

Jesús Iñaki Gómez Domínguez

**ESTUDIO EXPERIMENTAL Y NÚMÉRICO  
DE MATERIALES CERÁMICOS  
PROCEDENTES DE RESIDUOS  
DE CONSTRUCCIÓN Y DEMOLICIÓN**

DOI: <https://doi.org/10.14201/0VI0470>

COLECCIÓN



**VÍTOR**

Ediciones Universidad  
**Salamanca**

JESÚS IÑAKI GÓMEZ DOMÍNGUEZ

**ESTUDIO EXPERIMENTAL Y NUMÉRICO  
DE MATERIALES CERÁMICOS  
PROCEDENTES DE RESIDUOS  
DE CONSTRUCCIÓN Y DEMOLICIÓN**



Ediciones Universidad  
**Salamanca**

COLECCIÓN VÍTOR

470

©

Ediciones Universidad de Salamanca  
y Jesús Iñaki Gómez Domínguez

1.ª edición: febrero, 2025  
I.S.B.N.: 978-84-1091-064-5  
DOI: <https://doi.org/10.14201/0VI0470>

Ediciones Universidad de Salamanca  
Plaza San Benito s/n  
E-37002 Salamanca (España)  
<http://www.eusal.es>  
[eusal@usal.es](mailto:eusal@usal.es)

Hecho en UE-Made in EU

Realizado por:  
Cícero, S.L.U.  
Tel. +34 923 12 32 26  
37007 Salamanca (España)



Usted es libre de: Compartir — copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato Ediciones Universidad de Salamanca no revocará mientras cumpla con los términos:

- ⓘ Reconocimiento — Debe reconocer adecuadamente la autoría, proporcionar un enlace a la licencia e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo de cualquier manera razonable, pero no de una manera que sugiera que tiene el apoyo del licenciador o lo recibe por el uso que hace.
- Ⓒ NoComercial — No puede utilizar el material para una finalidad comercial.
- Ⓔ SinObraDerivada — Si remezcla, transforma o crea a partir del material, no puede difundir el material modificado.

Ediciones Universidad de Salamanca es miembro de la UNE  
Unión de Editoriales Universitarias Españolas [www.une.es](http://www.une.es)



Accesible en:  
<https://eusal.es/index.php/eusal/catalog/book/978-84-1091-064-5>



Catalogación de editor en ONIX disponible en <https://www.dilve.es/>

*La generosidad de Ana y la sonrisa de María.*

*La inocencia de Bruno:*

*Orgullosos de haber sido, por un instante, el deseo de tu diente de león.*

*A la memoria de mi abuelo Julio.*



# AGRADECIMIENTOS

Quisiera mostrar mi gratitud hacia las personas, organismos públicos y empresas privadas que se relacionan a continuación:

- A mis directoras, la Dra. Ramos Gavilán y la Dra. Antón Iglesias. A la primera por abrirme la puerta de su despacho y empujarme a realizar este trabajo, hace ocho años, y a la segunda, por haber sido sustento e inspiración, por su apoyo en los momentos difíciles y por creer en mí, en ocasiones más que yo mismo.
- A los trabajadores de la Escuela de Doctorado de la Universidad de Salamanca, siempre atentos y solícitos.
- Al Programa de Doctorado de Ciencia y Tecnología Químicas y a su directora, la Dra. Rodríguez Gonzalo, por su disponibilidad y empatía.
- Al Departamento de Construcción y Agronomía de la Universidad de Salamanca, personificado en sus anteriores directoras, la Dra. Vivar Quintana y la Dra. Rodríguez Esteban, y su actual director, el Dr. Palacios Riocerezo, por su permanente colaboración y su disponibilidad ante cualquier imprevisto.
- Al Área de Ingeniería Agroforestal, especialmente al Dr. Herrero Jiménez, por responder a cada una de mis solicitudes y demandas, que fueron muchas en este periodo.
- Al Personal de Administración y Servicios de la Escuela Politécnica Superior de Zamora, por su amabilidad y profesionalidad en el día a día.
- Al Servicio General de Difracción de Rayos X y al Centro de Láseres Pulsados de la Universidad de Salamanca, por su profesionalidad, en especial a Mauricio Rico.
- A todos mis compañeros y compañeras en el Laboratorio de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Escuela Politécnica Superior de Zamora: Julen, Sebastián, José Carlos, Javier, Andrea, Enrique, Claudia, Victoria, Daniela, Omar Abel, Lara y Sabrina, entre otros, por sus consejos y sugerencias.
- A las sociedades Planta de RCDs Roviña, S. L. y Contratas y Obras San Gregorio, S. A., por su desinteresada colaboración y su interlocución. En este sentido, una mención especial para el director de Producción de esta última, Óscar Felipe Muriel. También a la firma Ingeniería SAMAT, en concreto a David Sánchez y Eduardo Sarnago por su inestimable ayuda.
- A Centro de Castilla y León, S. A., con Charo y Adolfo a la cabeza, por permitirme andar los primeros pasos de este camino. Eternamente agradecido.



# RESUMEN

Los residuos de construcción y demolición (RCDs) constituyen el mayor material de desecho, en peso y volumen, que se genera en Europa. En ellos, entre otros, se encuentran productos cerámicos, residuos de hormigón, material asfáltico y, en menor medida, componentes como madera, vidrio, plásticos y algunos otros. Se hace, por tanto, necesaria su correcta gestión de forma que se consiga reducir su impacto visual y paisajístico y aprovechar el potencial que tienen como material secundario.

La tasa de reciclaje puede ser alta con RCDs limpios de hormigón o ladrillos sin impurezas. El problema está en esa fracción más pequeña que contiene una mezcla de materiales y orígenes diferentes, lo que dificulta su reutilización. Este estudio se centra, precisamente, en la valorización de esa fracción indivisible que se amontona año tras año en las gestoras de tratamiento de residuos.

Una de las posibles soluciones que se han planteado, y que puede dar excelentes resultados en el medio plazo, es la utilización de estas fracciones finas de residuo mezclado como materia prima para la fabricación de nuevos materiales de construcción y/o tecnológicos mediante el empleo de la pulvitecnología.

Este trabajo pretende incidir en ciertos aspectos íntimamente relacionados con estos nuevos materiales, como la optimización de la molienda, la mejora del conformado, la caracterización de la resistencia a tracción del material a través del ensayo de compresión diametral o la aportación de arcillas con una doble función: mejorar la estabilidad dimensional y mejorar la circularidad del proceso empleando las granulometrías mayores que se eliminan en otros estudios.

**Palabras clave:** RCD, valorización, pulvitecnología, molienda, arcillas, circularidad.



# ABSTRACT

Construction and demolition waste (CDW) is the largest waste material, by weight and volume, generated in Europe. They include, among others, ceramic products, concrete waste, asphalt material and, to a lesser extent, components such as wood, glass, plastics and some others. It is therefore necessary to manage them correctly in order to reduce their visual and landscape impact and to take advantage of their potential as secondary material.

The recycling rate can be high with clean concrete or brick CDW without impurities. The problem lies in that smaller fraction that contains a mixture of different materials and origins, which makes its reuse difficult. This study focuses precisely on the recovery of this indivisible fraction that piles up year after year in waste treatment plants.

One of the possible solutions that have been proposed, and that can give excellent results in the medium term, is the use of these fine fractions of mixed waste as raw material for the manufacture of new construction and/or technological materials through the use of pulvitechnology.

This work intends to focus on certain aspects closely related to these new materials, such as the optimization of grinding, the improvement of shaping, the characterization of the tensile strength of the material through the diametral compression test or the contribution of clays with a double function: to improve the dimensional stability and to enhance the circularity of the process by using the larger particle sizes that are eliminated in other studies.

**Keywords:** CDW, valorization, pulvitechnology, grinding, clays, circularity.



# CONTENIDO

<b>1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....</b>	<b>1</b>
1.1.    Introducción.....	3
1.2.    Objetivos.....	4
1.3.    Contenido .....	5
<b>2. ANTECEDENTES.....</b>	<b>7</b>
2.1.    Introducción.....	9
2.2.    Residuos de construcción y demolición.....	10
2.3.    Objetivos de Desarrollo Sostenible y Agenda 2030.....	15
2.4.    Valorización y técnicas de reciclado de los RCDs.....	17
2.4.1.  Aprovechamiento de residuos.....	17
2.4.2.  Técnicas de reciclado de los RCDs .....	19
2.5.    Materiales cerámicos. Conformado y sinterización.....	25
2.5.1.  Preparación de materias primas.....	27
2.5.2.  Conformado.....	29
2.5.3.  Sinterización.....	37
2.6.    Propiedades mecánicas de materiales cerámicos.....	44
<b>3. METODOLOGÍA DE ENSAYOS.....</b>	<b>45</b>
3.1.    Introducción.....	47
3.2.    Toma de muestras.....	47
3.3.    Adecuación de materias primas: lavado, secado y separación....	48
3.4.    Molienda.....	51
3.5.    Tamizado.....	53
3.6.    Caracterización mediante Difracción de Rayos X (DRX).....	54
3.7.    Métodos de conformado y sinterización.....	57
3.7.1.  Moldeo Starch.....	57
3.7.2.  Compresión uniaxial con humedad incipiente.....	61
3.8.    Sinterización.....	66
3.9.    Adecuación superficial de las probetas.....	70
3.10.   Microscopía óptica.....	70
3.11.   Ensayo de compresión diametral.....	72
3.12.   Ensayo de compresión simple.....	75

3.13.	Ensayo de flexión tres puntos con entalla.....	76
3.14.	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB o SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersada de Rayos X (EDX o EDS)	82
3.15.	Correlación Digital de Imágenes (Digital Image Correlation-DIC).....	89
3.16.	Método de Elementos Finitos.....	92
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>97</b>
4.1.	Introducción.....	99
4.2.	Análisis granulométrico.....	99
4.3.	Caracterización de la materia prima.....	102
4.4.	Estudio de sinterabilidad.....	107
4.5.	Porosidad.....	116
4.6.	Estudio de compresibilidad.....	121
4.7.	Caracterización de las piezas sinterizadas a 1.130°C.....	126
4.8.	Estudio estadístico sobre defectos e imperfecciones.....	131
4.9.	Ensayo de compresión diametral.....	138
4.10.	Ensayo de compresión simple.....	145
4.11.	Ensayo de flexión 3 puntos con entalla.....	153
4.12.	Correlación Digital de Imágenes (Digital Image Correlation – DIC).....	164
4.13.	Método de Elementos Finitos.....	168
4.14.	Estudio de sinterabilidad de los residuos RCDs mezclados con arcillas de Zamora.....	172
4.14.1.	Caracterización de las arcillas de Zamora.....	173
4.14.2.	Trazado de la curva de sinterabilidad.....	175
4.14.3.	Caracterización de las piezas sinterizadas.....	178
4.14.4.	Ensayo de compresión diametral.....	184
<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>189</b>
5.1.	Conclusiones.....	191
5.2.	Trabajo futuro.....	193
<b>6.</b>	<b>CONTRIBUCIONES.....</b>	<b>195</b>
6.1.	Contribuciones de esta Tesis Doctoral.....	197
<b>7.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>201</b>

# ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1. Vertedero ilegal en las afueras de Zamora.....	9
Fig. 2: RCDs reciclados como árido para firmes. CTR Roviña y San Gregorio.....	13
Fig. 3: RCDs indivisibles. CTR Roviña y San Gregorio.....	14
Fig. 4: RCDs reciclados como árido para firmes. Gestoras de residuos en Zamora.....	14
Fig. 5: Proceso lineal en ciclo de vida de obras de construcción.....	15
Fig. 6. Proceso circular en ciclo de vida de obras de construcción.....	16
Fig. 7. Generación de residuos por actividades económicas y hogares.....	18
Fig. 8. Composición de los residuos de construcción y demolición.....	20
Fig. 9. Laboratorio de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. EPS Zamora. Universidad de Salamanca.....	23
Fig. 10. Cerámicas avanzadas vs cerámicas tradicionales.....	26
Fig. 11. Esquema de molino de bolas y prototipos a escala de los utilizados en el laboratorio de Ciencia de los Materiales de la EPS de Zamora.....	28
Fig. 12. Procesamiento de piezas de material cerámico. Etapas.....	30
Fig. 13. Tres etapas en un ciclo de compactación .....	32
Fig. 14. Micrografías del Microscopio Electrónico de Barrido de almidón.....	34
Fig. 15. Curvas calorimétricas para el almidón de diferentes alimentos.....	35
Fig. 16. Fabricación aditiva basada en extrusión.....	37
Fig. 17. Diagrama de causa-efecto que ilustra los posibles efectos de los factores de sinterización en la densidad de sinterización.....	38
Fig. 18. Diagrama mostrando la sinterización de polvos (izda.) y representación de la formación del cuello causado por sinterización (dcha.).....	39

Fig. 19. Sinterización con fase líquida: (a) contracción (izda.) o hinchamiento (dcha.) como resultado de diferencias de solubilidad entre la base y el aditivo y (b) evolución de la contracción durante el proceso.....	40
Fig. 20. Esquema de los mecanismos de transporte en la sinterización con fase sólida (izda.) y mecanismos de transporte durante la sinterización con fase sólida (dcha.).....	41
Fig. 21. Evolución de la forma y del tamaño de los poros durante el proceso de sinterizado debido a los procesos de difusión atómica en los cuellos.....	42
Fig. 22. Curva de sinterabilidad: efectos de la temperatura de sinterización en la densidad aparente de una arcilla.....	43
Fig. 23. Efectos de la temperatura de sinterización sobre la porosidad aparente de las muestras.....	43
Fig. 24. Plantas de Residuos de la Construcción y Demolición.....	47
Fig. 25. Lavado por arrastre y restos de materia orgánica e impurezas.....	48
Fig. 26. Bandejas en el interior del horno de secado y el propio equipo.....	48
Fig. 27. Conjunto de la muestra de RCDs.....	49
Fig. 28. Clasificación de los RCDs por su origen.....	50
Fig. 29. Cilindro de acero y álabes, molino y bolas de acero.....	51
Fig. 30. Residuo y bolas dentro del cilindro y producto de la molienda.....	52
Fig. 31. Tamizadora automática marca CISA, modelo BA 200N y juego de tamices descritos.....	53
Fig. 32. Ensayo granulométrico por sedimentación según UNE 103103:1995.....	53
Fig. 33. Difractómetro modelo Bruker D8 Advance. NUCLEUS. Universidad de Salamanca.....	54
Fig. 34. Difracción de Rayos X por los planos de un cristal. Ley de Bragg.....	55
Fig. 35. Diferentes fases del conformado: pesado de almidón y de polvos, disolución aglomerante lista para ser añadida y mezcla residuos – aglomerante a humedad incipiente.....	58

Fig. 36. Piezas introducidas en el horno de secado, primero en el interior de los moldes de teflón y después desmoldadas.....	59
Fig. 37. Pesaje y medición de las probetas.....	60
Fig. 38. Elaboración boquilla impresión 3D para extrusión de discos.....	61
Fig. 39. Primeras pruebas para la optimización del proceso Starch aplicando presión.....	62
Fig. 40. Molde cilíndrico para la elaboración de discos.....	63
Fig. 41. Curvas de compresibilidad de algunos materiales.....	64
Fig. 42. Moldes para la elaboración de probetas cilíndricas y prismáticas.....	64
Fig. 43. Diferentes piezas en verde obtenidas mediante compresión uniaxial con humedad incipiente.....	65
Fig. 44. Ejemplo del ciclo térmico de sinterización seguido.....	66
Fig. 45. Horno. Resistencias de SiC y recubrimiento de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	67
Fig. 46. Piezas conformadas por moldeo antes y después de la sinterización.....	68
Fig. 47. Horno reformado (izda.) y piezas conformadas por compresión uniaxial antes y después de la sinterización.....	69
Fig. 48. Piezas de arcillas de Zamora y esqueleto sólido de RCDs conformadas por moldeo .....	69
Fig. 49. Operación de desbaste en pulidora Struers.....	70
Fig. 50. Equipo de microscopía óptica utilizado.....	71
Fig. 51. Imágenes a diferentes aumentos de las muestras analizadas.....	71
Fig. 52. Imagen (10x) y tratamiento con el software para obtener la porosidad superficial.....	72
Fig. 53. Distribución de tensiones del ensayo brasileño.....	73
Fig. 54. Tensiones en el plano de aplicación de carga en una probeta del ensayo brasileño.....	73

Fig. 55. Distribución de tensiones en el plano de aplicación de la carga.....	74
Fig. 56. Apoyos de madera y capilla multiensayo con los discos cerámicos.....	74
Fig. 57. Probetas sinterizadas para realizar el ensayo de compresión simple.....	76
Fig. 58. Esquema del ensayo de flexión 3 puntos sobre piezas entalladas.....	77
Fig. 59. Dimensiones de las probetas realmente ejecutadas (cotas en mm).....	78
Fig. 60. Disposición del ensayo de flexión tres puntos sobre piezas entalladas.....	78
Fig. 61. Cortadora manual marca Struers y probeta entallada.....	79
Fig. 62. Huella de indentación Vickers.....	80
Fig. 63. Curva fuerza-desplazamiento de un ensayo de flexión en tres puntos.....	81
Fig. 64. Equipo utilizado en el Centro de Láseres Pulsados, Salamanca.....	82
Fig. 65. Esquema del sistema de un microscopio electrónico de Barrido (SEM) con los algunos componentes críticos desde el cañón de electrones hasta los detectores y muestra.....	83
Fig. 66. Procesos que se pueden estudiar mediante microscopia electrónica.....	84
Fig. 67. Esquema de la óptica electrónica del EVO HD25, esquema del sistema de detección SE e imagen del detector de X-Max para EDS.....	85
Fig. 68. Imagen de final de la columna donde se pueden observar tres tipos de detectores.....	85
Fig. 69. Esquema de operación mediante el detector SED.....	86
Fig. 70. Esquema de operación mediante el detector VPSE.....	86
Fig. 71. Esquema de operación mediante el detector BSD.....	87
Fig. 72. Ejemplo de medida adquirida mediante EDS.....	88
Fig. 73. Metalizador empleado en la preparación de las muestras.....	89
Fig. 74. Ejemplo de texturización para correlación digital de imágenes (DIC).....	90
Fig. 75. Definición de la ROI.....	91

Fig. 76. a) Establecimiento de la malla y b) colocación de semillas de cálculo.....	92
Fig. 77. Modelo para el cálculo de elementos finitos.....	93
Fig. 78. Elemento hexaédrico de 8 nodos y 1 central, y probeta modelizada (dcha.)....	94
Fig. 79. Probeta junto a los elementos modelados para la prensa.....	95
Fig. 80. Obtención de polvo – rendimiento %.....	100
Fig. 81. Porcentaje de las fracciones separadas en el tamizado.....	100
Fig. 82. Análisis granulométrico comparativo.....	101
Fig. 83. Análisis granulométrico por sedimentación.....	102
Fig. 84. Difractograma de Rayos X con identificación de fases (2023).....	103
Fig. 85. Difractograma de Rayos X con identificación de fases (2020).....	104
Fig. 86. Difractograma de Rayos X con identificación de fases (2022).....	104
Fig. 87. Ajuste por el método de Rietveld muestra analizada (2023).....	105
Fig. 88. Composición mineralógica de la muestra analizada (2023).....	106
Fig. 89. Distribución de Weibull para la densidad en verde.....	109
Fig. 90. Curva de sinterabilidad RCDs y ventana de sinterización.....	110
Fig. 91. Evolución volumétrica y colorimétrica de las probetas fabricadas.....	111
Fig. 92. Curva de sinterización: comparativa.....	112
Fig. 93. Contracción volumétrica.....	113
Fig. 94. Macrografías de las probetas sinterizadas.....	114
Fig. 95. Curva de sinterabilidad con las microfotografías asociadas.....	115
Fig. 96. Evolución de la porosidad frente a la temperatura y la densidad .....	116
Fig. 97. Evolución de la microestructura con la temperatura por debajo de 1.130°C...	117
Fig. 98. Evolución de la microestructura con valores mínimos de porosidad.....	117
Fig. 99. Evolución de la microestructura con el efecto de la sobresinterización.....	117

Fig. 100. Evolución de la microestructura con la temperatura. Detalle (20x).....	118
Fig. 101. Distribución de Weibull para la porosidad.....	119
Fig. 102. Distribución de Weibull para la Porosidad a 1.130°C.....	120
Fig. 103. Porosidad Característica por estimadores (F1, F2, F3 y F4) y temperaturas...	121
Fig. 104. Disco en verde fabricado por compactación uniaxial.....	122
Fig. 105. Curva de compresibilidad para RCDs.....	123
Fig. 106. Curva de compresibilidad. Ventana de compresión.....	124
Fig. 107. Compactos sinterizados.....	124
Fig. 108. Aumento de densidades en verde y sinterizada.....	125
Fig. 109. Evolución de la porosidad con el aumento de presión aplicada.....	125
Fig. 110. Microfotografías de los compactos más densificados.....	126
Fig. 111. Microfotografía de un compacto sinterizado.....	126
Fig. 112. Difractograma de Rayos X con identificación de fases en la muestra sinterizada a 1.130°C.....	127
Fig. 113. Microestructura a diferentes aumentos y composición por óxidos.....	128
Fig. 114. Espectro asociado a la primera medición.....	128
Fig. 115. Microfotografía asociada al espectro 9 y composición por óxidos.....	130
Fig. 116. Imagen por emisión de electrones retrodispersados (BDS).....	130
Fig. 117. Mapping composicional.....	131
Fig. 118. Defectos e imperfecciones según el diseño de las probetas.....	132
Fig. 119. Deformación según la forma de las probetas.....	133
Fig. 120. Deformación por fase líquida (alta temperatura) y por el refractario.....	133
Fig. 121. Tipo de imperfección según la temperatura de sinterización.....	134
Fig. 122. Deflexión piezas prismáticas sinterizadas a 1.140°C.....	135

Fig. 123. Piezas sinterizadas a 1130°C, con finos (columnas izq.) y sin finos.....	135
Fig. 124. Primera serie sinterizada tras la reparación del horno.....	136
Fig. 125. Piezas sinterizadas a 1130°C con tonalidad verde: superior e inferior (centro), y sección.....	136
Fig. 126. Difractograma obtenido a partir de los polvos de las piezas verdes.....	137
Fig. 127. Gráfico Fuerza – Desplazamiento de uno de los ensayos realizados.....	138
Fig. 128. Presión uniaxial vs Resistencia a tracción.....	139
Fig. 129. Secuencia de rotura extraída de un video, fotograma a fotograma.....	140
Fig. 130. Patrón de fisuración aceptado (izquierda) y desechado.....	141
Fig. 131. Resultados de las muestras ensayadas a compresión diametral.....	141
Fig. 132. Distribución de Weibull para la Resistencia a Tracción.....	142
Fig. 133. Distribuciones normal y acumulada para la Resistencia a Tracción.....	143
Fig. 134. Densidad vs Resistencia a Tracción, cerámicas no técnicas.....	144
Fig. 135. Densidad vs Resistencia a Tracción, cerámicas técnicas y no técnicas.....	145
Fig. 136. Gráfico tensión – deformación tipo obtenido.....	146
Fig. 137. Secuencia de rotura extraída de un video, fotograma a fotograma.....	146
Fig. 138. Gráfico tensión – deformación de una de las probetas desechadas.....	147
Fig. 139. Densidad vs Resistencia a Compresión, cerámicas no técnicas.....	150
Fig. 140. Módulo de Young vs Resistencia a Compresión, cerámicas no técnicas.....	151
Fig. 141. Resistencia a Tracción vs Resistencia a Compresión, cerámicas no técnicas.	152
Fig. 142. Gráfico Fuerza – Desplazamiento de uno de los ensayos realizados.....	153
Fig. 143. Ejemplo de probeta fracturada y caras de fractura.....	154
Fig. 144. Distribución de Weibull para la resistencia nominal a flexión de probetas conformadas por compresión uniaxial.....	155

Fig. 145. Distribución de Weibull para la resistencia nominal a flexión de probetas conformadas por moldeo.....	156
Fig. 146. Distribución de Weibull comparativa compactación uniaxial vs moldeo....	157
Fig. 147. Distribución de Weibull para la tenacidad a fractura $K_{IC}$ .....	159
Fig. 148. Microfotografía de indentación Vickers.....	160
Fig. 149. Composición de microfotografías de indentación Vickers.....	160
Fig. 150. Gráfico Fuerza – Desplazamiento obtenido en cada uno de los 13 ensayos realizados.....	161
Fig. 151. Distribución de Weibull para la energía de fractura $G_F$ .....	163
Fig. 152. Patrones de fisuración analizados para las piezas DIC-5 y DIC-3.....	164
Fig. 153. Evolución de las tensiones en la etapa final del ensayo (DIC-3).....	165
Fig. 154. Comparativa entre primeros fotogramas analizados y los últimos (DIC-4)....	166
Fig. 155. Comparación entre la rotura (DIC-2) y mapa de distribución tensional.....	166
Fig. 156. Comparativa entre los primeros fotogramas analizados y últimos (DIC-4)....	167
Fig. 157. Registro del desplazamiento en ambos ejes de la pieza DIC-5.....	168
Fig. 158. Ejemplos de las diferentes simulaciones realizadas.....	169
Fig. 159. Simulación del espécimen P8S (izda.) y probeta real (dcha.).....	169
Fig. 160. Tensiones obtenidas en la simulación de la probeta P8S.....	170
Fig. 161. Desplazamientos obtenidos en la simulación de la probeta P8S.....	171
Fig. 162. Difractograma de Rayos X con identificación de fases en la muestra analizada (Arcilla 1).....	173
Fig. 163. Difractograma de Rayos X con identificación de fases en la muestra analizada (Arcilla 2).....	173
Fig. 164. Muestra de arcilla de Zamora antes (izda.) y después de la molienda.....	174
Fig. 165. Densidad en verde de las diferentes composiciones y RCDs moldeados.....	175

Fig. 166. Curvas de sinterabilidad de diferentes composiciones y RCDs moldeados...	176
Fig. 167. Evolución volumétrica y colorimétrica de las probetas fabricadas.....	177
Fig. 168. Difractograma de Rayos X con identificación de fases en la muestra P2-9....	178
Fig. 169. Difractograma de Rayos X con identificación de fases en la muestra P3-8....	179
Fig. 170. Difractograma de Rayos X con identificación de fases en la muestra P4-7....	179
Fig. 171. Difractograma de Rayos X con identificación de fases en la muestra M2-8...	180
Fig. 172. Difractograma de Rayos X con identificación de fases en la muestra M3-7...	180
Fig. 173. Microfotografía, composición por óxidos (P2-9) y espectro asociado.....	181
Fig. 174. Microfotografías (BSD) de la muestra P2-9.....	181
Fig. 175. Microfotografías (BSD) de RCDs conformados por compresión (izda.) y moldeo (dcha.).....	182
Fig. 176. Microfotografía y composición de la muestra P3-8.....	182
Fig. 177. Microfotografías de la muestra P3-8. Derecha: imagen obtenida por BSD...	183
Fig. 178. Microfotografías de la muestra P4-7 - 100% arcilla de Zamora - (Secundarios (SED), arriba, y retrodispersados (BSD), abajo), y composición de la misma.....	183
Fig. 179. Microfotografías de la muestra M2-7 y composición de la muestra.....	184
Fig. 180. Probetas ensayadas: RCDs (izda.) y mezclas con arcilla (dcha.).....	185
Fig. 181. Resistencia a tracción (MPa) de las diferentes series ensayadas.....	186
Fig. 182. Imágenes tomadas durante la participación en jornadas y congresos.....	197



# ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Lista Europea de Residuos (LER). Capítulo 17.....	13
Tabla 2. Generación y gestión de RCDs no peligrosos en España.....	18
Tabla 3. Propiedades de las cerámicas.....	44
Tabla 4. Diferentes contenidos de arcilla y RCDs.....	60
Tabla 5. Composición mineralógica de la muestra analizada (2023).....	106
Tabla 6. Dimensiones de los discos fabricados por compactación.....	122
Tabla 7. Composición química promedio de las piezas sinterizadas a 1.130°C.....	129
Tabla 8. Resultados de los ensayos a compresión simple.....	148
Tabla 9. Resultados de los ensayos a flexión en piezas conformadas por compresión.	154
Tabla 10. Resultados de la tenacidad a fractura obtenidos.....	158
Tabla 11. Resultados de la energía de fractura obtenidos.....	162
Tabla 12. Resumen de las propiedades mecánicas caracterizadas.....	163



# 1.INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS



## 1.1. Introducción.

El 14 de febrero de 2008 entró en vigor el Real Decreto 105/2008, por el que se regula la producción y gestión de los residuos de construcción y demolición (en adelante RCDs) en España. En la práctica, los RCDs que son procesados para su reciclaje incluyen una variada serie de materiales, entre los que se encuentran productos cerámicos, residuos de hormigón, material asfáltico y, en menor medida, componentes como madera, vidrio, plásticos y algunos otros. Se hace, por tanto, necesaria su correcta gestión de forma que se consiga reducir su impacto visual y paisajístico y aprovechar el potencial que tienen como material secundario.

La proliferación y acumulación de desechos de construcción y demolición en empresas autorizadas convierten a las gestoras de estos materiales en auténticos vertederos encubiertos sin solución de continuidad. Es cierto que la tasa de reciclado puede ser elevada cuando se trata de residuos limpios provenientes de hormigón o de ladrillos exentos de cualquier impureza. La problemática radica en aquella fracción más fina que presenta mezcla de diversos materiales y orígenes y que, por tanto, no es susceptible de ser reutilizada con la misma facilidad.

Una de las posibles soluciones que se han planteado recientemente y que puede dar excelentes resultados en el medio plazo es la utilización de estas fracciones finas de residuo mezclado como materia prima para la fabricación de nuevos materiales de construcción y/o tecnológicos mediante el empleo de la pulvi – tecnología, bien en solitario, bien mezclando fracciones más gruesas del residuo que actúen como esqueleto sólido en una matriz de arcilla.

Algunos estudios ya han profundizado en esta materia. Esta Tesis Doctoral estudia la influencia de la granulometría de los polvos y de la composición de los mismos en la curva de sinterabilidad obtenida. Asimismo, con las piezas sinterizadas a 1.130°C como temperatura óptima de fabricación elegida, se realizan campañas de ensayos mecánicos de compresión, flexión y tracción indirecta con los que caracterizar el material y conseguir datos fiables y contrastados.

## 1.2. Objetivos.

En el desarrollo de esta Tesis Doctoral se pretenden alcanzar los siguientes objetivos:

- Optimizar la técnica de molienda, mejorando el diseño del prototipo escalado de molino de bolas empleado en trabajos anteriores.
- Realizar un estudio sobre la sinterabilidad de los RCDs tanto en solitario, como mezclados con arcilla, valorando la estabilidad dimensional de los especímenes fabricados.
- Obtener una curva de compresibilidad que permita conocer la presión óptima de compactación uniaxial para este material obtenido a partir del residuo.
- Determinar la resistencia a tracción de estos materiales cerámicos mediante el empleo del ensayo de compresión diametral realizado sobre discos de pequeño espesor.
- Realizar simulaciones mediante elementos finitos y DIC que permitan predecir el comportamiento mecánico del material.
- Evaluar la repetitividad de las técnicas de fabricación en función de la procedencia aleatoria de los residuos de construcción y demolición.

### 1.3. Contenido.

Esta Tesis Doctoral se divide en siete capítulos cuyo contenido se sintetiza brevemente en este apartado a fin de entender la organización de la misma:

- En el primer capítulo se introduce el tema a tratar y se detallan los objetivos que pretende alcanzar esta investigación.
- El segundo capítulo realiza una revisión de los estudios más relevantes de los RCDs y los diferentes tratamientos a los que pueden ser sometidos, haciendo especial hincapié en la pulvitecnología, metodología elegida para este trabajo.
- El tercer capítulo está dedicado a la metodología de los ensayos utilizados en esta Tesis Doctoral. En él se describen desde los ensayos granulométricos y de Difracción de Rayos X, empleados para caracterizar el polvo con el que se fabrican las muestras, hasta los ensayos de compresión simple, compresión diametral (también llamado ensayo brasileño) y flexión tres puntos con entalla, empleados para caracterizar mecánicamente las muestras sinterizadas. Del mismo modo, se muestran los estudios de sinterabilidad y compresibilidad, así como se describen la técnica de la correlación de imágenes digitales (en inglés *Digital Image Correlation* o DIC) y la consecución del modelo numérico que simula el comportamiento mecánico del material sinterizado de origen residual.
- En el capítulo cuarto se presentan los resultados experimentales obtenidos en las diferentes campañas de ensayos realizados y la discusión de los mismos.
- Las conclusiones de este trabajo se presentan en el capítulo quinto, así como las futuras líneas de investigación que se proponen.
- En el sexto capítulo se enumeran las contribuciones que ha propiciado esta Tesis Doctoral.
- En el séptimo y último capítulo se detalla la bibliografía utilizada.



## 2. ANTECEDENTES



## 2.1. Introducción.

El Real Decreto 105/2008, de 1 de febrero [1], sobre por el que se regula la producción y gestión de los residuos de construcción y demolición, entiende por residuo de construcción y demolición (RCD) las sustancias u objetos que, cumpliendo la definición de residuo – cualquier sustancia u objeto del que su poseedor se desprenda o del que tenga la intención u obligación de desprenderse [2] – se generen en:

- La construcción, rehabilitación, reparación, reforma o demolición de un bien inmueble, tal como un edificio, carretera, puerto, aeropuerto, ferrocarril, canal, presa, instalación deportiva o de ocio, así como cualquier otro análogo de ingeniería civil.
- La realización de trabajos que modifiquen la forma o sustancia del terreno o del subsuelo, tales como excavaciones, inyecciones, urbanizaciones u otros análogos, con exclusión de aquellas actividades a las que sea de aplicación la Directiva 2006/21/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de marzo, sobre la gestión de los residuos de industrias extractivas [1].



Fig. 1: Vertedero ilegal en las afueras de Zamora.

Durante años, el entorno de las ciudades se fue convirtiendo en improvisados vertederos en los que los constructores arrojaban con cierta impunidad estos, y otros, residuos. Algunos, como se puede ver en la Figura 1, aún perduran.

Uno de los aspectos más innovadores del RD 105/2008 y que, sin lugar a dudas, ha servido de punto de inflexión y de medida correctora de esta situación, es el obligado cumplimiento de la redacción de un plan de gestión de residuos para todos los proyectos de ejecución de obras, cualquiera que sea la naturaleza de las mismas. Este hecho, así como la responsabilidad subsidiaria del promotor en esta materia, ha redundado en la proliferación por toda la geografía española de plantas dedicadas a la gestión y valorización de los RCDs.

El tratamiento de los residuos de construcción y demolición no debe comenzar en la planta de tratamiento, sino que debe ser considerado desde su producción, en el momento de la deconstrucción o demolición en las propias obras de ingeniería y edificación [3].

## 2.2. Los residuos de construcción y demolición (RCDs).

Debido a su volumen, los residuos de construcción y demolición (RCDs) suponen el mayor flujo de residuos de la Unión Europea (UE): representan aproximadamente un tercio de todos los residuos generados en la Unión. Una gestión adecuada de los RCDs y de los materiales reciclados, que incluya una manipulación correcta de residuos peligrosos, puede suponer grandes beneficios en cuanto a la sostenibilidad y la calidad de vida. Igualmente, también puede reportar grandes beneficios para la industria de la construcción y el reciclaje en la UE, ya que potencia la demanda de materiales reciclados de construcción y demolición [4].

Como norma general, la gran mayoría de documentos técnicos que versan sobre los RCDs introducen un preámbulo definitorio establecido en la legislación vigente, a fin de contextualizar la temática. Se exponen a continuación los términos más empleados:

**Residuo:** según la ley 10/98 se define residuo a cualquier sustancia u objeto del que su poseedor se desprenda o del que tenga la intención u obligación de desprenderse.

**Residuo peligroso:** son materias que en cualquier estado físico o químico contienen elementos o sustancias que pueden representar un peligro para el medio ambiente, la salud humana o los recursos naturales. En última instancia, se considerarán residuos peligrosos los indicados en la "Orden MAM/304/2002 [5] por la que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos y la lista europea de residuos" y en el resto de

normativa nacional y comunitaria. También tendrán consideración de residuo peligroso los envases y recipientes que hayan contenido residuos o productos peligrosos.

**Residuos no peligrosos:** todos aquellos residuos no catalogados como tales según la definición anterior.

**Residuo inerte:** aquel residuo no peligroso que no experimenta transformaciones físicas, químicas o biológicas significativas, no es soluble ni combustible, ni reacciona física ni químicamente ni de ninguna otra manera, no es biodegradable, no afecta negativamente a otras materias con las cuales entra en contacto de forma que pueda lugar a contaminación del medio ambiente o perjudicar a la salud humana. La lixivialidad o capacidad para ser lixiviado totalmente, el contenido de contaminantes del residuo y la ecotoxicidad del lixiviado deberán ser insignificantes y en particular no deberán suponer un riesgo para la calidad de las aguas superficiales o subterráneas.

**Residuo de construcción y demolición:** cualquier sustancia u objeto que cumpliendo con la definición de residuo se genera en una obra de construcción y de demolición.

**Código LER:** código de seis dígitos para identificar un residuo según la Orden MAM/304/2002.

**Productor de residuos:** persona física o jurídica titular de la licencia urbanística en una obra de construcción o demolición; en aquellas obras que no precisen de licencia urbanística, tendrá la consideración de productor de residuos la persona física o jurídica titular del bien inmueble objeto de una obra de construcción o demolición.

**Poseedor de residuos de construcción y demolición:** persona física o jurídica que tenga en su poder los residuos de construcción y demolición y que no ostente la condición de gestor de residuos. En todo caso, tendrá la consideración de poseedor la persona física o jurídica que ejecute la obra de construcción o demolición, tales como el constructor, los subcontratistas o los trabajadores autónomos. En todo caso, no tendrán la consideración de poseedor de residuos de construcción y demolición los trabajadores por cuenta ajena.

**Volumen aparente:** volumen total de la masa de residuos en obra, espacio que ocupan acumulados sin compactar con los espacios vacíos que quedan incluidos entre medio. En última instancia, es el volumen que realmente ocupan en obra.

**Volumen real:** volumen de la masa de los residuos sin contar espacios vacíos, es decir, entendiéndose una teórica masa compactada de los mismos.

**Gestor de residuos:** persona o entidad pública o privada que realice cualquiera de las operaciones que componen la gestión de los residuos, sea o no el productor de los mismos. Han de estar autorizados o registrados por el organismo autonómico correspondiente.

**Destino final:** cualquiera de las operaciones de valorización y eliminación de residuos enumeradas en la "Orden MAM/304/2002 por la que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos y la lista europea de residuos".

**Reutilización:** empleo de un producto usado para el mismo fin para el que fue diseñado originariamente.

**Reciclado:** transformación de los residuos, dentro de un proceso de producción para su fin inicial o para otros fines, incluido el compostaje y la biometanización, pero no la incineración con recuperación de energía.

**Valorización:** Todo procedimiento que permita el aprovechamiento de los recursos contenidos en los residuos sin poner en peligro la salud humana y sin utilizar métodos que puedan causar perjuicios al medio ambiente.

**Eliminación:** todo procedimiento dirigido, bien al vertido de los residuos o bien a su destrucción, total o parcial, realizado sin poner en peligro la salud humana y sin utilizar métodos que puedan causar perjuicios al medio ambiente.

De especial interés es la Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 19 de noviembre, que recoge todas las definiciones mostradas y que hace especial mención a las definiciones de valorización y eliminación a fin de asegurar una distinción clara entre los dos conceptos, basada en una auténtica diferencia en cuanto al impacto en el medio ambiente, debida a la sustitución de recursos naturales en la economía y que reconozca los beneficios potenciales para el medio ambiente y la salud humana de la utilización de los residuos como recurso. Además, refiere que se elaborarán directrices para aclarar los casos en que esta distinción es difícil de aplicar en la práctica o en los que la clasificación de la actividad como valorización no corresponda al impacto medioambiental real de la operación [5].

La Lista Europea de Residuos (LER) [6], que entró en vigor en febrero de 2002, establece los componentes de los RCDs, los codifica en el epígrafe 17 y se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Lista Europea de Residuos (LER), adaptado del capítulo 17 [6].

17	RESIDUOS DE LA CONSTRUCCION Y DEMOLICION
17.01	Hormigón, ladrillos, tejas y materiales cerámicos
17.02	Madera, vidrio y plástico
17.03	Mezclas bituminosas, alquitrán de hulla y otros productos alquitranados
17.04	Metales (incluidas sus aleaciones)
17.05	Tierra (incluida la excavada de zonas contaminadas), piedras y lodos de drenaje
17.06	Materiales de aislamiento y materiales de construcción que contienen amianto
17.08	Materiales de construcción a base de yeso
17.09	Otros residuos de construcción y demolición

Dentro de cada grupo, el catálogo relaciona los distintos tipos de RCDs que pueden darse, así como si son considerados peligrosos. Algunos de estos residuos tienen un valor económico considerable, por lo que los propios constructores los reutilizan, pero otros en cambio no poseen un valor intrínseco importante: suelen desecharse y tienen como destino final el vertedero, sin considerar su potencial como elementos reciclables [7]. En la Figura 2 se pueden ver acopiados RCDs reciclados para su empleo como bases y subbases de firmes, en diferentes Centros de Tratamiento de Residuos de la provincia de Zamora.



Fig. 2: RCDs reciclados como árido para firmes. CTR Roviña y San Gregorio.

Los residuos de construcción y demolición procedentes, fundamentalmente, de desescombros y derribos, mezcla de diversos materiales los cuales resulta complicado separar y valorizar, son el objeto fundamental de este trabajo. En la Figura 3 se muestran zonas de acopio de estos RCDs indivisibles.



**Fig. 3: RCDs indivisibles. CTR Roviña y San Gregorio.**

El ya citado RD 105/2008 ha aportado, en lo que a la gestión de residuos procedentes de la construcción y la demolición se refiere, infinidad de aspectos positivos. Sin embargo, no resuelve el destino de esta fracción del residuo. Esto hace que en las plantas de gestión y tratamiento que he visitado durante este periodo de estudio y observancia se amontonen toneladas y toneladas de este material sin un destino definido. De hecho, los gestores piden una pronta solución y cambios legislativos que les permitan emplear este material como relleno en base y subbase de limpieza en explanadas o con fines agrícolas. Lo cierto es que, a día de hoy, cuando la mayoría de estas plantas de gestión y tratamiento de RCDs apenas tienen 15 años de vida, el aspecto que se puede observar no invita al optimismo (Figura 4).



**Fig. 4: RCDs reciclados como árido para firmes. Gestoras de residuos en Zamora.**

Este trabajo pretende aportar soluciones de reciclado viables para dar una nueva vida a estos materiales que se desechan sin un destino definido más allá de amontonarse en centros de tratamiento y gestión de RCDs.

### 2.3. Objetivos de Desarrollo Sostenible y Agenda 2030

Los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), se adoptaron por todos los Estados Miembros de Naciones Unidas en 2015 como un llamado universal para poner fin a la pobreza, proteger el planeta y garantizar que todas las personas gocen de paz y prosperidad para 2030 [8]. Así, se fijaron 17 ODS y 169 metas, en cuya redacción participaron gobiernos y organizaciones no gubernamentales en lo que se llamó Grupo de Trabajo Abierto, entrando en vigor el 1 de enero de 2016.

Los RCDs se mencionan en 4 de los 17 ODS:

- ODS 12: Producción y consumo responsables.
- ODS 13: Acción por el clima.
- ODS 14: Vida submarina.
- ODS 15: Vida de ecosistemas terrestres.

La consecución de los Objetivos de Desarrollo Sostenible pasa por la implicación de las empresas del sector de la construcción.

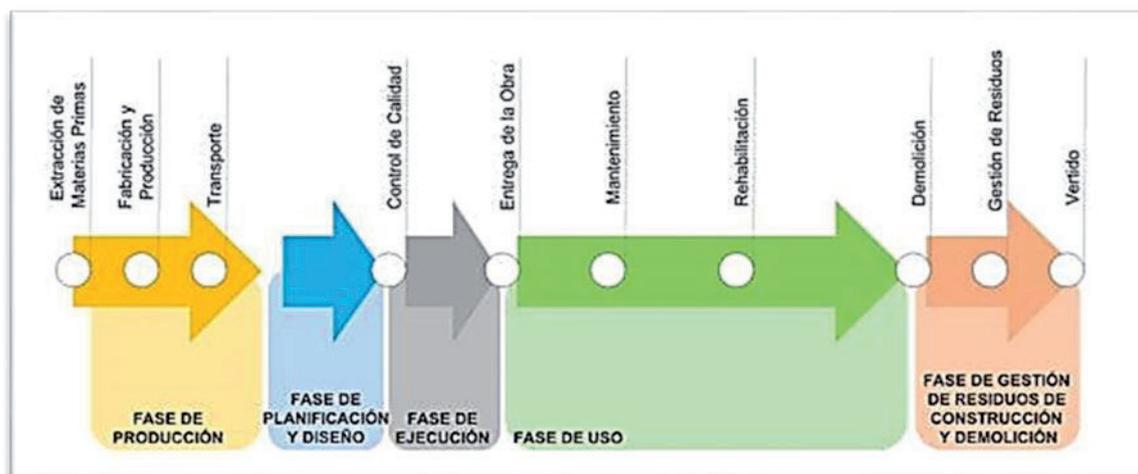


Fig. 5: Proceso lineal en ciclo de vida de obras de construcción. Fuente: CONAMA [10].

Si dividimos el proceso de “realización” de una obra, es decir, todo su ciclo de vida, independientemente del tipo de obra de que se trate, encontraremos una serie de fases que

abarcan desde la producción propiamente dicha de los materiales que van a utilizarse en la misma, hasta la demolición al final de su vida útil o ante reformas, rehabilitaciones o modificaciones de la misma [9].

Si observamos estas fases (Figura 5) desde un punto de vista ambiental, podemos ver que se trata de un sistema lineal, en el que la recirculación o, en su defecto, las acciones de protección ambiental se generan de forma independiente en cada una de las fases, siendo en la fase de demolición donde se produce realmente una mínima tasa de recirculación de materiales [9].

El primer reto, por tanto, al que se enfrenta el sector es convertir el sistema lineal en un sistema circular como el que se muestra en la Figura 6.

