn y R. Cook, *Mechanical Testing Methodology for Ceramic Design and Reliability*, vol. 70, New York: Marcel Dekker, (1987), pp. C-139–C-140.
- [330] A. Goswami, S. Roy, M. Mitra y G. Das, «Influence of powder, chemistry and intergranular phases on the wear resistance of liquid-phase-sintered Al₂O₃,» *Wear*, vol. 244, p. 1–14, (2000).
- [331] C. Dogan y A. Heuer, «2.0 BUSCAR TITULO,» *Journal of American Ceramic Society*, vol. 73, p. 3670–3676, (1990).
- [332] G. Stachowiak y G. Stachowiak, «Metallic Film Transfer During Metal-Ceramic,» *Wear*, vol. 132, pp. 361 - 381, (1989).
- [333] B. DH., *Friction Characteristics in Vacuum of Single Polycrystalline Aluminum Oxide in Contact with Themselves and with Various Metals*. In: T. o. C. F. Jahanmir S, Ed., Park Ridge: Society of Tribologists and Lubriction Engineers, (1987).
- [334] A. Borrel, R. Torrecillas, V. Rocha, A. Fernández, V. Bonache y M. Salvador, «Effect of CNFs content on the tribological behaviour of spark plasma sintering ceramic–CNFs composites,» *Wear*, vol. 274– 275, p. 94– 99, (2012).

- [335] T. Sasada, S. Norose y H. Mishina, «The behavior of adhered fragments interposed between sliding surfaces and the friction process of wear particles,» *Journal of Lubrication and Technology*, vol. 103, p. 195–199, (1981).
- [336] H. Murray, *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskitesepiolite, and Common Clays*, Amsterdam: Elsevier, 2006.
- [337] J. González y M. d. C. Ruiz, «Bleaching of kaolins and clays by chlorination of iron and titanium,» *Applied Clay Science*, vol. 33, p. 219–229, (2006).
- [338] J. Flores Segura, V. Reyes Cruz, J. Pérez Bueno, E. Lozada Ascencio y F. Legorreta García, «Characterization and electrochemical treatment of a kaolin,» *Applied Clay Science*, vol. 146, p. 264–269, (2017).
- [339] M. Taran y E. Aghaie, «Designing and optimization of separation process of iron impurities from kaolin by oxalic acid in bench-scale stirred-tank reactor,» *Applied Clay Science*, vol. 107, p. 109–116, (2015).
- [340] M. Lu, G. Xia y X. Zhang, «Refinement of industrial kaolin by removal of iron-bearing impurities using thiourea dioxide under mechanical activation,» *Applied Clay Science*, vol. 141, p. 192–197, (2017).
- [341] C. Chin, Z. Ahmad y S. Sow, «Relationship between the thermal behaviour of the clays and their mineralogical and chemical composition: Example of Ipoh, Kuala Rompin and Mersing (Malaysia),» *Applied Clay Science*, vol. 143, p. 327–335, (2017).
- [342] L. Daoudi, E. Hicham, S. Abderrahmane, B. Jamal, B. Mohamed, E. Meriam y F. Nathalie, «Characteristics and ceramic properties of clayey materials from Amezmitz region (western high atlas, Morocco),» *Applied Clay Science*, vol. 102, p. 139–147, (2014).
- [343] W. Ryan y C. Redford, «Whiteware Production, Testing and Quality Control (Including Materials, Body Formulation and Manufacturing Processes).» *Pergamon Press*, (1987).