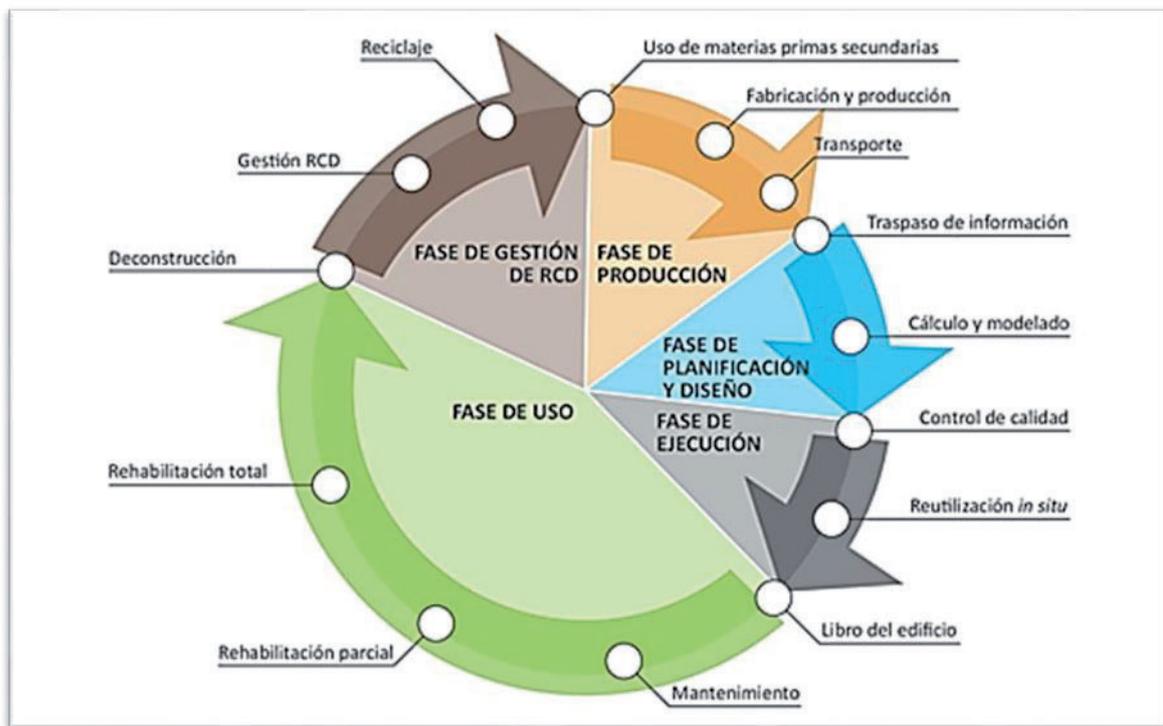


Fig. 6: Proceso circular en ciclo de vida de obras de construcción. Fuente: CONAMA [10].

Las distintas fases deben interactuar entre sí, con especial atención a las tres primeras fases del proceso de construcción, en las que un buen diseño utilizando de forma adecuada los materiales ecodiseñados en la fase de producción, y con una buena transmisión de la información a la fase de ejecución, conseguirán una minimización de impactos que se transmitirán a las fases posteriores. Un conocimiento adecuado y completo por parte del usuario hará que la fase de uso sea de menor impacto y una fase final de gestión adecuada

de RCDs, con el máximo retorno de materiales (para lo cual una demolición controlada es indispensable) cerrará el círculo [9].

Esta circularidad del proceso, complicada de conseguir en países desarrollados, se torna prácticamente imposible en economías emergentes: las legislaciones poco claras, el alto costo del reciclaje de materiales para RCDs y la falta de disponibilidad de insumos a precios asequibles son los principales puntos débiles en la adopción de la economía circular en la gestión de RCDs [11].

## 2.4. Valorización y Técnicas de Reciclado de RCDs

### 2.4.1. Aprovechamiento de residuos

Desde 2020, la UE ha adoptado una estrategia de gestión sostenible de residuos que debe ser adoptada por todos los estados miembros. Así, el 70% de los residuos de construcción y demolición se valorizarán para ayudar a impulsar la consecución de una economía circular en la industria [12].

Podemos definir de otro modo el aprovechamiento o la valorización de RCDs como la separación y clasificación adecuada de estos residuos, para que las gestoras puedan reducir los costes de su tratamiento, propiciando una ejecución selectiva de las demoliciones y el posterior aprovechamiento de los materiales por la vía del reciclado. Por lo tanto, se trata de una operación cuyo principal objetivo es que el producto final procedente de la gestora cobre una nueva utilidad, sustituyendo a otros materiales.

Todo ello generará un ahorro en costes, tanto monetarios como de protección ambiental. No todos los residuos procedentes de la construcción han de terminar su vida útil acumulados en vertederos. En su lugar, existen gestoras que clasifican cada material y lo preparan para su transformación y nueva vida útil [13].

Según datos del Instituto Nacional de Estadística (INE) en el periodo comprendido entre 2014 y 2019, se ha producido una estabilización en la generación de RCDs en nuestro país, en torno a los 14 -15 millones de toneladas. Los últimos datos del INE sobre la generación y gestión de los RCDs, son los que se exponen en la Tabla 2. Estos datos se elaboran de conformidad con la metodología definida en la Decisión 2011/753/UE para los RCDs, definidos como “los residuos correspondientes a los códigos que figuran en el Capítulo 17 del anexo de la Decisión 2014/955/UE de la Comisión, con exclusión de los

residuos peligrosos y el material en estado natural como se define en la categoría 17 05 04”.

Tabla 2: Generación y gestión de RCDs no peligrosos en España. Fuente: INE [14].

RCDs NO PELIGROSOS				
AÑO	RESIDUOS GENERADOS	RESIDUOS RECICLADOS	RELLENO	RESIDUOS VALORIZADOS
	(t)	(t)	(t)	(%)
2014	7.159.193	5.024.493	467.168	70,18%
2015	13.913.419	5.953.044	1.013.996	42,79%
2016	13.839.038	7.476.506	757.549	54,02%
2017	14.241.420	10.677.028	702.523	74,97%
2018	14.697.525	11.041.546	445.142	75,13%
2019	15.768.594	13.750.493	675.172	87,20%

Los residuos de la construcción y demolición suponen un 37% de los residuos totales urbanos [15]. Así pues, estamos hablando del mayor residuo en volumen y peso que se genera en la Unión Europea, como se muestra en la Figura 7.

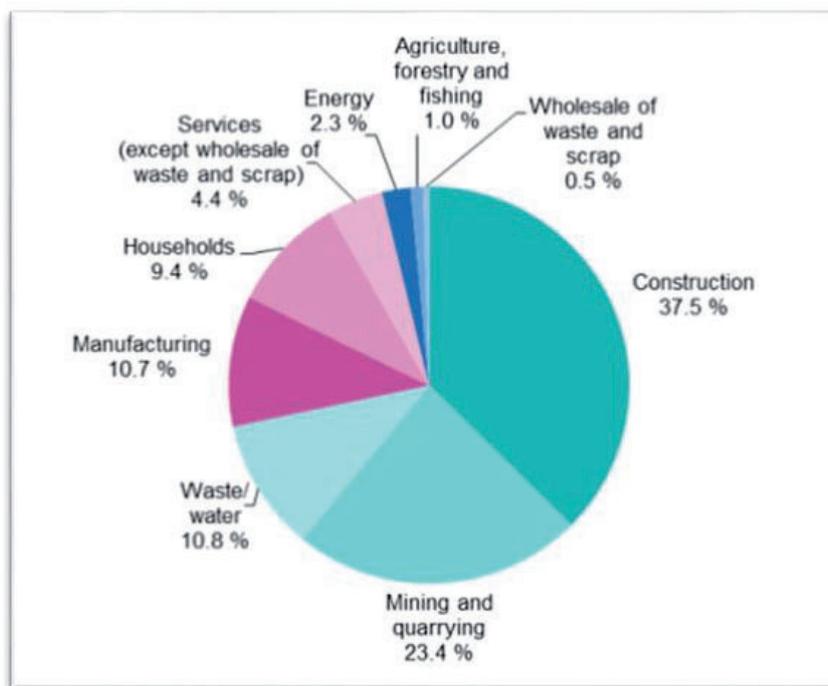


Fig. 7: Generación de residuos por actividades económicas y hogares, EU-27, 2020 [16]

Estos residuos tienen la capacidad de ser valorizables casi al 100%, pero antes de reciclar hay que comprobar la calidad de los residuos, de esta manera estamos garantizando también que los nuevos materiales creados cumplan con los requerimientos necesarios para ser utilizados en la nueva construcción.

Mediante una correcta valorización de los residuos de la construcción se pretende reducir la cantidad de los mismos y, por tanto, disminuir el material depositado en vertederos. Si los residuos de cada obra se reciclan y reutilizan se conseguirá una reducción importante de la contaminación generada por el sector de la construcción y del consumo de energía. Y aquí surge, de nuevo, la circularidad del proceso: reutilización, reducción y minimización del impacto.

#### 2.4.2. Técnicas de reciclado de RCDs

Tal y como documenta la *Dra. Martín Morales* en su Tesis Doctoral, la utilización de residuos industriales en el mundo de la construcción no es reciente. Hace más de 2.000 años, en la época del Imperio Romano están datados diversos usos de escombros cerámicos y escorias procedentes de fundición en la construcción de edificios y carreteras. Tras la 2ª Guerra Mundial, la gran cantidad de escombros generados durante los bombardeos se convierten en un problema de gestión de esos residuos. En todo caso, hasta la década de los 70 y 80 del siglo pasado, el reciclado de RCDs no comenzó a ser objeto de investigación, obteniéndose desde entonces un conocimiento variado acerca del comportamiento de los productos obtenidos a partir de estos residuos y su utilización [17].

El Centro de Estudios y Experimentación de las Obras Públicas (CEDEX), organismo dependiente del Ministerio de Transporte y Movilidad Sostenible y del Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico del Gobierno de España, indica en la Ficha Técnica del Catálogo de Residuos Utilizables en la Industria de la Construcción [18] que, en la práctica, los residuos de construcción y demolición que son procesados para su reciclaje incluyen una variada serie de materiales, entre los que se encuentran productos cerámicos, residuos de hormigón, material asfáltico y en menor medida otros componentes como madera, vidrio, plásticos, etc. La composición media de estos residuos es la que recoge la Figura 8.

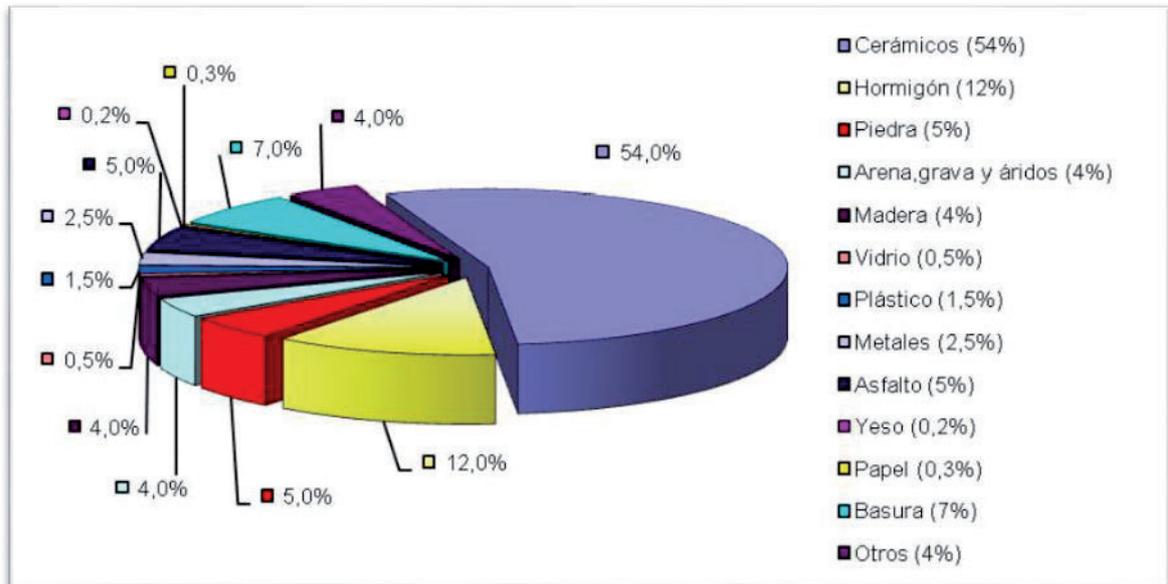


Fig. 8: Composición de los residuos de construcción y demolición [18].

Las técnicas de reciclado de residuos de construcción y demolición son cada vez más estudiadas y documentadas. Ante el gran volumen y variedad de residuos, ¿cuáles con los residuos valorizables en la construcción? Son todos aquellos que pueden ser recuperados del flujo de residuos sólidos ordinarios y de los que se puede obtener materias primas gracias a su reciclaje. En la construcción, algunos ejemplos de residuos valorizables son:

- ✓ Hormigones asfálticos: Los restos de pavimento pueden ser utilizados de nuevo en la construcción de carreteras.
- ✓ Madera: Incluso en el caso de que esta esté contaminada debido a la pintura, la forma de recuperación de este material también es posible y podemos utilizarla para la producción de combustible o con uso decorativo.
- ✓ Metales: Otro de los ejemplos que podemos encontrar en los residuos de la construcción son los metales, que pueden tener un segundo uso como por ejemplo puertas, marcos de ventanas, tuberías, chapas, etc. Los metales se pueden recuperar y refundir, para integrarse de nuevo en el proceso productivo de los metales, se reciclan al 100%.
- ✓ Plástico y vidrio: Estos son los materiales más complicados de encontrar en una demolición, pero también es posible reutilizarlos gracias a la industria del reciclaje, como ocurre en el hogar.
- ✓ Hormigones hidráulicos: el nuevo Código Estructural (Real Decreto 470/2021, de 29 de junio) recoge en su artículo 30.8 el empleo de áridos reciclados definiendo

estos como los áridos obtenidos como producto de una operación de reciclado de residuos de hormigón, permitiéndose únicamente la utilización de árido grueso reciclado y en los términos recogidos en el presente artículo para la fabricación de hormigón reciclado (HR) [19]. Asimismo, el PG3 permite emplear este residuo como árido para la obtención de zahorras: “para las categorías de tráfico pesado T2 a T4 se podrán utilizar materiales granulares reciclados, áridos reciclados de residuos de construcción y demolición, entendiéndose por tales a aquellos resultantes del tratamiento de material inorgánico previamente utilizado en la construcción [20]. Ambos parámetros ensanchan ampliamente la valorización y posterior reciclaje de estos residuos, permitiendo a las gestoras comerciar con ellos y eliminarlos de sus plantas.

- ✓ Cerámicos: Por lo que respecta a los residuos cerámicos pueden, por un lado, recuperarse y reutilizarse directamente, como los ladrillos sobrantes o las tejas, o transformarse y utilizarse como sustitución de materias primas naturales, principalmente como áridos reciclados [21].

Este análisis se refiere a los residuos que se pueden separar con facilidad y las utilidades que se les pueden dar, que cada vez son más numerosas y económicamente viables. Ahora bien, el propósito de este trabajo es incidir en aquella fracción de residuo que es indivisible o que las propias gestoras de RCDs no separan por no resultar económicamente rentable. En las visitas realizadas a algunas de las gestoras de residuos de construcción existentes en la provincia de Zamora nos hemos encontrado con una gran cantidad de estas fracciones que tienen restos de hormigón hidráulico, mortero y materiales cerámicos de distintas procedencias, acopiadas en interminables montones sin que la normativa existente ofrezca soluciones a los propios gestores.

Este estudio pretende continuar la senda trazada por la *Dra. Antón Iglesias* y el *Dr. Caballero Valdizán* en aras a optimizar el material obtenido a partir de la molienda de esta fracción señalada de residuo y su posterior tamizado, para quedarnos con el tamaño de partícula inferior a 63  $\mu\text{m}$  y la sinterización de especímenes en diferentes formatos para su caracterización y análisis [22].

Existen una gran cantidad de técnicas de reciclado de los RCDs. A continuación, se describen las que han inspirado esta Tesis Doctoral. Asimismo, se enumeran trabajos

similares desarrollados bajo la tutela de la línea de investigación que dirige la *Dra. Antón Iglesias* desde el año 2006 en la Escuela Politécnica Superior de Zamora de la Universidad de Salamanca:

- Algunos investigadores han realizado estudios sobre el reciclaje de RCDs para desarrollar clinker Portland. *De Lucas et al.* [23], utilizaron RCDs procedentes de una planta de reciclaje, los cuales se molieron hasta obtener una granulometría inferior a 63  $\mu\text{m}$ . Estos fueron añadidos en dosificaciones de hasta un 30% al mencionado clinker. Los mejores resultados fueron obtenidos para mejorar la inmersión en sulfato de sodio. Con adiciones de RCDs de la misma granulometría que en el caso anterior, el trabajo de *Schoon et al.* [24], concluye que no se produce una influencia importante en la mineralogía del clinker final usando partículas procedentes de RCDs como materia prima alternativa, menor de un 15%.
- Un buen número de las investigaciones sobre RCDs han puesto el foco en la utilización de éstos, o solos o como mezcla de áridos naturales, en la fabricación de hormigón [25, 26, 27], obteniéndose un tipo de hormigón adecuado sujeto a especificación relativa al árido reciclado. La utilización de RCDs para fabricar hormigón, reduce la resistencia a compresión [28]. En algunos casos la reducción de la resistencia a compresión puede alcanzar hasta un 40% [29, 30].
- Otro de los usos más estudiados para la valorización y posterior reciclado de los RCDs es el de su transformación en ladrillos. En este sentido, *Demir y Mehmet* [31] estudiaron la incorporación del residuo cerámico en la fabricación de ladrillos cerámicos, con resultados adecuados de resistencia mecánica en piezas sinterizadas a 1100°C de temperatura. *Zhang* [32] 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, apostando por la geopolimerización – reacción química que se produce al mezclar aluminosilicatos con activadores alcalinos concentrados (o menos frecuentemente con ácidos), comúnmente hidróxidos y/o silicatos alcalinos, con lo cual se obtiene una nueva red molecular polimérica formando materiales denominados geopolímeros [33] – como proceso a seguir y estrategia a desarrollar frente a la cocción o la cementación. En otros trabajos, como el realizado por *Monteiro et al.* [34] se escoge preferentemente la cocción para la producción de piezas de arcilla con

incorporación de RCDs. En la revisión de *Velasco et al.* [35] los sistemas de fabricación utilizados son el moldeo, la compactación y la extrusión una vez se han añadido a la arcilla natural diferentes adiciones procedentes de residuos como ladrillos, cenizas, lodos e, incluso, materia orgánica. Por su parte, *Dondi et al.* [36, 37], clasifica los residuos en cinco categorías según sus afecciones a los ladrillos de arcilla, mientras que *Liu et al.* [38] caracteriza la microestructura y la composición química de una mezcla residual de ladrillos y hormigón concluyendo que puede ser usada como adición puzolánica para reemplazar parte de cemento en el hormigón.



Fig. 9: Laboratorio de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. EPS Zamora. Universidad de Salamanca.

- Hay que indicar que hay una escasez de trabajos sobre el reciclado de residuos mediante sinterización, centrándose la gran mayoría de ellos en estudios pormenorizados de separación, caracterización y procesos de sinterización que dan como resultado partículas susceptibles de ser empleadas como áridos o agregados [39]. En 2007, *Antón et al.* [40] desarrolló un estudio previo de la sinterización de residuos cerámicos procedentes de la construcción, sentando un precedente que ha servido de germen para un buen número de trabajos de

investigación desarrollados en el Laboratorio de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Escuela Politécnica Superior de Zamora perteneciente a la Universidad de Salamanca (Figura 9).

*Henares* [41], fabrica piezas cerámicas por compactación uniaxial usando RCDs como materia prima y un residuo polimérico de tipo fenólico como ligante. *Blanco et al.*, estudia la resistencia a compresión simple de materiales cerámicos fabricados a partir de RCDs moldeando los especímenes mediante el proceso Starch con almidón de arroz como ligante [42]. *Picón* realiza un estudio sobre la influencia de los aditivos, fundamentalmente escoria de soldadura, que se añaden a piezas moldeadas mediante el proceso Starch [43]. En 2016, *Muñoz-Gamazo* analiza la sinterabilidad, el comportamiento mecánico y acústico de piezas cerámicas fabricadas por moldeo Starch a partir de distintos tipos de residuos de hormigón [39]. *Mateos* [44], en 2016, realiza un estudio preliminar sobre el reciclado de residuos cerámicos procedentes del sector de la construcción, fabricando piezas mediante la tecnología de polvos, trazando las correspondientes curvas de sinterabilidad para determinar la temperatura apropiada para obtener una mayor densidad y evaluando el comportamiento frente al desgaste, para luego, mediante microscopía óptica, estudiar la porosidad y analizar las pistas de desgaste.

En 2017, *Caballero-Valdizán* estudia las propiedades de las piezas fabricadas a partir de residuos de construcción y otras mezcladas con 50% de caolín puro conformadas tanto por el método Starch como por compresión uniaxial y extrusión. Evalúa el comportamiento mecánico y la resistencia frente al desgaste, así como la absorción de agua de las piezas, concluyendo que éstas presentan, en la mayoría de los casos, un comportamiento semejante o superior a las cerámicas tradicionales. Introduce la idea de catalogar este tipo de materiales como materiales compuestos de matriz cerámica (procedentes de los residuos de ladrillo) reforzados con partículas de sílice (distinguibles y procedentes de los residuos de hormigón y mortero) que le confieren mejores propiedades que los ladrillos convencionales [22]. Esta investigación es la simiente de este trabajo.

En la actualidad se están desarrollando varias tesis doctorales en el seno del laboratorio de Ciencia de los Materiales que pretenden seguir avanzando en la senda iniciada hace 18 años. Investigaciones sobre la valorización y reciclado de residuos de hormigones, morteros, fibrocementos, tejería, alfarería o incluso el poliéster reforzado con fibra de vidrio procedente de las palas de los aerogeneradores. En todos los casos el principal objetivo es optimizar la circularidad del proceso para que el residuo final sea cada vez menor.

## 2.5. Materiales cerámicos. Conformado y sinterización

El término cerámica proviene etimológicamente de la palabra griega “keramikos”, que significa “cosa quemada”, indicando de esta manera que las propiedades deseables de estos materiales generalmente se alcanzan después de un tratamiento térmico a alta temperatura (cocción) [45].

Los materiales cerámicos son materiales inorgánicos no metálicos, constituidos por elementos metálicos y no metálicos enlazados principalmente mediante enlaces iónicos y/o covalentes. Las composiciones químicas de los materiales cerámicos varían considerablemente, desde compuestos sencillos a mezclas de muchas fases complejas enlazadas [46]. Consisten en una matriz de átomos interconectados, no hay moléculas discretas [22].

En general, los materiales cerámicos son típicamente duros y frágiles con baja tenacidad y ductilidad. Se comportan usualmente como buenos aislantes eléctricos y térmicos debido a la ausencia de electrones conductores. Normalmente poseen temperaturas de fusión relativamente altas y, asimismo, una estabilidad relativamente alta en la mayoría de los medios más agresivos debido a la estabilidad de sus fuertes enlaces [46]. Resulta de gran importancia observar que los defectos inevitablemente presentes en la estructura pueden hacer que el material falle por su fragilidad; que el tamaño y el número de las imperfecciones difieren en cada pieza cerámica individual; y que las propiedades mecánicas solo pueden describirse de manera estadística. Por estas razones, el comportamiento mecánico de los materiales cerámicos es menos predecible que el de los metales y, por ello, su uso en aplicaciones críticas de alta resistencia es muy limitado [47].

Hemos de distinguir entre las cerámicas tradicionales y las nuevas cerámicas o cerámicas técnicas o avanzadas (Figura 10).

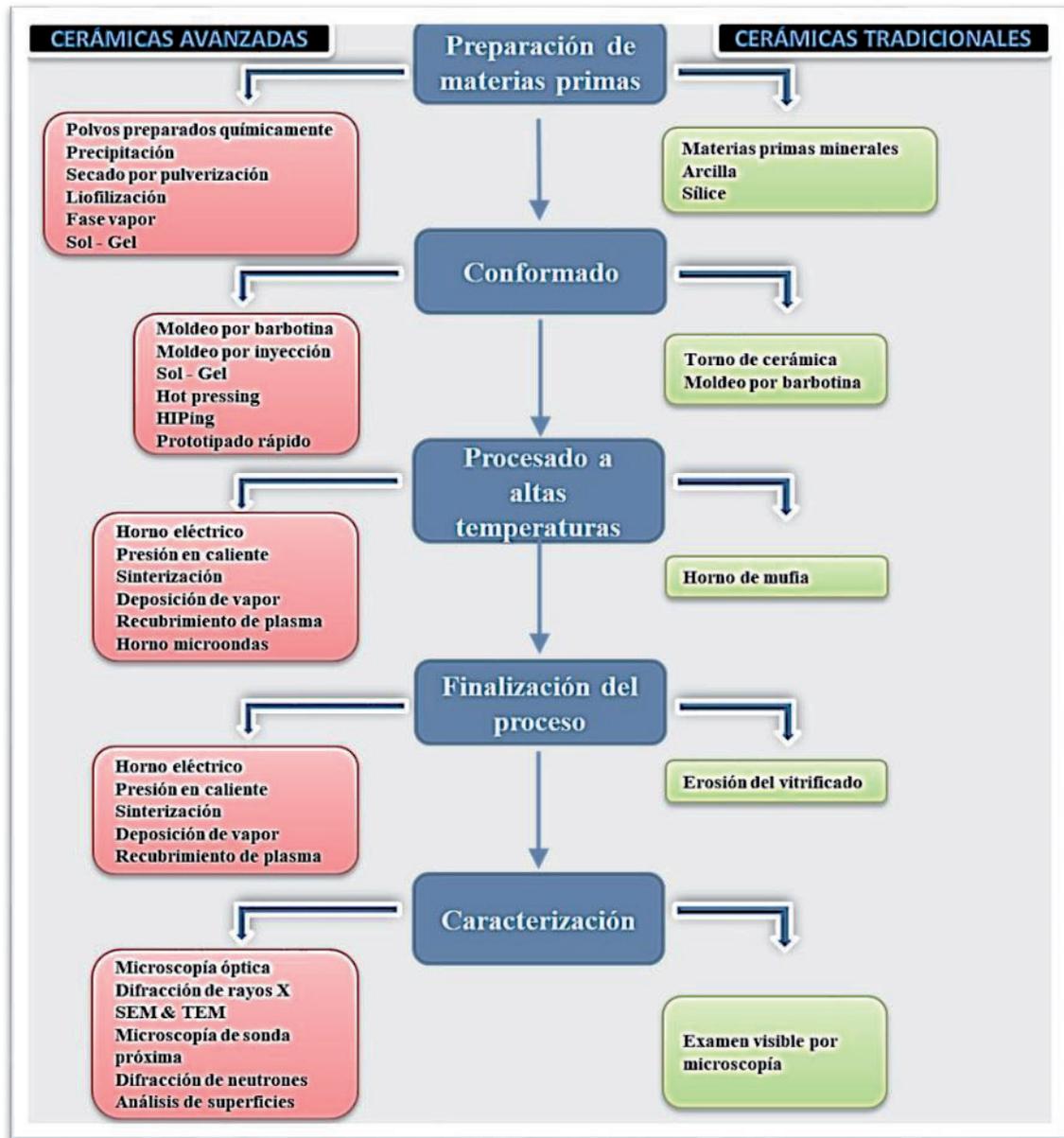


Fig. 10: Cerámicas avanzadas vs cerámicas tradicionales. Adaptado de [48].

Hasta hace poco, los materiales cerámicos más importantes eran los tradicionales (ladrillos, porcelanas, tejas y alfarería en general), cuya materia prima es la arcilla. Las nuevas cerámicas, constituidas típicamente por compuestos puros o casi puros tales como alúmina ( $Al_2O_3$ ), carburo de silicio ( $SiC$ ), nitruro de silicio ( $Si_3N_4$ ) o circonita ( $ZrO_2$ ), entre otras, surgen gracias al desarrollo de la Ciencia e Ingeniería de Materiales y al conocimiento cada vez más preciso de las estructuras y su influencia en las propiedades,

ampliando su campo de aplicación a áreas ajenas a las cerámicas tradicionales, como son la electrónica, las comunicaciones y el sector aeroespacial [49].

### 2.5.1. Preparación de materias primas

Tal y como se representa en la Figura 10, cuando hablamos de conformado y procesado de materiales cerámicos hemos de comenzar tratando acerca de la procedencia de las materias primas, lo que se conoce por el término de ‘obtención’. Se define como el conjunto de operaciones necesarias con las que se puede obtener la materia prima para elaborar el producto deseado [50]. Estas operaciones pueden ser manuales o mecánicas. Las zonas donde se encuentran las materias primas son graveras, minas, canteras. En esta investigación los RCDs se han obtenido de las plantas de tratamiento de residuos Roviña S.L. (Benavente, Zamora) [51] y Contratas y Obras San Gregorio S. A. (Fresno de la Rivera, Zamora) [52].

Las materias primas, en este trabajo RCDs, tienen que pasar por una operación de molienda para reducir el tamaño de partícula dado que el tamaño y la forma que poseen las partículas de los RCDs tienen una influencia fundamental sobre el proceso de sinterización [22]. Así, se procederá primero a la trituración, que consiste en la ruptura de grandes trozos en tamaños más pequeños para su reducción posterior. Se pueden requerir varias etapas (por ejemplo, trituración primaria y trituración secundaria). La trituración se realiza por vía seca. Los equipos utilizados para la trituración pueden ser triturador de quijadas, triturador giratorio, triturador de rodillos y triturador de martillos. El paso posterior será la molienda consistente en reducir las piezas pequeñas después del triturado a polvos finos. La molienda se puede realizar por vía seca o húmeda. Los equipos utilizados para la molienda son, fundamentalmente: molino de bolas, molino de rodillos y molienda por impacto [53].

En esencia, este tipo de molinos consiste en un cilindro más o menos largo, dispuesto horizontalmente, al que se hace girar alrededor de su eje, y en cuyo interior se ha depositado previamente una carga de bolas, de barras de pequeña sección y de longitud casi igual a la del cilindro, o de guijarros. La rotación del cilindro tiende a elevar la carga hasta cierta altura desde la cual caen los cuerpos molidores en cascada, percutiendo sobre la parte de la carga que queda en la zona inferior. Como, al mismo tiempo, los cuerpos molidores tienden a resbalar unos sobre otros por la intensa agitación a que están

sometidos, a la acción desintegradora de percusión se unen las de rozamiento y rodadura [54].

En los trabajos previos que se han desarrollado en el Laboratorio de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la EPS de Zamora, este proceso de molienda se ha venido realizado con un molino de bolas a escala realizado mediante un tubo de acero de 200mm de diámetro y 30cm de altura en el que se introducen bolas de acero de diferentes tamaños. Tal y como se describirá en el Capítulo 3 de este trabajo, que versa sobre la metodología de ensayos, en esta investigación se ha utilizado una evolución del molino de bolas al que se le han añadido unos álabes que hacen más efectiva la molienda (Figura 11).



**Fig. 11:** Esquema de molino de bolas y prototipos a escala de los utilizados en el laboratorio de Ciencia de los Materiales de la Escuela Politécnica Superior de Zamora.

Posteriormente, es necesario que a las partículas obtenidas mediante los procesos de molienda se les de una forma determinada, para que configuren una pieza que pueda tener

un uso sea resistente o funcional. Esto supone utilizar técnicas de conformado, previa a la consolidación final mediante sinterización o cocido.

### 2.5.2. Conformado

El conformado es, sin lugar a duda, una etapa clave en la fabricación de cualquier objeto cerámico, puesto que el hecho de dotar al material de la geometría adecuada resultará determinante en la funcionalidad desarrollada por el producto final.

Se estima que un 99% de las cerámicas tradicionales se conforman mediante extrusión. En el 1% restante se encuentran los procesos desarrollados por prensado, siendo las baldosas prensadas las de mejor acogida, debido a su excelente desarrollo en propiedades como resistencias mecánicas y estructurales (porosidad abierta). Además, ofrecen mejores acabados que facilitan la aplicación de esmaltes y serigrafías, lo cual aumenta su valor comercial. Es comúnmente aceptado que este comportamiento se debe, básicamente, a la presión ejercida durante el conformado, lo que le proporciona al producto una microestructura más compacta y densa que incrementa sus propiedades, pero, en realidad, éste es solo el final de un proceso de fabricación cuyo punto crítico está influenciado por el tipo de molienda realizado en la etapa de preparación [55].

El conformado y consolidación de las piezas cerámicas se realiza mediante el grupo de procesos denominamos, en conjunto, como tecnología de polvos. La tecnología de polvos (tamaño de partícula  $< 1\text{mm}$ ) es un proceso que sigue, con ciertas variaciones, las siguientes pautas: una mezcla, compuesta por polvos previamente seleccionados y preparados (triturados y tamizados para controlar tamaño de partícula), se comprime o se conforma con o sin presión. Esta pieza semiacabada, se denomina “pieza en verde” y tiene una resistencia mínima que, aunque insuficiente para ponerla en servicio, permite el transporte a la siguiente operación: la sinterización o cocción. La resistencia final del material se consigue sólo como resultado de un tratamiento a alta temperatura, la sinterización, en el cual se somete la pieza a una elevada temperatura por debajo del punto de fusión del material que compone la mezcla [56].

La tecnología de polvos permite trabajar con una amplia variedad de composiciones y es un proceso relativamente económico tomando en cuenta la relación producción –precio, por lo que tiene numerosas aplicaciones y es un campo en crecimiento. Este

procedimiento ha aportado una solución práctica al problema de fabricar materiales refractarios, puesto que industrialmente es extremadamente difícil fundir estos materiales por métodos convencionales. Además, permite fabricar piezas con una porosidad controlada, algo imposible de lograr mediante fusión y colada.

Asimismo, esta tecnología permite fabricar materiales compuestos a partir de dos materiales que no se pueden fabricar por medios convencionales, ya sea porque son insolubles o que se producen segregaciones o separación por densidad, etc., y que contengan tanto componentes metálicos como no metálicos, así como compuestos intermetálicos. Mediante este grupo de procesos se pueden conseguir: componentes automovilísticos, aceros para herramientas, materiales magnéticos, espumas metálicas, implantes quirúrgicos y muchos más en aplicaciones nucleares, aeroespaciales e industriales [56].

El procesado mediante este tipo de técnicas de materiales cerámicos y materiales compuestos de matriz cerámica puede seguir, con algunas variaciones, un proceso de fabricación según el esquema descrito en la Figura 12.

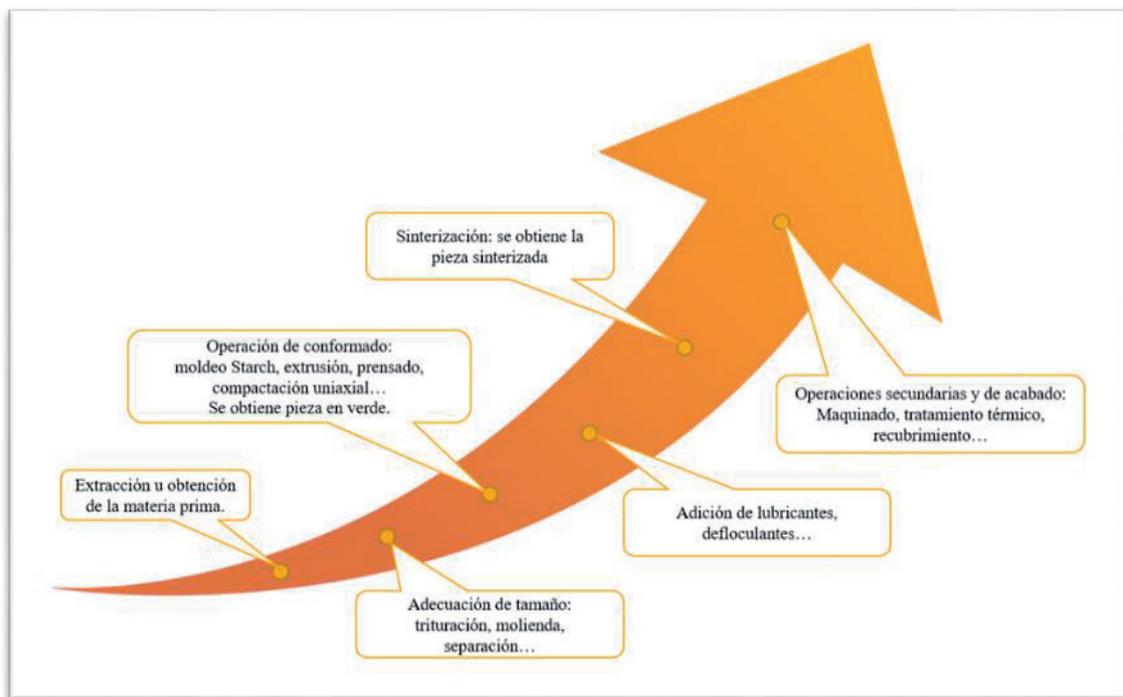


Fig. 12: Etapas de procesamiento en la fabricación de piezas cerámicas. Adaptado de [57].

Una vez efectuada la molienda y seleccionado el tamaño de partícula más conveniente, se realiza el conformado de los cerámicos. De este modo se incrementa la densidad y se le confiere la forma deseada para su uso, etapa inmediatamente anterior a la sinterización [58].

Los principales métodos de conformado se pueden clasificar de la siguiente manera [59]:

- Compactación en frío:
  - Compactación uniaxial o dry pressing.
  - Compactación isostática.
  - Moldeo por gravedad.
- Moldeo de pastas húmedas:
  - Moldeo en barbotina o slip casting.
  - Proceso Starch.
  - Infiltración de pastas.
- Conformado plástico:
  - Moldeo por inyección.
  - Moldeo por extrusión.

Se describen brevemente a continuación los métodos utilizados en este trabajo de investigación, si bien cabe destacar que en el Capítulo 3 de Metodología de Ensayos se detallarán las particularidades llevadas a cabo.

#### *2.5.2.1. Compactación uniaxial*

La compactación unidireccional es el método más común de obtener el conformado y la consolidación de polvos cerámicos, como paso previo a la densificación a elevadas temperaturas. Puede definirse como el conformado y la compactación simultánea de un polvo granular, mediante su compresión, confinado en una matriz rígida. La práctica extensiva de la compactación unidireccional se debe a su capacidad de generar de forma rápida y fácilmente automatizable, compactos con tolerancias muy ajustadas y características controladas [60].

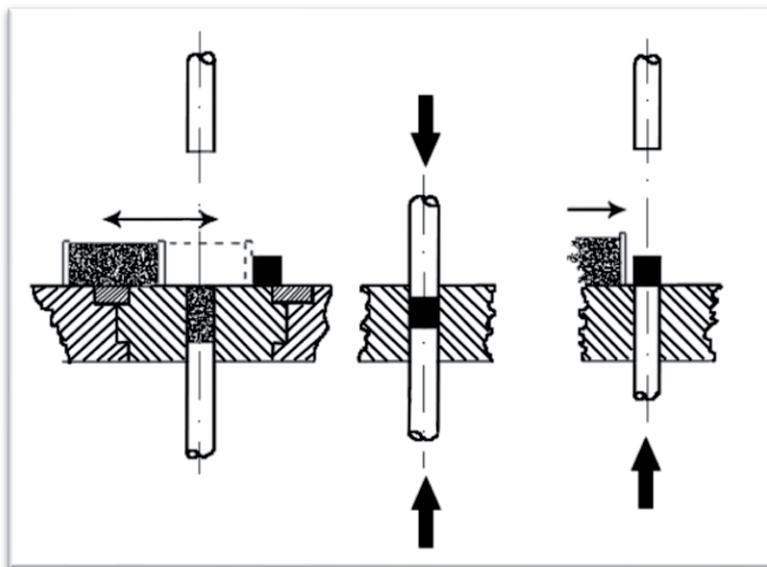
La compresión uniaxial en matriz se utiliza comúnmente para la compactación de polvos secos que, normalmente, contienen hasta un 2% en peso de agua o polvos semisecos, que contienen entre un 5 y un 20% en peso de agua [61].

La compactación con matriz es una de las operaciones más utilizadas en la industria cerámica. Permite la formación de formas relativamente simples rápidamente y con dimensiones precisas. La aglomeración de polvos secos combinados con la transmisión no uniforme de la presión durante la compactación conduce a variaciones significativas en la densidad de empaque de la pieza en verde. Para minimizar las variaciones de densidad, se utiliza el prensado en matriz para la producción de formas relativamente simples, por ejemplo, discos [62, 63].

El ciclo de compactación puede dividirse en tres etapas (Figura 13):

1. Llenado de la matriz,
2. Compactación de los polvos, y
3. Extracción del compacto de la matriz.

Cada una de estas etapas está caracterizada por posiciones o movimientos específicos de las respectivas piezas del utillaje. Asimismo, en cada fase del proceso, aparecen problemas técnicos específicos que serán tratados con detalle en el próximo capítulo de este trabajo.



**Fig. 13:** Tres etapas en un ciclo de compactación: 1) llenado de la matriz, 2) compactación de los polvos y 3) expulsión del compacto [64].

En los mecanismos de densificación del polvo durante la compactación se diferencian, de nuevo, tres etapas [63,65]:

- **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 (cerámicas) o flujo plástico de partículas (metales).
- Prácticamente no se producen uniones, sólo contactos entre partículas que se han reordenado.
- Se produce un aumento de densidad sobre todo cuando la densidad 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.

Directamente relacionado con estas tres etapas diferenciadas en la compactación de un polvo, aparece el concepto de compresibilidad del mismo, definido como la capacidad de una cierta cantidad de polvo de experimentar densificación bajo la acción de una presión de compactación. Mide, por tanto, la respuesta de un polvo a ser comprimido e interfiere tanto con la densidad en verde de las probetas como con la densidad final de los compactos sinterizados, tal y como se describirá en próximos apartados de esta Tesis Doctoral.

### 2.5.2.2. Moldeo mediante el proceso Starch

El proceso Starch consiste en mezclar los polvos con una disolución de agua destilada y almidón con el fin de obtener una pasta húmeda con cierta plasticidad que pueda ser moldeada en diferentes matrices. Se puede obtener de diferentes alimentos (patata, arroz, etc.) como se observa en la Figura 14.

El almidón es un polisacárido natural formado por moléculas de glucosa [67]. Se conoce desde hace siglos como fuente de alimento para humanos y animales. Éste es un polvo inodoro e insípido que pierde su contenido de humedad en equilibrio y se descompone a temperaturas superiores a 100 °C.

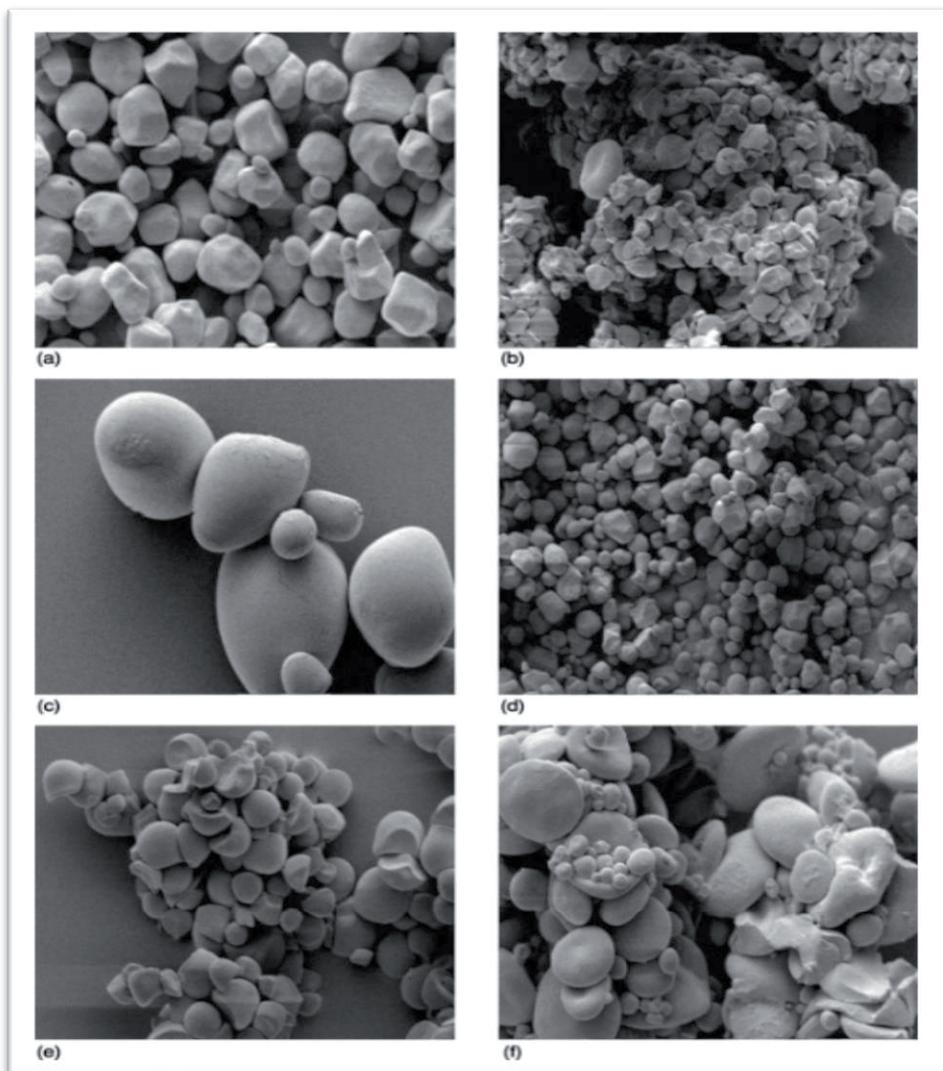


Fig. 14: Micrografías del Microscopio Electrónico de Barrido (x100) de almidón de: a) Maíz, b) avena, c) patata, d) arroz, e) tapioca y f) trigo [66].

Entonces, durante la etapa de sinterización, el almidón se degrada eliminándose [68]. Se elige el almidón por resultar biodegradable, su disponibilidad y bajo precio. Debido a estas características y su capacidad para generar una amplia gama de propiedades funcionales a los alimentos y otros productos, el almidón es uno de los biopolímeros más ampliamente estudiados y actualmente es la base para la fabricación de polímeros sintéticos [69].

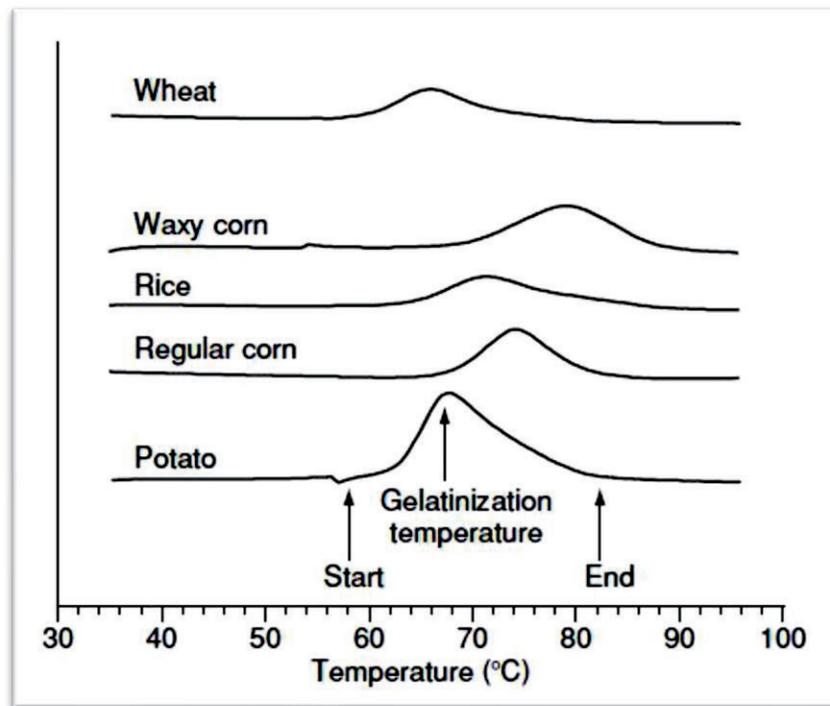


Fig. 15: Curvas calorimétricas para el almidón extraído de diferentes alimentos [70].

El objetivo de mezclar con agua destilada es la gelatinización del almidón, lo que implica la ruptura de la estructura de éste [71]. El proceso de gelatinización se inicia por el acceso del agua hacia el interior de los granos de almidón, que se hinchan y absorben el agua. Se produce también fusión de cristalitos, pérdida de birrefringencia, desarrollo de viscosidad y disolución. La gelatinización del almidón comienza aproximadamente a 60°C a medida que el agua libre y el agua unida a proteínas se mueven hacia el almidón [72]. En las curvas calorimétricas (Figura 15) determinadas mediante calorimetría diferencial de barrido (10°C/min, >60% agua) se muestra el inicio de la fusión cristalina, el pico endotérmico (temperatura de gelatinización) y la temperatura a la cual los cristales se han fundido. La gelatinización dependerá de la relación almidón/agua y el intervalo de temperaturas en el que se trabaje.

### *2.5.2.3. Moldeo por extrusión*

La extrusión destaca entre las distintas técnicas de conformado empleadas en la industria cerámica por sus numerosas aplicaciones, tales como la fabricación de baldosas, ladrillos, tuberías, chalecos antibalas, condensadores, rodamientos, soportes de catalizadores, filtros y membranas, por citar algunos.

Las pastas o masas empleadas en extrusión son suspensiones muy concentradas, siendo una mezcla de partículas sólidas y líquido [73]. Las pastas deben tener el suficiente líquido para que puedan moldearse fácilmente, y ser lo suficientemente rígidas como para que conserven su forma después del proceso de extrusión [74, 75].

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. Los métodos para forzar el paso pueden ser a través de rodillos, empuje de pistón o de tornillo sinfín [76].

Los principales factores que resultan determinantes en la extrusión de materiales cerámicos son [77]:

- Naturaleza de las materias primas.
- Distribución de tamaños y morfología de polvos.
- Contenido en agua.
- Tipología y contenido de agentes ligantes, plastificantes y formadores de poro.
- Temperatura de sinterización.

El concepto de extrusión se amplifica con nuevas tecnologías como la Fabricación Aditiva, también llamada Impresión 3D, que consiste en expulsar el material a través de la boquilla de forma controlada digitalmente. La técnica de extrusión por medio de Impresión 3D no es una tecnología nueva, pues se suelen situar sus comienzos en la década de los 70 del pasado siglo. Desde entonces, la tecnología ha evolucionado para pasar de la impresión con tinta a la impresión con materiales. En la industria representa por lo general una herramienta importante en la reducción de costos de producción. El elevado precio de los materiales poliméricos empleados en la impresión 3D (PLA y ABS, fundamentalmente) está abriendo el paso al empleo de materiales cerámicos como materia prima de esta tecnología [78]. Si nos centramos en los nuevos materiales que

pueden emplearse en la impresión 3D, la cerámica está en apogeo: tiene las propiedades requeridas por la industria y las altas prestaciones exigidas en las aplicaciones tecnológicas como las aeroespaciales. En la Figura 16 se muestran las diferentes tipologías de fabricación aditiva basada en la extrusión: con émbolo, filamento o tornillo sinfín [79].

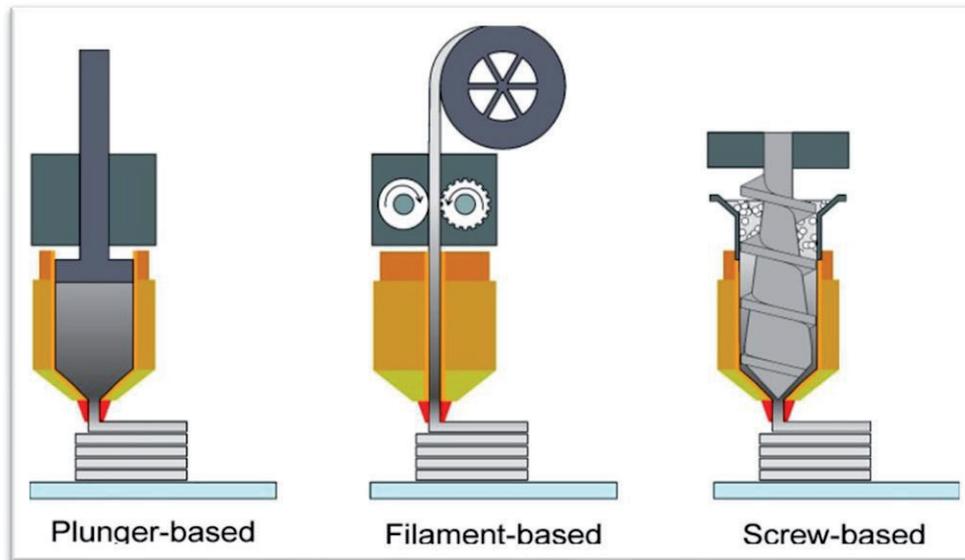


Fig. 16: Diferentes tipos y enfoques para la fabricación aditiva basada en extrusión [79].

### 2.5.3. Sinterización

Las piezas después del conformado, es decir, en verde, no están listas para ser usadas como componentes o piezas finales, debido a su baja resistencia y fragilidad. Las propiedades mecánicas se desarrollan mediante tratamiento térmico. Este tratamiento térmico se conoce como sinterización.

La sinterización, por tanto, tiene como objetivo unir partículas en una estructura coherente, predominantemente sólida, a través de eventos de transporte de masa que, a menudo, ocurren en la escala atómica [80]. Podemos definir sinterización como el proceso mediante el cual los compactos en verde se calientan en un horno con o sin atmósfera controlada a una temperatura por debajo del punto de fusión, pero lo suficientemente elevada para permitir que se unan las partículas individuales [81].

El objetivo de esta operación es conseguir la máxima densidad y resistencia. Esto se logrará mediante complejos procesos de difusión, flujo plástico, evaporación de materiales volátiles, recristalización, crecimiento de granos y contracción de los poros. Todo esto se logra controlando las principales variables del horno de sinterización: temperatura, tiempo y atmósfera. El manejo de las variables determinará la calidad final de la pieza [81].

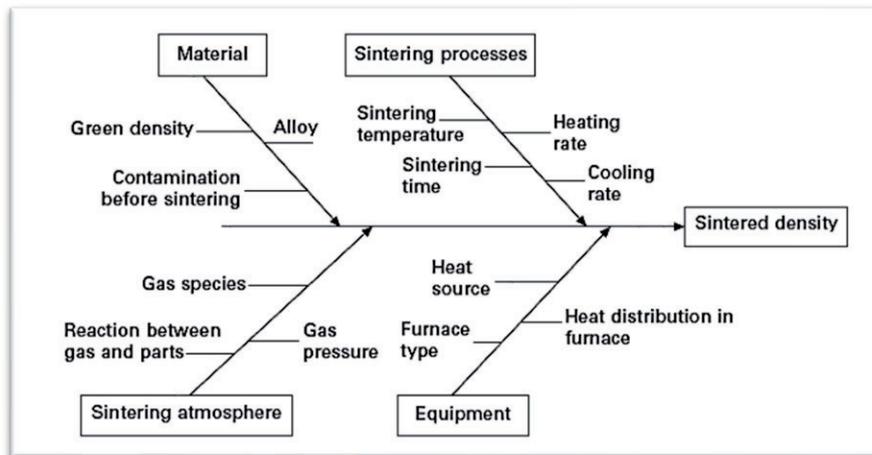


Fig. 17: Diagrama de causa-efecto que ilustra los posibles efectos de los factores de sinterización en la densidad de sinterización [56].

La sinterización se puede optimizar seleccionando los parámetros de operación que se enumeran en la Figura 17. Por ejemplo, si el tamaño de partículas del polvo disminuye, se espera que se produzca una sinterización más rápida, pero esto aumentará el coste operacional y probablemente el nivel de impurezas en la parte final. Aumentar el tiempo de sinterización también aumenta el coste, conduce al crecimiento del grano y reduce la producción. Si se aumenta la temperatura de sinterización, la parte final debe tener más contracción y, por tanto, será más densa, con un aumento del tamaño de los poros. Sin embargo, esto también conducirá a un crecimiento del tamaño de grano en las piezas y a mayores costes operativos. Las implicaciones de coste asociadas con el proceso de sinterización dependen de la sinterización del material y del tipo de atmósfera de sinterización [56].

Durante la sinterización se producen los siguientes fenómenos:

- ✓ Aumento en el movimiento atómico debido a la elevada temperatura, lo que ocasiona un cambio en el volumen del material: los átomos en un sólido están

siempre en movimiento alrededor de una posición media. La amplitud de este movimiento aumenta a medida que la temperatura aumenta y el número de átomos que se mueven de un sitio de red a otro en el mismo cristal o en un cristal vecino, aumenta. Por la misma razón, los átomos en superficie tienen mayor movilidad que los que se ubican en la zona interna. Temperaturas del 80% de la temperatura de fusión, implican cambios irreversibles en la pieza. La mayor movilidad de los átomos a temperaturas más altas conlleva deformación de la red, cambios irreversibles en las propiedades, tamaño y forma de los elementos estructurales y de todo el cuerpo (recristalización y cambios de densidad).

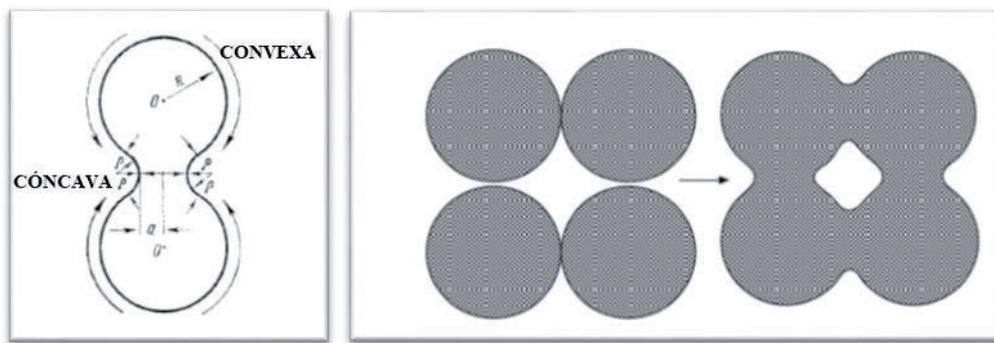


Fig. 18: Diagrama mostrando la sinterización de polvos [81] (izda.) y representación de la formación del cuello causado por sinterización [82] (dcha.).

- ✓ Cambios en las superficies de contacto entre partículas: los fenómenos de sinterización se explican por la acción de tensión superficial en las regiones cercanas al contacto entre partículas. Dicho de otra forma: la fuerza impulsora del proceso es la reducción de la energía superficial de conjunto de las partículas. Los átomos más móviles migran desde las superficies de las partículas a puntos de la región con la curvatura negativa (Figura 18), donde los átomos se mueven menos que en otras zonas. Existe un aumento en la superficie de contacto entre partículas y una reducción de la energía del sistema. La resistencia mecánica de la pieza se incrementará y se produce una disminución de la porosidad del material, lo que a su vez implica un aumento de la densidad. De igual forma, se produce un fenómeno de contracción que se prolonga en el tiempo.
- ✓ Se producen fenómenos de relajación de tensiones residuales y cambios en la forma de las partículas por el aumento de temperatura.

- ✓ Se promueve la recristalización, que aparece como un fenómeno relacionado con los cambios en las superficies de contacto. El proceso mediante el cual ocurre un cambio estructural a través del crecimiento de cristales a partir de otros, se denomina recristalización.
- ✓ Se ocasionan cambios de volumen y porosidad de la pieza en verde.
- ✓ Se producen tanto fenómenos de desoxidación (sólo en el caso de los metales) como de desprendimiento de volátiles (eliminación de ligantes, lubricantes, acondicionadores, etc.)
- ✓ Se provocan cambios en las propiedades físicas y mecánicas debido a cambios en el tamaño y naturaleza del contacto entre partículas de polvo [82].

En conclusión, la fuerza motriz del proceso de sinterización proviene de la elevada energía o tensión superficial del polvo, mayor cuanto mayor es el área específica del mismo. La etapa inicial de esta operación corresponde al crecimiento del cuello entre las partículas en contacto donde los gradientes de curvatura dictan el comportamiento en la sinterización. El redondeado de poros y el inicio del crecimiento de grano corresponden a una etapa intermedia, en la cual, los poros permanecerán interconectados. Finalmente, la sinterización ocurre cuando se produce la coalescencia de los poros. Durante estas tres etapas, los átomos se mueven gracias a diversos mecanismos de transporte, para crear los cambios en la microestructura, incluyendo la difusión de la superficie y la difusión del límite de grano [80].

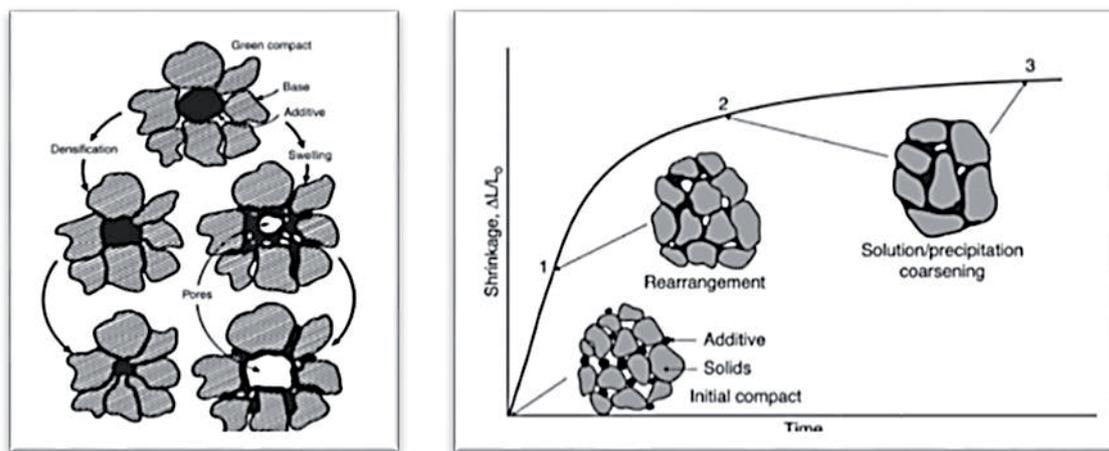


Fig. 19: Sinterización con fase líquida: (a) contracción (izda.) o hinchamiento (dcha.) como resultado de diferencias de solubilidad entre la base y el aditivo [83] y (b) evolución de la contracción durante el proceso [80].

La sinterización se desarrolla fundamentalmente en fase sólida, donde por el aumento de la temperatura se producen fenómenos de difusión, aumenta la densidad y se distribuye la porosidad por la movilidad de átomos. No obstante, en algunos casos, la sinterización involucra una fase líquida que mejora la velocidad del proceso. La distribución de dicha fase líquida en el material se puede observar en la Figura 19.

El líquido puede ser permanente o transitorio, el primero perdura durante todo el ciclo de sinterización y se puede formar utilizando polvos que presenten componentes que aporten dicha fase líquida al sistema (por ejemplo, la sinterización supersólidos en el caso de las aleaciones metálicas o eutécticos de bajo punto de fusión en sistemas cerámicos). El líquido transitorio aparece durante el calentamiento y luego se disuelve o difunde en el sólido.

En algunos casos, se produce una liberación de calor, que conduce a la sinterización reactiva cuando se forma un compuesto diferente a los originales [84]. En la Figura 20 se observa que la materia se transporta a los cuellos de las partículas mediante difusión.

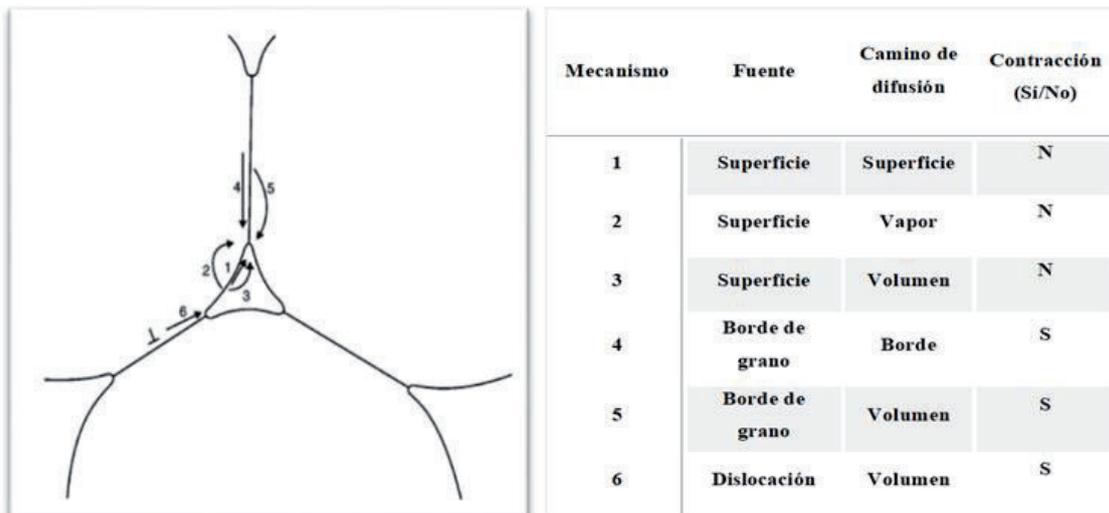


Fig. 20: Esquema de los mecanismos de transporte en la sinterización con fase sólida (izda.) y mecanismos de transporte durante la sinterización con fase sólida [83] (dcha.).

El caso más general es que las partículas tengan geometría esférica. Este fenómeno se puede ver en la Figura 21. Según este modelo, se presentan varias etapas durante el sinterizado que son seguidas aproximadamente por otras geometrías [85]. En primer lugar, aparecen los cuellos en los puntos en los que las partículas se unen entre sí.

Posteriormente, tiene lugar una densificación en la que aparecen contracciones, y los cuellos se engrosan y los poros se cierran. Por último, la porosidad se redondea oponiéndose al crecimiento de los límites de grano y reduciendo la densificación de la materia.

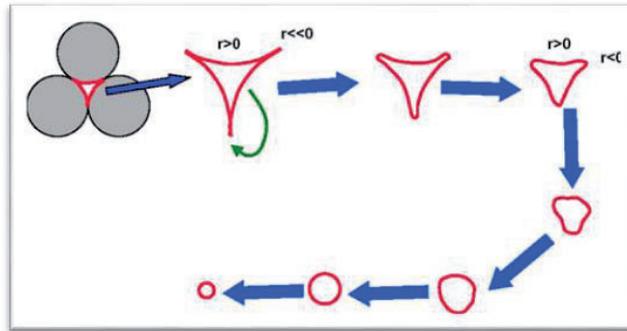


Fig. 21: Evolución de la forma y del tamaño de los poros durante el proceso de sinterizado debido a los procesos de difusión atómica en los cuellos [85].

Ahora bien, en concordancia con lo anteriormente mencionado, se pueden destacar tres mecanismos mediante los cuales se lleva a cabo la sinterización:

1. **Difusión:** al aumentar la temperatura, las partículas adyacentes de polvo comienzan a formar un cuello de unión y, debido a esto, se incrementan la resistencia, densidad, ductilidad y conductividad eléctrica y térmica del compacto a la vez que se produce la contracción, factor que se debe tomar en cuenta.
2. **Transporte en fase vapor:** algunos de los átomos más externos de las partículas se pueden vaporizar, condensando en las intercaras con menor temperatura. La fase vapor se solidifica de nuevo con lo cual la intercara crece y se refuerza.
3. **Sinterización con fase líquida:** cuando existen partículas de diferentes materiales, es posible que se alcance la temperatura de fusión de uno de ellos y el líquido rodee a la partícula que queda sólida y ayude a que se reorganicen las partículas [81].

Es importante destacar que al salir del horno la pieza habrá contraído debido a que pierde porosidad. No obstante, la porosidad que queda se puede diferenciar como porosidad

primaria o secundaria. Nos referimos a la primera cuando corresponde a los restos de la porosidad inicial, estando ubicado el poro en un punto donde previamente existía un poro más grande, mientras que hablamos de la segunda cuando se origina durante la sinterización por efecto de la difusión.

Finalmente, durante la sinterización no se pierde la forma, para lo cual es necesario que exista un esqueleto sólido permanente. El objetivo de la sinterización es buscar un equilibrio entre número de vacantes y átomos dentro de la pieza, para obtener las propiedades deseadas en función del tiempo y la temperatura. Para poder determinar la temperatura más adecuada para la sinterización, acotar una ventana de sinterización, determinar el material más idóneo y optimizar las propiedades mecánicas en función de la densidad será necesario trazar la curva de sinterabilidad.

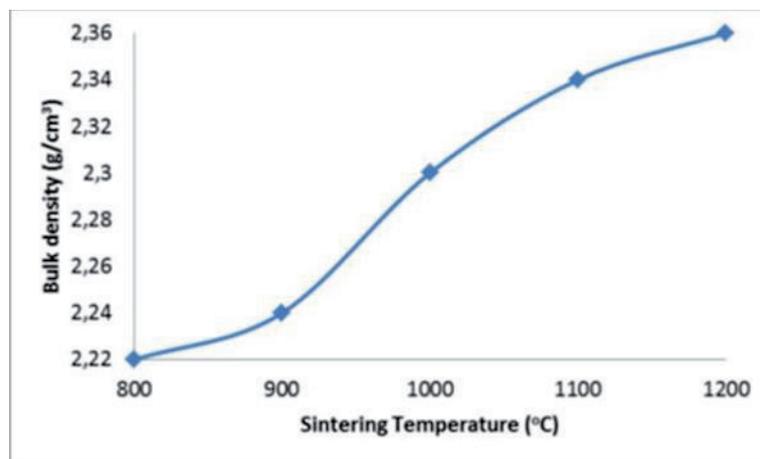


Fig. 22: Curva de sinterabilidad: Efecto de la temperatura sobre la densidad de una arcilla [86].

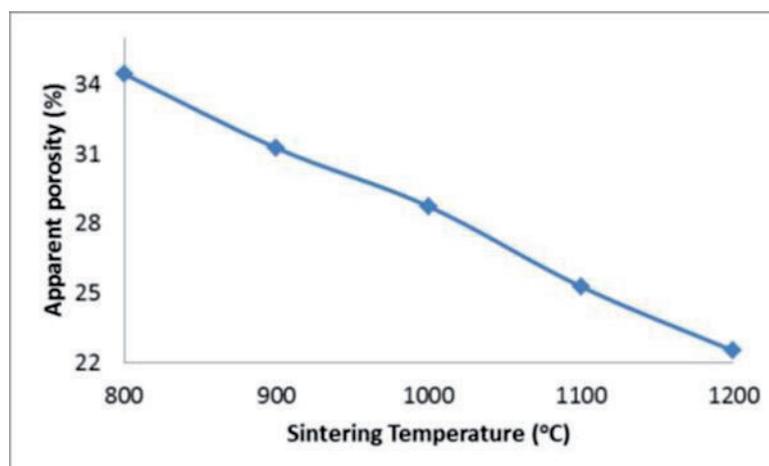


Fig. 23: Efectos de la temperatura de sinterización sobre la porosidad aparente [86].

En las Figuras 22 y 23 se muestra la curva de sinterabilidad de una arcilla y la disminución de la porosidad aparente del mismo material, evidenciándose el comportamiento opuesto entre la densidad y la porosidad en función de la temperatura.

En ocasiones el sinterizado no llega a buen término pudiendo provocar los siguientes efectos [87]:

- *Densidad variable.* Causado por un apoyo inadecuado en el horno, o por variaciones en la densidad de las piezas a sinterizar.
- *Quemado.* Uno de los problemas más comunes.
- *Quemado de aglutinantes.* Los aglutinantes, normalmente orgánicos, pueden dejar un residuo en el cerámico durante el sinterizado si los parámetros tiempo, temperatura y atmósfera del horno no son debidamente controlados.
- *Reacciones de descomposición.* Estas pueden generar la aparición de burbujas internas y, en consecuencia, porosidad no deseada.

## 2.6. Propiedades de las cerámicas

Se muestran a continuación las principales propiedades de las cerámicas, a fin de poder compararlas con los materiales caracterizados en este trabajo.

Tabla 3: Principales propiedades de algunas cerámicas [88].

Ceramic	Cost (UK£ (US\$) tonne <sup>-1</sup> )	Density (Mg m <sup>-3</sup> )	Young's modulus (GPa)	Compressive strength (MPa)	Modulus of rupture (MPa)	Weibull exponent m	Time exponent n	Fracture toughness (MPa m <sup>1/2</sup> )	Melting (softening) temperature (K)	Specific heat (J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Thermal conductivity (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Thermal expansion coefficient (MK <sup>-1</sup> )
<b>Glasses</b>												
Soda glass	700 (1000)	2.48	74	1000	50	Assume 10 in design	10	0.7	(1000)	990	1	8.5
Borosilicate glass	1000 (1400)	2.23	65	1200	55		10	0.8	(1100)	800	1	4.0
Pottery, etc. Porcelain	260-1000 (360-1400)	2.3-2.5	70	350	45		-	1.0	(1400)	800	1	3
<b>High-performance engineering ceramics</b>												
Diamond	4 × 10 <sup>6</sup> (6 × 10 <sup>6</sup> )	3.52	1050	5000	-	-	-	-	-	510	70	1.2
Dense alumina	Expensive at present	3.9	380	3000	300-400	10	10	3-5	2323 (1470)	795	25.6	8.5
Silicon carbide		3.2	410	2000	200-500	10	40	-	3110 -	1422	84	4.3
Silicon nitride	Potentially	3.2	310	1200	300-850	-	40	4	2173 -	627	17	3.2
Zirconia	350-1000	5.6	200	2000	200-500	10-21	10	4-12	2843 -	670	1.5	8
Sialons	(490-1400)	3.2	300	2000	500-830	15	10	5	- -	710	20-25	3.2
<b>Cement, etc.</b>												
Cement	52 (73)	2.4-2.5	20-30	50	7	12	40	0.2	-	-	1.8	10-14
Concrete	26 (36)	2.4	30-50	50	7	12	40	0.2	-	-	2	10-14
<b>Rocks and ice</b>												
Limestone	Cost of mining and transport	2.7	63	30-80	20	-	-	0.9	-	-	-	8
Granite		2.6	60-80	65-150	23	-	-	-	-	-	-	8
Ice		0.92	9.1	6	1.7	-	-	0.12	273 (250)	-	-	-

### 3.METODOLOGÍA DE ENSAYOS



### 3.1. Introducción.

En este capítulo se va a describir el procedimiento experimental desarrollado en esta Tesis Doctoral, así como la metodología de los ensayos llevados a cabo. El grueso de los ensayos, tal y como ya se ha comentado en el capítulo anterior, se ha realizado en el Laboratorio de Ingeniería de los Materiales de la Escuela Politécnica Superior de Zamora. Asimismo, se ha utilizado el Laboratorio de Ingeniería de la Construcción de la propia EPS de Zamora, el Servicio General de Difracción de Rayos X de la Facultad de Ciencias y la Unidad de Microscopía del CLPU, Centro de Láseres Pulsados, del Parque Científico de la Universidad de Salamanca, con sede en la localidad salmantina de Villamayor.

### 3.2. Toma de muestras

Los residuos de construcción y demolición (RCDs) a partir de los cuales se ha realizado este trabajo han sido recogidos de forma aleatoria en las Plantas de RCDs de Roviña, S. L. (San Cristóbal de Entreviñas, Zamora) y Contratas y Obras San Gregorio, S. A. (Fresno de la Ribera, Zamora). En la Figura 24 se pueden ver imágenes de ambas plantas.



Fig. 24: Plantas de Residuos de la Construcción y Demolición de Roviña, S. L. (izda.) y Contratas y Obras San Gregorio, S. A.

Las arcillas de Zamora han sido proporcionadas por la empresa Contratas y Obras San Gregorio, S. A., y proceden de un banco sito en la localidad zamorana de Corrales del Vino. Este material fue utilizado como materia prima para la elaboración de ladrillos y tejas en la antigua cerámica Hispano Portuguesa que operó en la zona durante los últimos años del siglo XX y los primeros del siglo XXI. La finca donde se asentaba, de 28

hectáreas de terreno, se extiende por los sitios denominados Nanaret, la Frontera y Corralino.

### 3.3. Adecuación de materias primas: lavado, secado y separación

Antes de proceder al conformado y sinterización de los especímenes que se realizarán a partir de los RCDs, conviene realizar unas tareas previas que confieran uniformidad a las muestras y que, por tanto, no se introduzcan nuevas variables más allá de la fundamental: el origen del material.

Es preciso indicar que los RCDs están apilados a la intemperie en grandes explanadas, como se ha mostrado con anterioridad (Figuras 2 y 4). Esto hace que sea necesario lavar los residuos a fin de eliminar suciedad y materia orgánica. Para ello colocamos las muestras de RCDs bajo el grifo de agua corriente para, por arrastre, eliminar las impurezas mencionadas.



**Fig. 25:** Lavado por arrastre y restos de materia orgánica e impurezas.

En la Figura 25 se puede observar el método de lavado utilizado y los restos de materia orgánica, madera y suciedad restantes, en suspensión, una vez terminada la limpieza del residuo.



**Fig. 26:** Bandejas en el interior del horno de secado.

Una vez finalizado este proceso, se dispone el material limpio en bandejas del mismo tamaño (Figura 26) y se introducen en un horno de secado MEMMERT modelo 100-800 a una temperatura de 80°C durante un periodo de 24 horas, con el fin de eliminar el agua que absorbido por los residuos de construcción. Transcurrido el tiempo necesario, las bandejas fueron extraídas del horno.

El conjunto de la muestra de RCDs libres de suciedad y materia orgánica se coloca sobre una mesa (Figura 27), con el propósito de separar manualmente los materiales (alquitrán, vidrio, etc.) considerados como impurezas.



Fig. 27: Conjunto de la muestra de RCDs.

Posteriormente se procede a clasificar los RCDs por su origen, a fin de poder evaluar el porcentaje aproximado de cada componente:

- Cerámicas.
- Hormigón y mortero.
- Rocas y minerales.
- Mezclas bituminosas.
- Yeso.

- Madera.
- Vidrio.

Asimismo, queda una fracción agrupada indivisible de pequeño tamaño que no se puede clasificar a simple vista (Figura 28).



Fig. 28: Clasificación de los RCDs por su origen.

Este proceso se repitió con varias muestras de origen aleatorio, pesándose las fracciones correspondientes en la báscula (marca KERN-KB con pesada máxima de 1.610 g y de sensibilidad  $\pm 0,01$  g).

Se determinó que las muestras presentan un 40% de hormigón y mortero, 25% de cerámica, 5% de origen bituminoso y alrededor de un 30% indivisible. Es importante indicar que uno de los objetivos de esta Tesis Doctoral es trabajar con un único residuo formado por todos los componentes en lugar de otras investigaciones que parten de residuos separados: bien de origen cerámico, bien de origen hidráulico. Asimismo, procede indicar que los residuos de origen bituminoso se desecharon por el exceso de porosidad que podría introducir durante la sinterización debido su descomposición a altas

temperaturas. La aparición aleatoria de una partícula bituminosa de suficiente tamaño dentro de una pieza puede provocar porosidad de gran tamaño, provocando el fallo en esa pieza incluso en la etapa en verde, por lo que es necesario retirar este tipo de material en su mayor parte.

### 3.4. Molienda

La reducción del tamaño de partícula (pulverización) tiene por objeto la obtención de polvo de las materias primas. En nuestro caso los residuos de construcción y demolición. Existen dos tipos de operaciones de pulverización [53]:

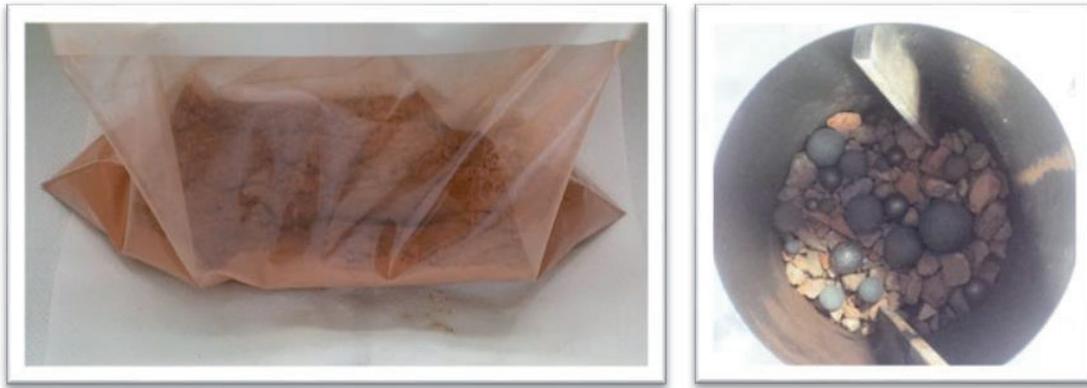
- Trituración: consiste en la ruptura de grandes trozos provenientes de la naturaleza o de mermas en tamaños más pequeños para su reducción posterior. Los equipos utilizados para la trituración son: triturador de quijadas, triturador giratorio, triturador de rodillos y triturador de martillos. Este proceso se realiza en las plantas gestoras de RCDs y, por tanto, las muestras recogidas ya habían pasado por este proceso. Dicho de otro modo, los RCDs objeto de este estudio ya estaban triturados.
- Molienda: consiste en reducir las piezas pequeñas después del triturado a polvos finos. La molienda se puede realizar por vía seca o húmeda. Los equipos utilizados para la molienda son: molino de bolas, molino de rodillos y molienda por impacto.

Tal y como ya se ha comentado en el capítulo anterior, en esta Tesis Doctoral se ha trabajado con un prototipo de molino de bolas consistente en un tubo de acero de 200mm de diámetro y 30cm de altura, con sendas tapaderas roscadas mediante tirafondos y tuercas. En este tubo se introdujeron dos pletinas, a modo de álabes, para que la molienda fuera más energética y, como consecuencia, más efectiva (Figura 29).



Fig. 29: Cilindro de acero y álabes, molino y bolas de acero.

Las bolas empleadas son de acero, de diámetros diversos comprendidos entre 1 y 4 cm. Siguiendo el procedimiento de otros trabajos, la relación en masa de material y bolas es de 2:3, siendo la carga total de la molienda de 3,300 kg y el tiempo de rotación del molino de 3 horas [22]. En la Figura 30 se pueden ver los residuos y las bolas antes de la molienda y el producto resultante obtenido una vez transcurrido las 3 horas.



**Fig. 30: Residuo y bolas dentro del cilindro y producto resultante de la molienda.**

La masa pulverulenta se obtiene por impacto y por compresión entre las partículas y las bolas de acero y, por la fricción y los propios RCDs. 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) [22].

### 3.5. Tamizado

Como ya se ha descrito, para facilitar la sinterabilidad de los especímenes a considerar, se trabajará con un tamaño máximo de partícula de 63  $\mu\text{m}$ . Para ello se ha empleado el juego de tamices definido en la norma UNE-EN 933-2:1996 [89]. En este caso nos hemos quedado con los tamices de apertura 0,020 – 0,063 – 0,125 – 0,250 – 0,500 – 1mm. La tamizadora automática empleada (marca CISA, modelo BA 200N) proporciona un gran ahorro de tiempo en la operación (Figura 31). Asimismo, se ha obtenido el correspondiente análisis granulométrico basado en un método de tamizado según la norma UNE-EN 933-1:2012 [90].

El material se coloca en el primer tamiz, con mayor apertura, y se acciona la tamizadora. Hay que evitar que los tamices de apertura más pequeña se colmaten. Es por ello que se

introduce una cantidad pequeña de material para optimizar el proceso y no tener que repetirlo. Con todo, en ocasiones se vuelve a introducir el material más fino que queda retenido en los tamices inferiores, para obtener la mayor cantidad de polvo que pase por el tamiz de apertura 63  $\mu\text{m}$ . Opcionalmente, también se realizó el tamizado manual.



Fig. 31: Tamizadora automática marca CISA, modelo BA 200N y juego de tamices.

También resultaba de interés conocer la distribución de partícula de los tamaños que no eran caracterizados por el estudio granulométrico anterior. Por ello, se realizó un análisis granulométrico por sedimentación (Figura 32), según la norma UNE 103102:1995 [91].

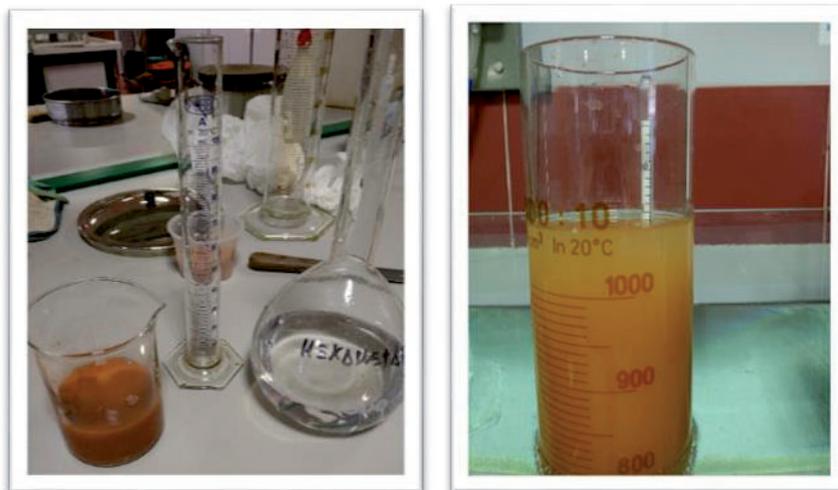


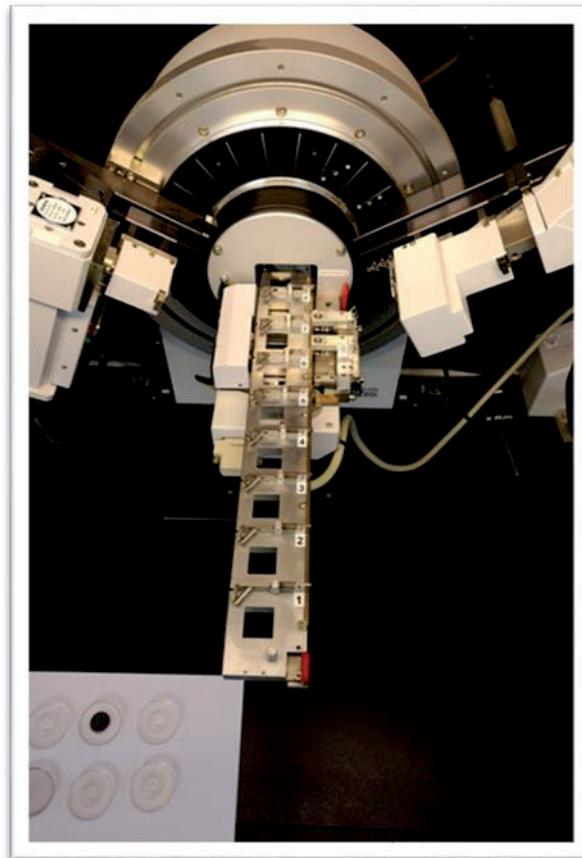
Fig. 32: Ensayo granulométrico por sedimentación según la norma UNE 103103:1995.

Si en una muestra de partículas de una determinada distribución de tamaños, predominasen las partículas muy pequeñas, la suspensión de estas en el fluido da lugar a un valor de densidad de la suspensión que es proporcional al contenido de partículas. Al

cabo de un tiempo las partículas más gruesas habrán sedimentado, por lo que una medida la variación de la densidad de la suspensión con el tiempo nos da información de la cantidad de partículas gruesas o finas que componen la muestra inicial y de su tamaño relativo [92].

### 3.6. Caracterización mediante Difracción de Rayos X (DRX)

La Difracción de Rayos X (DRX) es un método para el análisis de una amplia gama de materiales. La aplicación fundamental es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina. Otras aplicaciones son el análisis semi – cuantitativo de compuestos cristalinos (Método de Rietveld), la determinación de tamaños de cristales, la asignación de distancias a determinadas familias de planos y la obtención de los parámetros de red [93].



**Fig. 33: Difractómetro modelo Bruker D8 Advance. Plataforma Nucleus (USAL).**

La Difracción de Rayos X de muestras en polvo es una técnica de caracterización básica de todo tipo de material con estructura cristalina (no amorfo): metales, minerales,

polímeros, catalizadores, plásticos, productos farmacéuticos, recubrimientos de capa fina, cerámicas, semiconductores e incluso fluidos. Esta técnica se puede considerar como no destructiva, lo que permite la recuperación del material estudiado sin ningún tipo de deterioro y nos indica el tipo de material que estudiamos [94].

Los Rayos X son radiaciones electromagnéticas con una longitud de onda de  $10^{-10}\text{m}$  (1 Å). Se crean en el tubo de vacío cuando los electrones de alta energía liberados del cátodo chocan con los átomos del ánodo. Los Rayos X generados se filtran, coliman y concentran para producir radiación monocromática, que se dirige hacia la muestra. La difracción de Rayos X se define mediante la ley de Bragg [95, 96] (Ecuación 1):

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (\text{Ecuación 1})$$

Siendo: **n**: orden de reflexión, un número entero ( $n=1,2,3\dots$ );  **$\lambda$** : longitud de onda de los Rayos X; **d**: distancia entre dos planos y  **$\theta$** : ángulo de incidencia.

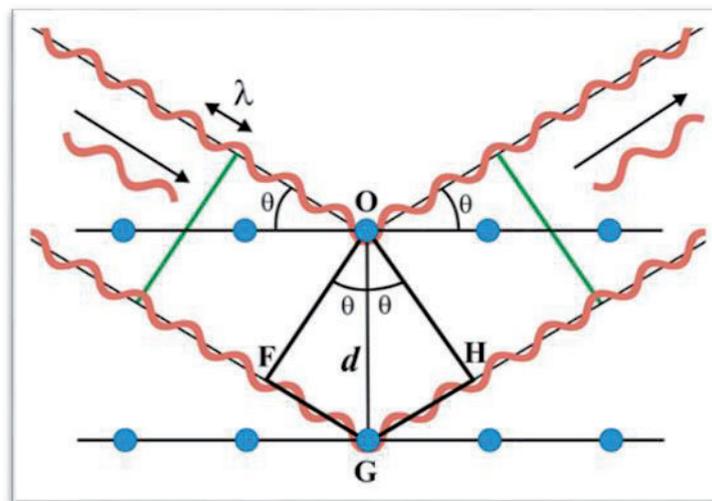


Fig. 34: Difracción de Rayos X por los planos de un cristal. Ley de Bragg [97].

La hipótesis de Bragg, propuesta por padre e hijo (William H. Bragg y William L. Bragg), consiste en tratar la difracción como una reflexión de los Rayos X originada por "espejos" imaginarios formados por planos de átomos de la red cristalina (mostrados como líneas horizontales que pasan por los centros dispersores, es decir, por los átomos que se muestran como círculos azules en la Figura 34). Debido a la naturaleza repetitiva del cristal, estos planos estarían separados entre sí por distancias constantes  $d$  [97].

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, la más conocida y gratuita es la de Crystallography Open Database [98].

Para analizar el polvo mediante el cual fabricaremos nuestros especímenes, se empleó un difractor de polvo policristalino, modelo BRUKER D8 Advance. Este difractor de Rayos X de polvo con configuración theta-2theta, está provisto de un cambiador automático de 9 posiciones y se usa para analizar muestras policristalinas [99].

Tal y como se ha mencionado anteriormente, el análisis semi – cuantitativo se realizó mediante el método de Rietveld. Este método consiste en comparar el difractograma experimental de la muestra, con uno teórico calculado punto a punto, suma de los difractogramas de las fases presentes en la mezcla. El objetivo es conseguir el máximo acuerdo entre el difractograma experimental y el calculado mediante el afinamiento mediante métodos numéricos de los valores de una serie de parámetros. En el modelo teórico se incluyen parámetros estructurales (parámetros de celda, grupo espacial, posiciones atómicas, factores de desplazamiento atómico, factores de ocupación, etc.) y parámetros globales (factor de escala del difractograma, parámetros de fondo, desplazamiento del cero, parámetros para describir la forma de los picos, etc.). Entre estos se encuentra el factor de escala de las fases presentes, a partir del cual es posible obtener el análisis cuantitativo. Además, este método proporciona factores de desacuerdo que permiten evaluar la calidad de los resultados:  $R_e$ ,  $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $GoF$ . De estos valores, el más significativo para un análisis cuantitativo es  $R_{wp}$  [100].

El método de Rietveld se aplica sobre datos de difracción que han de tener suficiente calidad para obtener resultados aceptables. Básicamente los picos de cada reflexión han de ser intensos y deben estar suficientemente resueltos. Este requisito se puede conseguir combinando el tamaño de paso, el tiempo de contaje y la radiación utilizada.

En condiciones normales, el método de Rietveld tiene en cuenta únicamente las fases cristalinas presentes en el afinamiento, por lo que se debe considerar como un método de análisis semi – cuantitativo, a menos que pueda garantizarse que todas las fases cristalinas presentes han sido tenidas en cuenta en el afinamiento, así como la ausencia de un porcentaje significativo de material amorfo en la muestra.

La composición aproximada de la muestra analizada se obtuvo a partir de los datos de difracción de Rayos X aplicando este método. A partir de la identificación de fases realizada se buscaron los ficheros de información cristalográfica (CIF) de cada una de las mismas. Estos ficheros están contenidos en la Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) [101], los cuales fue necesario obtener.

### 3.7. Métodos de conformado y sinterización

Tal y como se ha mencionado con anterioridad en este trabajo, una vez realizada la molienda y el tamizado, se realizaron varios tipos de probetas a fin de caracterizar la sinterabilidad, porosidad, compresibilidad y capacidad mecánica del material de estudio constituido a partir de RCDs.

La mayor parte de los especímenes se realizaron con un tamaño máximo de partícula de  $63\mu\text{m}$ . O, dicho de otro modo, con la fracción que pasa por el tamiz de apertura  $0,063\text{mm}$ .

También, a fin de optimizar la circularidad del proceso, se estudió la sinterabilidad de un nuevo material fabricado uniendo las fracciones de RCDs resultantes de la molienda que son retenidas por los tamices de  $63\mu\text{m}$  y  $125\mu\text{m}$  y arcillas de Zamora aportadas por la empresa Contratas y Obras San Gregorio, S. A.