- [344] M. Hojamberdiev, A. Eminov y Y. Xu, «Utilization of muscovite granite waste in the manufacture of ceramic tiles,» *Ceramic International*, vol. 3, p. 871–876, (2011).
- [345] B. Dousova, D. Kolousek, M. Keppert, V. Machovic, M. Lhotka, M. Urbanova, J. Brus y L. Holcova, «Use of waste ceramics in adsorption technologies,» *Applied Clay Science*, vol. 134, p. 145–152, (2016).
- [346] D. Carroll, T. Kemp, T. Bastow y M. Smith, «Solid-state NMR characterisation of the thermal transformation of a Hungarian white illite,» *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, vol. 28, p. 31–43, (2005).
- [347] S. Ferrari y A. Gualtieri, «The use of illitic clays in the production of stoneware tile ceramics,» *Applied Clay Science*, vol. 32, p. 73–81, (2006).
- [348] R. Sokolá, L. Ker y M. Sveda, «The effect of different fluxing agents on the sintering of dry pressed porcelain bodies,» *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. xxx, n° ARTICLE IN PRESS, p. xxx–xxx, (2017).
- [349] H. Alves, F. Melchiades y A. Boschi, «Effect of feldspar particle size on the porous microstructure and stain resistance of polished porcelain tiles,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, p. 2095–2102, (2012).
- [350] F. Sahnoune, M. Chegaar, N. Saheb, P. Goeuriot y F. Valdivieso, «Algerian kaolinite used for mullite formation,» *Applied Clay Science*, vol. 38, p. 304–310, (2008).
- [351] M. Azar, P. Palmero, M. Lombardi, V. Garnier y E. al, «Effect of initial particle packing on the sintering of nanostructured transition alumina,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, p. 1121–1128, (2008).
- [352] F. Chouia, H. Belhouchet, F. Sahnoune y F. Bouzrara, «Reaction sintering of kaolin-natural phosphate mixtures,» *Ceramics International*, vol. 41, p. 8064–8069, (2015).
- [353] T. Saharaoui, H. Belhouchet, M. Heraiz, N. Brihi y A. Guermat, «The effects of mechanical activation on the sintering of mullite produced from kaolin and

- aluminum powder.» *Ceramics International*, vol. 42, p. 12185–12193, (2016).
- [354] D. Njoya, A. Elimbi, D. Fouejio y M. Hajjaji, «Effects of two mixtures of kaolin-talc-bauxite and firing temperatures on the characteristics of cordierite-based ceramics,» *Journal of Building Engineering*, vol. 8, p. 99–106, (2016).
- [355] C. Chen y W. Tuanb, «The processing of kaolin powder compact,» *Ceramics International*, vol. 27, p. 795–800, (2001).
- [356] F. Benali, M. Hamidouche, H. Bellhouchet, N. Bouaouadja y G. Fantozzi, «Thermo-mechanical characterization of a silica-alumina refractory concrete based on calcined algerian kaolin,» *Ceramics International*, vol. 42, p. 9703–9711, (2016).
- [357] A. Adazabra, G. Viruthagiri y N. Shanmugam, «Management of spent shea waste: An instrumental characterization and valorization in clay bricks construction,» *Waste Management*, vol. 64, p. 286–304, (2017).
- [358] C. Manoharan, P. Sutharsan, S. Dhanapandian y R. Venkatachalapathy, «Spectroscopic and thermal analysis of red clay for industrial applications from Tamilnadu, India,» *Journal of Molecular Structure*, vol. 1027, p. 99–103, (2012).
- [359] A. Charfi, R. Dhouib Sahnoun y J. Bouaziz, «Characterization and mechanical properties of phosphate-kaolin clay,» *Powder Technology*, vol. 235, p. 633–639, (2013).
- [360] R. Dhouib Sahnoun y J. Bouaziz, «Sintering characteristics of kaolin in the presence of phosphoric acid binder,» *Ceramics International*, vol. 38, p. 1–7, (2012).
- [361] W. Mariano, W. Santos, R. Kiminami y R. Taylor, «Medidas experimentales de la difusividad térmica de la mullita durante su formación.» *Revista CII publicada por Centro Información Tecnológica*, vol. 8, pp. 79-82, (1997).
- [362] K. Liu, H. Sun, Y. Shi, J. Liu, S. Zhang y S. Huang, «Research on selective laser sintering of Kaolin–epoxy resin ceramic powders combined with cold