En el capítulo 4 “Resultados: Análisis y discusión” se compararán ambos métodos de conformado, moldeo Starch y compresión uniaxial con humedad incipiente, atendiendo a las densidades obtenidas y al comportamiento mecánico de las piezas ensayadas.

#### 3.7.1. Moldeo Starch

Pese a la existencia de diversos trabajos anteriores, se estimó conveniente realizar de nuevo un estudio de sinterabilidad dado que las condiciones de la molienda habían cambiado. Para ello se conformaron piezas cilíndricas de  $30\text{mm}$  de diámetro y  $25\text{mm}$  de altura mediante moldeo con almidón. Se eligió este método por su sencillez.

Los polvos procedentes de la molienda de RCDs no se pueden moldear, puesto que carecen de actividad hidráulica. Se hace necesario añadir un aglomerante, para que las piezas en verde resultantes sean coherentes y se puedan manipular. Se realizó una disolución de  $4,5\text{g}$  almidón de arroz en  $100\text{ml}$  de agua destilada a  $65^\circ\text{C}$  de temperatura.



Fig. 35: Diferentes fases del conformado: pesado de almidón y de polvos, disolución aglomerante lista para ser añadida y mezcla residuos – aglomerante a humedad incipiente.

Esta disolución se vierte mediante una pipeta en cantidad suficiente para que haya cohesión entre partículas procurando, en todo caso, que sea la mínima proporción de aglomerante. Posteriormente se realiza la mezcla con el polvo mediante el auxilio de una espátula. Una vez conseguida esta mezcla, tal vez la parte más delicada del proceso, se rellenarán los moldes que darán forma a las piezas en verde. El material es introducido con una espátula y prestando especial atención a que no se formen burbujas en el interior. Esta operación se realiza en varias tongadas, uniendo las respectivas capas para que el compactado sea óptimo.

Los moldes elegidos se desmontan por la base, lo cual favorece el desmoldeo de las piezas en verde, y están fabricados en teflón (politetrafluoroetileno - PTFE). Su estabilidad térmica y su anti adherencia [102] hacen que el teflón sea una gran elección para realizar esta función. Además, la citada anti adherencia se ve reforzada repartiendo una película de vaselina en el interior de los moldes, facilitando así la extracción de la pieza en verde.

Posteriormente se llevan las piezas al horno de secado (marca y modelo citado anteriormente) en el que estarán 24 horas a 80°C. De este modo se elimina el agua de amasado y, al no ser demasiado elevada la temperatura, se evitan las posibles fisuras que se podrían formar por la retracción originada por la pérdida de volumen (Figura 36).

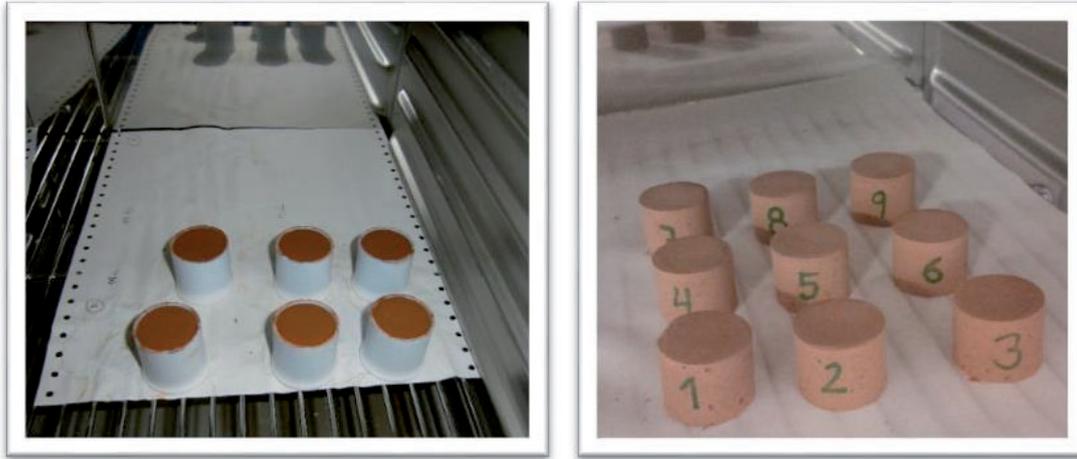


Fig. 36: Piezas introducidas en el horno de secado, primero en el interior de los moldes de teflón y después desmoldadas.

Cuando extraemos las probetas del horno de secado, comprobamos que las piezas en verde son estables dimensionalmente, se pueden manipular, medir y pesar, y tienen entidad suficiente. Antes de realizar las mediciones correspondientes, hay que llevar a cabo un ligero mecanizado de las piezas, con el objetivo de eliminar una parte del ligante que, al evaporarse el agua, ha quedado depositada en la superficie de las probetas. Se realiza con una lija de grano medio de 180# de carburo de silicio.

Las probetas en verde se clasifican y se procede a evaluar su densidad geométrica. Para ello se pesan en una báscula de precisión marca KERN modelo ALS-220-4N (sensibilidad  $\pm 0,0001$  gramos) y se miden calibre digital de la marca MITUTOYO modelo CD 6'' (sensibilidad  $\pm 0,01$  milímetros). Para minimizar errores se tomaron 9 medidas del diámetro y 6 medidas de la altura de los cilindros. Es muy importante ser cuidadosos en este proceso puesto que, pese a que las piezas tienen entidad suficiente, una pérdida de masa al manipularlas para su medición puede generar defectos no deseados en la sinterización. En la Figura 37 se pueden observar sendos ejemplos de estas mediciones.

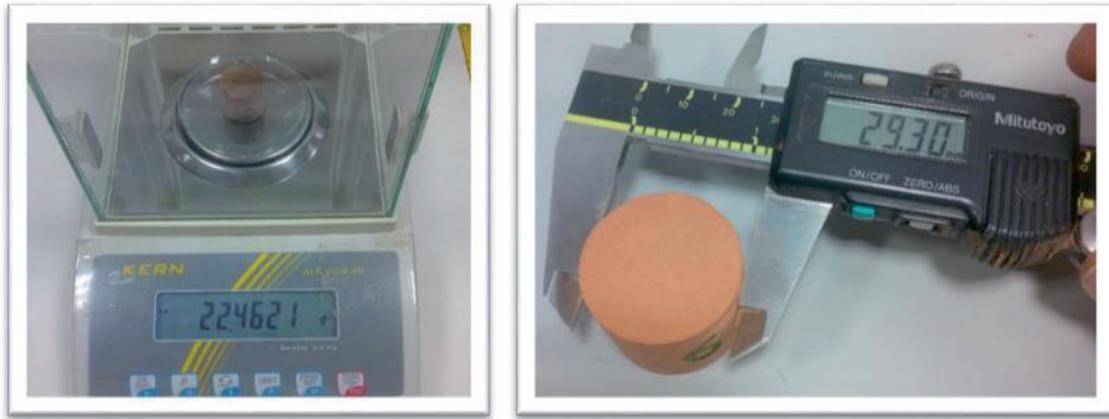


Fig. 37: Pesaje y medición de las probetas.

Para garantizar la circularidad del proceso, también se realizaron piezas por moldeo con arcillas de Zamora a las que se añadieron diferentes porcentajes de fracciones retenidas por los tamices de 63 $\mu$ m y 125 $\mu$ m. El objetivo no era otro sino analizar la sinterabilidad de todas las variables y el procedimiento para fabricar los especímenes fue el mismo que el que se ha descrito con anterioridad. La única diferencia radica en que, al tener las arcillas carácter y comportamiento hidráulico, no fue necesario añadir almidón. Fue suficiente aportar agua destilada a la mezcla en el rango de la mínima humedad que permitía moldear las piezas (humedad incipiente). Se fabricaron, por tanto, siete mezclas de arcilla con RCDs (cuyas diferentes composiciones se muestran en la Tabla 4) y se compararon con la composición de 100% RCDs.

Tabla 4. Diferentes contenidos de arcilla y RCDs.

Muestra	RCDs	Arcilla
P1	25% retenido #63 $\mu$ m	75%
P2	50% retenido #63 $\mu$ m	50%
P3	75% retenido #63 $\mu$ m	25%
P4	0%	100%
M1	25% retenido #125 $\mu$ m	75%
M2	50% retenido #125 $\mu$ m	50%
M3	75% retenido #125 $\mu$ m	25%

### 3.7.2. Compresión uniaxial con humedad incipiente

En trabajos anteriores, además de realizar piezas por moldeo Starch, se constataba que las piezas a estudiar mejoraban sus características y prestaciones, cuando eran conformadas por otros métodos, como los de extrusión o compresión uniaxial.

En este estudio, se han realizado cuatro tipos de probetas:

- a) Pequeños cilindros para estudiar la sinterabilidad.
- b) Cilindros esbeltos para estudiar el comportamiento mecánico a compresión.
- c) Probetas prismáticas con entalla para estudiar el comportamiento mecánico a flexión.
- d) Discos para estudiar el comportamiento mecánico a tracción.

Como ya se ha explicado en la sección anterior, el estudio de sinterabilidad se realizó a partir de piezas conformadas por moldeo Starch.

Para las piezas que se iban a someter a ensayos mecánicos, en un primer momento se optó por la extrusión como técnica de conformado. Para ello, se fabricaron varias matrices mediante impresión 3D en PLA (Figura 38), pero no se consiguieron especímenes coherentes para poder obtener piezas sinterizadas de calidad. Esta es la razón por la que esta técnica no ha sido utilizada en el desarrollo de este trabajo.



Fig. 38: Elaboración de boquilla mediante impresión 3D para extrusión de discos.

El problema fundamental radicaba en el tamaño de los especímenes y la operatividad de la extrusora. La pretensión era fabricar discos cerámicos cortados en forma de rodajas a partir de un cilindro de grandes dimensiones: con bajas humedades se hacía imposible su extrusión y con altas humedades perdía toda estabilidad dimensional.

Finalmente, se optó por diseñar y fabricar unos moldes de acero inoxidable que permitieran obtener probetas dimensionalmente estables aplicando presión a una mezcla de la fracción más fina del residuo ( $<63\mu\text{m}$ ) con una disolución de agua destilada y almidón (4,5g de almidón por 100ml de agua destilada).

Previamente se realizaron diversas pruebas con moldes provisionales para estudiar el proceso completo: humectación del polvo, aplicación de presión, desmoldeo y sinterización. El proceso fue arduo, debido a que se generaban algunos inconvenientes.



Fig. 39: Primeras pruebas para la optimización del proceso Starch aplicando presión.

Si la mezcla estaba demasiado húmeda, el desmoldeo era imposible; si estaba demasiado seca, la pieza en verde resultante no tenía suficiente entidad; si se aplicaba demasiada presión, la probeta terminaba rompiéndose y si la presión era insuficiente, de nuevo la pieza en verde no era coherente (Figura 39).

Los moldes se diseñaron partiendo de los datos de contracción obtenidos en el estudio de sinterabilidad para obtener piezas acabadas de las medidas requeridas para cada ensayo.

Una vez superados todos estos inconvenientes, y con el primer molde ya en el laboratorio (Figura 40) para la obtención de discos, se realizó un estudio de compresibilidad completo destinado a conocer el intervalo de presiones mediante el cual se obtenían las piezas más densificadas del material [103, 104, 105].



Fig. 40: Molde cilíndrico para la elaboración de discos.

La relación entre la presión aplicada y la densidad del compacto fabricado es una información muy sencilla de obtener experimentalmente y, a la vez, muy útil. Refleja, en trazos muy simples, la evolución de la compresibilidad del material a medida que aumenta su densidad [106], tal como se ve esquemáticamente en la Figura 41. Este estudio de compresibilidad se realizó tanto para las piezas en verde, como para las muestras sinterizadas.

Una vez constatado que este método de conformado por compresión uniaxial nos permitía obtener densidades óptimas ostensiblemente superiores a las obtenidas por moldeo, se fabricaron moldes de piezas prismáticas para caracterizar la resistencia a flexión con entalla y cilindros esbeltos para sinterizar especímenes destinados a obtener la resistencia a compresión simple (Figura 42). Y, por tanto, se desechó la idea inicial de la extrusión.

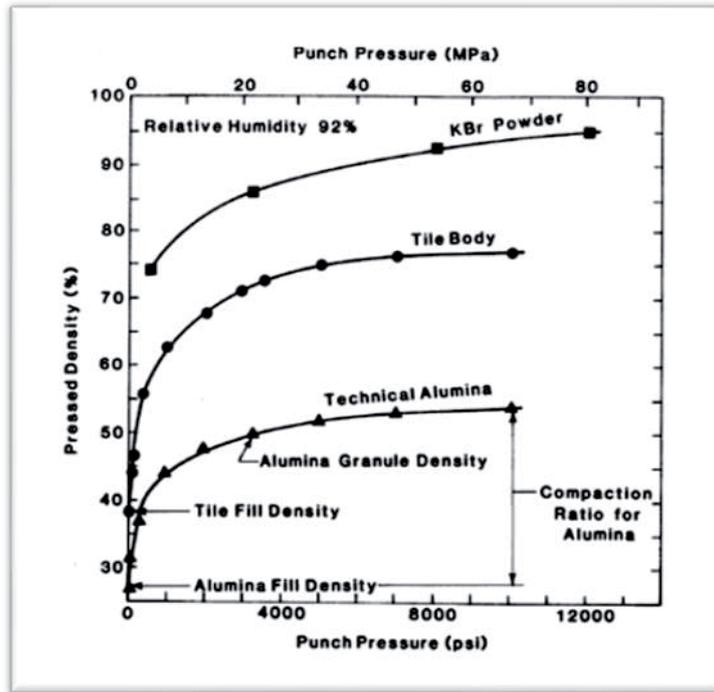


Fig. 41: Curvas de compresibilidad de algunos cerámicos [107].

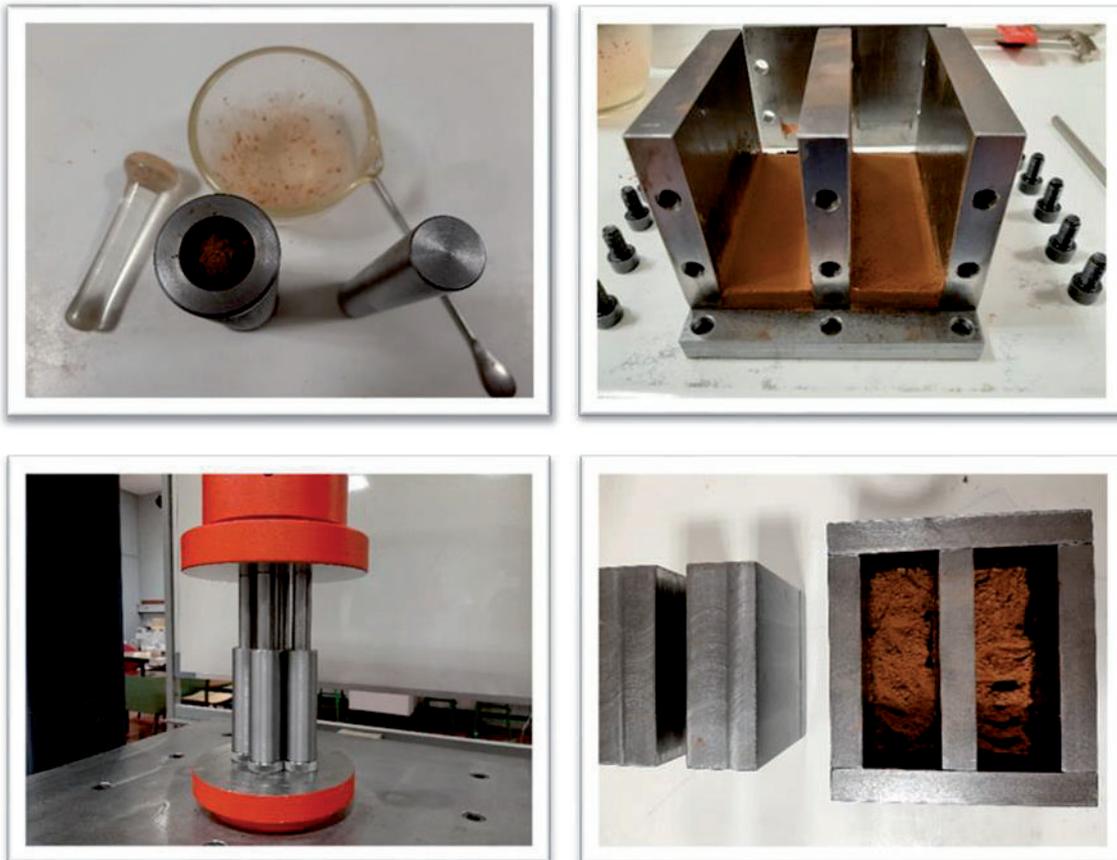


Fig. 42: Moldes para la elaboración de probetas cilíndricas y prismáticas.

El proceso de compresión uniaxial a humedad incipiente se realizó en una máquina universal de ensayos marca Servosis y modelo ME 450/50 con células de carga de 50 kN y 500 kN. En esta prensa hidráulica la carga es aplicada mediante un sistema de husillo actuador centrado en el marco de ensayos de la máquina.

Las piezas en verde obtenidas son coherentes y con una buena manipulabilidad. Se calculan sus dimensiones y su peso utilizando calibre y báscula de precisión. Con todo ello se obtiene la densidad en verde que, como veremos en el siguiente capítulo, aumenta considerablemente si la comparamos con la obtenida en piezas moldeadas.

Además, las piezas resultantes no necesitan una preparación adicional, puesto que sus caras son plano-paralelas. En la Figura 43 se muestran algunos de estos especímenes en verde.

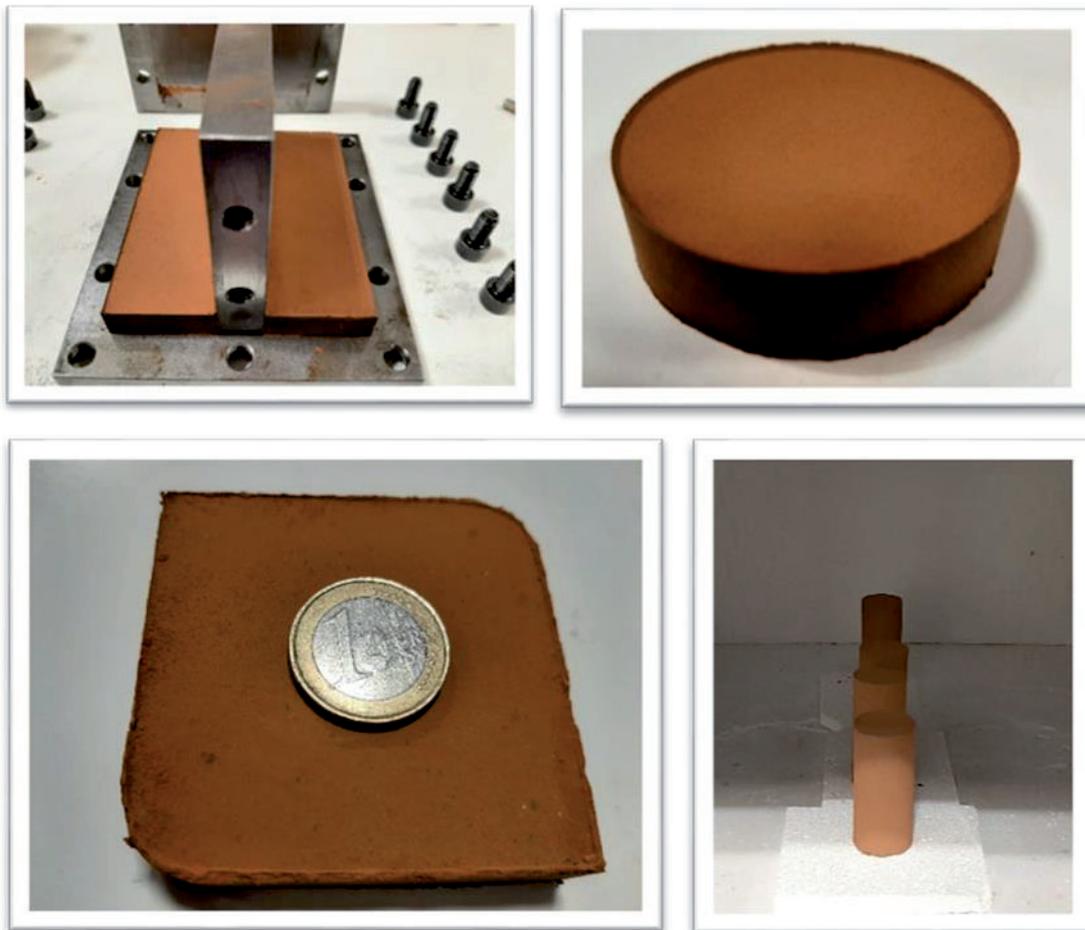


Fig. 43: Diferentes piezas en verde obtenidas por compresión uniaxial con humedad incipiente.

El principal inconveniente de este sistema de fabricación fue encontrar un compromiso entre el grado de humectación del polvo, el desmoldeo y la presión aplicada. Una vez establecidos y optimizados estos parámetros, el proceso es sencillo, rápido y fiable.

Es necesario comprobar que el proceso de fabricación se ha desarrollado correctamente y que las piezas producidas presentan unas características homogéneas. Para ello, se realizó una inspección visual de las piezas con el fin de determinar si el proceso está transcurriendo de manera adecuada y si los componentes fabricados tienen una apariencia inicial correcta. Según los defectos que presentaban las primeras piezas fabricadas se fueron modificando los parámetros de producción con la intención de corregirlos y obtener piezas de una buena calidad.

Asimismo, al igual que en el moldeo Starch, se midió la densidad de todas las probetas en verde, lo cual nos permite evaluar la coherencia de los especímenes fabricados.

### 3.8. Sinterización

Una vez medidas las piezas fabricadas bien por moldeo Starch, bien por compresión uniaxial con humedad incipiente, se continúa con una de las etapas más importantes del proceso, la sinterización. Esta fase va a definir la densidad y fiabilidad de las piezas, así como sus propiedades mecánicas y funcionales. Para ello se introducen las probetas en un horno marca MICROTTEST que dispone de un controlador programable CALL 9500P Process Controller ( $T_{\text{máx}}=1400^{\circ}\text{C}$ ). Con el controlador programable se diseñaron los diferentes ciclos térmicos a los que fueron sometidas las piezas (Figura 44).

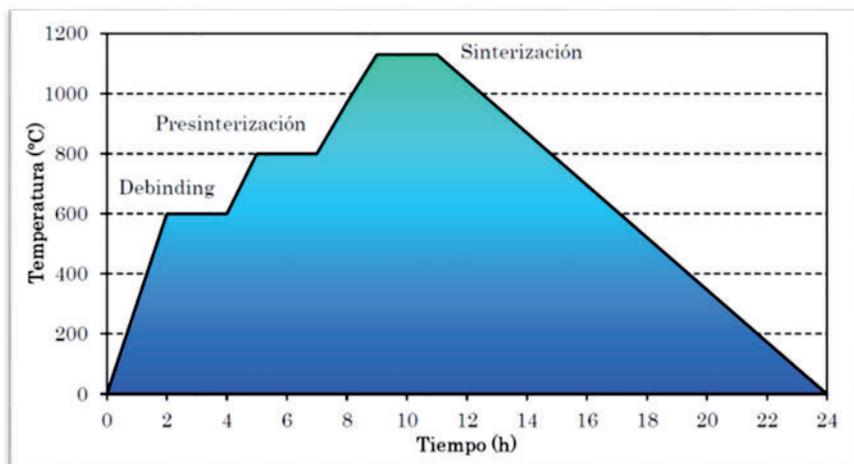


Fig. 44: Ejemplo del ciclo térmico de sinterización seguido [43].

Este horno viene equipado con resistencias de carburo de silicio y la solera interior de un material refractario cementoso reforzado con fibra de alúmina de alta pureza (Figura 45).

Las probetas se introducen en el horno sobre bases porosas de material refractario para evitar el contacto directo con la base [108] y se colocan de forma simétrica para que el calor se distribuya de un modo uniforme y la sinterización sea homogénea (Figura 45).



Fig. 45: Horno. Detalle de las resistencias de SiC y colocación de las piezas en verde.

El ciclo de sinterización es el mismo que se viene utilizando en investigaciones anteriores realizadas en el laboratorio de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la E. P. S. de Zamora, si bien las temperaturas finales del ciclo se modificaron para trazar los diferentes puntos de las curvas de sinterabilidad de las piezas moldeadas, tanto las realizadas con 100% de RCDs, como las mezclas con arcilla de Zamora.

Este ciclo consta de tres fases y sus respectivas mesetas:

- ✓ **Debinding**: el objetivo de la etapa de eliminación o “debinding” es eliminar el ligante lo más rápidamente posible y con el menor impacto sobre el producto preservando la forma de los componentes. Este cometido no se consigue fácilmente ya que si el calentamiento se realiza muy rápidamente pueden aparecer problemas de contaminación debidos a una incompleta eliminación de los productos de descomposición del ligante o, en otras ocasiones, defectos

producidos por la formación de productos gaseosos que quedan ocluidos en el interior de las piezas dando lugar a porosidad [109]. El ciclo se inicia con una rampa continua de 300°C/hora durante 120 minutos desde la temperatura ambiente, hasta alcanzar los 600°C. En esta temperatura permanece estable durante las siguientes dos horas a fin de optimizar este proceso.

- ✓ **Presinterización:** esta fase del ciclo reduce la porosidad y el volumen de la pieza. La temperatura asciende 200°C en forma de rampa hasta alcanzar los 800°C y permanece en esta temperatura durante dos horas.
- ✓ **Sinterización:** como ya se ha desarrollado con anterioridad, sinterizar es producir piezas de alta resistencia y dureza calentando, sin llegar a la temperatura de fusión, conglomerados de polvo previamente conformados. En esta fase del ciclo térmico se vuelve a aplicar una rampa de dos horas de duración que se inicia en 800°C y finaliza a la temperatura final de cada proceso: (intervalo 1.100°C – 1.150°C para los RCDs moldeados; 1.130°C para los RCDs conformados mediante compresión uniaxial; e intervalos 1.110°C – 1.225°C para los diferentes especímenes resultantes de las combinaciones con arcillas de Zamora). Una vez alcanzada la temperatura final, el horno la mantiene durante dos horas en las que culmina el proceso de sinterizado.

El ciclo térmico finaliza con el descenso paulatino hasta la temperatura ambiente durante 13 horas. De este modo se evitan posibles roturas por choque térmico y el deterioro de las resistencias de SiC. En la Figura 46 se muestran especímenes en el horno.



Fig. 46: Piezas conformadas por moldeo antes y después de la sinterización.

Durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral el horno utilizado fue reformado para evitar pérdidas de temperatura, restaurando totalmente el refractario de la solera, muy deteriorado. En la Figura 47 (izquierda) se muestran las paredes y soleras del horno completamente restauradas, con las piezas en verde en su interior. El resultado de la sinterización se puede observar en la Figura 47 (derecha).



Fig. 47: Horno reformado (izq.) y piezas conformadas por compresión uniaxial antes y después de la sinterización (drcha.).

Las probetas sinterizadas se extraen del horno, se pesan y se miden, repitiendo el proceso ya relatado, para obtener su densidad. A fin de no comprometer la estabilidad dimensional de los especímenes moldeados con mezclas de arcilla de Zamora y esqueleto sólido de 125 y 250 micras procedente de los RCDs, se amplió la duración de la meseta final 60 minutos, comprobando que el resultado final era óptimo (Figura 48).



Fig. 48: Piezas de la mezcla de arcillas de Zamora con RCDs de 125 y 250 micras, conformadas por moldeo: (izq.) antes de la sinterización y (drcha.) después del proceso.

### 3.9. Adecuación superficial de las probetas

Después de analizar la sinterabilidad de los diferentes especímenes estudiados, resulta necesario realizar el acondicionamiento de la superficie de la muestra para poder caracterizar la microestructura de las piezas sinterizadas. De esta forma, se podrá llevar a cabo la observación mediante microscopía óptica de las piezas y, auxiliándonos del análisis de imagen, determinar su porosidad.

Para esta operación se utilizaron sendas pulidoras automáticas, marca Struers a una velocidad de trabajo de 250 r.p.m. La pulidora automática está compuesta por una base giratoria de sección circular (Figura 49), sobre la que se fijan lijas de carburo de silicio de la misma área de la plataforma. El proceso consiste en comenzar el desbaste por la lija de mayor granulometría superficial #180; a continuación, la de #500, y, por último, la de #1000. Se ejerce presión con la probeta sobre la lija mientras se refrigera con agua. Las piezas se giran 90° para que desaparezcan las marcas.



Fig. 49: Operación de desbaste en pulidora Struers.

Seguidamente, se realiza una segunda etapa de pulido. En este caso, la pieza se puede mover libremente sobre el disco para lograr una superficie brillante (pulido especular) con la ayuda de una dispersión con diamante 1 $\mu$ m.

### 3.10. Microscopía óptica

Una vez finalizada la fase de preparación superficial, se llevó a cabo un examen microscópico de las piezas más significativas.

Para la realización de este análisis se utilizó un microscopio de la marca Zeiss Axiovert 100 A, que lleva acoplado un binocular de 10x aumentos y cuatro objetivos de aumentos 4x, 10x, 20x y 50x. Además, fue utilizada una lupa de magnificación de la marca Celestron modelo Handheld Digital Pro, para tomar micrografías a bajos y medios aumentos (entre 20x y 200x). Ambos equipos se pueden ver en la Figura 50.



Fig. 50: Equipos de microscopía óptica utilizados.

El microscopio dispone de una cámara digital de la marca Optika Microscopes Italy de tres megapíxeles que dispone de un software específico Optika Vision Lite instalado en un ordenador de la marca LG para poder visualizar y capturar las imágenes. En el caso de la lupa de magnificación, las imágenes se procesaron a través del software con el que viene dotada, Celestron MicroCapture Pro versión 2.4.1. En la Figura 51 se pueden ver dos ejemplos de las imágenes obtenidas.

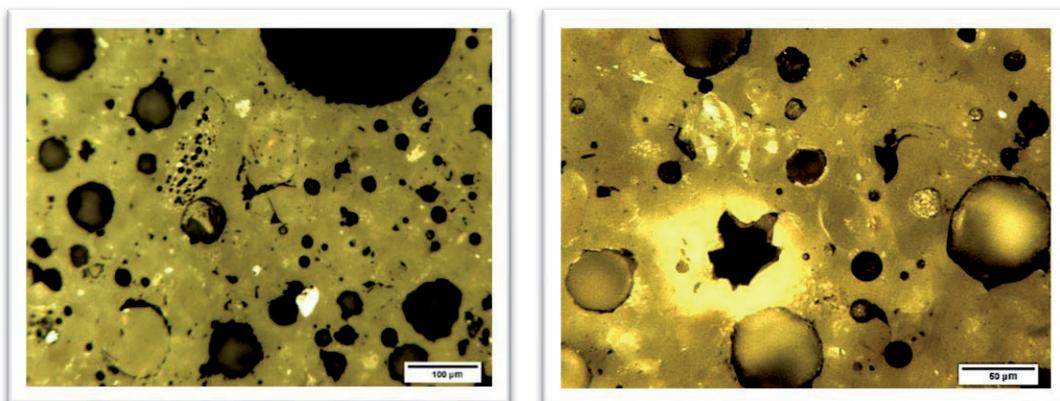


Fig. 51: Imágenes a diferentes aumentos de las muestras analizadas.

Se le dio una especial relevancia al cálculo de la porosidad superficial. Para ello se tomaron más de 20 microfotografías de la superficie pulida de cada pieza, aleatoriamente, y se trataron con el software libre para tratamiento de imágenes, *ImageJ*®. Este programa, mediante una serie de comandos, colorea de color rojo los poros o huecos y deja en color gris las zonas estructurales, haciendo posible obtener un porcentaje equivalente a la porosidad del material en esa imagen (Figura 52).

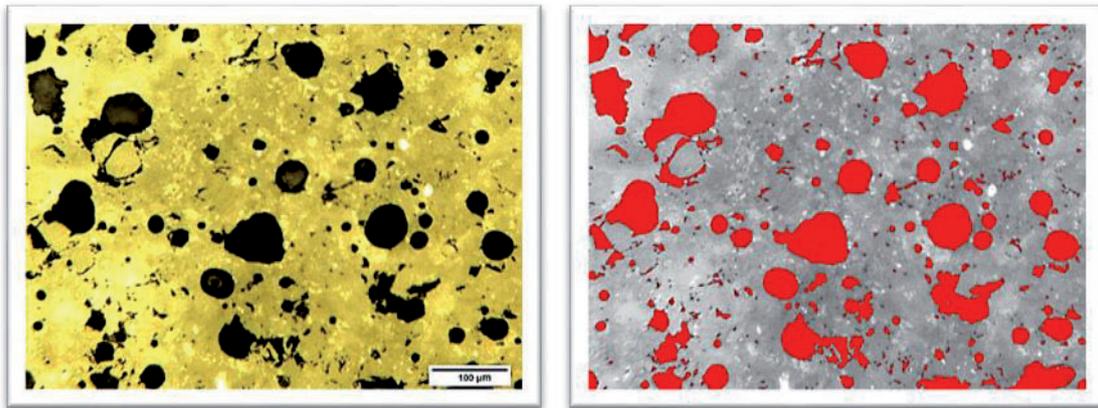


Fig. 52: Imagen (10x) y tratamiento con el software para obtener la porosidad superficial.

Fueron analizadas tanto las probetas conformadas por moldeo empleadas para establecer su curva de sinterabilidad, como las conformadas por compresión uniaxial a humedad incipiente utilizadas para realizar su curva de compresibilidad. Con los datos de porosidad se hizo un estudio de fiabilidad aplicando la distribución de Weibull.

### 3.11. Ensayo de compresión diametral

Uno de los objetivos fundamentales de este trabajo consistía en caracterizar la resistencia a tracción del material sinterizado exclusivamente a partir de RCDs, dado que este parámetro no se había estudiado en los trabajos anteriores de este grupo de investigación.

Se pretendía seguir el camino abierto por *Rocco et al.* [110, 111], primero, y *Acosta et al.* [112, 113], después, realizando una adaptación del ensayo de compresión diametral para evaluar la resistencia a tracción del material.

El ensayo de compresión diametral (ensayo brasileño) es un ensayo fácil de realizar que da como resultado la resistencia a tracción del material siempre que se cumplan una serie de proporciones entre el diámetro de la probeta, el ancho de reparto de la carga y la

longitud característica del material [112, 113]. La distribución de tensiones se puede observar en la Figura 53. Asimismo, por la simplicidad de las muestras y la de su ejecución, también ha sido usado por otros autores como *Larsson et al.*, para determinar el comportamiento a fractura de compactos en verde [114].

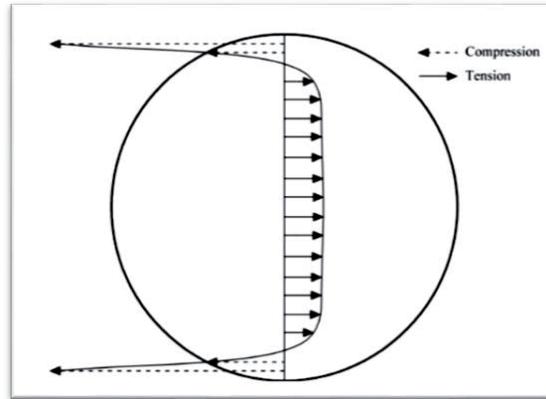


Fig. 53: Distribución de tensiones del ensayo brasileño [115].

Este ensayo es, por tanto, una adaptación de la norma UNE-EN 12390-6:2010 [116].

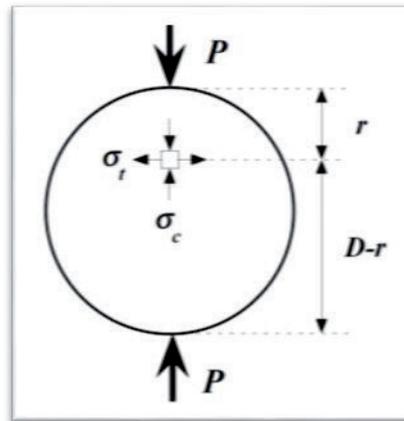


Fig. 54: Tensiones en el plano de aplicación de carga en una probeta del ensayo brasileño [117].

Una de las dificultades de interpretación de este tipo de ensayos se debe a que el material se encuentra sometido a un estado biaxial de tensiones en el que las tensiones de compresión son sustancialmente superiores a las de tracción que provocan la rotura (Figura 54). Las tensiones de tracción que aparecen, son máximas y constantes en el plano de aplicación de las cargas, mientras que las tensiones de compresión no son homogéneas. Según la teoría de la elasticidad, que puede consultarse en Timoshenko (1972), las tensiones que aparecen en dicho plano (Figura 55) son las siguientes [117]:

$$\sigma_t = \frac{2 \cdot P_{max}}{\pi \cdot e \cdot D} \quad (\text{Ecuación 2})$$

$$\sigma_c = \frac{2 \cdot P_{max}}{\pi \cdot e \cdot D} \left( \frac{D^2}{r \cdot (D-r)} - 1 \right) \quad (\text{Ecuación 3})$$

Donde  $P_{m\acute{a}x}$  es la carga máxima que aguanta el disco ( $N$ ),  $e$  es el espesor del disco ( $mm$ ),  $D$  su diámetro ( $mm$ ) y  $r$  la distancia al punto de aplicación de una de las cargas ( $mm$ ).

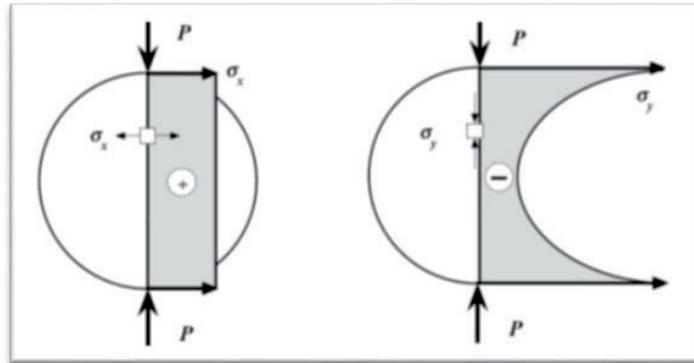


Fig. 55: Distribución de tensiones en el plano de aplicación de la carga [117].

Los ensayos se efectuaron en una máquina universal de ensayos marca Servosis y modelo ME 450/50 de 500 kN de capacidad máxima. El control de los ensayos se hizo con la posición del pistón a una velocidad de carga de 0,1 kN/s.

Para un óptimo reparto de la fuerza diametral se colocó un apoyo de madera de 4mm de ancho a lo largo de todo el espesor de la probeta. Además, los especímenes a ensayar fueron introducidos en un dispositivo multiensayo, tipo capilla, a fin de facilitar la realización de los test. Ambos extremos se pueden observar en la Figura 56.



Fig. 56: Apoyos de madera y capilla multiensayo con los discos cerámicos.

Se ensayaron 50 discos fabricados únicamente a partir de los RCDs. Dado que la resistencia de un material frágil no es una propiedad intrínseca del mismo, sino que lleva asociada una cierta variabilidad relacionada con la población de defectos del material considerado, además de obtener el valor de la resistencia a tracción promedio, los resultados se han interpretado utilizando la distribución de Weibull, también conocida como la teoría del eslabón más débil. Del mismo modo, se realizó este ensayo sobre las diferentes muestras sinterizadas con arcillas de Zamora y esqueleto sólido de RCDs.

Por último, cabe resaltar que los mecanismos de rotura son indicativos de la validez del ensayo y pueden estudiarse por medio del patrón de fisuración, tal y como se indicará en la discusión de resultados.

### 3.12. Ensayo de compresión simple

En trabajos anteriores se había medido la resistencia a compresión simple con los subproductos resultantes del ensayo de flexión.

Esto hacía necesario aplicar factores de corrección. En esta tesis se optó por trabajar con probetas cilíndricas adaptando el ensayo a lo establecido en las normas ASTM C773-88 [118] y UNE-EN ISO 14544:2016 [119], para lo cual las probetas debían mantener una relación altura frente a diámetro (esbeltez) comprendida entre 1,9 y 2,1.

Uno de los problemas fundamentales a resolver para realizar esta investigación era lo costoso de obtener el polvo con un tamaño máximo de partícula adecuado ( $D \leq 63\mu\text{m}$ ). Esto hacía necesario fabricar probetas pequeñas, siempre que cumplieran lo establecido por las citadas normas. Se sinterizaron, por tanto, especímenes cilíndricos de 4 cm de altura y 2 cm de diámetro que fueron conformados por compresión uniaxial.

El ensayo de compresión simple consiste en la aplicación de una fuerza paralela al eje de la probeta en su cara superior, estando la inferior totalmente apoyada. Esta fuerza se va incrementando, lentamente, hasta que el espécimen ensayado se rompe. De este modo se puede calcular la resistencia a compresión ingenieril  $[\sigma_c]$  medida en  $N/mm^2$  (MPa) (Ecuación 4) y la deformación ingenieril  $[\varepsilon_c]$  (Ecuación 5). Asimismo, se puede calcular el módulo de elasticidad a compresión  $[E_c]$  en (MPa), que se obtiene a través de la pendiente de la recta que se obtiene al representar la curva tensión-deformación ( $\sigma_c$  frente a  $\varepsilon_c$ ).

$$\sigma_c = \frac{F}{A} \quad \text{(Ecuación 4)}$$

$$\varepsilon_c = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{(L-L_0)}{L_0} \quad \text{(Ecuación 5)}$$

Donde **F** es la fuerza aplicada hasta rotura de la probeta expresada en *newtons* (*N*), **A** es el área en la cual se aplica la fuerza en la pieza en *mm*<sup>2</sup>, **L** la longitud de la probeta en la dirección que se aplica la fuerza en *mm* y **L<sub>0</sub>** la longitud de la probeta cuando se le ha aplicado la fuerza en *mm*.

Los ensayos se efectuaron en una máquina universal de ensayos marca SERVOSIS y modelo ME 450/50 de 500 kN de capacidad máxima. El control de los ensayos se hizo con la posición del pistón a una velocidad de carga de 0,1 kN/s. De nuevo los especímenes se introdujeron en un dispositivo multiensayo, tipo capilla, como se puede apreciar en la Figura 53.

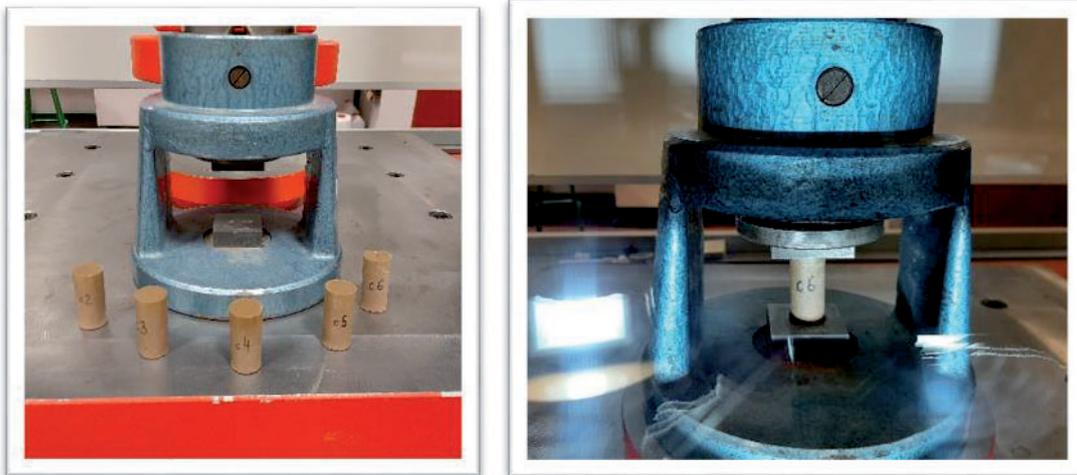


Fig. 57: Probetas sinterizadas para realizar el ensayo de compresión simple.

### 3.13. Ensayo de flexión tres puntos con entalla

Otro de los objetivos de partida de esta tesis doctoral era caracterizar la resistencia a flexión del material y su comportamiento a fractura. En trabajos anteriores se había utilizado la norma ASTM C67 – 12 [120], en la cual primeramente se indica la realización del ensayo a flexión de la pieza rectangular. Posteriormente con uno de los trozos de esa misma pieza se realiza el ensayo de compresión y con el trozo sobrante un ensayo de absorción de agua [22]. Mediante este test a flexión, las probetas rompían en secciones

oblicuas y por ello se decidió implementar un ensayo sobre piezas entalladas que nos permitiera comparar los valores de la resistencia a flexión y, además, obtener la tenacidad a fractura,  $K_I$ , y la energía de fractura,  $G_F$ .

En este sentido, cabe reseñar que la mayoría de los autores inciden en que estos ensayos de flexión tres puntos sobre piezas entalladas tienden a ser inestables debido a que la rigidez de la probeta es mayor que la de los dispositivos de carga habitualmente disponibles. Esto hace que, normalmente, sean la tenacidad a la fractura, determinada a partir de la carga máxima, y la energía de fractura, medida como el área bajo la curva carga – desplazamiento, lo único que se pueda medir en estas pruebas [121, 122].

En cualquier caso, y dado que la norma UNE 7540:1998 [123] sí ofrece la opción de calcular la **resistencia nominal** a partir de la probeta de flexión preagrietada (Ecuación 6), en esta Tesis doctoral se compararán los resultados así obtenidos, frente a los de trabajos anteriores [22] para razonar la coherencia de los mismos.

$$\sigma_N = \frac{3 \cdot P \cdot S}{B \cdot (W - a)^2} \quad \text{(Ecuación 6)}$$

$P$  es la carga máxima del ensayo, expresada en *newtons*;  $S$ , la distancia entre apoyos (*mm*);  $B$ , el espesor de la probeta (*mm*);  $W$ , el canto de la pieza (*mm*); y  $a$ , el tamaño inicial de la entalla (*mm*), tal y como se puede observar en la Figura 58.

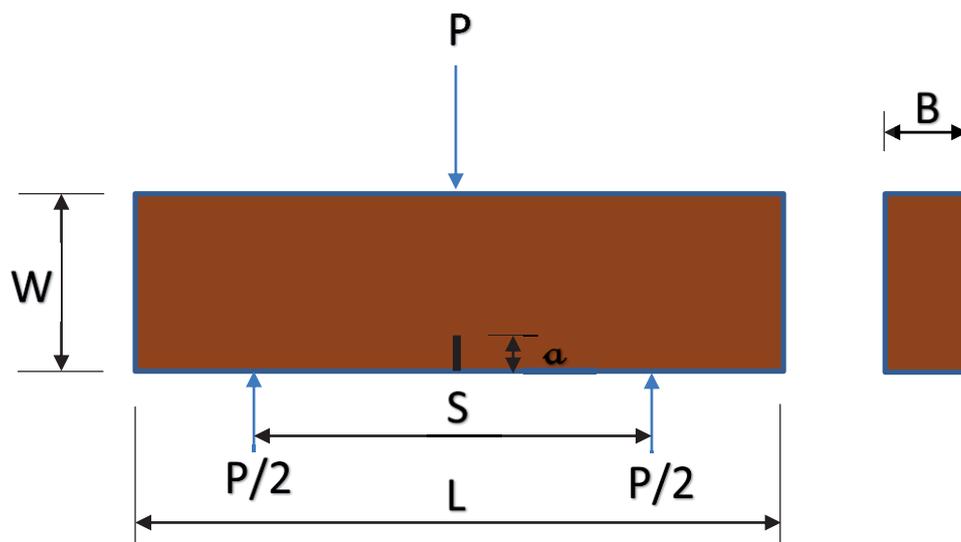


Fig. 58: Esquema del ensayo de flexión 3 puntos sobre piezas entalladas.

Como se ha comentado, en este trabajo se optó por determinar la tenacidad a fractura para lo que se procedió a mecanizar una entalla en probetas con geometría de flexión tres puntos.

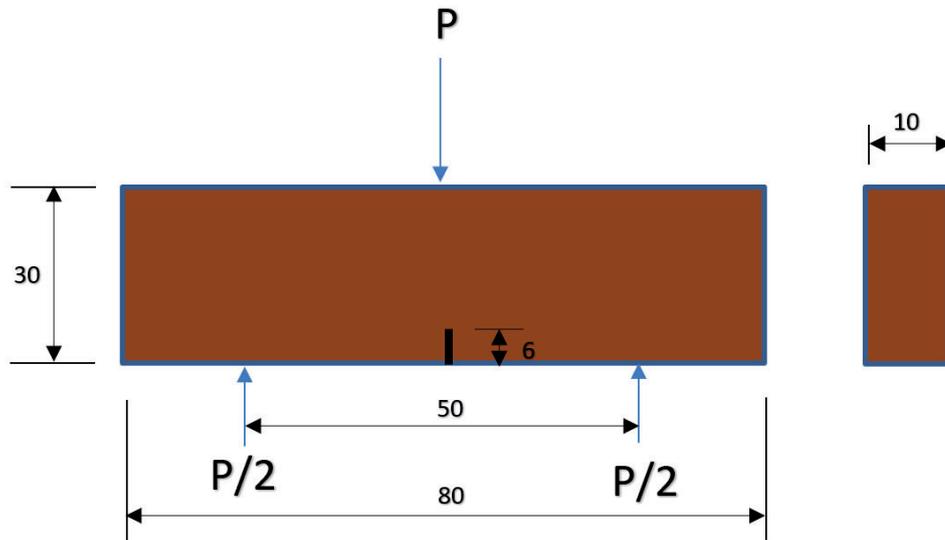


Fig. 59: Dimensiones de las probetas realmente ejecutadas (cotas en mm).

Las dimensiones de las probetas se muestran en la Figura 55. Los ensayos se realizaron en una máquina universal de ensayos marca SERVOSIS y modelo ME 450/50 con una célula de 50 kN de capacidad máxima. El control de los ensayos se hizo con la posición del pistón a una velocidad de desplazamiento de 50  $\mu\text{m/s}$ . Durante los ensayos las vigas se apoyaban en dos cilindros rígidos que podían rodar sin apenas rozamiento sobre su apoyo, tal y como se aprecia en la Figura 60.

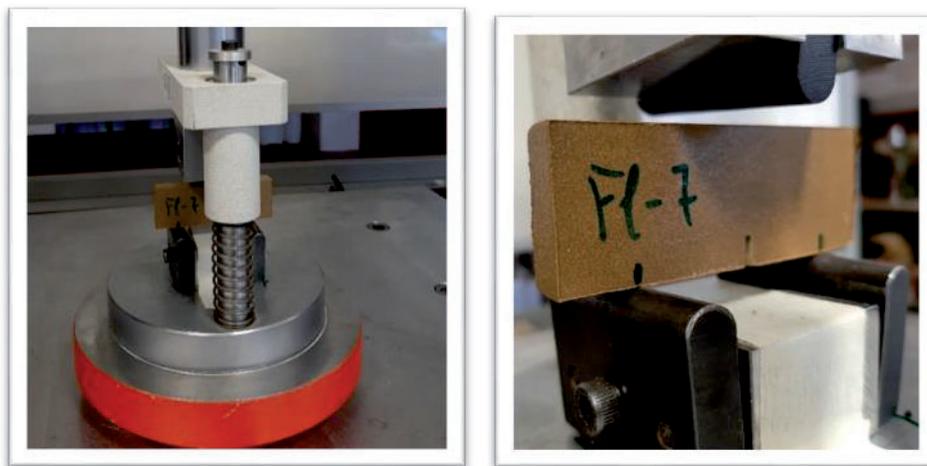


Fig. 60: Disposición del ensayo de flexión tres puntos sobre piezas entalladas.

Las entallas fueron mecanizadas con una cortadora manual refrigerada de sobremesa de la marca STRUERS Labotom provista de un disco de vidia (Figura 61). Para conseguir que las entallas fueran idénticas, se instaló un tope en el brazo de la cortadora, consiguiendo que tuvieran una longitud de 6 mm y un espesor de 2 mm (el del disco).

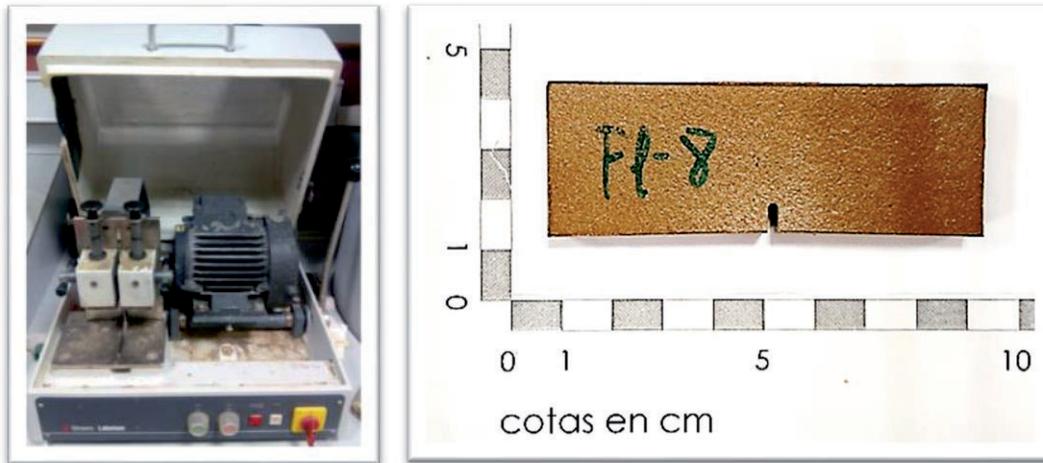


Fig. 61: Cortadora manual marca Struers y probeta entallada.

Para obtener la tenacidad a fractura  $K_{IC}$  se siguieron las directrices del método de *Awaji et al.* [124]. Las Ecuaciones 7, 8 y 9, describen los cálculos:

$$K_{IC} = \frac{3 \cdot P \cdot \frac{a}{2} \cdot Y}{2 \cdot B \cdot W^{\frac{3}{2}}} \quad \text{(Ecuación 7)}$$

$$Y = \frac{1,99 - \alpha \cdot (1 - \alpha) \cdot (2,15 - 3,93 \cdot \alpha + 2,7 \alpha^2)}{(1 + 2 \cdot \alpha) \cdot (1 - \alpha)^{\frac{3}{2}}} \quad \text{(Ecuación 8)}$$

$$\alpha = \frac{a}{W} \quad \text{(Ecuación 9)}$$

$P$  es la carga máxima del ensayo, expresada en *newtons*;  $S$ , la distancia entre apoyos (*mm*);  $B$ , el espesor de la probeta (*mm*);  $W$ , el canto de la pieza (*mm*); y  $a$ , el tamaño inicial de la entalla (*mm*).

La relación  $\alpha$  entre la longitud de la grieta y el canto de la probeta se situó en todos los casos en torno a 0,2.

Otra opción para calcular la tenacidad a fractura es optar por los ensayos de indentación, mediante los cuales se puede determinar la tenacidad a fractura sin tener que generar una grieta a partir de un defecto (entalla). El método consiste en la aplicación de una indentación Vickers al material en cuestión y la medida de la longitud de las grietas (Figura 62) que se propagan desde los vértices de la indentación [125].

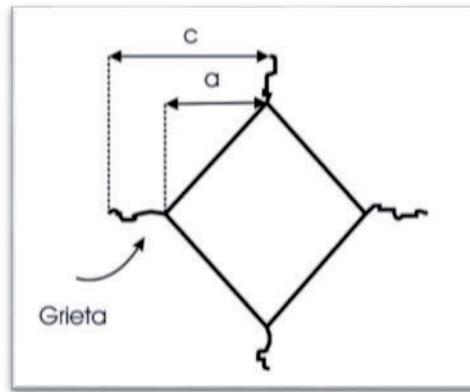


Fig. 62: Huella de indentación Vickers [126].

Para calcular  $K_{IC}$  por este método se han desarrollado un sinnúmero de ecuaciones. Algunas de ellas requieren el valor del módulo de Young para su utilización, además de los resultados del ensayo de dureza [126].

Las ecuaciones se dividen en dos grupos: empíricas y experimentales. Entre las primeras, una de las más utilizadas es la propuesta por Evans (Ecuación 10) [127], mientras que de las segundas destaca por su empleo la de Niihara (Ecuación 11) [128].

$$K_{IC} \approx 0,15 \cdot (H \cdot \sqrt{a}) \cdot \left(\frac{c}{a}\right)^{-1,5} \quad \text{(Ecuación 10)}$$

$$K_{IC} \approx 0,0298 \cdot (H \cdot \sqrt{a}) \cdot \sqrt{\frac{E}{H}} \cdot \left(\frac{c}{a}\right)^{-1,38} \quad \text{(Ecuación 11)}$$

$$H = \frac{1,8 \cdot P}{a^2} \quad \text{(Ecuación 12)}$$

Donde  $K_{IC}$  es la tenacidad a fractura medida en  $MPa \cdot m^{1/2}$ ,  $H$  es la dureza Vickers expresada en  $MPa$  (Ecuación 12),  $E$  es el módulo de Young ( $MPa$ ),  $P$  es la carga de prueba en durómetro Vickers ( $N$ ),  $c$  representa la longitud media de las grietas obtenidas

en las puntas de huella Vickers ( $\mu m$ ) y  $a$  la longitud media de la mitad de la diagonal de la huella Vickers ( $\mu m$ ).

Para completar el estudio a flexión se calculó también la energía de fractura,  $G_F$ .  $G_F$  es, por definición, la cantidad de energía necesaria para crear una unidad de superficie completamente fisurada [129].

La forma más directa de determinarla es mediante un ensayo de tracción uniaxial estable. Desafortunadamente, es difícil realizar ensayos estables y representativos de tracción uniaxial [130].

Una forma alternativa consiste en el empleo de ensayos de flexión con carga central para determinar la energía de fractura mediante la determinación del trabajo de fractura propuesto inicialmente por Hillerborg [131] y cuyo procedimiento experimental se adoptó por el Comité Europeo RILEM (Reunión Internacional de Laboratorios y Expertos en Materiales) bajo la denominación RILEM TC50-FCM para determinar la energía de fractura mediante ensayos de flexión sobre probetas entalladas [131]. Para la medida de la energía de fractura,  $G_F$ , se calculó el área bajo la curva carga – desplazamiento del ensayo a flexión tres puntos de piezas entalladas ( $W_0$ , Figura 63), teniendo en cuenta también el trabajo proporcionado por el peso de la probeta y el equipo de ensayo que gravita sobre ella y que contribuye a la rotura de la probeta [132].

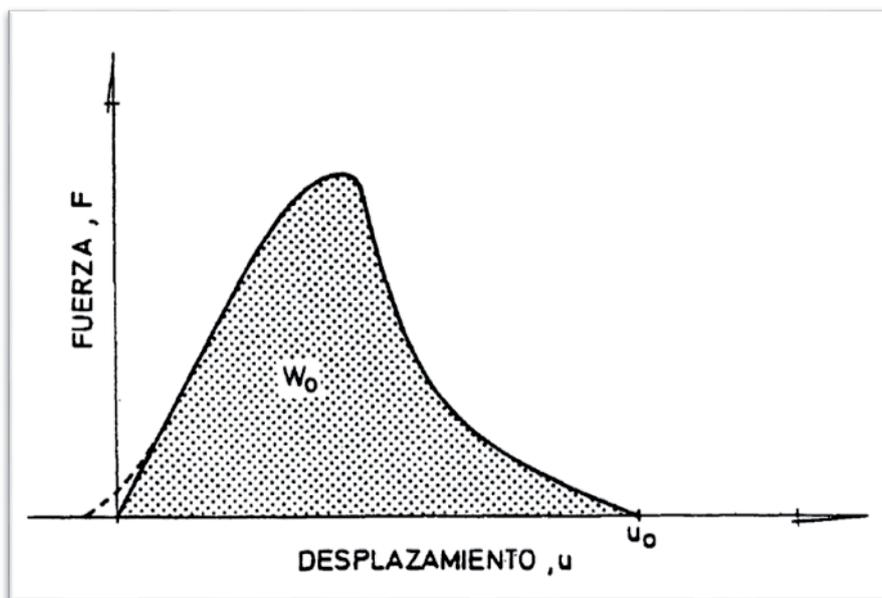


Fig. 63: Curva fuerza-desplazamiento de un ensayo de flexión en tres puntos [132].

De este modo, calculamos la energía de fractura mediante la expresión (Ecuación 13):

$$G_F = \frac{W_0 + m \cdot g \cdot u_0}{A_{lig}} \quad (\text{Ecuación 13})$$

Donde  $W_0$  es el área bajo la curva carga-desplazamiento registrada ( $N \cdot m$ ),  $A_{lig}$  es el área del ligamento inicial ( $m^2$ ),  $u_0$  la deformación al final del proceso (Figura 63) expresada en metros y  $m$  la suma de la masa de la probeta más dos veces la masa del mecanismo de carga que gravita sobre ella ( $kg$ ) [132].

### 3.14. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB o SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersada de Rayos X (EDX o EDS)

Aunque la caracterización de las muestras de forma macroscópica en los materiales se puede hacer por inspección visual, cámara de fotos (CCD) con aumentos o microscopía óptica, se precisa de otras microscopias para poder obtener una mayor información y mayor detalle sobre las estructuras de los materiales y su composición. Esta última no se puede obtener por lo métodos tradicionales comentados previamente con inspección visual o microscopio óptico de forma cuantitativa. Sin embargo, la microcopia electrónica a través de técnicas como la espectroscopia de energía dispersada de Rayos X (de aquí en adelante EDS o EDX) nos proporciona información precisa.



Fig. 64: Equipo utilizado en el Centro de Láseres Pulsados, Salamanca.

En esta Tesis Doctoral se han realizado para ello medidas con microscopía electrónica de barrido (Figura 64) en alto vacío (hasta  $10^{-8}$  mbar) y técnicas de detección mediante detectores de electrones secundarios (SE) con un detector SE Everhart-Thornley y mediante espectroscopía de retrodispersión (BSD) con un detector de 4 canales. Para los análisis cuantitativos se ha usado el detector X-Max de Oxford para la detección de los Rayos X emitidos por la muestra mediante Espectroscopía de energía dispersada de Rayos X.

Para la caracterización de algunas de las muestras de esta tesis se han utilizado técnicas de microscopía electrónica de barrido (de aquí en adelante SEM, Scanning Electron Microscopy). El procedimiento de trabajo del SEM consiste en escanear la superficie de un espécimen o muestra con un haz focalizado de electrones acelerados. La Figura 65 muestra un esquema de la columna de un microscopio electrónico hasta la muestra.

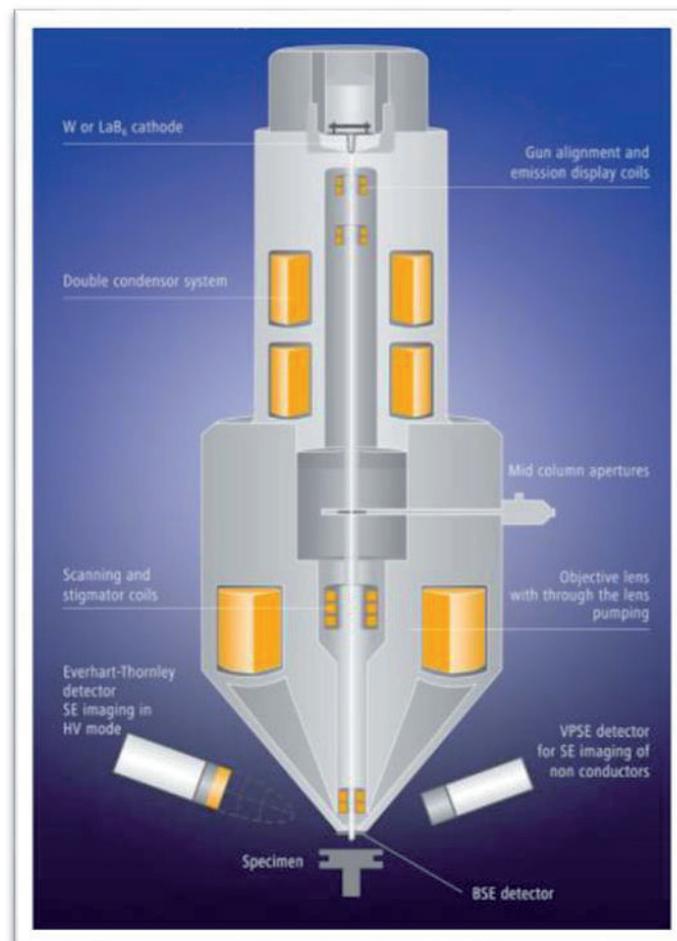


Fig. 65: Esquema del sistema de un microscopio electrónico de Barrido (SEM) con los algunos componentes críticos desde el cañón de electrones hasta los detectores y muestra [133].

La Figura 66 recoge un esquema con los distintos tipos de señales procedentes de la interacción de este haz de electrones con la muestra. Éstos pueden ser recogidos por los detectores instalados en la cámara de vacío y procesados por un programa de control con el que se obtienen imágenes en alta resolución de hasta unas pocas decenas de nanómetros dependiendo del tipo de microscopio electrónico de barrido.

El microscopio SEM EVO HD25 con el que cuenta el Centro de Láseres Pulsados (CLPU) ha sido suministrado por la casa comercial CARL ZEISS Microscopy. En la Figura 67 se muestra el esquema de la columna del EVO HD25 y la óptica electrónica donde los electrones son emitidos, acelerados, deflectados, focalizados y escaneados. Las principales características de la óptica del EVO son el condensador y los objetivos de lentes magnéticas. En esta misma Figura 67, también se puede observar un esquema del sistema de detección de electrones Secundarios Everhart-Thornley y el sistema de detección X-Max para EDS.

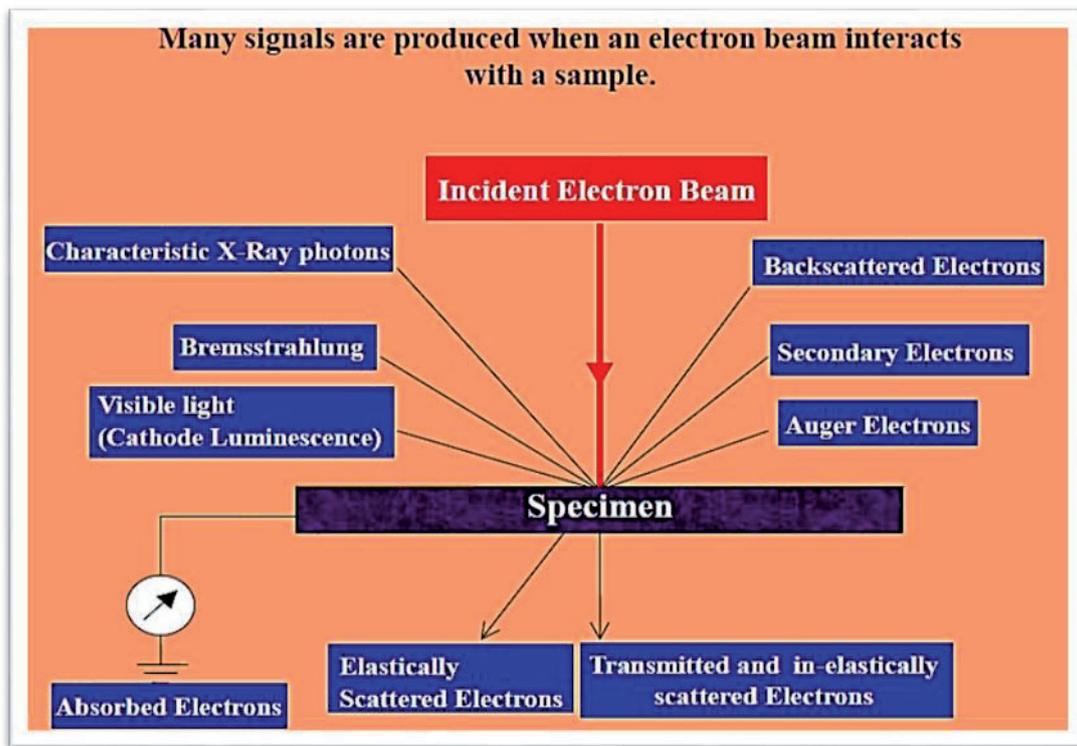


Fig. 66: Procesos que se pueden estudiar mediante microscopía electrónica [133].

El equipo de trabajo empleado, el citado con anterioridad SEM EVO HD25, tiene las siguientes especificaciones:

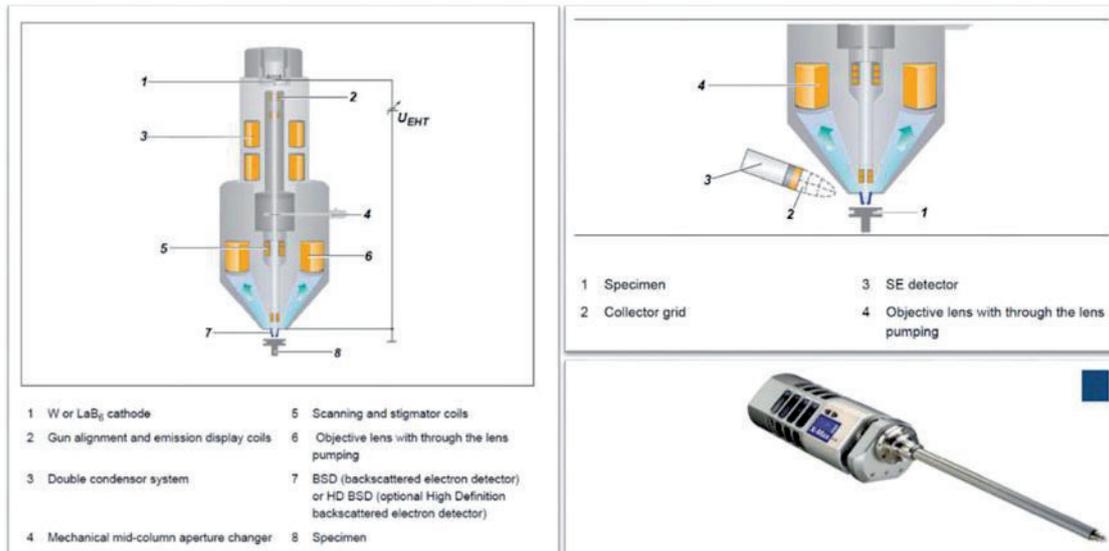


Fig. 67: Esquema de la óptica electrónica del EVO HD25, esquema del sistema de detección SE e imagen del detector de X-Max para EDS [134].

- ✓ Cañón termoiónico de electrones con filamento LaB<sub>6</sub> (EVO\*HD está equipado con una fuente de alto brillo que, para voltajes de aceleración bajos, aumenta hasta 10 veces el brillo en comparación con filamentos LaB<sub>6</sub> estándar).
- ✓ Gran cámara de vacío de 420 mm de diámetro y 330 mm de altura.
- ✓ Plataforma para muestras motorizada en 5 ejes.
- ✓ Carrusel para albergar hasta 9 muestras (bases de 12 mm).
- ✓ Rangos de presión de trabajo: alto vacío ( $10^{-6}$  Pa) y presión variable (10 - 273 Pa).

Este equipo dispone de diferentes detectores que se pueden ver en la Figura 68 como SED (o SE), VPSE y BSD:



Fig. 68: Imagen de final de la columna donde se pueden observar tres tipos de detectores [134].

- ✓ SED – Detector de Electrones Secundario tipo Everhart-Thornley: permite trabajar en un amplio rango de voltajes (1kV - 30 kV) para obtener información topográfica y estructural de la superficie de la muestra (Figura 69).

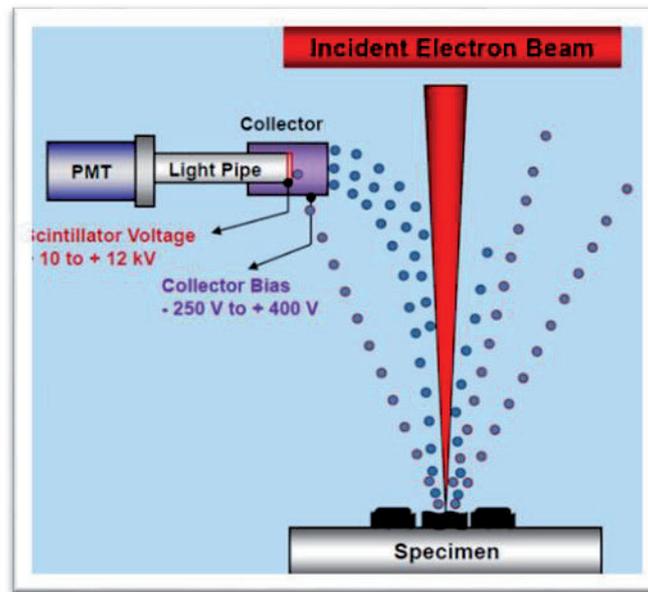


Fig. 69: Esquema de operación mediante el detector SED [133].

- ✓ VPSE – Detector de Electrones Secundarios en modo Presión Variable (Figura 70): adecuado para impedir efectos de carga en muestras no conductoras. El gas neutraliza los electrones atrapados en la superficie, de forma que estabiliza la emisión de electrones secundarios.

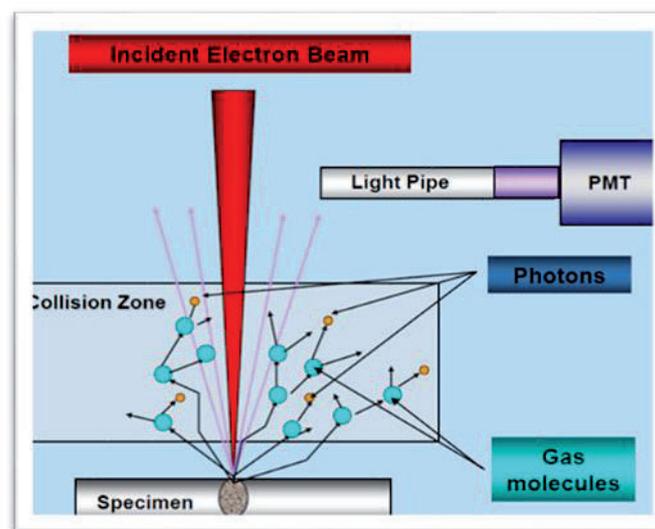


Fig. 70: Esquema de operación mediante el detector VPSE [133].

- ✓ BSD – Detector de Electrones Retrodispersados de 4 segmentos (Figura 71): la emisión de electrones retrodispersados de una muestra está relacionada con el número atómico del material del que está compuesta, por lo que esta técnica es de interés en geología, metalurgia, física de materiales y otras materias análogas. Además, en su modo topográfico, puede revelar detalles superficiales con gran calidad.

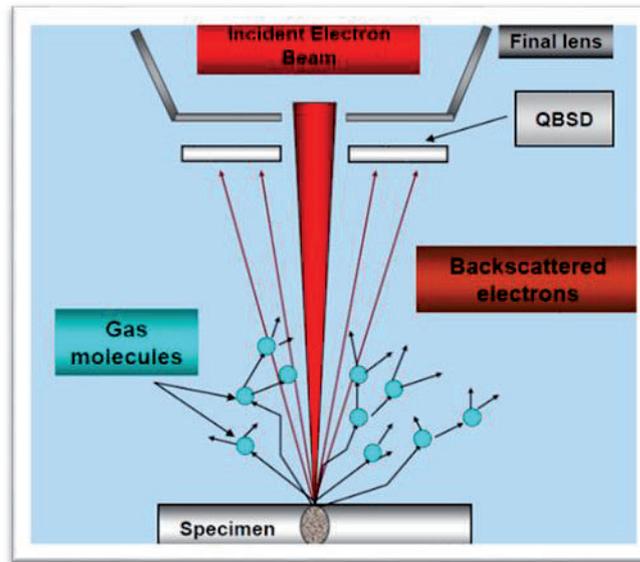


Fig. 71: Esquema de operación mediante el detector BSD [133].

Las técnicas asociadas se detallan a continuación:

- ✓ STEM – Detector de Microscopio Electrónico de Barrido por Transmisión: en este tipo de microscopio, el detector se sitúa debajo de la muestra, por lo que ésta tiene que ser lo suficientemente fina para que los electrones la puedan atravesar. La configuración permite que el detector, de tipo diodo, se sitúe a muy poca distancia de la muestra, mejorando así la resolución, que es comparable a la de un BFTEM. Puede trabajar en modo de presión variable. Esta técnica no ha sido empleada en este trabajo.
- ✓ EDS – Detector de Espectroscopia de Energía Dispersada de Rayos X: dispositivo con el que se obtiene la composición química de las muestras mediante el análisis de la emisión de Rayos X. Es una técnica muy empleada en Ciencia de Materiales, ya que, además de la información sobre los elementos que contiene la muestra, puede dar información sobre su distribución e incluso sus concentraciones. El

detector X-Max de Oxford es de tipo SDD 20 mm<sup>2</sup> de la marca Oxford Instruments (ver Figura 67) y controlado por el programa AZtec®.

- ✓ EDS/EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) es una técnica de análisis elemental y de composición basada en la información de los Rayos X producidos por la irradiación de electrones. Cuando un electrón incidente crea una vacante en el orbital electrónico de la capa interna de un átomo constituyente, se transfieren electrones con un nivel electrónico superior desde la capa externa para estabilizarlo. Los Rayos X emitidos en este proceso se denominan “característicos” y tienen un valor energético específico para cada elemento.



Fig. 72: Ejemplo de medida adquirida mediante EDS [135].

A partir de la energía de los Rayos X característicos obtenidos, se puede identificar en pocos segundos la presencia de los elementos (4Be a 98Cf) en la muestra (análisis cualitativo). La intensidad de los Rayos X característicos también puede utilizarse para medir el contenido de cada elemento (análisis cuantitativo, Figura 72) y analizar la segregación dentro del campo de visión (cartografía o mapping de Rayos X).

- ✓ EBSD – Detector de Difracción de Electrones Retrodispersados: esta técnica puede determinar la orientación cristalográfica de materiales cristalinos y semicristalinos. El detector HKL Nordlys de Oxford Instruments está controlado por el programa AZtec® y cuenta con el programa de análisis CHANNEL 5 ®. Esta técnica tampoco ha sido utilizada en esta Tesis Doctoral.

Por último, cabe reseñar que la calidad de las imágenes depende en gran medida de la preparación de la muestra y, por lo tanto, esta tarea resulta fundamental cuando se quieren obtener imágenes de alta resolución.

Hay que indicar que se hicieron con un recubrimiento mediante sputtering de oro de 5  $\eta\text{m}$  de espesor, aproximadamente, mediante el metalizador/evaporador QUORUM Q15RES que posee la Facultad de Medicina de la Universidad de Salamanca (Figura 73).

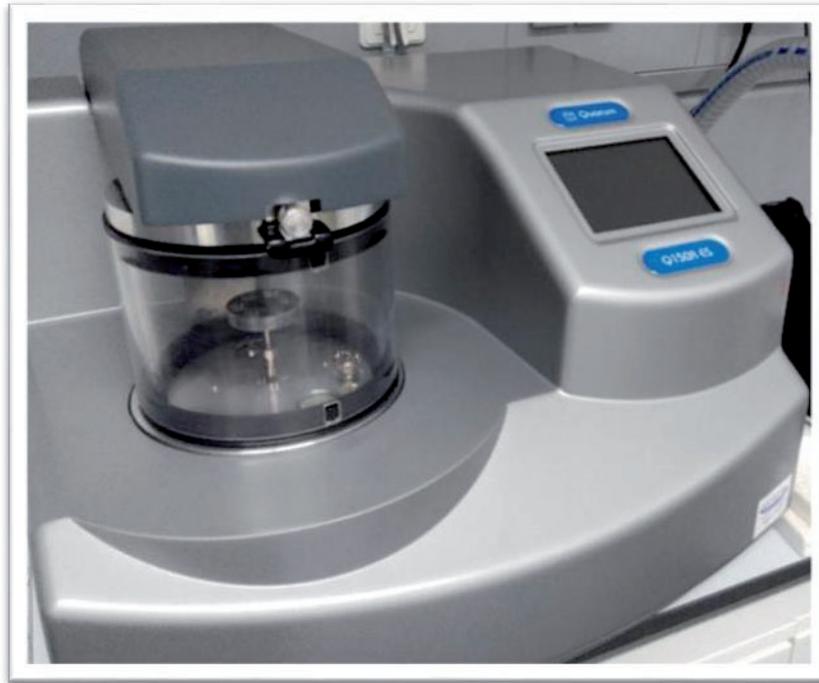


Fig. 73: Metalizador empleado en la preparación de las muestras [136].

### 3.15. Correlación Digital de Imágenes (Digital Image Correlation - DIC)

La metodología de Correlación Digital de Imágenes (en inglés Digital Image Correlation, en adelante DIC), es una técnica experimental óptica no intrusiva que utiliza el valor de gris de un pixel para realizar una correlación de posición de dicho pixel entre un estado cargado y otro de referencia, generalmente sin carga. Al encontrar la ubicación en la imagen deformada permite obtener el campo completo de desplazamientos en la superficie de la probeta en ensayo [137].

Mediante el empleo del método DIC se ha buscado determinar la distribución tensodeformacional en las diferentes piezas durante el ensayo brasileño haciendo uso de la medición de sus desplazamientos gracias a una superficie moteada. Para desarrollar esta técnica las piezas se pintan con spray de pintura blanco y posteriormente con una capa parcial de pintura negra también en spray, para tener una superficie moteada en la que se puedan registrar adecuadamente la separación entre los diferentes puntos de la

probeta. El empleo de pintura en spray además reduce el efecto que se produce sobre el ensayo debido a la inserción de esta, pues se trata de una capa discontinua y por tanto el exceso de resistencia que puede ofrecer es despreciable.

En esta Tesis Doctoral van a analizarse, especialmente, las probetas sometidas al ensayo de tracción indirecta, si bien también se analizarán, brevemente, la apertura de entalla y el comportamiento a flexión tres puntos de las probetas entalladas. Se analizará la tensión en el eje x (tracción indirecta en el ensayo brasileño), por ser esta la de mayor interés durante el ensayo realizado y la que va a producir la ruptura de la pieza.

En este caso se han tomado varias probetas de las cuales se analizan los últimos 200 fotogramas registrados, aproximadamente, comparándose con una imagen inicial de la pieza, empleada como imagen referencia. Esta cifra se toma porque capta una adecuada evolución del estado tensional de la probeta sin incrementar demasiado los tiempos de cálculo asociados a un mayor número de fotogramas. Las imágenes son procesadas previamente mediante el software libre *ImageJ*® haciendo uso de las herramientas “Sharpen” y “Adjust Brightness/Contrast” para lograr una mayor definición de las zonas de cada color y un mayor contraste entre ambos colores, favoreciendo así el reconocimiento de cada uno de ellos y disminuyendo la escala intermedia de grises que puedan inducir a error en los cálculos, y posteriormente son analizadas mediante *NCorr*®, un subprograma de análisis de imagen diseñado para funcionar en base a *MathLab*®.

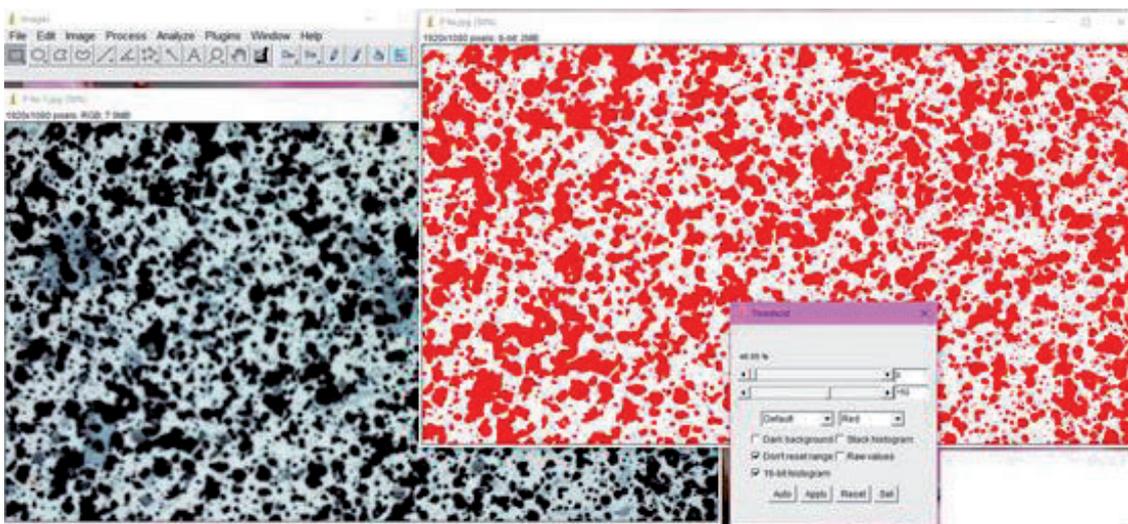


Figura 74. Ejemplo de texturización para correlación digital de imágenes (DIC).

Antes de realizar el análisis se comprueba que las imágenes tengan un porcentaje adecuado de color blanco y negro, empleándose para esto el software libre *ImageJ*® con la herramienta “Adjust Threshold”, la cual muestra que aproximadamente el 50% de las probetas son de cada uno de los colores (Figura 74), y por tanto las muestras pueden ser analizadas adecuadamente [138].

Una vez tratadas las imágenes para aumentar la nitidez y el contraste, se debe de establecer una Región de Interés (ROI por sus siglas en inglés), zona en la cual se va a realizar el análisis. Para estas probetas se va a tomar toda la pieza, exceptuando la parte más externa de las mismas, por generarse en ésta mucho error debido a cambios de luminosidad en el ambiente, que pueden inducir a errores que se propaguen al cálculo en toda la pieza. Se muestra en la Figura 75 la definición de la ROI para una de las piezas analizadas.

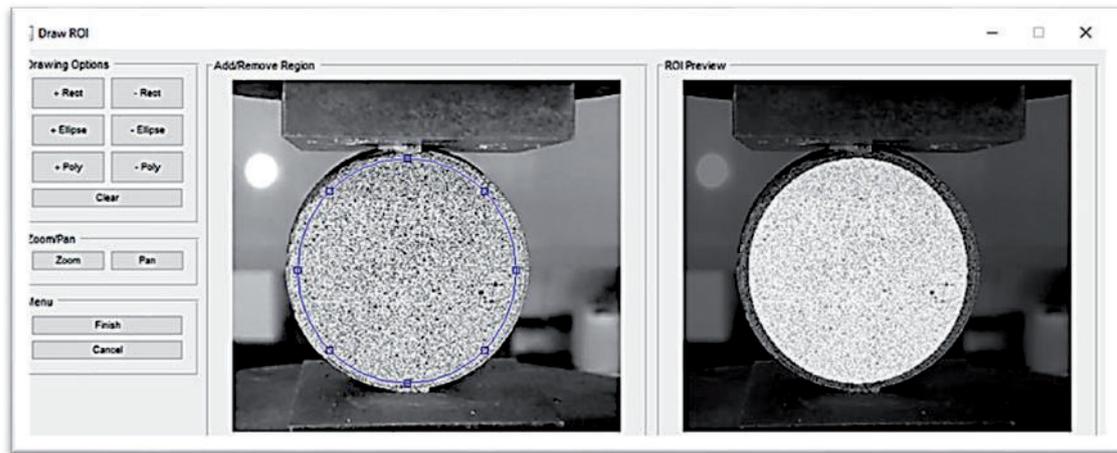


Fig. 75: Definición de la ROI.

El siguiente paso consiste en definir el espaciado de la malla, para lo cual se puede fijar el espacio entre nodos o bien el espacio ocupado por cada una de las zonas de la malla. Se escoge una distancia de 2 o 3 píxeles entre elementos, según el tamaño de las marcas de pintura que se hayan realizado, esto es mostrado en la Figura 76a. Un tamaño menor que el punto a analizar puede llevar a complicaciones en el momento del cálculo, al no poderse diferenciar una región de otra, y un tamaño excesivamente grande a que el cálculo no sea el adecuado al omitirse demasiada información.

Antes de iniciarse el cálculo se tiene que definir el primer punto a analizar de la probeta. En este punto es en el que se va a producir la primera aproximación del cálculo

tensodeformacional y si se realiza inadecuadamente, el error puede propagarse por toda la probeta, llevando a un análisis erróneo de los datos. Se seleccionan puntos alejados de la zona central, en los que se espera que la variación del campo tensional sea menor, y por tanto menos sensible de que se produzca error en su cálculo, pues la acumulación de tensiones es esperable que se produzca especialmente en la zona central. Se muestra en la Figura 76b la colocación de la semilla de cálculo.

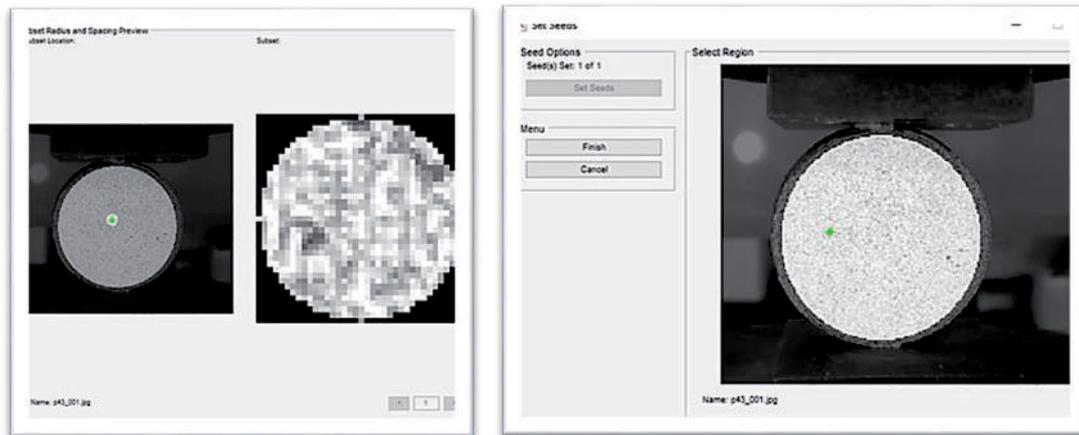


Fig. 76: a) Establecimiento de la malla y b) colocación de semillas de cálculo.

Con todo esto se puede determinar el desplazamiento mediante el seguimiento de las marcas de pintura y, a partir de este desplazamiento, determinar el campo tensional en la ROI analizada.

### 3.16. Método de Elementos Finitos (MEF)

Los elementos finitos consisten en un método de análisis en ingeniería que permite reproducir virtualmente un componente o sistema mecánico en situación de trabajo real ofreciendo las ventajas de la reducción de costes, tiempo, equipamiento y accesibilidad necesarios en un análisis real. Actualmente, el método ha logrado desarrollarse en casi todos los campos de la ingeniería por lo que un análisis con elementos finitos puede aplicarse a casi todos los problemas de la industria.

Habitualmente el manejo del método ha requerido un profundo conocimiento físico-matemático pero en la actualidad la disponibilidad de software y hardware han puesto al alcance de los usuarios esta potente herramienta. En términos matemáticos, el Método de Elementos Finitos (MEF) es una técnica numérica para la resolución de problemas

descritos como un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales. Utilizando los elementos finitos, se puede analizar cualquier forma, utilizar métodos diferentes para idealizar la geometría y obtener resultados con la precisión deseada [139].

El MEF es un método de aproximación de ecuaciones diferenciales parciales que se aplica a problemas continuos. El continuo es la geometría compleja que se va a calcular. La geometría se divide en partes, los elementos. El comportamiento de estos elementos viene definido por un número finito de puntos, los nodos. Estos nodos son la conexión entre los elementos. El problema se resuelve discretamente, mediante el ensamblaje de elementos. Las incógnitas del problema pasan a ser las funciones de valor en los nodos. Por lo tanto, el comportamiento de las zonas medias entre nodos se definirá por interpolación. Este método es una excelente aproximación para conocer el comportamiento de este tipo de problemas, que serán imposibles de resolver de otra forma.

En este trabajo se lleva a cabo el análisis de una serie de probetas en forma de disco de material cerámico. Se pretende reproducir el comportamiento de las mismas en el ensayo brasileño en el que conviven fenómenos de tracción y compresión.

El objetivo es analizar las tensiones, deformaciones y rotura de las probetas que tienen lugar al ser comprimidas entre dos platos de presión y compararlas con ensayos reales previamente realizados.

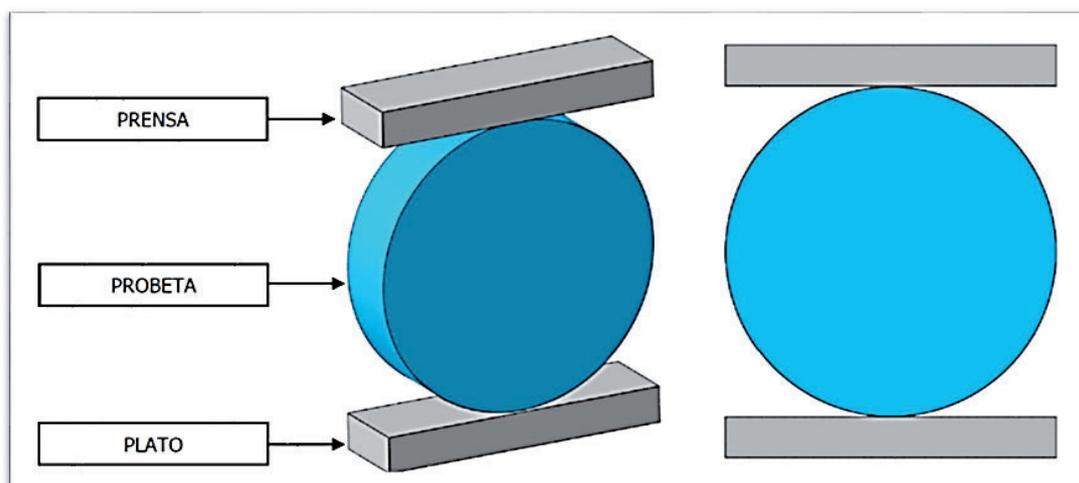


Fig. 77: Modelo para el cálculo de elementos finitos.