- isostatic pressing and sintering,» *Ceramics International*, vol. 42, p. 10711–10718, (2016).
- [363] B. Ilic', V. Radonjannin, M. Malesev, M. Zdujic y A. Mitrovic, «Study on the addition effect of metakaolin and mechanically activated kaolin on cement strength and microstructure under different curing conditions,» *Construction and Building Materials*, vol. 133, p. 243–252, (2017).
- [364] F. Bouzerara, A. Harabi, S. Achour y A. Labrot, «Porous ceramic supports for membranes from kaolin and doloma mixtures.,» *Journal of European Ceramic Society*, vol. 26, pp. 1663-1671, 2006.
- [365] A. C62-04, «Standard Specification for Building Brick (Solid Masonry Units Made From Clay or Shale)1».
- [366] N. Antón, «Tesis Doctoral: Obtención de nuevos materiales cerámicos y compuestos basados en el clinker Portland: Estudio de sinterabilidad, propiedades mecánicas y tribológicas.,» Universidad Politécnica de Madrid. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas, Madrid, (1997).
- [367] M. B. R. H. e. a. Y.Taha, «Natural clay substitution by calamine processing wastes to manufacture fired bricks.,» *Journal of Cleaner Production 135*, pp. 847-858., (2016).
- [368] F. F. Lange, «Powder processing science and technology for increased reliability,» *Journal of American Ceramic Society*, vol. 72, p. 3 – 15, (1989).
- [369] V. M. Dominguéz Robles, *PFC: Estudio de sinterabilidad, comportamiento tribológico y acústico de materiales fabricados a partir de residuos de construcción con adición de escoria de soldadura*, Zamora: Escuela Politécnica Superior, Junio 2015.
- [370] Norma UNE-En ISO 10534-2, Determinación del coeficiente de absorción acústica y de la impedancia acústica en tubos de impedancia. Parte 2: Método de la función de transferencia, (2011).
- [371] «Biblioteca digital,» 2 9 2016. [En línea]. Available: <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/981/Capitulo1.pdf>. Biblioteca digital,

tesis digitales..

- [372] Wikibooks, 19 8 2016. [En línea]. Available: https://es.wikibooks.org/wiki/F%C3%ADsica/Ac%C3%BAstica/Velocidad_del_sonido. (Última consulta: 19 de agosto de 2016).
- [373] A. Ruiz-Navas y e. al, «Wear behavior of ferritic stainless steel with carbides manufactured through powder metallurgy,» *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 10, pp. 479-483, (2001).
- [374] Wikibooks, «https://es.wikibooks.org/wiki/F%C3%ADsica/Ac%C3%BAstica/Velocidad_del_sonido,» [En línea]. [Último acceso: 19 8 2016].
- [375] AEMET, «Agencia Estatal de Meteorología,» [En línea].
- [376] Y. He, A. Winnubst, D. Schipper, P. Bakker, A. Burggraaf y H. Verweij, «Friction and wear behaviour of ceramic-hardened steel couples under reciprocating sliding motion.,» *Wear*, vol. 184, pp. 33-43, (1995).
- [377] L. Gorjajn y M. Ambrozic, «Bend strength of alumina ceramics: A comparison of Weibull statistics with other statistics based on very large experimental data set.,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, p. 1221–1227, (2012).
- [378] J. Zhang, D. Estévez, Y. Zhao y L. Huo, «Flexural strength and weibull analysis of bulk metallic glasses,» *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 32, p. 129–133, (2016).
- [379] H. Gao, Y. Shen y J. Xu, «Weibull analysis of fracture strength for Zr55Ti2Co28Al15 bulk metallic glass: Tension–compression asymmetry and porosity effect,» *Journal of Material Research*, vol. 26, p. 2087–2097, (2011).
- [380] J. Cao, J. Lu, L. Jiang y Z. Wang, «Sinterability, microstructure and compressive strength of porous glass-ceramics from metallurgical silicon slag and waste glass,» *Ceramics International*, vol. 42, p. 10079–10084, (2016).
- [381] T. Sasada y S. Norose, «The formation and growth of wear particles through

- mutual material transfer,» de *JSLE-ASLE Int. Lubrication Conf. 1975*, Amsterdam, (1976).
- [382] J. Perez y M. Romero, «Microstructure and technological properties of porcelain stone ware tiles moulded at different pressures and thicknesses,» *Ceramic International*, vol. 40, p. 1365–1377, (2014).
- [383] S. Long, C. Yan y J. Dong, «Microwave-promoted burning of Portland cement clinker,» *Cement and Concrete Research*, vol. 32, p. 17–21, (2002).
- [384] R. Sands y C. Shakespeare, *Powder metallurgy. Practice and applications*, London: W. Clowes, (1966).
- [385] O. Viggh, «Estimation of grindability of Portland cement clinker,» *World Cement*, vol. 25, pp. 44-48, (1994).
- [386] M. Balonis y F. Glasser, «The density of cement phases,» *Cement and Concrete Research*, vol. 39, p. 733–739, (2009).
- [387] S. Wang y Y. Chen, «Negative effect of alkali on burning and properties of Portland cement clinker and its improving measures,» de *International Congress on Chemistry of Cements*, Paris, (1992).
- [388] S. Ahluwalia, R. Goswami y T. Kouznetsova, «Role of clinker liquid in promoting the clinkerization and its impact on the clinker morphology and microstructure. In Proceedings of 9th,» Paris, IX Congress on Chemistry of Cements.
- [389] P. Xue, A. Xu, D. He, Q. Yang, G. Liu, F. Engström y B. Björkman, «Research on the sintering process and characteristics of belite sulphoaluminate cement produced by BOF slag,» *Construction and Building Materials*, vol. 122, p. 567–576, (2016).
- [390] A. Harabi, F. Zenikheri, B. Boudaira, F. Bouzerara, A. Guechi y L. Foughali, «A new and economic approach to fabricate resistant porous membrane membranesupports using kaolin and CaCO₃,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, p. 1329–1340, (2014).

9. ANEXOS

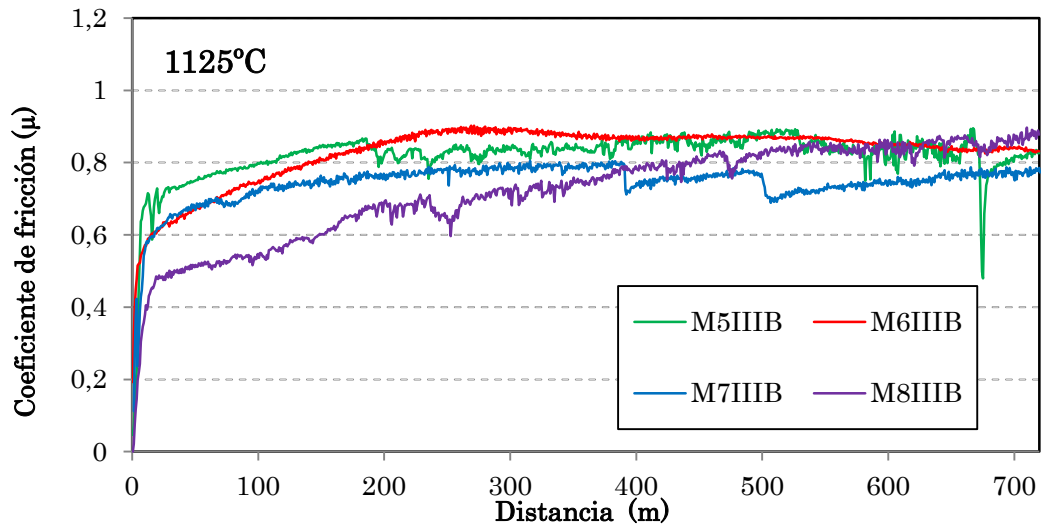


Figura 201: Coeficientes de fricción para las piezas moldeadas y sinterizadas a 1125°C.