Como ya se ha explicado anteriormente, la geometría de las probetas consiste en un disco de 40 mm de diámetro y 10 mm de espesor. Posicionadas sobre su cara perimetral, son

sometidas a un ensayo de compresión mediante dos platos que actúan verticalmente. Para llevar a cabo el cálculo se ha diseñado el modelo descrito en la Figura 77.

Entre el disco y los platos se produce un contacto que se ha establecido con un coeficiente de rozamiento de 0.25. Para realizar el ensayo se ha establecido un desplazamiento vertical negativo del plato superior de 0.1 mm/s. Los platos de la prensa se han establecido como rígidos. Se hace la simulación de los discos realizados por compresión uniaxial considerando los parámetros fijos del material resultante de la molienda de los RCDs:  $E=7.870 \text{ N/mm}^2$ ;  $\nu=0,18$ ;  $\rho=2.300 \text{ kg/m}^3$ .

Debido a las características del cálculo, se realiza un análisis de sensibilidad de malla para determinar cuál es la más adecuada. Para ello, se generan un total de 6 probetas con diferente distribución de elementos. Si bien se estima que los valores de tensión y deformación alcanzados serán similares, la rotura de elementos y propagación de las grietas se verán influenciadas por la disposición de los elementos. Éstos son tridimensionales, de forma hexaédrica, de integración reducida (8 nodos en las esquinas y 1 central), tal y como se muestra en la Figura 78 (izquierda). Este proceso fue generado utilizando el programa comercial MSC Nastran/Patran.

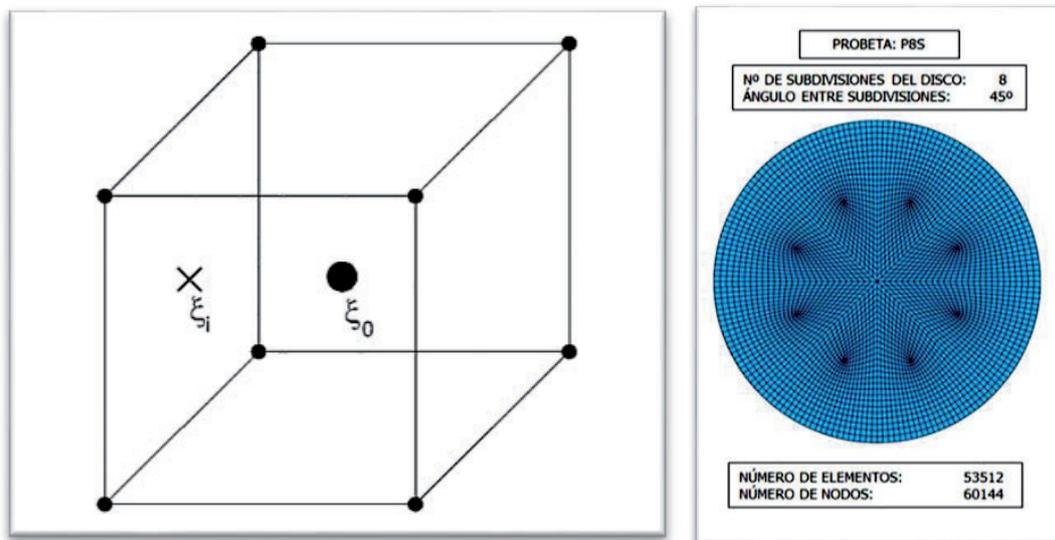


Fig. 78: Elemento hexaédrico de 8 nodos y 1 central [140] y ejemplo de probeta modelizada.

Las probetas modelizadas subdividen el disco entre 3 y 8 veces, obteniéndose así, diferentes ángulos entre las citadas subdivisiones, y un número variable de elementos,

desde alrededor de 32.000 para la primera hasta los 53.000 para la última. Lo mismo sucede con los nodos, que varían desde los 40.000 hasta los 60.000 (Figura 78, derecha).

El cálculo se realizó mediante el método Explicit del programa comercial Abaqus en su versión del 2020. Tomando como ejemplo la probeta mostrada, en la Figura 79 se puede ver junto con los elementos modelados para la prensa:

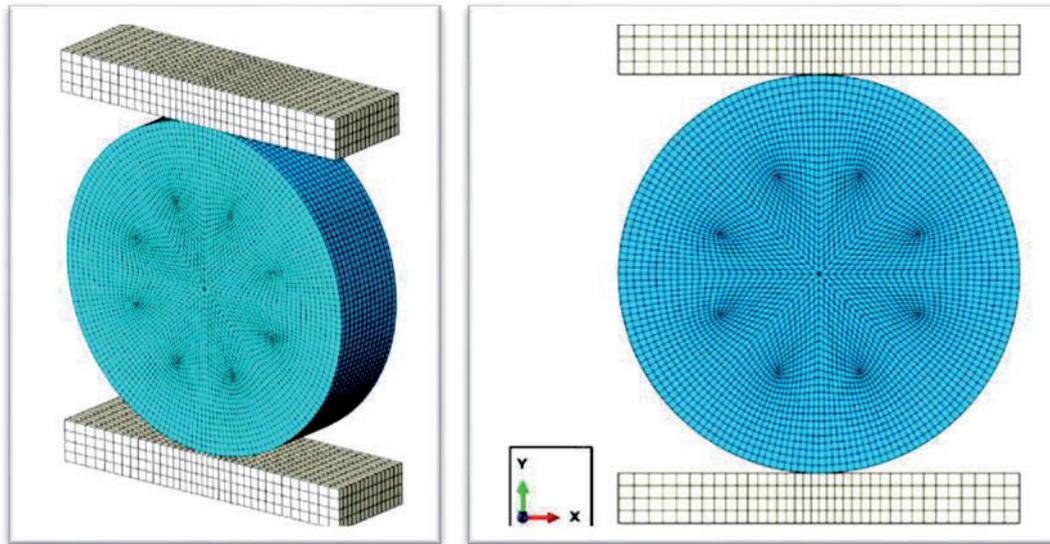


Fig. 79: Probeta junto a los elementos modelados para la prensa.



## 4.RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN



## 4.1. Introducción

En este capítulo se mostrarán los resultados experimentales obtenidos y su análisis. Para ello, dado el elevado número de datos que se han recabado en este trabajo, se mostrarán fundamentalmente desde un punto de vista gráfico, así como los resultados numéricos más interesantes. Asimismo, en cada sección se discutirá la naturaleza de los mismos, haciendo una revisión crítica de los métodos empleados en el desarrollo de esta Tesis Doctoral.

## 4.2. Análisis granulométrico

Uno de los problemas fundamentales que se venía repitiendo de forma redundante en los diversos trabajos realizados con RCDs en el Laboratorio de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la EPS de Zamora era la escasa cantidad de polvo que se obtenía tras la molienda. Esto suponía un gran inconveniente, dado el laborioso trabajo que requiere la obtención de granulometrías inferiores a 63 micras.

Por este motivo, una de las primeras acciones que se realizó en la fase preliminar de este trabajo consistió en diseñar y fabricar un nuevo molino de bolas, tal y como se ha mostrado en el capítulo anterior, introduciendo sendos álabes que aumentarían la energía y efectividad de la molienda.

El siguiente paso era constatar que, efectivamente, la molienda era más efectiva. Para ello se valoró el porcentaje de polvo que se obtenía de cada muestra analizada (Figura 80) y, posteriormente, se realizó el análisis granulométrico para poder comparar los resultados con las moliendas anteriores realizadas en el molino liso.

Respecto al rendimiento de la molienda, los porcentajes de polvo obtenido se situaban entre el 30% y el 40%. Se realizaron varias pesadas, manteniendo siempre constante la relación 2/3 entre la masa de las bolas de acero y la de los RCDs introducidos en el molino. Esta relación ya fue demostrada como óptima en trabajos anteriores [22, 40, 42]. En la Figura 80 se puede comprobar cómo el rendimiento de polvo obtenido siempre es superior a un 30%. Esto sucede también cuando introducimos cantidades de residuo ostensiblemente inferiores: la molienda sigue siendo efectiva y el rendimiento se mantiene en la misma franja, pese a que se podría pensar que con menos material dentro del molino las bolas de acero serían menos eficaces.

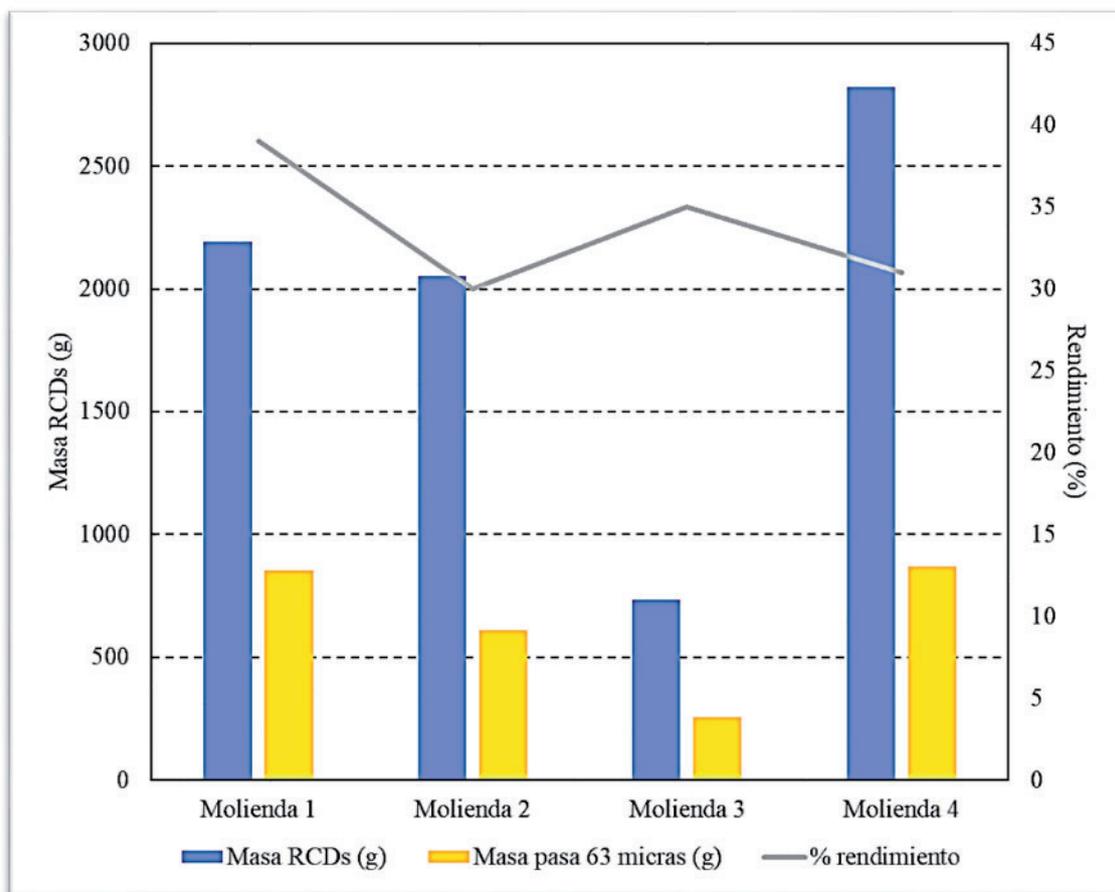


Fig. 80: Obtención de polvo – rendimiento (%).

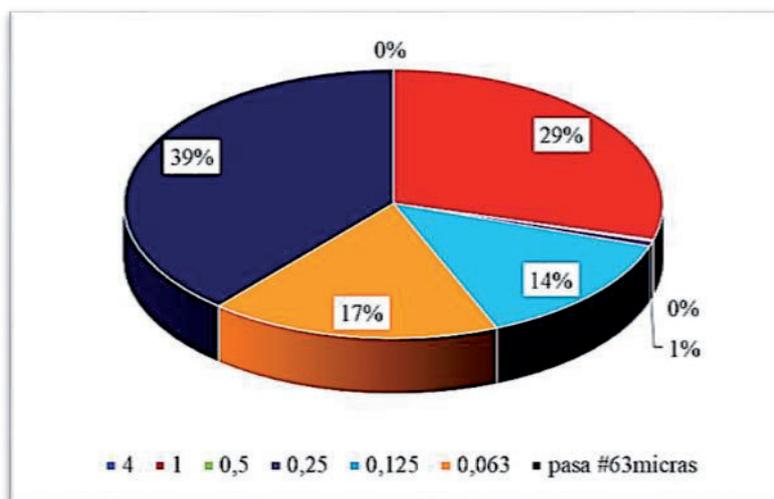


Fig. 81: Porcentaje de las fracciones separadas en el tamizado.

También tenía interés comprobar las fracciones de RCDs que serían desechadas, a fin de ampliar la circularidad del proceso. En la Figura 81 se puede observar que será valorizado

un 70% del residuo, puesto que además del polvo inferior a  $63 \mu\text{m}$  con el que vamos a fabricar nuestras probetas, también se analiza el comportamiento de las fracciones retenidas por los tamices de apertura  $63 \mu\text{m}$  y  $125 \mu\text{m}$  como esqueleto sólido de arcillas de Zamora.

En cuanto a la comparativa con los estudios anteriores realizados en nuestro laboratorio, la molienda se confirma más efectiva, al obtener porcentajes mayores de tamaño inferior. En la Figura 82 se constata esta afirmación.

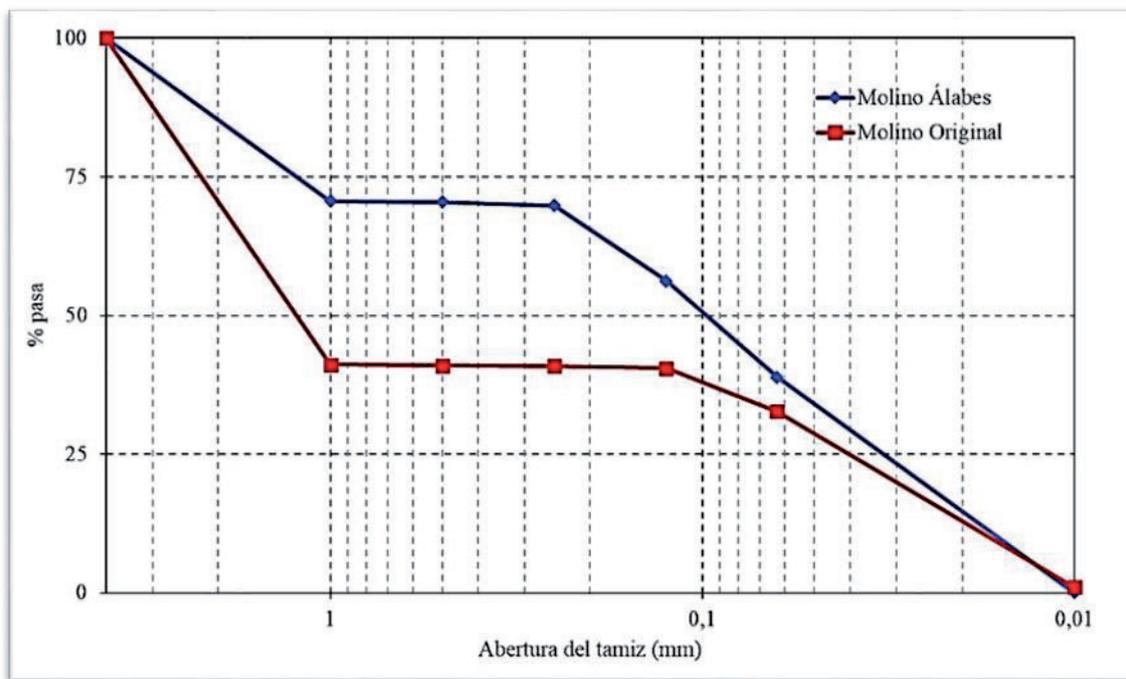


Fig. 82: Análisis granulométrico comparativo.

Este hecho que, a priori, es una ventaja a efectos funcionales puesto que estamos obteniendo más polvo con el mismo trabajo, deberá ser estudiado a nivel composicional. Al moler más cantidad de las partículas más duras del residuo (en general cuarcitas provenientes del árido silíceo del hormigón), se puede prever un mayor contenido de sílice y, por tanto, una mayor refractariedad del producto resultante, lo cual desplazaría la curva de sinterabilidad hacia mayores temperaturas.

Otro aspecto que no se había estudiado con anterioridad era la composición de los tamaños de partícula inferiores a  $80 \mu\text{m}$ . O, dicho de otro modo, comprobar la granulometría de los limos presentes en la muestra.

Su interés radica en que una granulometría discontinua de estos tamaños de partícula, podría ocasionar defectos de forma en nuestras probetas.

Para ello se realizó un análisis granulométrico por sedimentación, siguiendo la norma UNE - 103102:1995 [91]. Los resultados obtenidos se muestran en Figura 83.

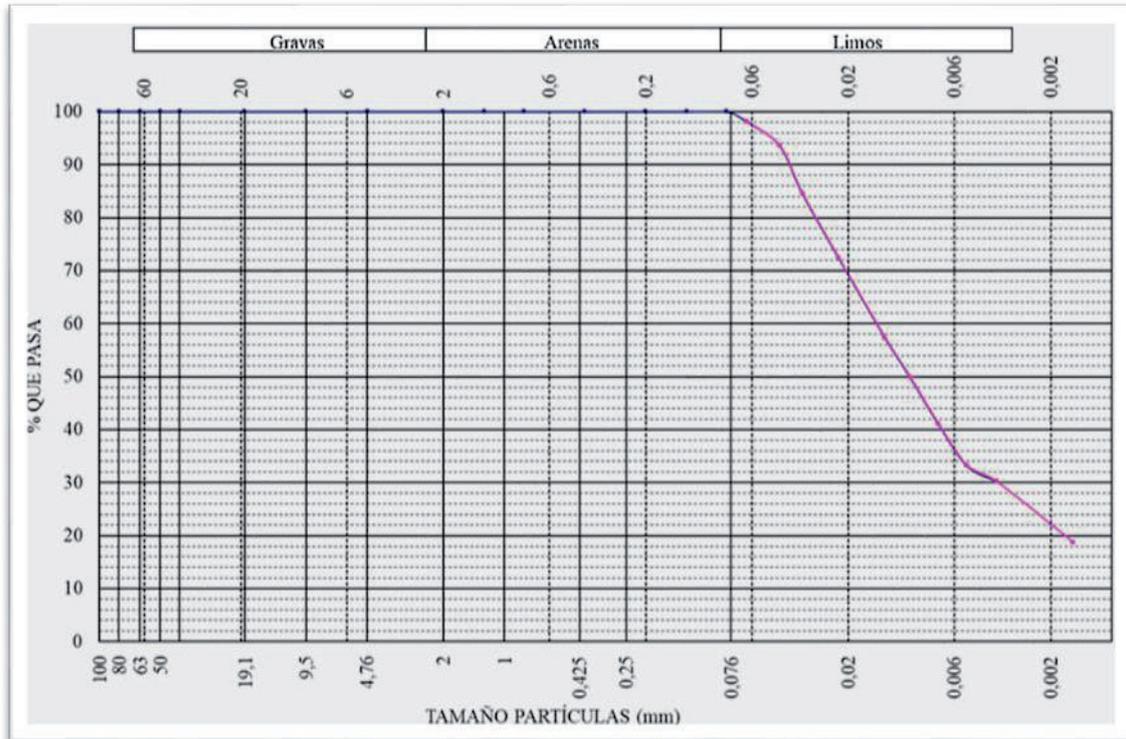


Fig. 83: Análisis granulométrico por sedimentación.

Se puede observar una granulometría continua de estos limos presentes en la muestra, apareciendo todos los tamaños, lo cual no hace prever defectos de forma en la elaboración de las probetas por moldeo.

#### 4.3. Caracterización de la materia prima

Antes de comenzar a moldear los diferentes especímenes que se iban a estudiar en este trabajo, era necesario conocer los componentes de nuestro polvo. Para ello se realizaron sendos estudios (cualitativo y semi – cuantitativo) por DRX en el Servicio General de Difracción de Rayos X de la Universidad de Salamanca.

Las muestras se midieron en un difractómetro Bruker D8 Advance, equipado con tubo de Cu, monocromador de grafito ( $\lambda = 1.54066 \text{ \AA}$ ) y un detector de centelleo. La primera

etapa para la cuantificación de las fases cristalinas presentes es la identificación de las mismas. Este proceso se realiza comparando el difractograma de la muestra con los patrones experimentales almacenados en la base de datos de difracción de polvo.

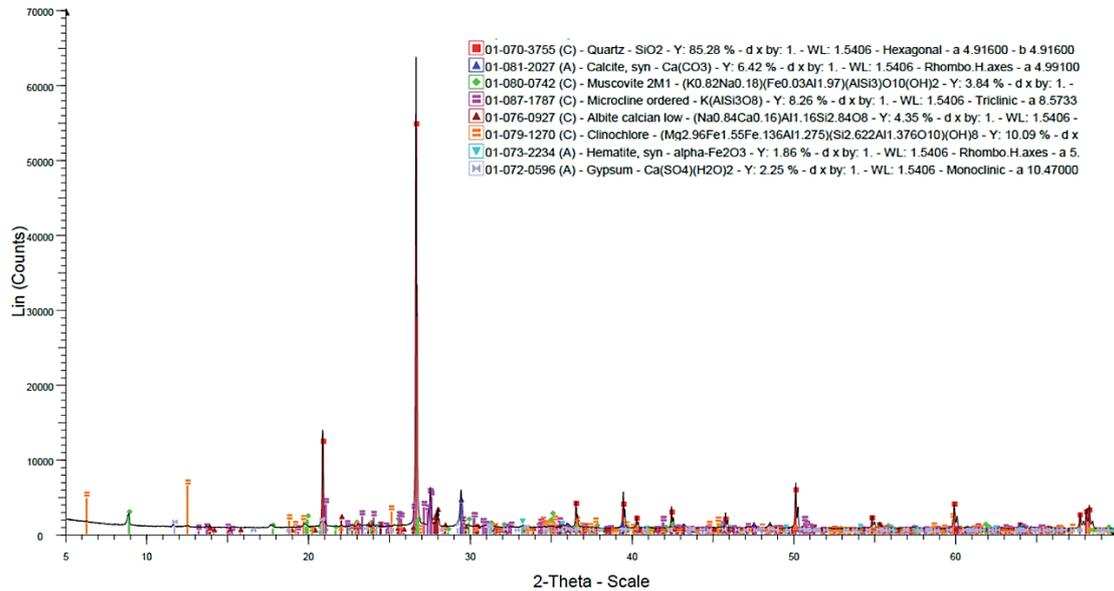


Fig. 84: Difractograma de Rayos X con identificación de fases en la muestra analizada (2023).

Los resultados del análisis por difracción de Rayos X (Figura 84) ponen de manifiesto que en la muestra analizada las fases cristalinas mayoritarias corresponden a los siguientes patrones:

- Cuarzo (líneas rojas), fórmula empírica  $\text{SiO}_2$ .
- Calcita (líneas rojas), fórmula empírica  $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ .
- Moscovita (líneas verdes), fórmula  $(\text{K}_{0.82}\text{Na}_{0.18})(\text{Fe}_{0.03}\text{Al}_{1.97})(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ .
- Microclina (líneas rosas), fórmula empírica  $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ .
- Albita (líneas marrones), fórmula empírica  $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ .
- Clinocllore (líneas naranjas),  $(\text{Mg}_{2.96}\text{Fe}_{1.55}\text{Fe}_{0.136}\text{Al}_{1.275})(\text{Si}_{2.622}\text{Al}_{1.376}\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ .
- Hematita (líneas verticales celestes), fórmula empírica  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
- Yeso (líneas verticales violetas), fórmula empírica  $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ .

El componente que mayor pico presenta es la sílice en la forma  $\alpha$ - $\text{SiO}_2$ . En menor intensidad se observan picos de calcita  $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ , moscovita en su forma  $(\text{K}_{0.82}\text{Na}_{0.18})(\text{Fe}_{0.03}\text{Al}_{1.97})(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , microclina en la forma  $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$  y albita  $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ . Con menor intensidad aparecen picos de clinocllore, hematita en la forma

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y yeso. Este patrón se repite en otros trabajos en los que se opera con residuos de construcción [21, 22, 141, 142].

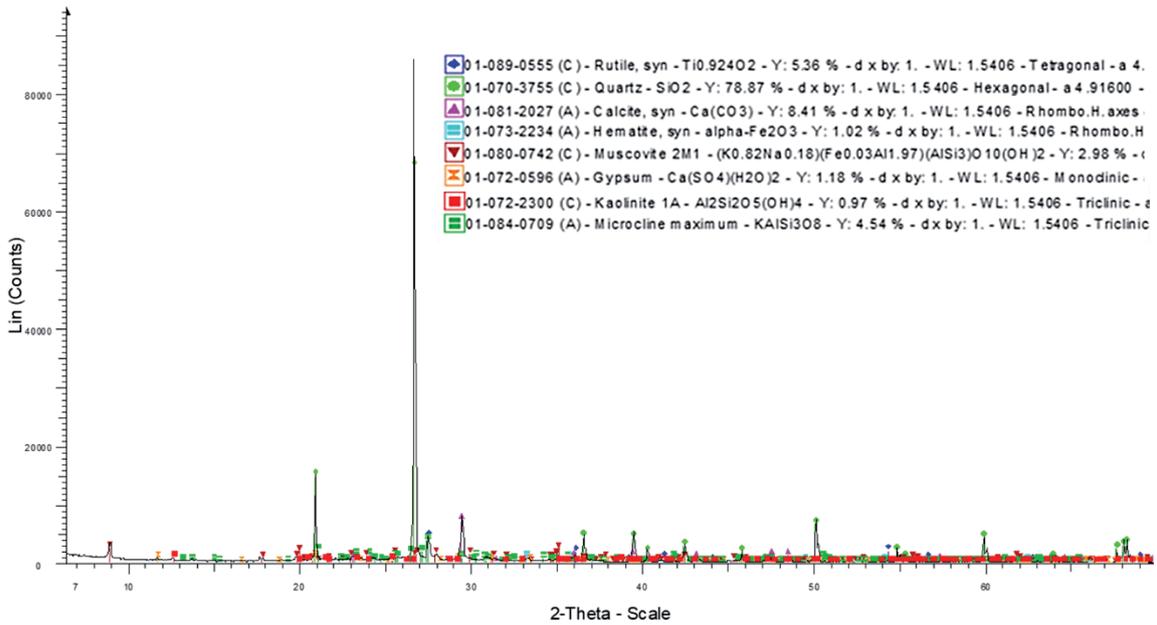


Fig. 85: Difractograma de Rayos X con identificación de fases en la muestra analizada (2020).

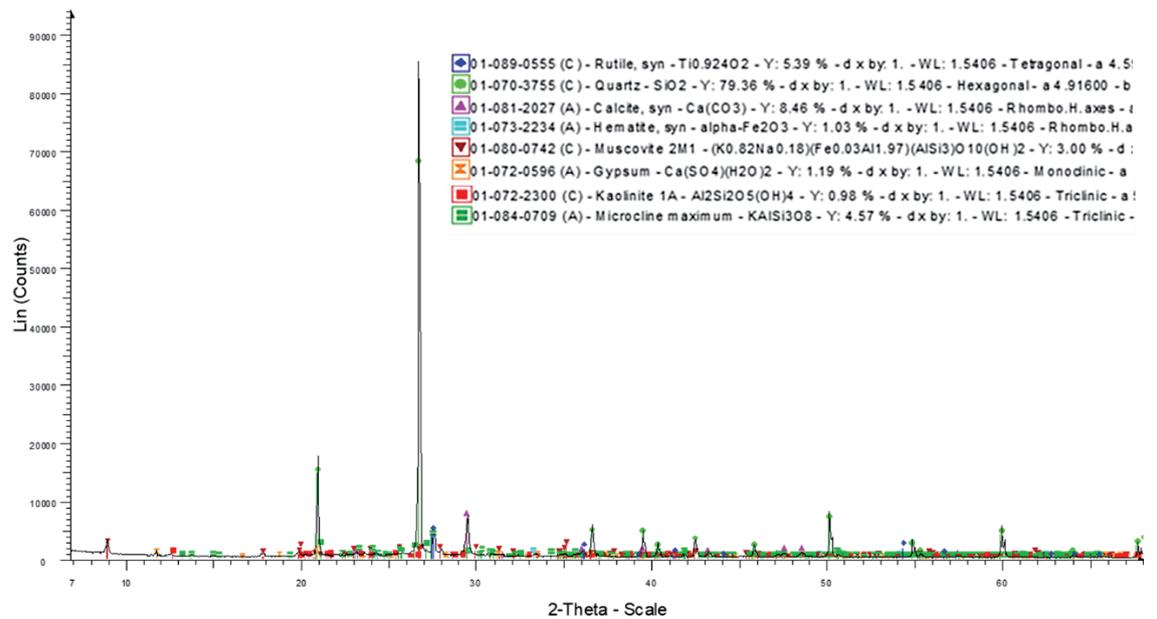


Fig. 86: Difractograma de Rayos X con identificación de fases en la muestra analizada (2022).

A lo largo de los cursos lectivos en los que se desarrolló esta Tesis Doctoral, se fueron realizando diversos difractogramas del polvo cuyo tamaño máximo de partícula es 63  $\mu$ m, observándose muy poca variabilidad entre ellos, lo cual es importante para garantizar la repetitividad del proceso sin importar la procedencia del residuo [143]. En las Figuras 85

y 86 se pueden observar diferentes muestras, con resultados análogos. En estas muestras, predomina la sílice y se observa la presencia de los mismos minerales. Si las comparamos con la muestra de 2023 (Figura 84), tan sólo el clinocloro no aparece en las muestras más antiguas y, por el contrario, el rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) no aparece en la muestra más reciente.

A continuación, se realizó el estudio semi – cuantitativo de la muestra mostrada en la Figura 84 por el método de Rietveld.

La composición aproximada de la muestra analizada se obtuvo a partir de los datos de difracción de Rayos X aplicando este método. En la Figura 87 se muestra, el difractograma observado (azul), calculado (rojo), así como la diferencia entre ellos (azul) y el fondo (verde).

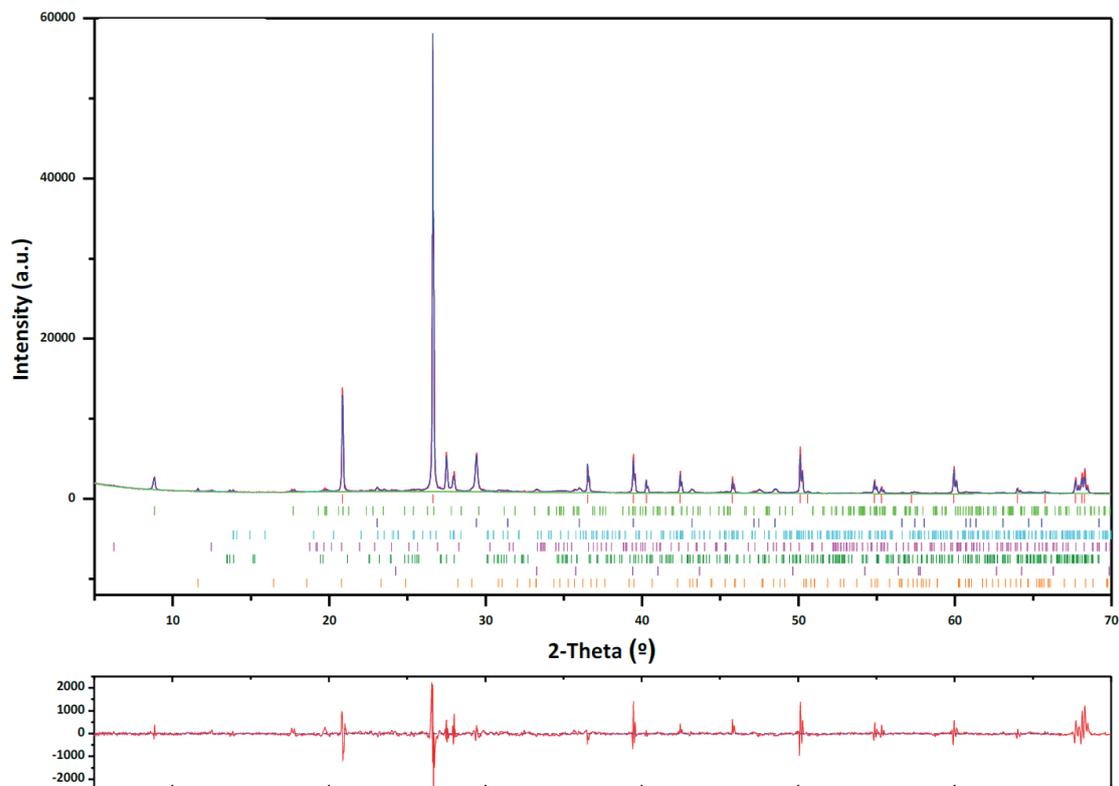


Fig. 87: Ajuste por el método de Rietveld correspondiente a la muestra analizada (2023).

En la Tabla 5 se recogen los valores obtenidos para los porcentajes en peso de cada fase, así como la referencia ICSD del fichero de información cristalográfica utilizado para afinar la misma. Los valores de los factores de desacuerdo obtenidos del afinamiento han sido:  $R_e = 2.95$ ;  $R_p = 5.07$ ;  $R_{wp} = 7.29$ ;  $GoF = 6.13$ .

Tabla 5: Composición mineralógica de la muestra analizada (2023).

Análisis semi – cuantitativo. Método Rietveld			
Fase	PDF2	CIF (ICSD)	Composición (%)
Cuarzo	01-070-3755	090145	66,5(3)
Moscovita	01-080-0742	068547	12,0(1)
Calcita	01-081-2027	073446	10,2(5)
Albita	01-080-1094	068913	3,0(3)
Clinocloro	01-079-1270	066258	3,0(1)
Microclina	01-087-1787	083531	1,9(3)
Hematita	01-073-2234	024791	1,7(1)
Yeso	01-072-0596	015982	1,6(1)

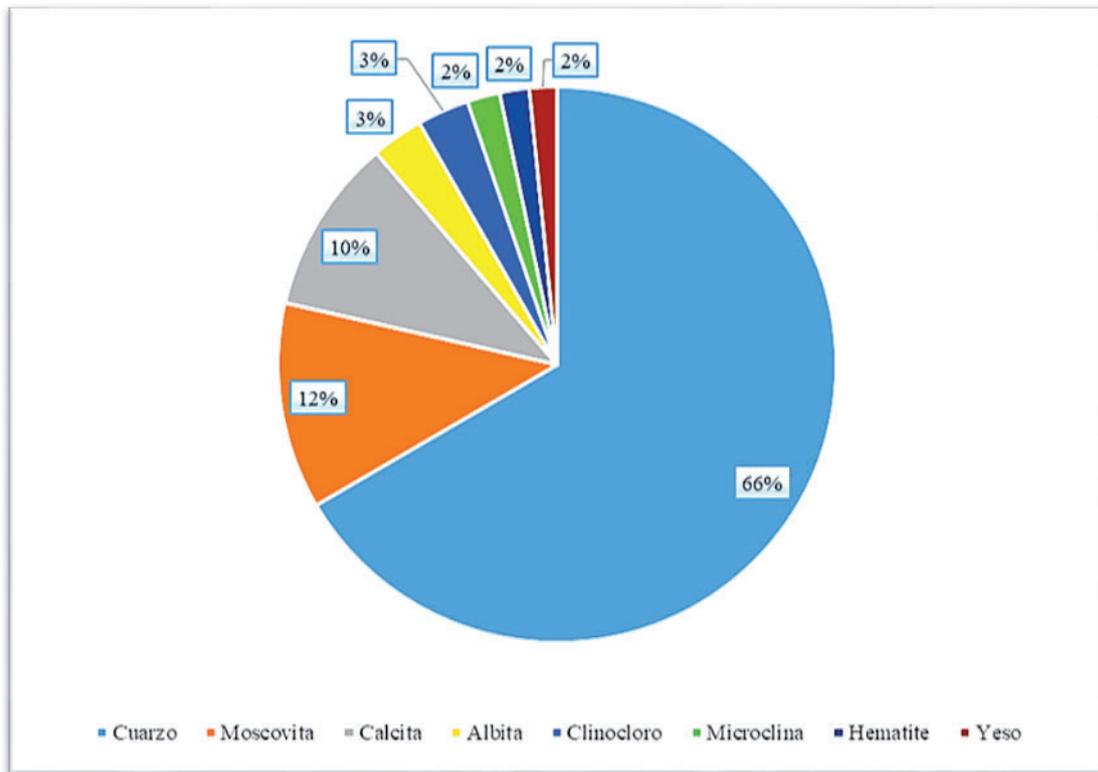


Fig. 88: Composición mineralógica de la muestra analizada (2023).

La cantidad de los diferentes minerales y compuestos químicos presentes en el polvo determinará las propiedades del producto sinterizado y, con él, sus propiedades físicas. Tal y como se podía prever, y se muestra en la Figura 88, el compuesto prevalente es el

SiO<sub>2</sub> (66,5%). En trabajos anteriores, la presencia de sílice en las primeras moliendas era un poco inferior, del orden de 2 – 3 puntos porcentuales. Este hecho confirma la efectividad de la molienda en una doble vertiente: se consigue más polvo y se acrecienta la presencia de sílice proveniente de los áridos del mortero y del hormigón presentes en el RCD. La presencia de sílice se relacionará con la porosidad y la existencia de grietas.

Tampoco sorprenden la presencia de los silicatos y aluminosilicatos, procedentes de las reacciones de fraguado del cemento y de la molienda de los ladrillos, así como la calcita, predominante en el mortero de cemento y de cal. La aportación del carbonato cálcico al producto resultante puede ser muy positiva, ya que al combinarse con la sílice provoca un incremento en la resistencia mecánica, pero si hay óxido de calcio libre puede provocar defectos tipo “caliche” [22]. En los materiales porosos también puede ser fijado el CO<sub>2</sub> atmosférico convirtiéndose en CaCO<sub>3</sub> rellenando esta porosidad.

La presencia de óxido férrico puede producir eflorescencias en grandes concentraciones. Además, el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede alterar la coloración de los productos resultantes [22].

#### 4.4. Estudio de sinterabilidad

La curva de sinterabilidad permite determinar la temperatura óptima de sinterización para el material estudiado, en este caso el polvo procedente de la molienda de RCDs con un tamaño máximo de partícula de 63µm. A temperaturas superiores a este valor óptimo, la densidad del material cae bruscamente. Es precisamente la densidad, obtenida a las distintas temperaturas estudiadas, el parámetro básico para la elección de la temperatura óptima [144] y la ventana de sinterización.

Se elaboraron 21 probetas cilíndricas por el método Starch, 3 para cada una de las 7 temperaturas elegidas. Estos grupos de tres probetas se midieron y pesaron, como se ha relatado en el capítulo anterior, a fin de obtener su densidad en verde. Los valores de la densidad en verde son muy parejos en todas las probetas, obteniéndose un valor medio de  $\rho_v=1,423 \text{ g/cm}^3$ .

Los resultados obtenidos para un determinado ensayo sobre un material presentan, normalmente, una cierta dispersión. Para determinar la fiabilidad de un material en ingeniería, una de las técnicas más empleadas es la distribución de Weibull, que se puede

definir como la probabilidad de que un componente funcione correctamente durante un periodo de tiempo y en las condiciones de trabajo para las que fue diseñado [144].

La distribución de Weibull es una herramienta importante para estudiar la fiabilidad de los materiales, porque pueden presentar una importante variabilidad en sus características y presentar fallos prematuros. La distribución de Weibull es flexible y adaptable a una amplia gama de datos [145].

La distribución de Weibull tiene una ecuación simple (tipo  $y = a x + b$ ) y los coeficientes se pueden estimar fácilmente a partir de datos experimentales y con la ayuda de estimadores de fallos ( $F_j$ ). La pendiente de la recta se define como el módulo de Weibull y representa la confiabilidad del material con respecto a una propiedad clave (cualquiera) seleccionada. En el presente trabajo se utilizaron los cuatro estimadores más comunes en la literatura [146].

$$1 \cdot F_j = \frac{j}{(n+1)} \quad \text{(Ecuación 14)}$$

$$2 \cdot F_j = \frac{j-0,3}{(n+0,4)} \quad \text{(Ecuación 15)}$$

$$3 \cdot F_j = \frac{j-0,5}{n} \quad \text{(Ecuación 16)}$$

$$4 \cdot F_j = \frac{j-\frac{3}{8}}{(n+\frac{1}{4})} \quad \text{(Ecuación 17)}$$

El  $F_j$  se utiliza para calcular el mejor ajuste de la regresión lineal de los puntos dispersos, minimizando la suma de los cuadrados de las distancias verticales a la línea de regresión. De este modo, se pueden calcular las pendientes de las líneas, lo que daría una mayor fiabilidad [145, 146].

En esta sección vamos a utilizar la distribución de Weibull para hacernos una idea de la dispersión de los datos obtenidos a partir de las mediciones de la densidad en verde. Para ello se midió la densidad de 21 especímenes elaborados por moldeo, usando como “propiedad clave” la densidad en verde. De este modo se puede obtener la densidad en verde característica o, dicho de otro modo, el valor más probable de densidad en verde para las probetas fabricadas por esta técnica y con las condiciones descritas en el capítulo anterior.

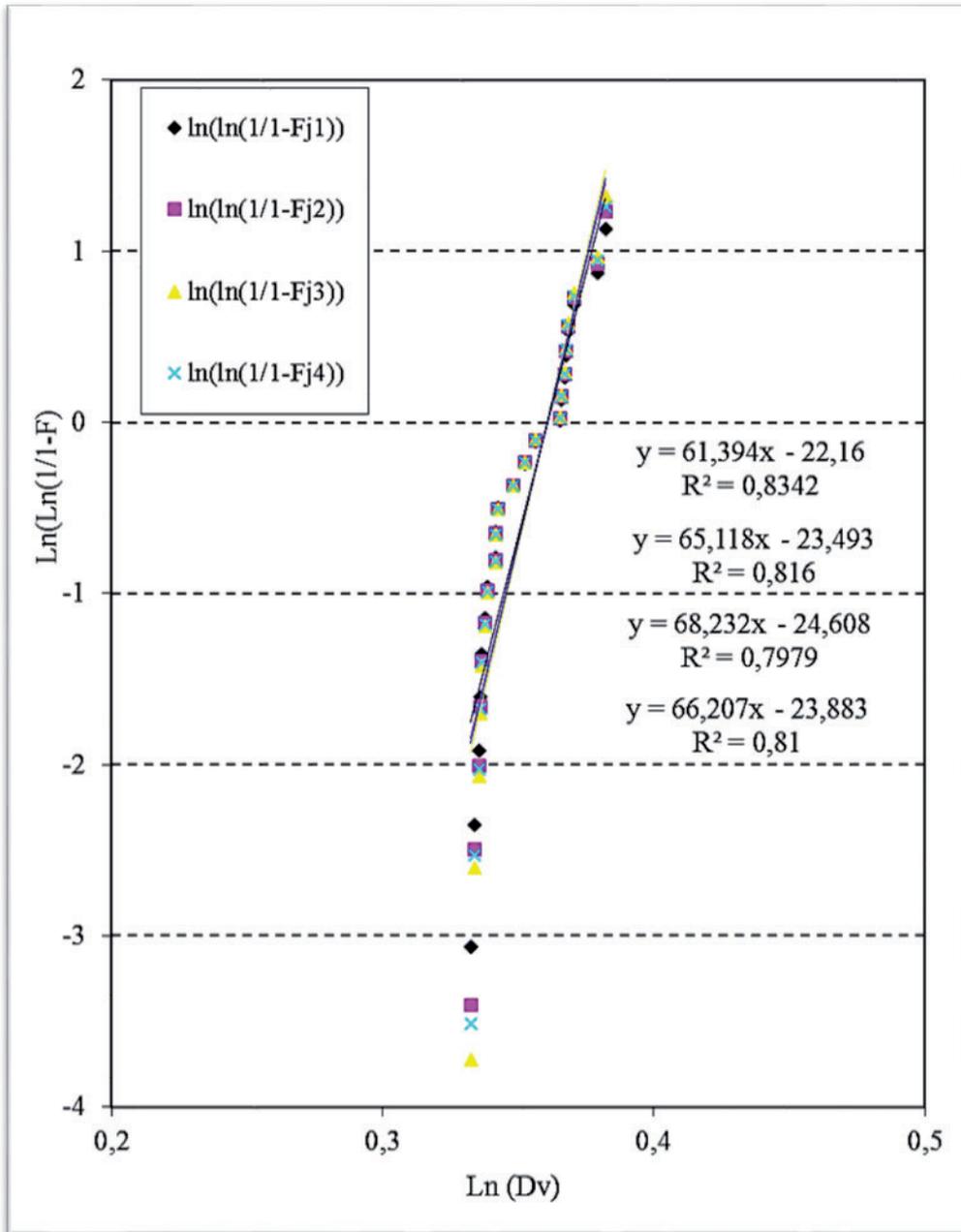


Fig. 89: Distribución de Weibull para la densidad en verde.

En la distribución mostrada (Figura 89) se observa que el valor del coeficiente de determinación ( $R^2$ ) se sitúa en el entorno de 0,8. Cuando el  $R^2$  está en torno a 0,8 la correlación se puede considerar aceptable. Si el  $R^2$  es alto, alrededor de 0,98 la correlación es excelente. El módulo de Weibull ( $m$ : pendiente de la recta) alcanza valores de hasta 68. Cuanto mayor sea la pendiente, menor será el intervalo de las densidades estudiadas para las cuales existe una probabilidad de encontrarlas (menor dispersión de datos) [22,144]. El valor de la densidad en verde característica es de  $\rho_v=1,434 \text{ g/cm}^3$ .

Una vez sinterizadas, se repetía el proceso de medición y pesaje para calcular la densidad alcanzada a cada temperatura. Finalmente, con los valores medios de cada temperatura, se trazó la curva de sinterabilidad que se muestra en la Figura 90.