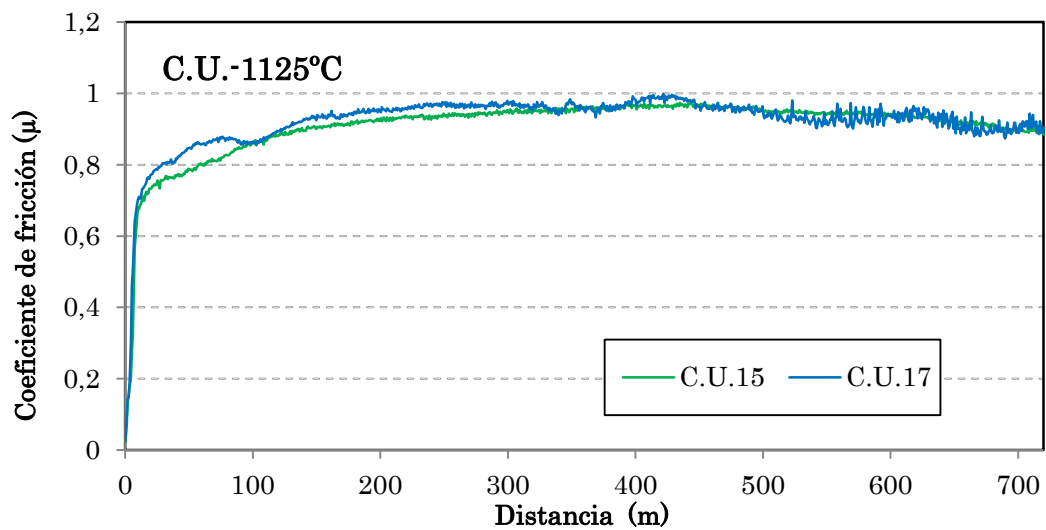


Figura 202: Coeficientes de fricción para las piezas compactadas y sinterizadas a 1125°C.

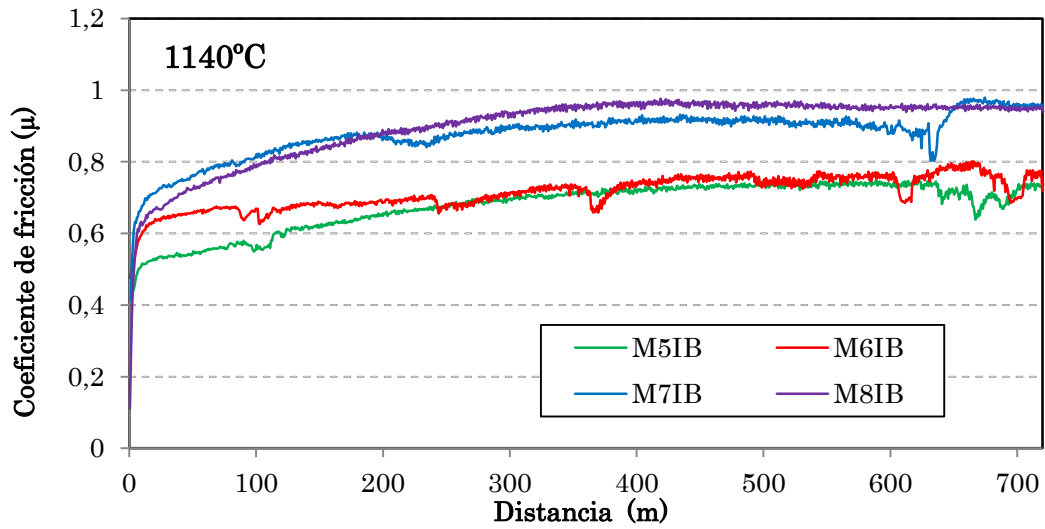


Figura 203: Coeficientes de fricción para las piezas moldeadas y sinterizadas a 1140°C.

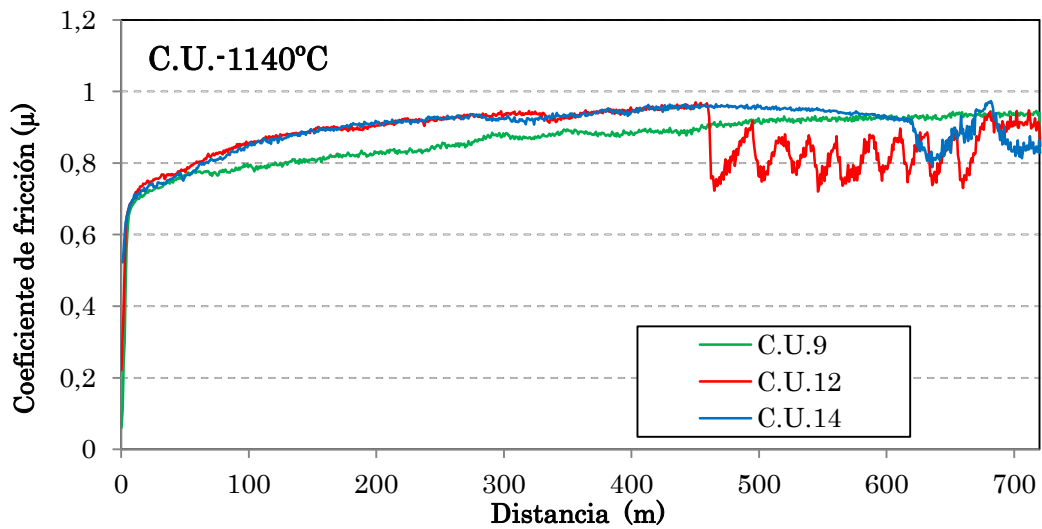


Figura 204: Coeficientes de fricción para las piezas compactadas y sinterizadas a 1140°C.

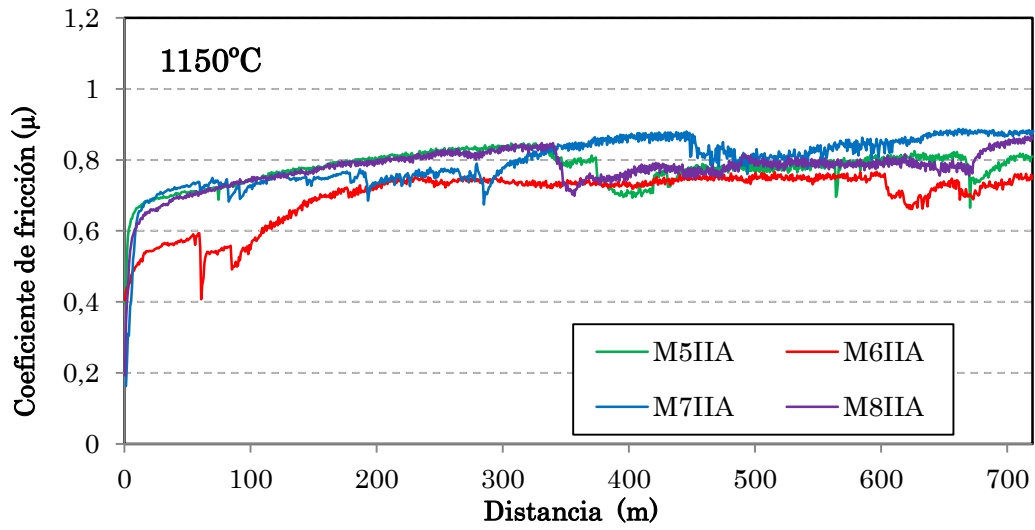


Figura 205: Coeficientes de fricción para las piezas moldeadas y sinterizadas a 1150°C.