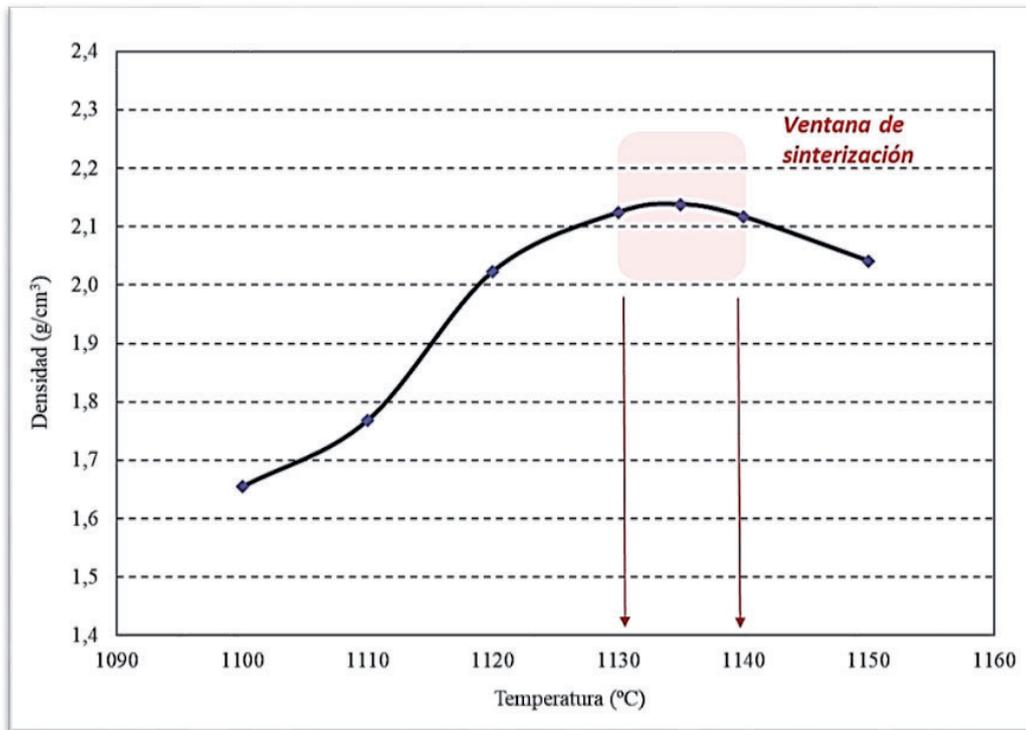


Fig. 90: Curva de sinterabilidad RCDs y ventana de sinterización.

La máxima densificación se alcanzaba para una temperatura de 1.135°C, llegando a 2,138 g/cm<sup>3</sup>. Valores muy próximos eran obtenidos tanto a 1.130°C (2,124 g/cm<sup>3</sup>) y 1.140°C (2,117 g/cm<sup>3</sup>).

En trabajos anteriores [22], la curva de sinterabilidad era semejante en lo que se refiere a las densidades máximas y las temperaturas a las que se obtenía, pero tenía un punto de inflexión más pronunciado a la temperatura de 1.130°C, mientras que, en esta Tesis Doctoral, los valores máximos se alcanzan en forma de meseta en el intervalo comprendido entre 1.130°C y 1.140°C. Se podría decir que la ventana de sinterización es más extensa, probablemente debido al exceso de sílice auspiciado por una molienda más efectiva, que desplaza la curva ligeramente hacia la derecha. A efectos prácticos, y dado que la pérdida de densidad es despreciable, se tomó la temperatura inferior de la ventana, 1.130°C, como temperatura óptima de sinterización y es la que se usará para la elaboración de todos los especímenes que se realicen con el 100% de RCDs.

Durante el proceso de sinterización, las piezas experimentarán una disminución en su masa debido a la eliminación del agua y el ligante. Un aumento en la temperatura producirá un aumento en el tamaño del grano debido a la difusión de partículas hacia los poros, generando una disminución en el volumen y un aumento en la densidad de las piezas [147, 148, 149]. Este hecho es fácilmente apreciable en la Figura 91 en la que se muestra la evolución volumétrica y colorimétrica de los especímenes sinterizados.

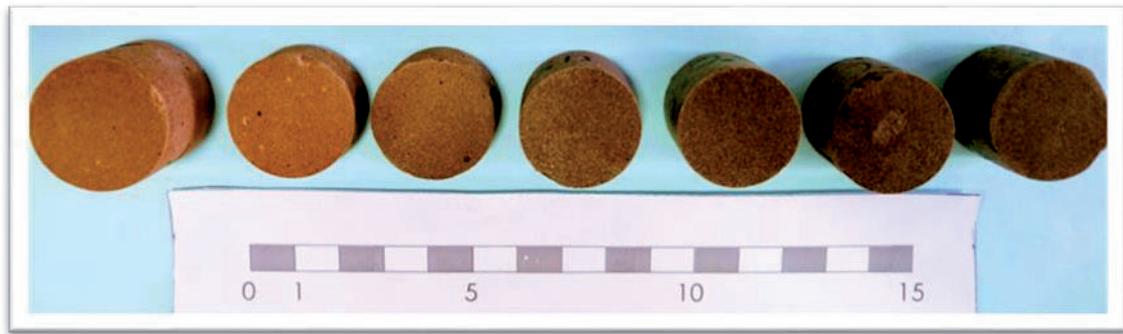


Fig. 91: Evolución volumétrica y colorimétrica de las probetas fabricadas.

En temperaturas inferiores a la ventana de sinterización los volúmenes son mayores y los tonos casi anaranjados, pero a medida que aumenta la temperatura se tiende a volúmenes inferiores y tonos ocre. Por encima de  $1.140^{\circ}\text{C}$ , comienza a aparecer una pátina brillante, como consecuencia de un exceso de fase líquida. Decimos entonces que esas piezas están sobresinterizadas. La sobresinterización es un aspecto del cambio de microestructura durante la sinterización. Ocurre después de que las propiedades alcanzan su valor máximo y hay un declive con el calentamiento continuado por mayor tiempo o mayor temperatura [150].

Tal y como se ha mencionado anteriormente, resulta interesante comparar la curva de sinterabilidad obtenida con la molienda del molino de álabes frente a la del molino convencional [22]. En la Figura 92, se puede observar que la nueva molienda densifica antes, si bien se obtienen valores máximos ligeramente inferiores, probablemente como consecuencia de la presencia de la fracción de finos que pasa por el tamiz de  $20\ \mu\text{m}$ .

No obstante, esta disminución de densidades se verá notablemente compensada en las piezas fabricadas por compresión uniaxial con humedad incipiente que densificarán un 10% más que las piezas moldeadas, tal y como se mostrará en los siguientes apartados.

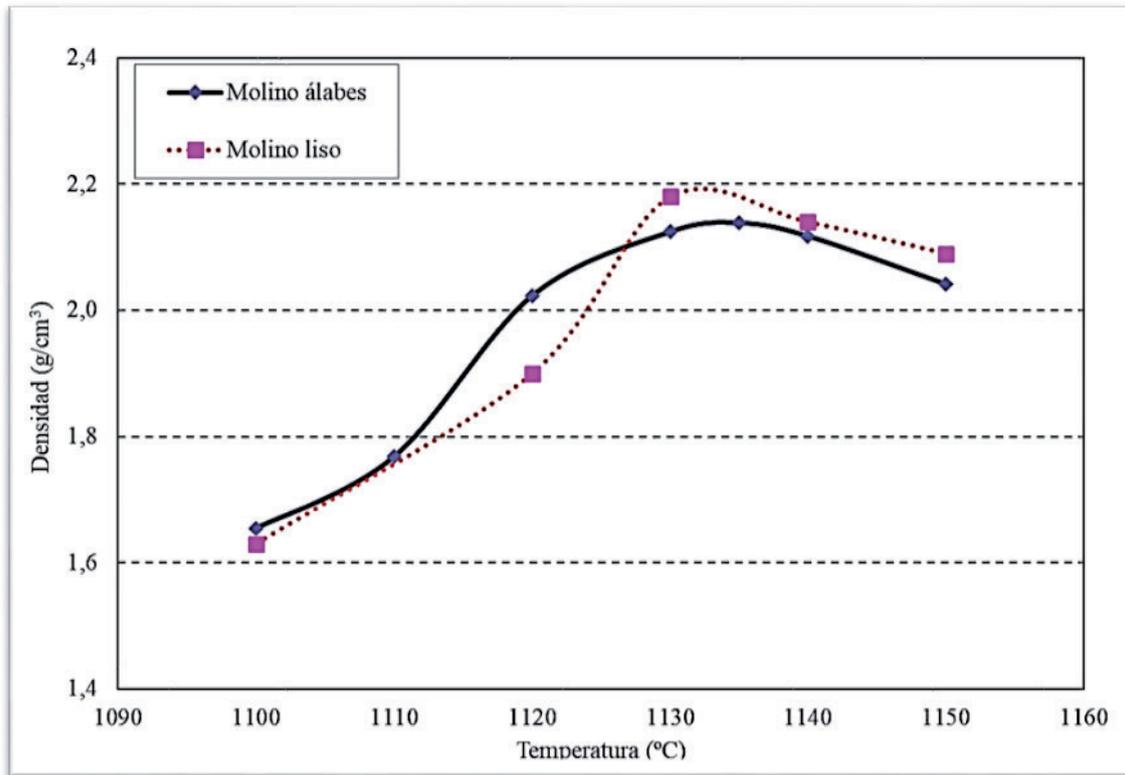


Fig. 92: Curva de sinterización: comparativa entre los dos molinos con álabes y liso.

A medida que aumenta la densidad de los especímenes estudiados se produce un fenómeno indivisiblemente unido al anterior: la contracción volumétrica (Figura 93). Las probetas van perdiendo volumen al reagruparse sus partículas durante la sinterización. Para 1.100°C la pérdida de volumen es poco significativa y la contracción volumétrica ronda el 20%. A medida que asciende la temperatura, la pérdida de volumen de las piezas sinterizadas se va incrementando alcanzando contracciones del 25% (1.110°C) y del 33% (1.120°C). El incremento continúa hasta llegar a valores máximos del 38% en las temperaturas ventana. Para temperaturas superiores, las piezas densifican menos y también contraen en menor medida debido al fenómeno ya mencionado de la sobresinterización (exceso de fase líquida, incremento de la porosidad y presencia de deformaciones).

En la ya mencionada Figura 93 se puede observar como la curva de la contracción volumétrica evoluciona de forma análoga a la de la densidad representada en la Figura 90. Mientras los volúmenes en verde permanecen constantes, el volumen de las piezas sinterizadas disminuye hasta alcanzar los valores máximos de densidad en el intervalo

comprendido entre 1.130°C y 1.140°C, para volver a aumentar para temperaturas mayores. Este fenómeno está plenamente relacionado con la porosidad.

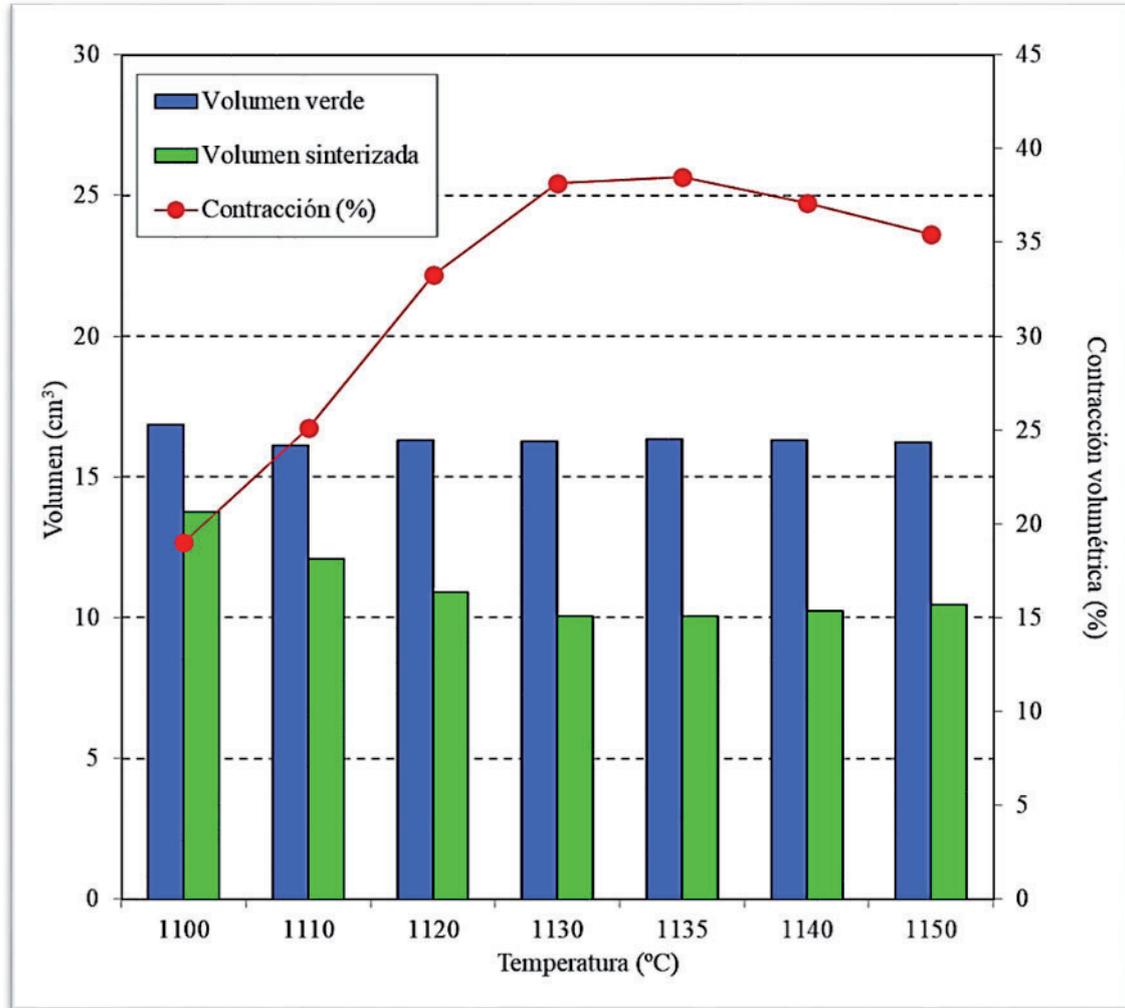


Fig. 93: Contracción volumétrica.

Cabe reseñar la realización de un estudio con la lupa de magnificación, con el objetivo de analizar la apariencia macroscópica de las probetas. Se realizaron macrografías a bajos aumentos.

Como se puede observar en la Figura 94, la apariencia de las probetas es bastante homogénea, con colores marrones más claros en las probetas sinterizadas a menores temperaturas, llegando hasta marrones más oscuros en probetas sinterizadas a temperaturas más altas. Se pueden observar poros de gran tamaño. Las probetas tienen texturas y colores muy parecidos con grandes brillos metálicos.



Fig. 94: Macrografías de las probetas sinterizadas (de izda. a dcha. y de arriba abajo): 1100°C, 1110°C, 1120°C, 1130°C, 1140°C y 1150°C.

Posteriormente, se obtuvieron fotografías realizadas con microscopía óptica de la microestructura de todos los especímenes a las temperaturas estudiadas. En ellas se puede comprobar cómo evoluciona la densificación del material a medida que se incrementa la temperatura y, del mismo modo, se puede observar el proceso de sobresinterización para temperaturas superiores a las temperaturas ventana. Este fenómeno se muestra, a toda página, en la Figura 95.

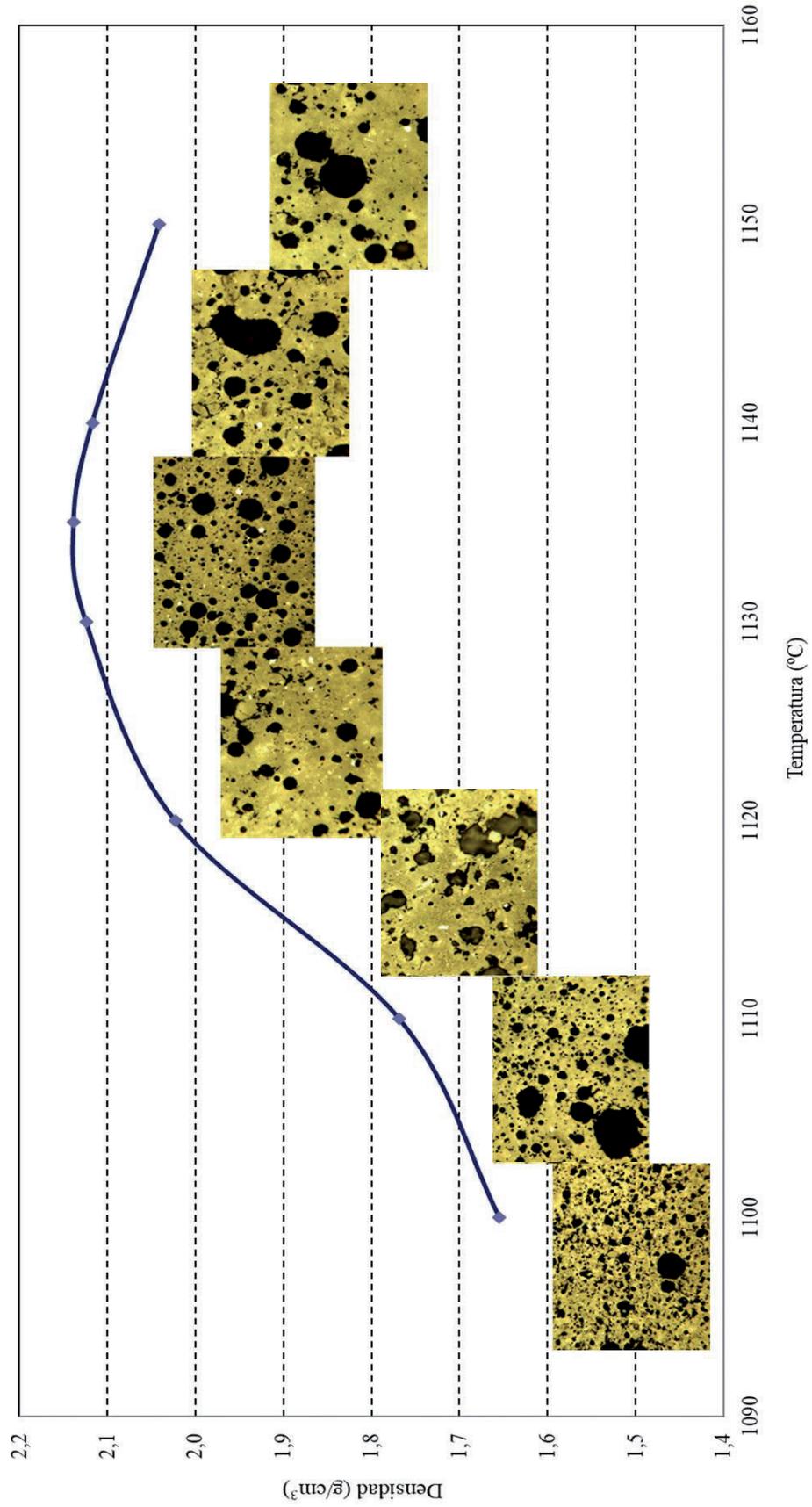


Fig. 95: Curva de sinterabilidad con las microfotografías asociadas.

El estudio pormenorizado de la sinterabilidad de los RCDs es clave a la hora de plantear nuevas combinaciones de materiales, como las adiciones de las fracciones de mayor tamaño de partícula retenidas por los tamices de  $63\mu\text{m}$  y  $125\mu\text{m}$  a arcillas convencionales de Zamora. En esta Tesis Doctoral se mostrará la sinterabilidad de estas combinaciones en los siguientes apartados.

#### 4.5. Evolución de la porosidad

Tal y como se ha detallado en el capítulo anterior, el estudio de la evolución de la porosidad en relación a la temperatura de sinterización se realizó mediante análisis de imagen, empleando para ello el software libre *ImageJ*®. Se tomó un número de fotografías suficiente, estadísticamente hablando, tanto para poder caracterizar esta propiedad del material, como para hacer un análisis de su fiabilidad empleando la distribución de Weibull.

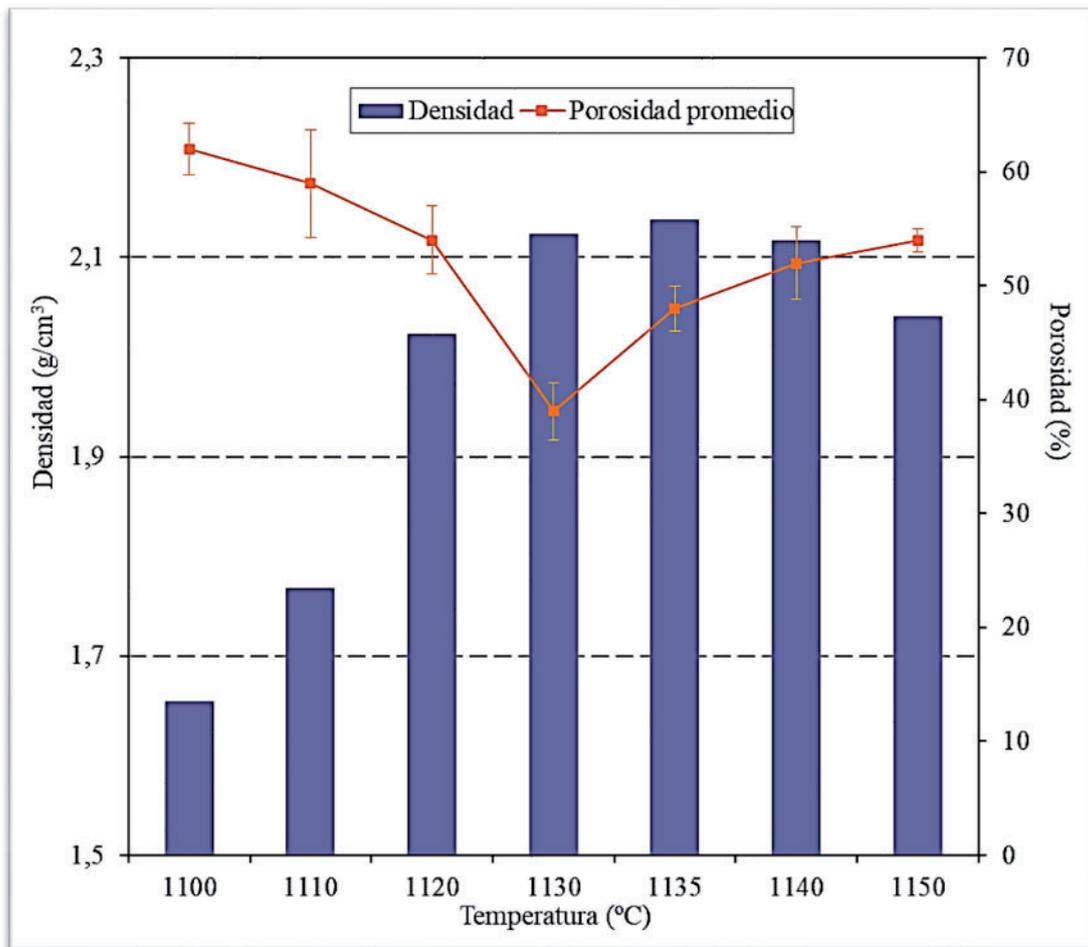


Fig. 96: Evolución de la porosidad frente a la temperatura y la densidad.

Tal y como se puede ver en la Figura 96, la porosidad es inversamente proporcional a la temperatura, hasta que se superan las temperaturas de máxima densificación. Entonces el exceso de fase líquida hace que la porosidad aumente, del mismo modo que lo hace el tamaño de los poros en los especímenes sobresinterizados.

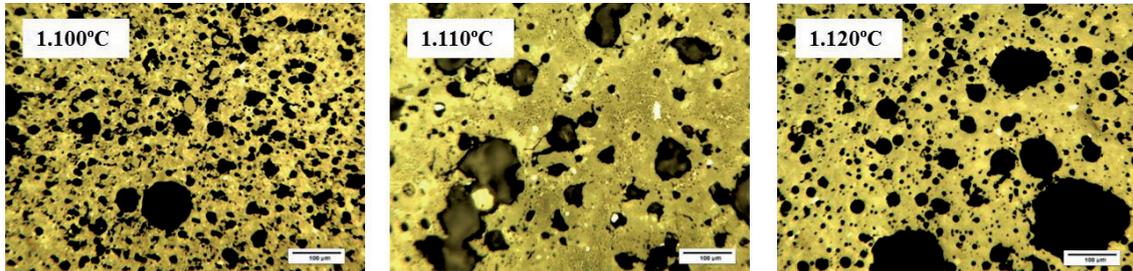


Fig. 97: Evolución de la porosidad con la temperatura por debajo de 1.130°C (10x).

En las temperaturas inferiores a 1.130°C, los poros presentan formas irregulares, con aristas, y están interconectados (Figura 97).

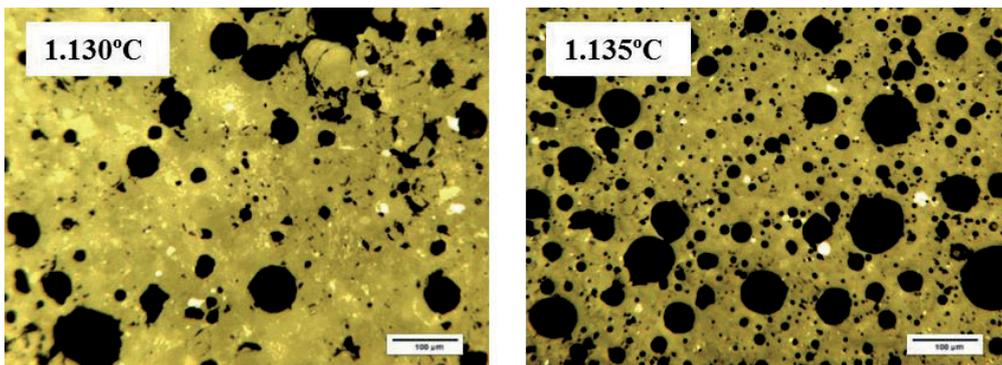


Fig. 98: Evolución de la porosidad con valores mínimos.

A medida que las piezas sinterizadas densifican (Figura 98), los poros se redondean y se aíslan, disminuyendo hasta alcanzar su valor mínimo. Éste se localiza a la temperatura de 1.130°C, con un valor medio del 39%.

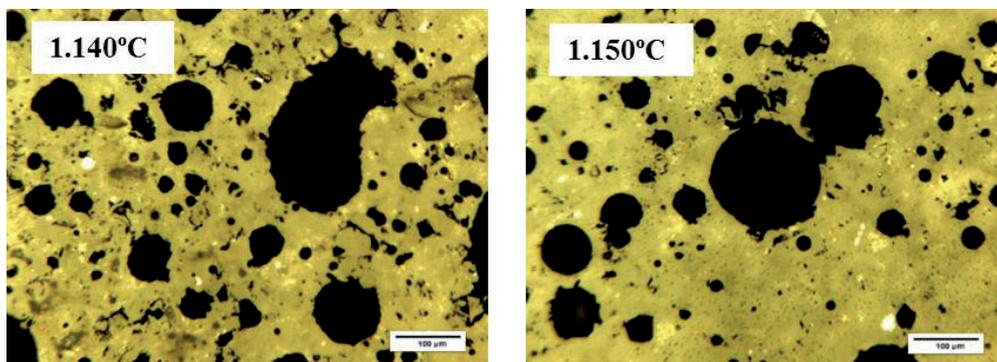


Fig. 99: Evolución de la porosidad con el efecto de la sobresinterización.

Para temperaturas superiores (Figura 99), como era previsible, la porosidad aumenta conforme la densidad disminuye, rondando valores del 50%. Esto se produce debido a que los poros, redondeados ya, aumentan su tamaño por efecto de la sobresinterización.

También se obtuvieron microfotografías de detalle en las que se puede observar la evolución microestructural según avanza la temperatura de sinterización (Figura 100). En ella se puede ver que la temperatura de 1.130°C es la más homogénea, aunque presenta algún poro esférico con sobresinterización.

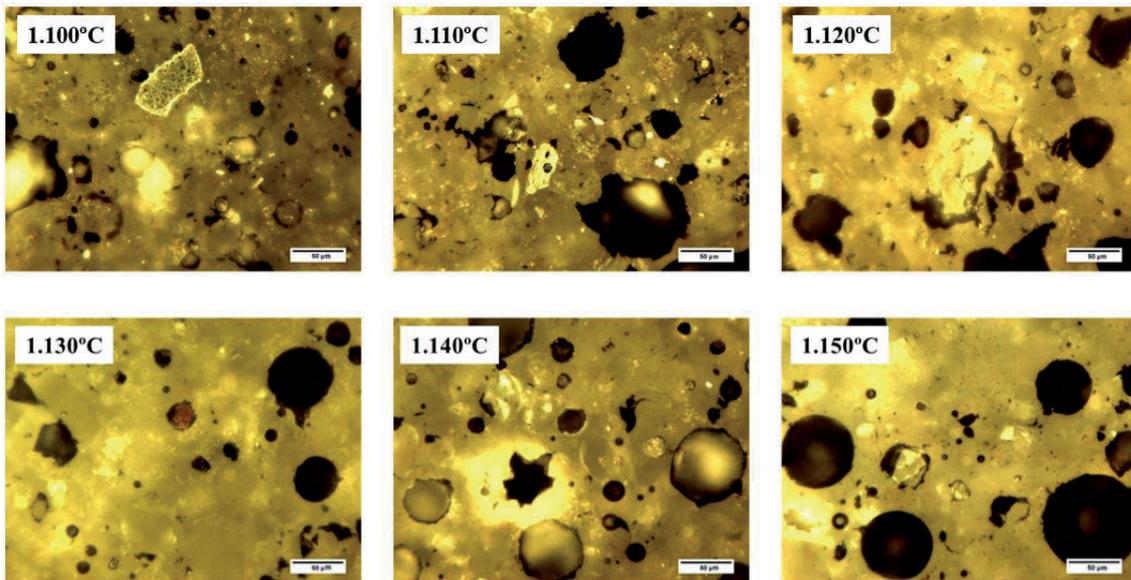


Fig. 100: Evolución de la microestructura con la temperatura. Detalle.

En esta sección vamos a utilizar la distribución de Weibull para hacernos una idea de la dispersión de los datos obtenidos a partir de las mediciones de la porosidad realizada por análisis de imagen. Para ello se tomaron al menos 20 medidas de cada temperatura de sinterización.

En la Figura 101 se pueden observar las diferentes distribuciones de Weibull realizadas para cada una de las temperaturas estudiadas. Los valores del coeficiente de determinación ( $R^2$ ) varían desde 0,83 (el más bajo para uno de los estimadores en la temperatura de 1.140°C) hasta 0,98 (el más alto, obtenido para 1.150°C). En cuanto al módulo de Weibull ( $m$ ), el intervalo de valores también es grande: desde 19 (el más bajo para una temperatura de 1.110°C) hasta 59 (el más alto, obtenido para uno de los estimadores de la temperatura de 1.150°C). En muchas temperaturas la pendiente de las

rectas no es demasiado elevada, lo que indica una dispersión de valores grande. Este hecho es compatible con las cerámicas tradicionales.

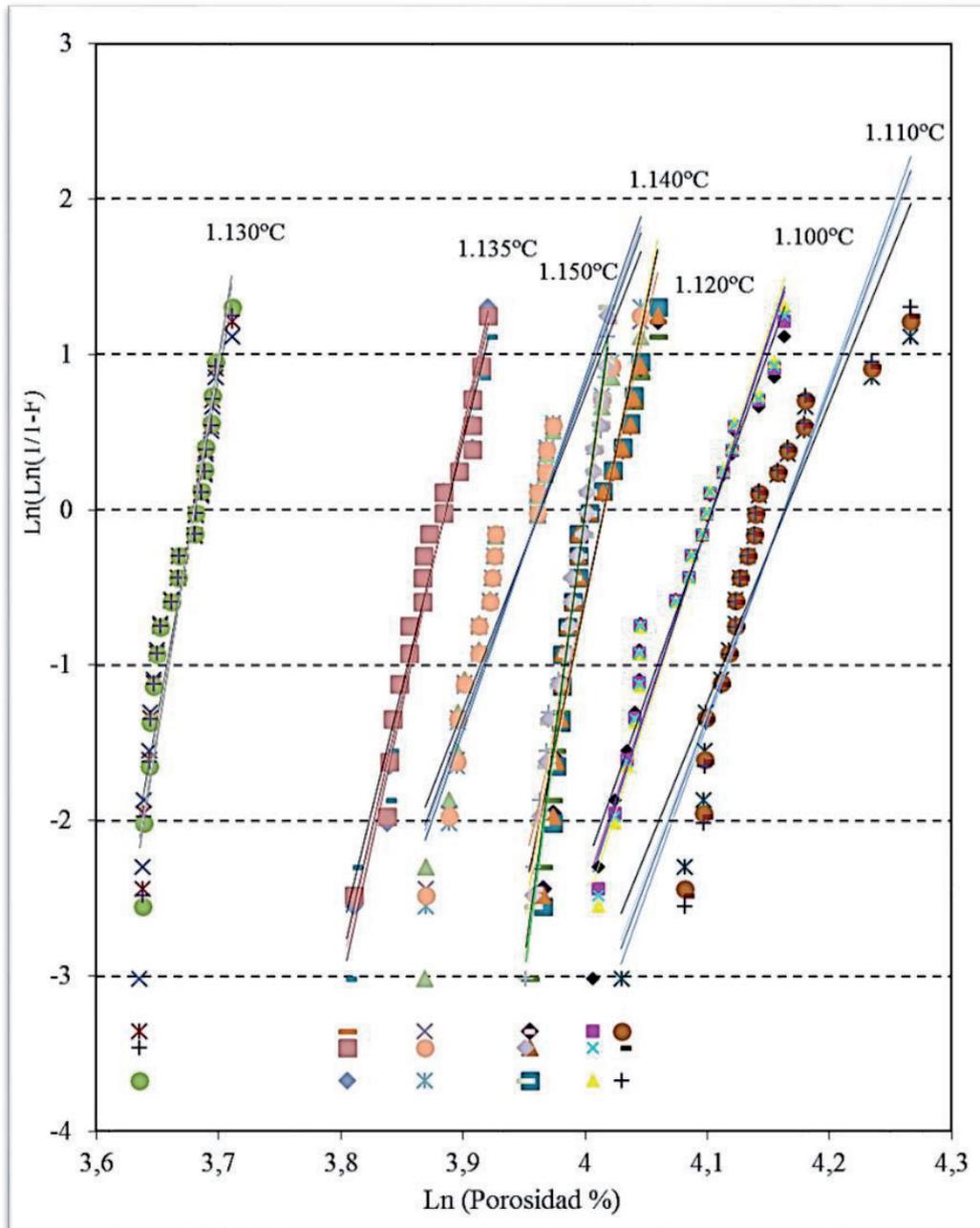


Fig. 101: Distribución de Weibull para la porosidad.

La menor porosidad se obtiene para la temperatura de 1.130°C. En este caso, tanto los valores de  $R^2$  ( $0,87 \leq R^2 \leq 0,90$ ) como del módulo de Weibull ( $43,5 \leq m \leq 48,7$ ) son aceptables para los cuatro estimadores. Esta es la temperatura elegida para la fabricación de todos los especímenes elaborados únicamente con RCDs en esta Tesis Doctoral. Por

ello, en la Figura 102 se muestra la distribución de Weibull obtenida para 1.130°C. Asimismo, la porosidad más homogénea se obtiene para la temperatura de 1.150°C. En este caso, se puede concluir que el fenómeno de la sobresinterización induce una porosidad menos dispersa.

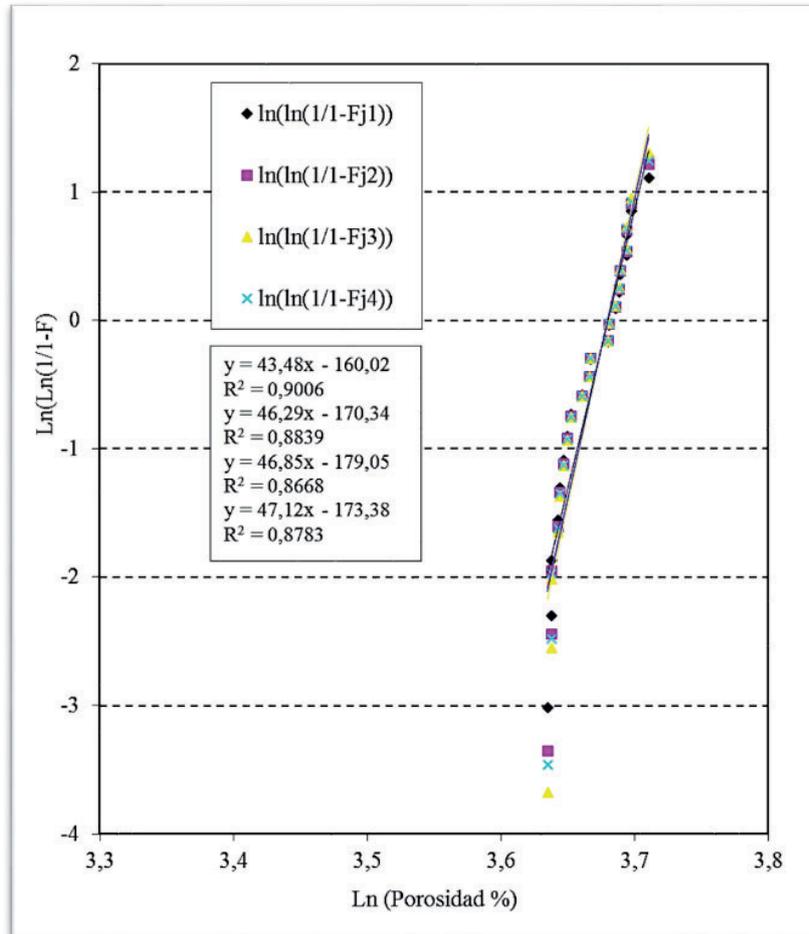


Fig. 102: Distribución de Weibull para la Porosidad a 1.130°C.

La distribución de Weibull nos permite también obtener los valores de la porosidad característica para cada estimador en cada temperatura. O, dicho de otro modo, el valor esperado o más probable según Weibull. En la Figura 103 se muestran estos valores.

El valor máximo de la porosidad característica se obtiene para las piezas moldeadas a 1.100°C, 64,7%, mientras que el más bajo se obtiene para la temperatura de 1.130°C: 41,5% frente al valor medio del 39,5%.

En la totalidad de los casos, es el primer estimador el que presenta un mejor coeficiente de determinación,  $R^2$ . Esto indica que es el que mejor se ajusta a la curva y el que mayor

porosidad característica proporciona. Para la temperatura de 1.130°C (Figura 102), este índice de bondad cuantificado en  $R^2 = 0,9006$ , establece que la probabilidad de obtener una porosidad característica de 41,5% para las probetas moldeadas a 1.130°C es de 90,06%.

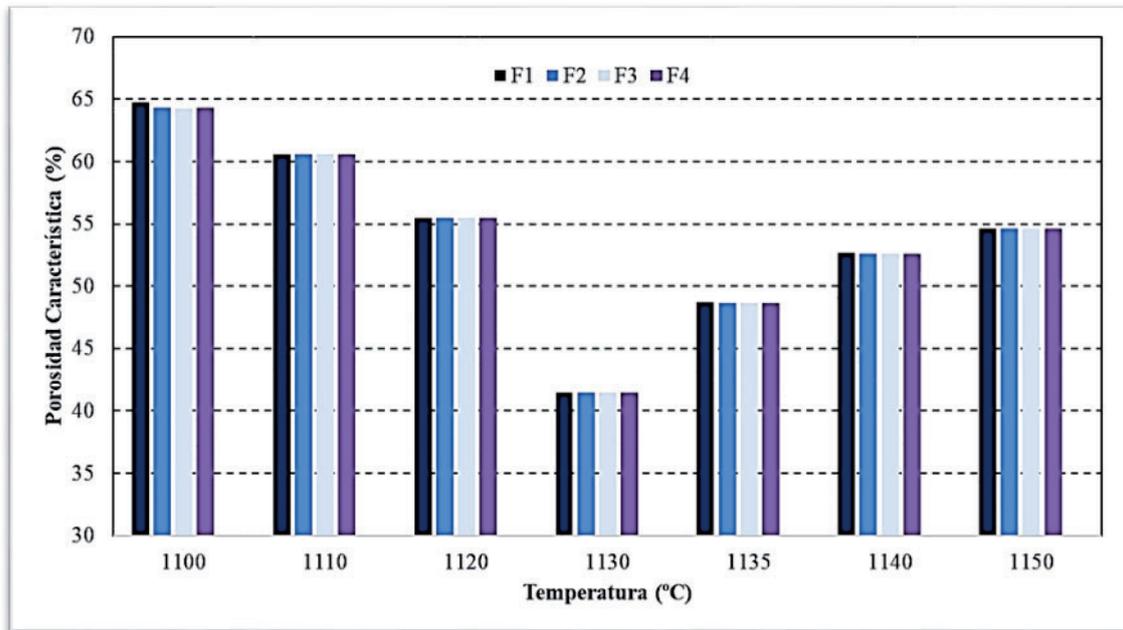


Fig. 103: Porosidad Característica para los cuatro estimadores en el intervalo térmico estudiado.

#### 4.6. Estudio de compresibilidad

Una vez finalizada la fase de moldeo Starch, con la determinación de la curva de sinterabilidad y la temperatura óptima de sinterización, se procedió a fabricar las probetas que se utilizarían en esta Tesis Doctoral para evaluar las propiedades mecánicas del material sinterizado únicamente a partir de RCDs.

Para ello se procedió a optar por otros tipos de conformado: extrusión y compactación uniaxial. Mediante el empleo de estas técnicas, las propiedades de los conformados, tanto en verde como sinterizados, iban a mejorar ostensiblemente comparados con el moldeo convencional.

Tras varias pruebas infructuosas, se desechó la técnica de extrusión y se comenzó a trabajar en compactación uniaxial con humedad incipiente. La problemática radicaba ahora en conocer la presión óptima de trabajo a la que las piezas densificaban en mayor

medida, constatando, además, que no sufrieran deterioro alguno, ni al aplicar la compresión, ni en el momento del desmoldeo.

La curva de compresibilidad determina la mínima presión necesaria para conseguir la máxima densidad en verde, además de la forma en que densifican los polvos. Se representa la densidad relativa del compacto frente a la presión de compactación. Para su determinación es necesario prensar polvo a diferentes presiones y, una vez extraídos los compactos de la matriz, pesarlos y medir sus dimensiones a fin de calcular su densidad relativa [151], tanto en verde como una vez sinterizados.

Para ello, y partiendo de los datos de contracción volumétrica mostrados en la Figura 93, se fabricaron discos (Figura 104) de las dimensiones indicadas en la Tabla 6. Todas las probetas se sinterizaron a la temperatura elegida como óptima de 1130°C.

Tabla 6: Dimensiones de los discos fabricados por compactación para evaluar la compresibilidad.

Probetas cilíndricas	$\phi$ (mm)	e (mm)
En verde	46,0	10,8
Sinterizadas	40,0	8,0



Fig. 104: Disco en verde fabricado por compactación uniaxial.

Se comenzó aplicando una compresión uniaxial de 2kN, equivalente a una presión de 1,15 MPa, y se fue incrementando de forma paulatina la fuerza aplicada con la premisa de que el compacto en verde se pudiera desmoldear con facilidad y sin que la compresión aplicada comprometiera la entidad de la pieza. De este modo, también se obtuvieron

especímenes a diversas presiones, siendo la máxima aplicada de 14,31 MPa (la equivalente a una fuerza axial de 25 kN).

En la Figura 105 se muestra la curva de compresibilidad obtenida. Se puede observar cómo, para bajas presiones, ascienden rápidamente tanto la densidad en verde como la de las piezas sinterizadas. Sin embargo, a medida que la presión aumenta, éstas tienden a estabilizarse.

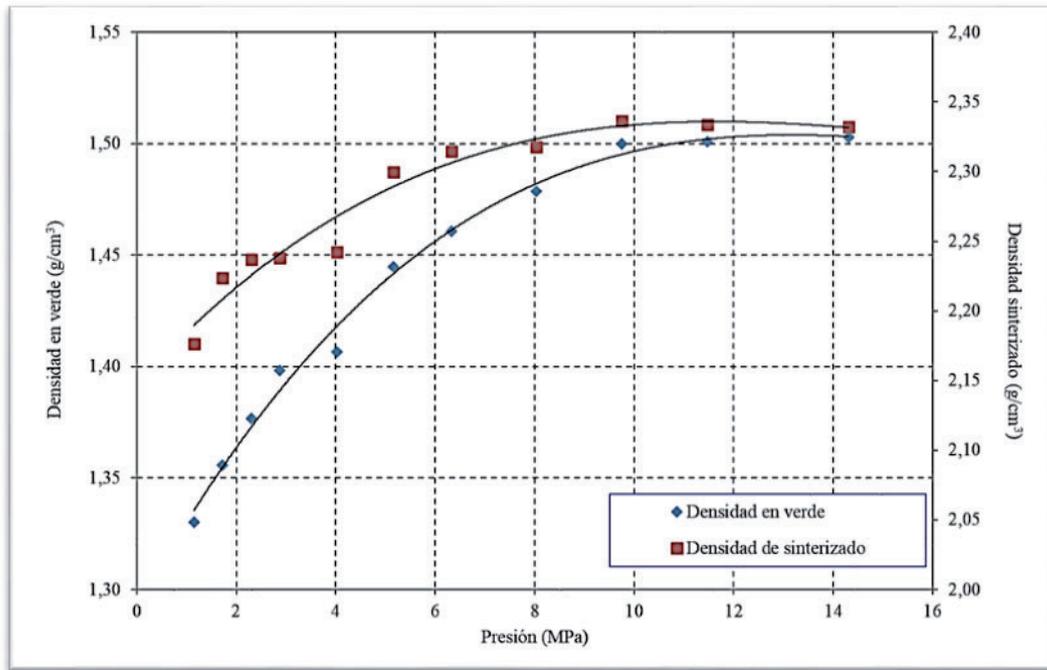


Fig. 105: Curva de compresibilidad y densidades (en verde y sinterizadas) correspondientes.

El valor máximo se alcanzó para una compresión de 17 kN ( $\sigma = 9,75$  MPa) y, por encima de estos valores no se incrementaban las densidades de los compactos, ni en verde, ni sinterizados. Es por ello, que esta fue la presión elegida para conformar, no sólo los discos, sino el total de las piezas realizadas con diferentes moldes y la misma técnica (Figura 106).

Los compactos en verde presentaban una entidad excelente con la ventaja de que sus caras eran perfectamente plano paralelas y se evitaba tener que hacer preparación alguna en este sentido para someterlos a los ensayos mecánicos. Asimismo, la medición de sus dimensiones para obtener la densidad tanto en verde como de sinterización era más estable que la de las piezas moldeadas.