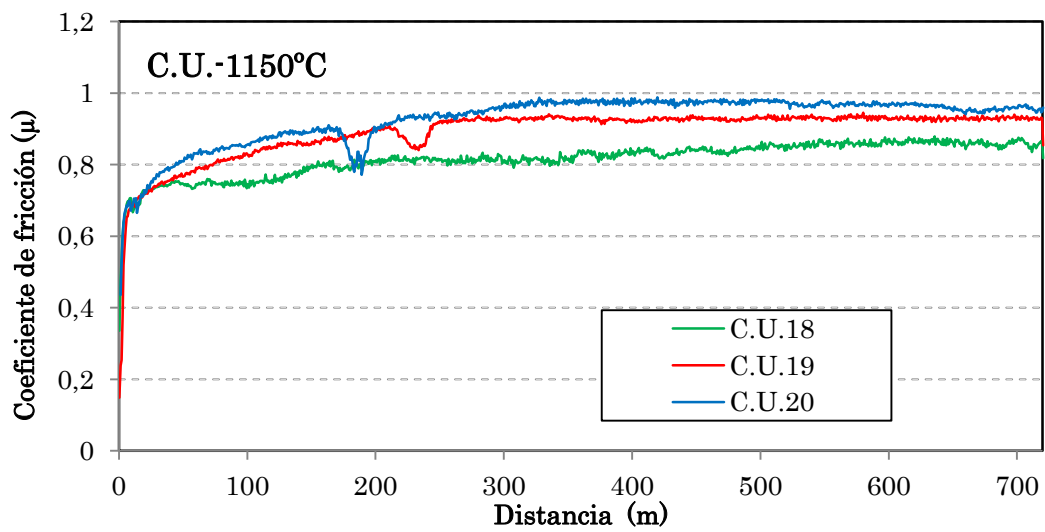


Figura 206: Coeficientes de fricción para las piezas compactadas y sinterizadas a 1150°C.

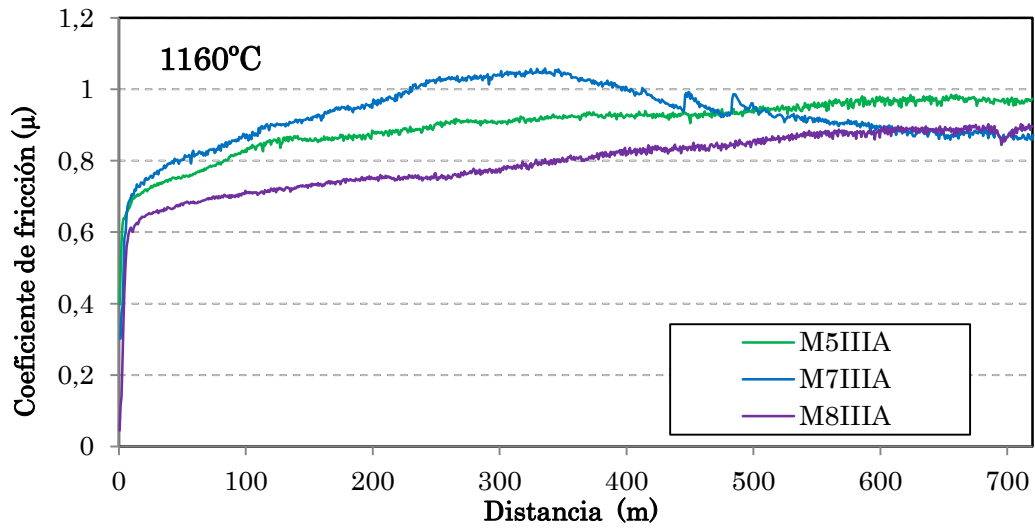


Figura 207: Coeficientes de fricción para las piezas moldeadas y sinterizadas a 1160°C.

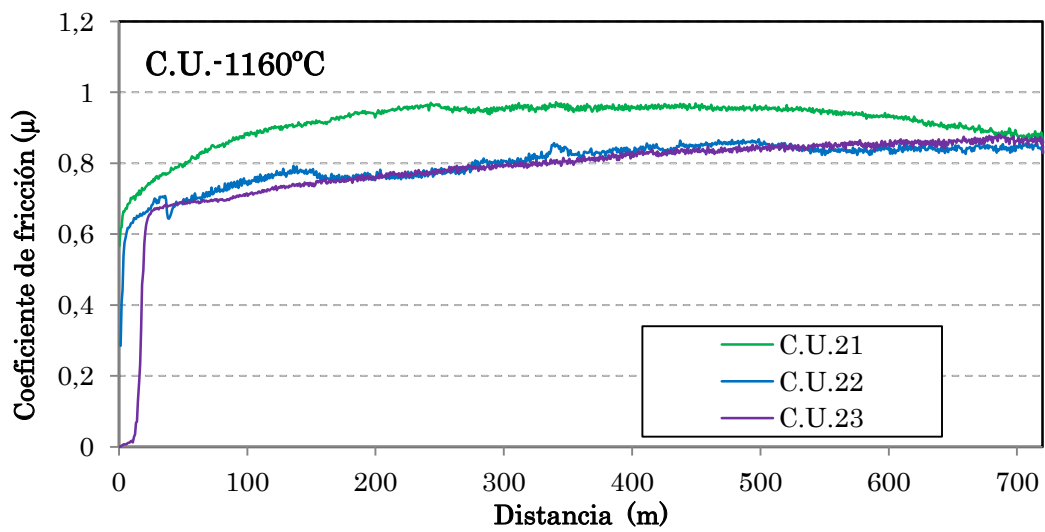


Figura 208: Coeficientes de fricción para las piezas compactadas y sinterizadas a 1160°C.

A continuación se indican las publicaciones durante esta Tesis Doctoral.

Autores: J.M. Caballero Valdizán, N. Antón

Título: Comportamiento tribológico de materiales procedentes de residuos de hormigón.

Congreso: V Congreso Nacional de Pulvimetalurgia

Lugar de Celebración: Girona

Fecha: Junio 2015

Autores: N. Antón, J. Mezquita, M.V. Gonçalves, J.M. Caballero Valdizán

Título: Comportamiento tribológico de materiales fabricados a partir de residuos de ladrillo.

Congreso: V Congreso Nacional de Pulvimetalurgia

Lugar de Celebración: Girona

Fecha: Junio 2015

Autores: N. Antón, V.M. Domínguez, S. Picón, J.M. Caballero Valdizán

Título: Sinterabilidad de residuos industriales y de la construcción para la fabricación de piezas cerámicas.

Congreso: X Congreso Nacional de Materiales

Lugar de Celebración: Gijón

Fecha: Junio 2016

Autores: J.M. Caballero Valdizán, S. Vieitez Calo, M^a D. Salvador Moya, N. Antón.

Título: Estudio previo para el aprovechamiento de residuos de una gestora de RCDs para fabricar piezas cerámicas

Congreso: VI Congreso Nacional de Pulvimetalurgia y I Congreso Iberoamericano de Pulvimetalurgia

Lugar de Celebración: Ciudad Real

Fecha: Junio 2017

Autores: A. Ramos-Gavilan, M. Rodríguez, N. Antón, J.M Caballero-Valdizán, M. Saéz-Pérez, M. Camino-Olea.

Título: Comportamiento de los ladrillos de inmuebles de finales del s, XIX y principios del siglo XX de Zamora (España), información precisa para la restauración.

Congreso: Congreso Euro-Americano REHABEND

Lugar de Celebración: Cáceres

Fecha: Junio 2018 (ACEPTADO)

Patente

Autores: N. Antón, J.M. Caballero Valdizán

Título: Procedimiento de aprovechamiento de material de rechazo de la industria de la construcción y demolición.

Ministerio de Industria, Energía y Turismo (2016)

Número de patente: ES1367.88