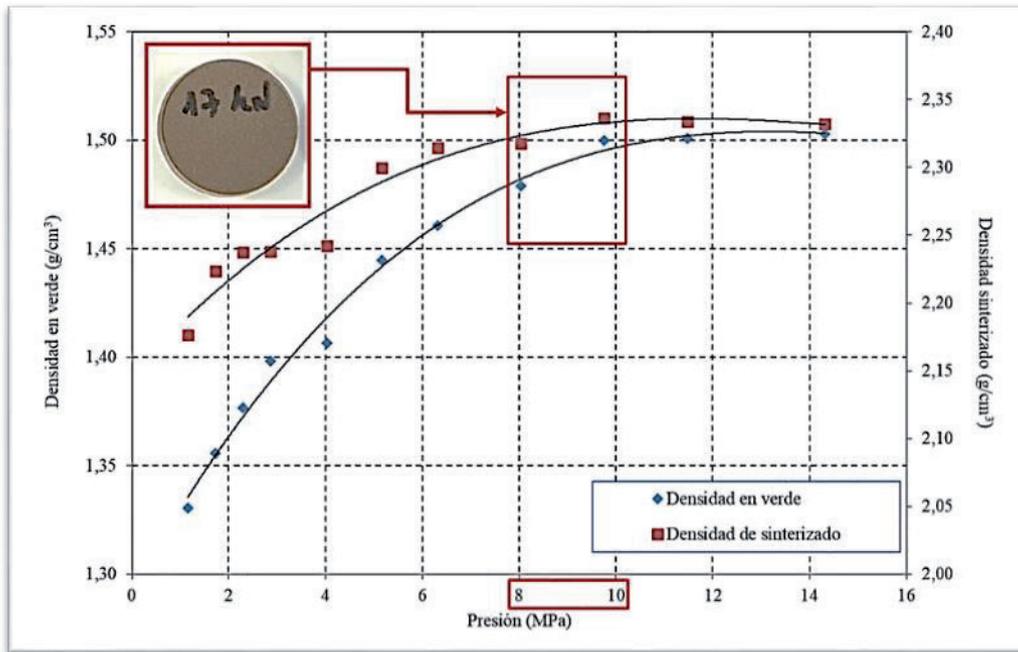


Fig. 106: Curva de compresibilidad. Ventana de compresión optimizada por su sinterización.

Como ya se ha indicado, tanto los compactos en verde como las piezas sinterizadas para cada temperatura (estas últimas se pueden ver en la Figura 107), aumentaban de un modo considerable su densidad, como consecuencia de la compresión aplicada, si los comparamos con los especímenes moldeados.



Fig. 107: Compactos sinterizados.

Los compactos en verde son un 4% más densos, mientras que la densidad de los especímenes sinterizados aumenta un 10%, alcanzando valores de  $2,34 \text{ g/cm}^3$ , lo que pone de manifiesto la bondad de esta técnica de conformado. Se generan piezas de mejores prestaciones con un proceso de ejecución mucho más fácil de automatizar y que, además, evita tener que retocar los elementos tanto en verde, como tras la sinterización. Este hecho se ha representado gráficamente en la Figura 108.

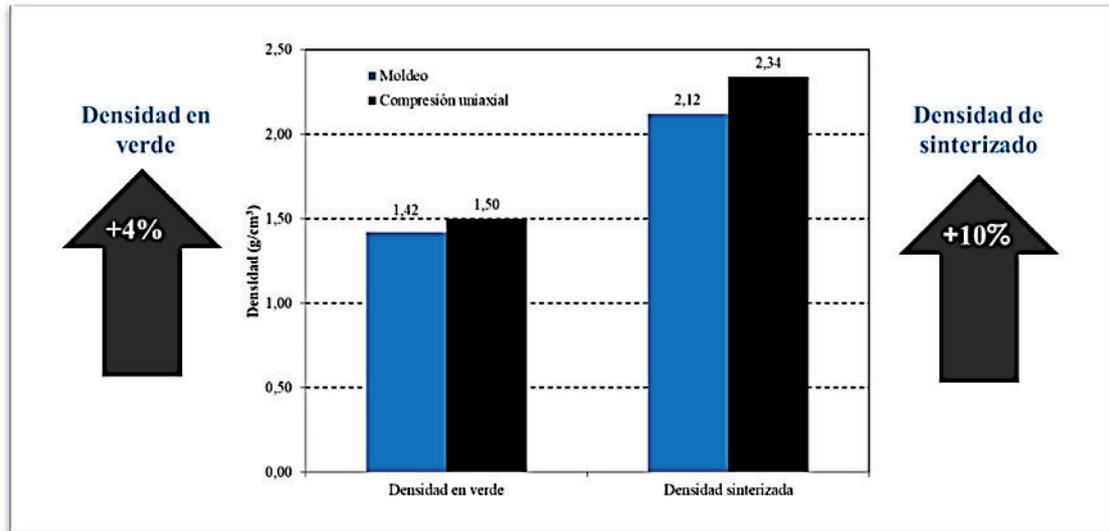


Fig. 108: Aumento de densidades en verde y sinterizada.

El aumento de la densificación del material va inherentemente unido a la porosidad del material. Se realizó un nuevo estudio por análisis de imagen con el software libre *ImageJ*® para ver la evolución de la porosidad a medida que aumentaba la densidad de los compactos. Los resultados se pueden ver en la Figura 109.

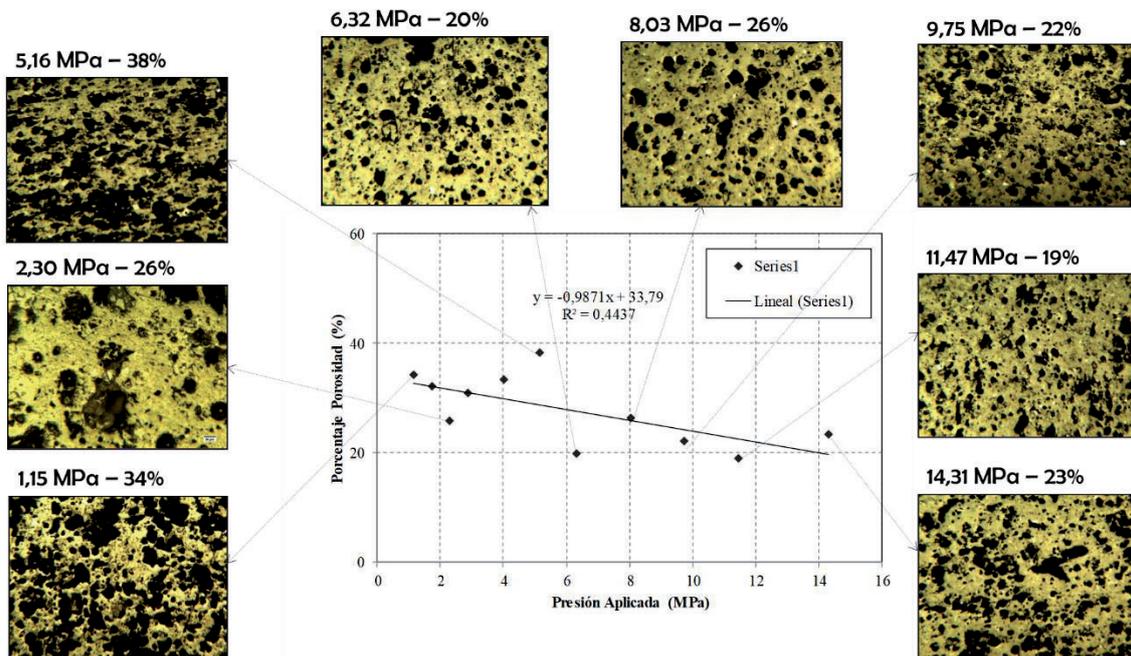


Fig. 109: Evolución de la porosidad con el aumento de presión aplicada.

Pese a que los datos obtenidos no se adaptan de forma perfecta a una expresión aritmética, se observa una clara tendencia descendente conforme avanza la presión aplicada. También resulta relevante el descenso de la porosidad en todos los especímenes,

cualquiera que sea la compresión a la que hayan sido sometidos, si los comparamos con los fabricados por moldeo Starch.

Para la ventana de compresión asumida en esta Tesis Doctoral, la porosidad se queda en el entorno del 20%, un descenso próximo al 50% frente a la porosidad de los especímenes moldeados. En la Figura 110 se muestran unas microfotografías de los compactos más densificados.

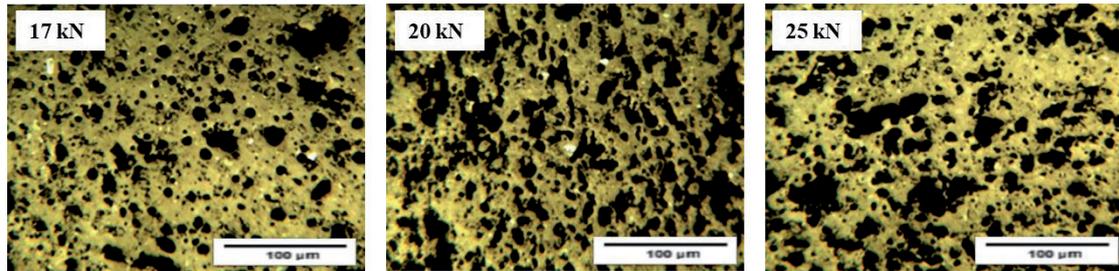


Fig. 110: Microfotografías de los compactos más densificados.

En todos los casos nos encontramos ante un tamaño de poro más pequeño y una menor esfericidad de los mismos a medida que aumentamos la presión uniaxial de conformado y, del mismo modo, la porosidad tiende a resultar más aislada. En la Figura 111 se muestra a 10x aumentos una muestra compactada con una compresión uniaxial de 17 kN.

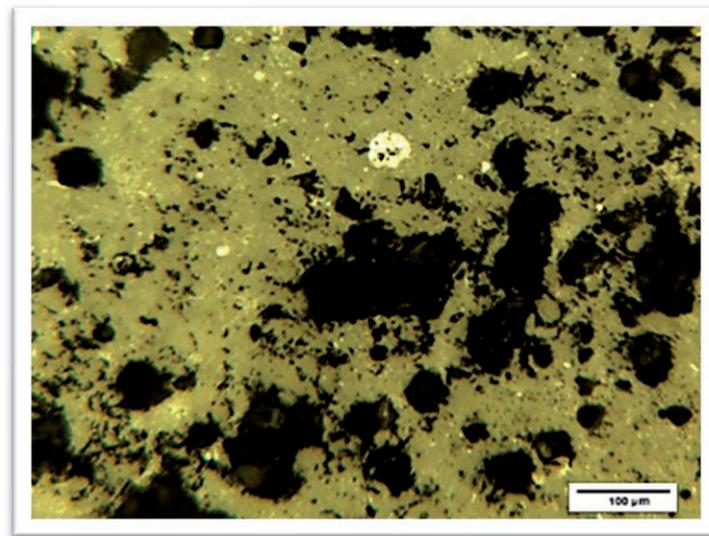


Fig. 111: Microfotografía de un compacto sinterizado.

#### 4.7. Caracterización de las piezas sinterizadas a 1.130°C

Para caracterizar los especímenes sinterizados a 1.130°C se optó por hacer un difractograma de Rayos X a partir del polvo procedente de la trituración de una de las

piezas fabricadas a esta temperatura y por la caracterización microestructural mediante SEM – EDS.

En lo que se refiere a la DRX, los ensayos se realizaron nuevamente en el Servicio de Difracción de Rayos X de la Universidad de Salamanca. El polvo se obtuvo tras la molienda en mortero de ágata natural de una fracción de probeta sinterizada.

Los resultados fueron compatibles con los precedentes realizados sobre la materia prima, con fuerte presencia de sílice, junto a la anortita y hematita, si bien aparece diópsido, un silicato con hierro y calcio, que no estaba presente en la composición inicial (Figura 112).

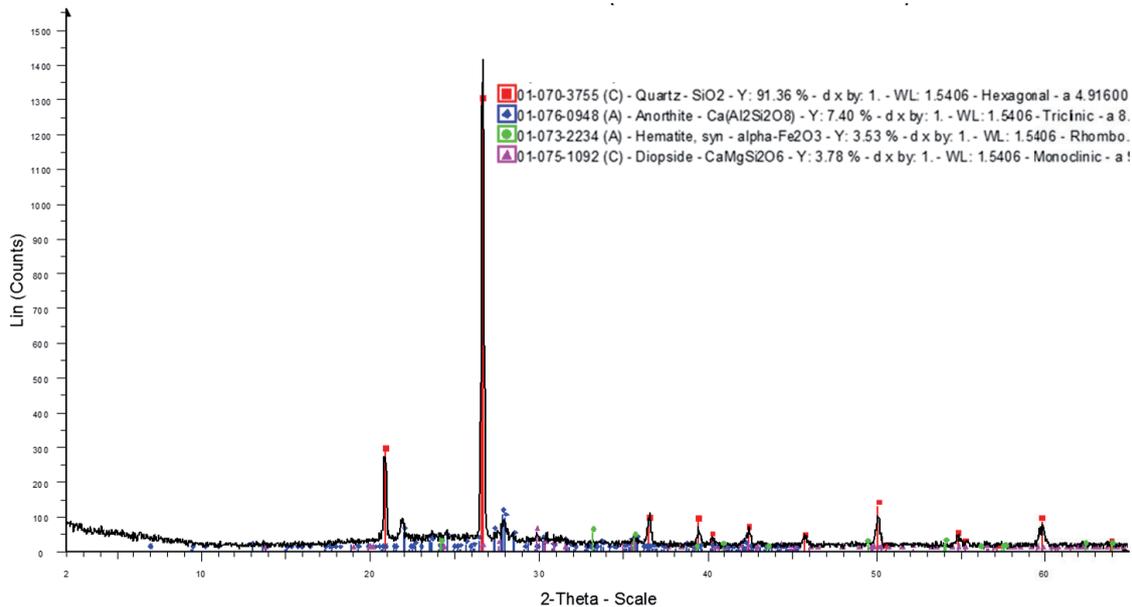


Fig. 112. Difractograma de Rayos X con identificación de fases en la muestra sinterizada a 1.130°C.

En cuanto a la microscopía electrónica, se analizaron varias muestras sinterizadas a 1.130°C en el Centro de Láseres Pulsados (CLPU) sito en el Parque Científico de la Universidad de Salamanca.

El objetivo que se buscaba era triple: en primer lugar, familiarizarse con la metodología, equipos de trabajo y procedimientos empleados; seguidamente, obtener imágenes de calidad para complementar y afianzar el análisis realizado tanto por lupa de magnificación como con microscopía óptica, y, por último, conocer la composición química en forma de porcentaje de óxidos mediante SEM – EDS.

En la Figura 113 se pueden ver tres de las microfotografías realizadas a distintos aumentos y los resultados obtenidos en los análisis realizados para ver de forma gráfica los componentes de los especímenes estudiados.

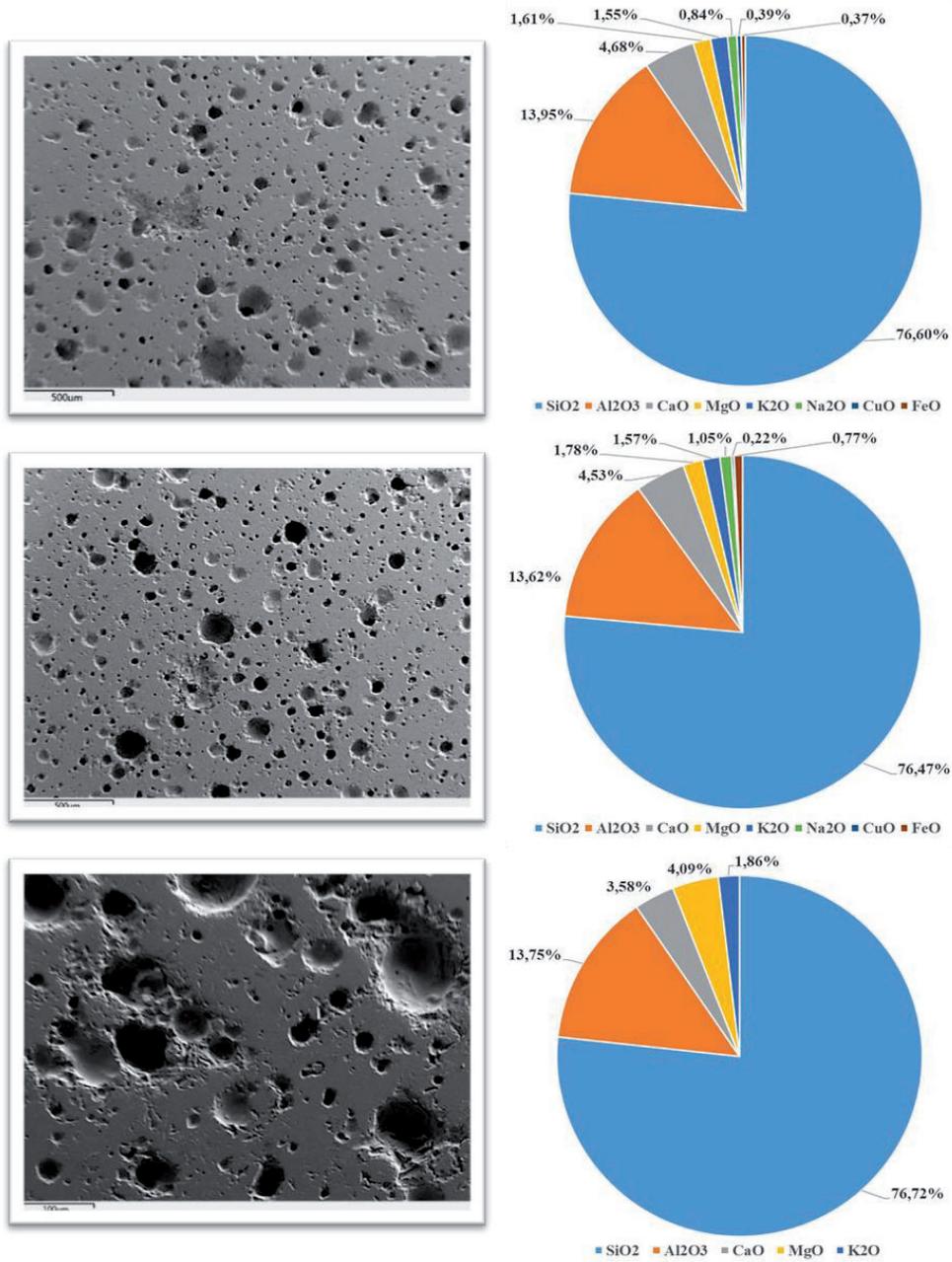


Fig. 113. Microestructura a distintos aumentos y composición por óxidos.

En la Figura 114 se muestra el primer espectro obtenido.

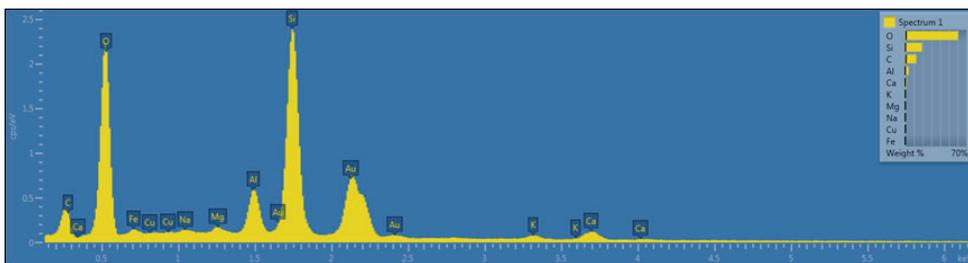


Fig. 114. Espectro asociado a la primera medición.

En la Tabla 7 se relacionan las composiciones de las diferentes muestras sinterizadas analizadas por SEM – EDS. De nuevo el SiO<sub>2</sub> tiene un papel fundamental con valores superiores al 75%. Le sigue el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> siempre por encima del 10% y alcanzando valores próximos al 14%. También destaca la presencia del CaO, entre el 3% y el 8%. Por último, valores más reducidos de MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Cabe destacar que estos valores son ciertamente similares a los obtenidos en trabajos anteriores [22], apareciendo exactamente los mismos compuestos, aun partiendo de RCDs obtenidos bien en la misma planta, pero de tomas y fracciones diferentes (CTR Roviña, S. L.), bien en otra gestora (CTR Contratas y Obras San Gregorio, S. A.). Este hecho es de gran importancia para garantizar la repetitividad del proceso, cualquiera que sea la procedencia del residuo.

Tabla 7. Composición química promedio de las piezas sinterizadas a 1.130°C

Óxidos	Spectrum1 (%)	Spectrum3 (%)	Spectrum7 (%)
SiO <sub>2</sub>	76,60	76,47	76,72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,95	13,63	13,75
CaO	4,68	4,53	3,58
MgO	1,61	1,78	4,09
K <sub>2</sub> O	1,55	1,57	1,86
Na <sub>2</sub> O	0,84	1,05	0,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,37	0,77	0,00
CuO	0,39	0,22	0,00

También se realizaron análisis específicos para verificar la presencia de compuestos especiales en forma de inclusiones. Así se verificó la presencia puntual de TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>, entre otros. En la Figura 115 se muestra la microfotografía de una de estas mediciones y la representación gráfica del análisis composicional con la presencia del óxido de circonio en un 4,78%.

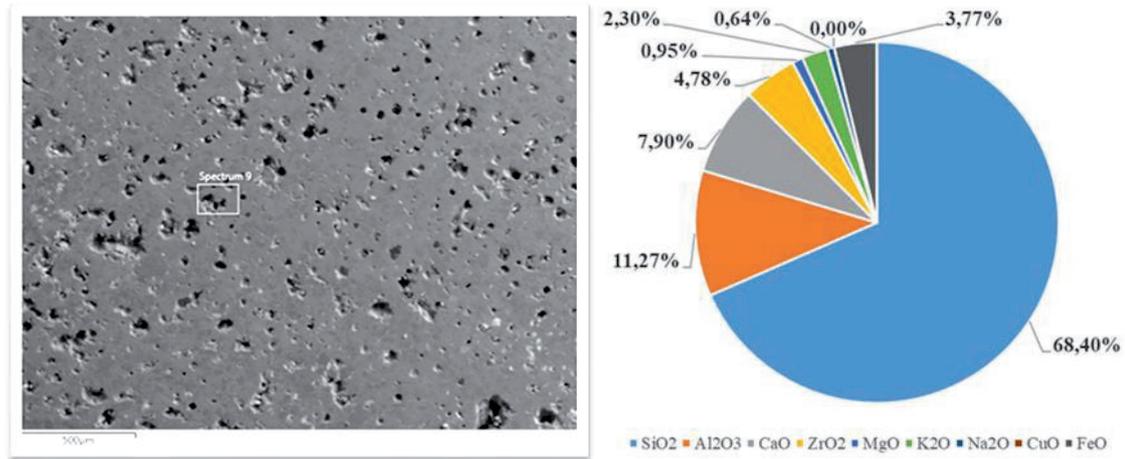


Fig. 115. Microfotografía asociada al espectro 9 y composición por óxidos.

El óxido de titanio procede de la molienda de los ladrillos, puesto que se suele añadir en su fase de producción [152], mientras que el óxido de circonio puede tener su origen en los en el gres cerámico (al que se añade para mejorar su resistencia al desgaste en forma de esmalte [153]) o en pinturas especiales con propiedades refractarias [154].

Asimismo, se tomaron imágenes por emisión de electrones retrodispersados (BSD). Estas imágenes poseen menos resolución de la superficie, pero son sensibles a las variaciones en el número atómico de los elementos y, por tanto, a la composición. Se observará distinto tono de gris según el peso atómico (más claro si el elemento es más pesado ya que emite más energía y brilla más). Una de estas imágenes se puede ver en la Figura 116.

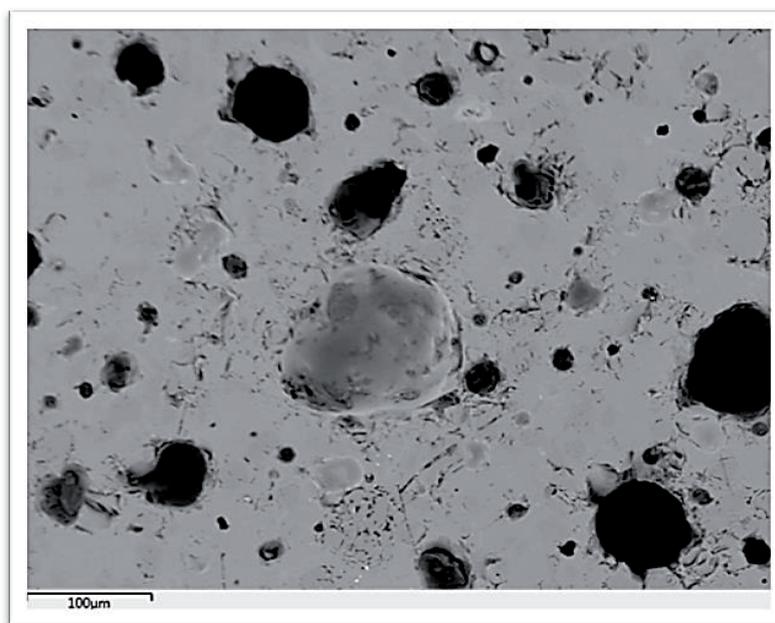


Fig. 116. Imagen por emisión de electrones retrodispersados (BSD).

Por último, se realizó un mapping composicional de Rayos X para visualizar la distribución de los elementos existentes en las muestras analizadas. En la Figura 117 se puede ver esta técnica que facilita el análisis químico, de forma detallada, con una alta resolución espacial (análisis puntual, por líneas y mapeo elemental), tal y como se requiere para estudiar materiales con diversos componentes.

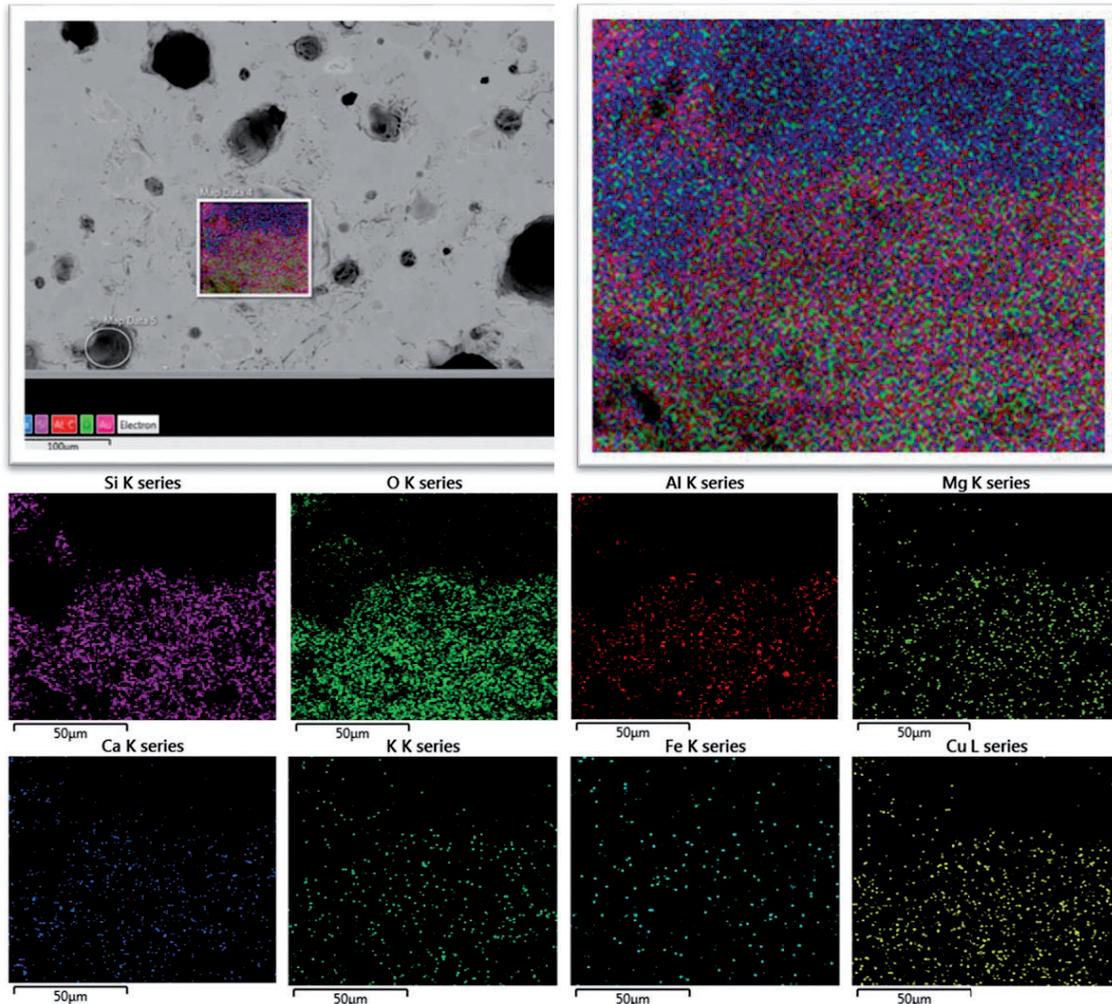


Fig. 117. Mapping composicional.

#### 4.8. Estudio estadístico sobre defectos e imperfecciones

Otro de los objetivos planteados en esta Tesis Doctoral consistía en valorar la estabilidad dimensional de las piezas fabricadas, bien a partir solamente de RCDs, bien a partir de su mezcla con arcillas de Zamora lo cual se desarrolla posteriormente en un apartado independiente.

Para ello, se realizó un estudio de los defectos e imperfecciones de las piezas sinterizadas tras moldeo, evaluando visualmente aspectos tales como: presencia de grietas, porosidad,

exceso de fase líquida, deformación y rotura fortuita. A este respecto, se considera como deformación la tronco – conicidad del material (característica de las piezas cilíndricas) y pandeo (en piezas prismáticas), y la rotura fortuita, que es aquella que se observa tras el proceso de sinterización: la pieza en verde no presentaba este defecto que puede aparecer por la presencia de grietas o inclusiones.

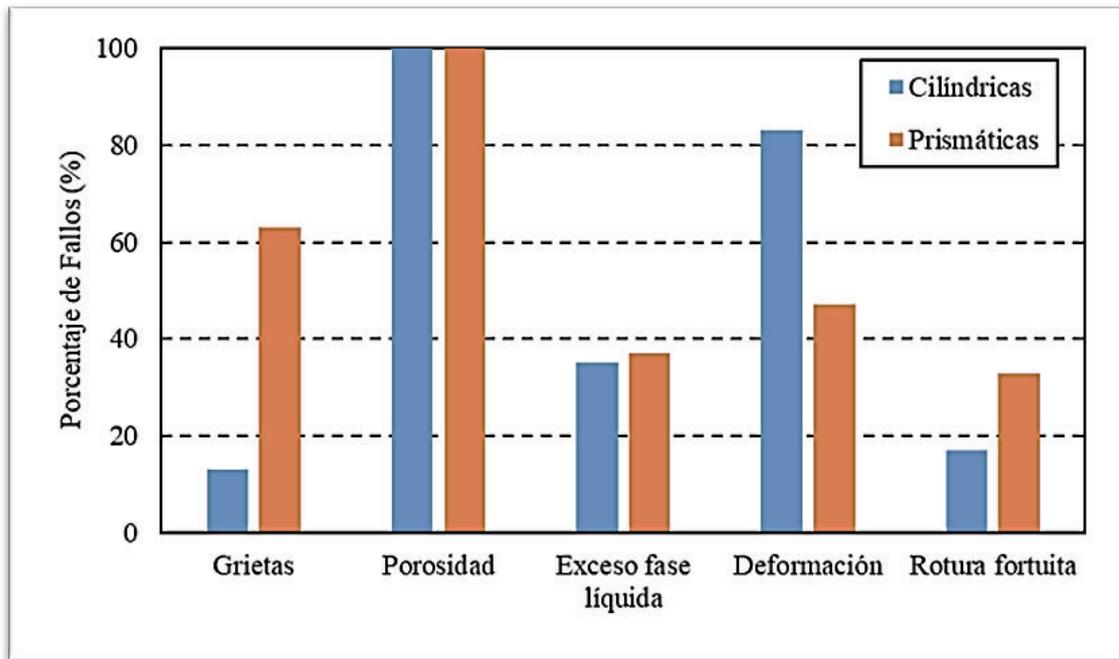


Fig. 118. Defectos e imperfecciones según el diseño de las probetas.

En la Figura 118 se muestran los porcentajes de los fallos citados. El 100% de las probetas presentaron porosidad visible. Es importante mencionar que cerca del 60% de las piezas prismáticas presentaron grietas, defecto que se presenta sólo en el 10% de las cilíndricas. Sin embargo, en lo que a deformación se refiere, aparece de forma recurrente en las piezas cilíndricas, debido, principalmente, al calor que se disipa a través del refractario que cubre la solera, causando que la parte inferior de las piezas sea ligeramente más ancha que la superior. Este fenómeno se pudo solucionar aumentando ligeramente la meseta durante la sinterización un intervalo comprendido entre 15 y 30 minutos, dependiendo del tamaño de la pieza.

En los casos en los que existe exceso de fase líquida (aproximadamente el 35% de las probetas tanto cilíndricas como prismáticas), las piezas cilíndricas presentan mayor deformación, adquiriendo forma de barriles, mientras que, en el caso de las prismáticas, este exceso de fase líquida combate un poco el efecto del pandeo, disminuyendo la

deformación. En este caso, el fenómeno se producía en las piezas sobresinterizadas y vitrificadas. La solución obvia, por tanto, era disminuir la temperatura de sinterización.

Si concretamos en las imperfecciones por deformación (Figura 119), las probetas prismáticas presentaron en su mayoría un defecto debido a la pérdida de calor por el refractario en la base, mientras que alrededor del 35% presenta pandeo. Cabe destacar que todas las piezas que presentan esta imperfección poseen en su base una zona menos sinterizada, mientras que no todas las que presentan el defecto por el refractario se pandean.

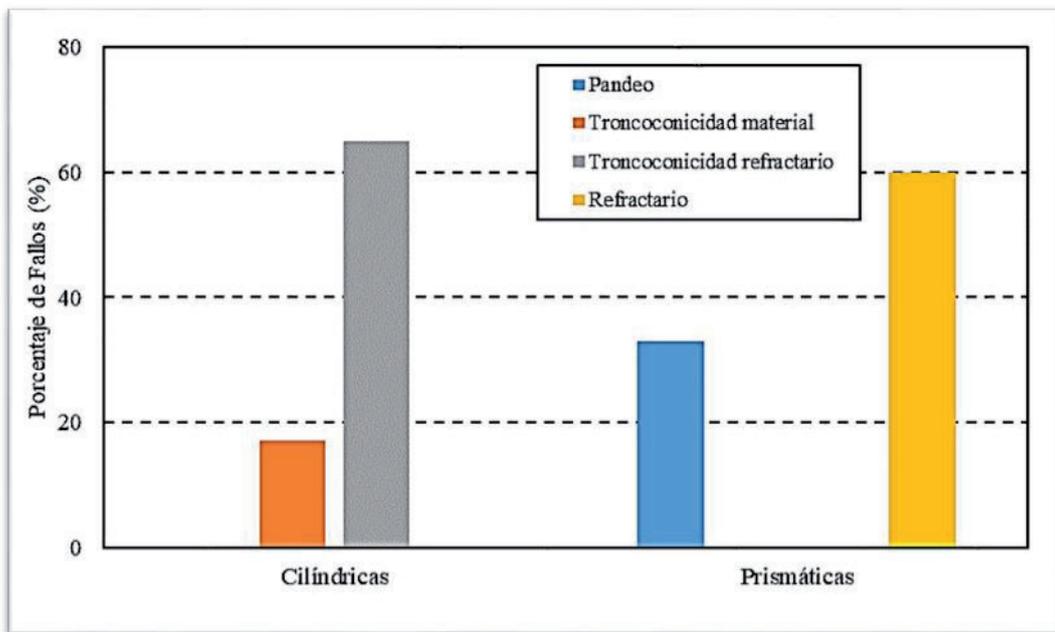


Fig. 119. Deformación según la forma de las probetas.

En cuanto a las piezas cilíndricas, la mayoría presenta la troncoconicidad característica debido al refractario, mientras que cerca del 20% muestran una deformación (abombamiento) relacionada directamente con el exceso de fase líquida.



Fig. 120. Deformación por fase líquida (alta temperatura) y por el refractario (derecha).

En el caso de las deformaciones de las piezas cilíndricas, aquellas que presentan abombamiento por fase líquida no presentan tronco – conicidad por el refractario y viceversa (Figura 120). Esto se debe a que son fenómenos que se producen en dos franjas de temperaturas distintas, la deformación por exceso de fase líquida aparece a altas temperaturas (sobresinterización) y la tronco – conicidad se produce a temperaturas menores.

Es importante mencionar que el presente estudio de los defectos e imperfecciones en las piezas es visual y está relacionado, en general, con la temperatura de sinterización y con la cantidad de probetas conformadas según las diferentes características, que no es la misma en todos los casos. Asimismo, conviene hacer notar que, de la totalidad de probetas por cada temperatura, hay muchas que presentan varias imperfecciones al mismo tiempo.

En la Figura 121 se muestra esta situación en función de la temperatura. Existe tronco – conicidad debido al refractario, es decir, la base de las piezas se encuentra menos contraída y con un tono de color más claro, debido a que se disipa el calor en la base colocada en el horno a las menores temperaturas. Este fallo no se encuentra a 1140°C y a 1160°C, en este caso, aparece tronco – conicidad debida al material, es decir, el abombamiento (para las piezas cilíndricas).

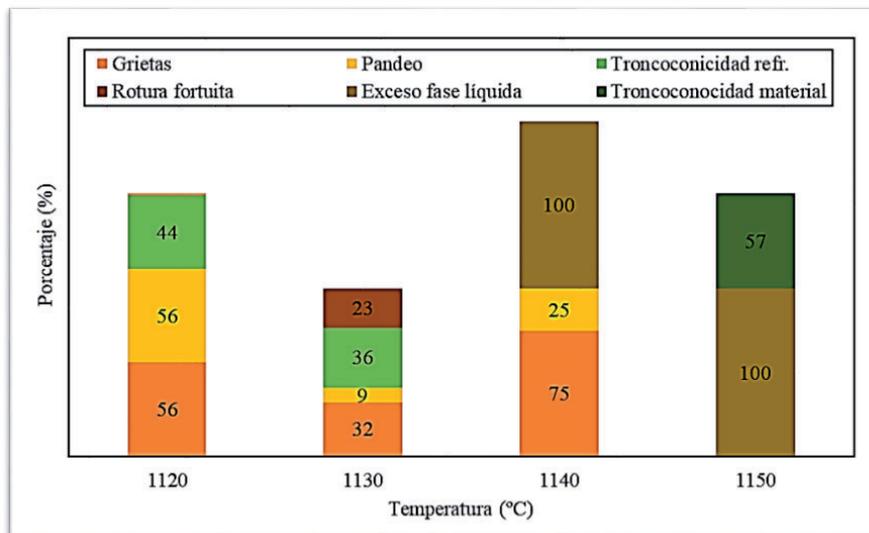


Fig. 121. Tipo de imperfección según la temperatura de sinterización.

Todas las piezas presentan porosidad, por eso no se incluye en el gráfico. En cuanto a las piezas prismáticas, la mayor cantidad de piezas afectadas por pandeo se da para la temperatura de 1120°C, siendo la fracción superior de la pieza la que más contrae. La fracción inferior de la pieza se encuentra casi en el mismo estado que la pieza en verde.

En el proceso de moldeo de las piezas, se produce una cierta decantación con ayuda del agua con ligante que sirve para conformar la pieza. Esto hace que durante la sinterización las partículas más gruesas suelen quedar abajo y las finas arriba; si no se aplica el tiempo y la temperatura suficiente, la pieza no podrá contraer por igual en toda su extensión. Sólo se observó un pandeo diferente (Figura 122) en piezas prismáticas sinterizadas a 1140°C, con una mayor relación longitud: espesor, ya que la parte superior de la pieza es más larga que la inferior.

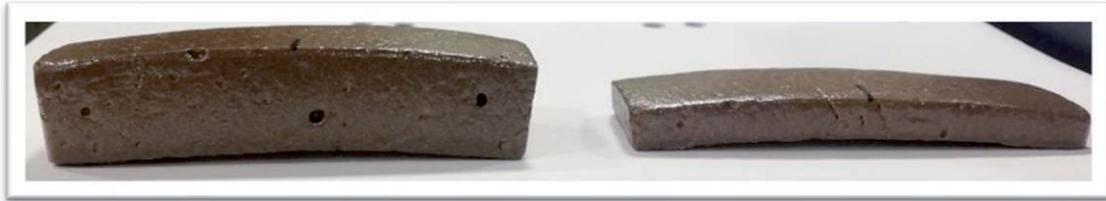


Fig. 122. Deflexión piezas prismáticas sinterizadas a 1140°C.

No existen muchos casos de rotura fortuita. Sin embargo, se realizó una serie de piezas sinterizadas a 1130°C en la que se retiró la fracción más fina del material (la que pasaba por el tamiz de apertura 20  $\mu\text{m}$ ) y se pudo observar que más de la mitad presentaban este defecto (Figura 123). Esto puede deberse a la combinación de la menor cantidad de fase líquida en forma de partículas finas no silíceas (silicatos que actúan como fundentes) y la elevada proporción de partículas de sílice de mayor tamaño: existen más cantidad de partículas de mayor tamaño, luego se genera más porosidad y resta integridad a la pieza.



Fig. 123. Piezas sinterizadas a 1130°C, con finos (columnas izq.) y sin finos (columnas dcha.).

Hay que mencionar que, debido a la rotura del horno y su posterior puesta en funcionamiento, las primeras probetas que se sinterizaron a 1130°C, resultaron con una tonalidad verde. Este horno se estaba usando por primera vez después de haber sido

reparado y se sospecha que esa tonalidad verde podría haber sido provocada por restos de productos de limpieza de las resistencias de SiC del horno: probablemente un derivado del petróleo que generó una atmósfera de tipo reductor. Los valores obtenidos no varían demasiado con respecto al resto de las probetas fabricadas. No obstante, no se tomaron en cuenta a la hora de realizar los promedios debido a que no es posible determinar hasta qué punto este fenómeno puede afectar los resultados. No se observó este problema con el resto de piezas sinterizadas posteriormente.



Fig. 124. Primera serie sinterizada tras la reparación del horno.

En la Figura 124 se observa que, sin importar las características de conformado, todas las piezas presentan el mismo tono verde y aparecen ligeramente vitrificadas, a diferencia del resto de las piezas sinterizadas donde aquellas conformadas sin finos lucían mucho más opacas que las piezas conformadas con finos. Asimismo, se observa un comportamiento muy extraño debido a que, en este caso, las piezas conformadas sin finos fueron las que presentaron mayor densidad y contracción volumétrica.



Fig. 125: Piezas sinterizadas a 1130°C con tonalidad verde: superior e inferior (centro), y sección. Esto podría deberse a que, al ser más porosas, el efecto de los vapores generados dentro del horno activó la densificación. Se observó un exceso de fase líquida con micro fusiones

que produjeron la adhesión a la solera del horno (Figura 125, centro). También se comprobó que al cortar una de las probetas cilíndricas, se mantenía el color verde (Figura 125, derecha).

Por último, se realizó un análisis por Difracción de Rayos X de una muestra con tonalidad verde con el objetivo de averiguar lo sucedido realmente. Para ello, nuevamente, se molió una de estas probetas y el polvo obtenido se envió al Servicio General de Difracción de Rayos X de la Universidad de Salamanca. El resultado se puede ver en la Figura 126.

La sinterización provoca una serie de transformaciones de fase de las materias primas de arcilla, que poseen una composición mineralógica compleja. Esos procesos se relacionan con minerales arcillosos, tales como filosilicatos, cuarzo, calcita, dolomita y hematita, los cuales, como ya se ha mostrado, están presentes en la materia prima empleada.

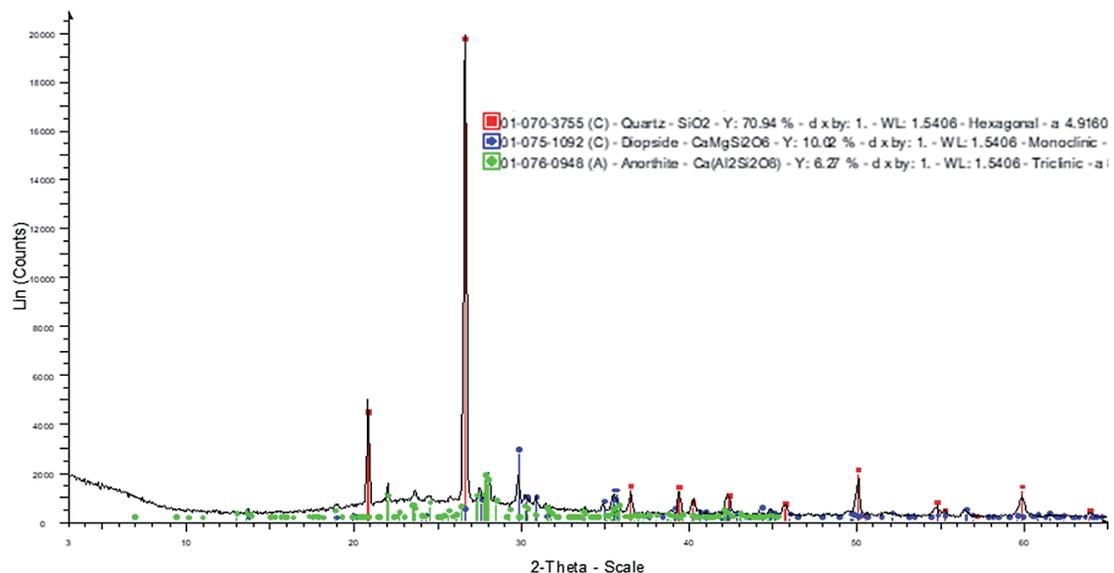


Fig. 126: Difractograma de Rayos X obtenido a partir de los polvos de las piezas verdes.

La presencia de calcita conduce a la formación de nuevas fases durante la sinterización, como gehlenita, anortita, diópsido o wollastonita. Al aumentar la temperatura, la calcita fina actúa como agente fundente [155]. El diópsido, la anortita y la gehlenita siguen estando presentes en las piezas verdes, pero no la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , de color rojo). Aparece de nuevo el diópsido, un piroxeno ( $\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$ ) que posee solución completa con la hedenbergita ( $\text{FeCaSi}_2\text{O}_6$ ), ambos de color verde [156]. La hematita no aparece en el diagrama de difracción y aparece en los polvos de las materias primas, el Fe (III) se ha reducido a Fe (II) y se ha integrado en el diópsido por efecto del producto de limpieza usado en las resistencias de SiC que ha creado una atmósfera reductora.

La práctica totalidad de los defectos e imperfecciones estudiados en esta sección se resolvió ampliando la última meseta del ciclo térmico 30 minutos, lo que mejoraba de un modo ostensible la estabilidad dimensional de las piezas fabricadas.

#### 4.9. Ensayo de compresión diametral

Uno de los gérmenes de esta Tesis Doctoral fue poder caracterizar la resistencia a tracción del material cerámico que se obtenía de la molienda de los RCDs, dado que en trabajos anteriores no se había estudiado esta propiedad. El problema radicaba, fundamentalmente, en la fabricación de los especímenes, puesto que el ensayo (Figura 127) y la obtención de la resistencia a tracción de modo indirecto, eran relativamente sencillos.

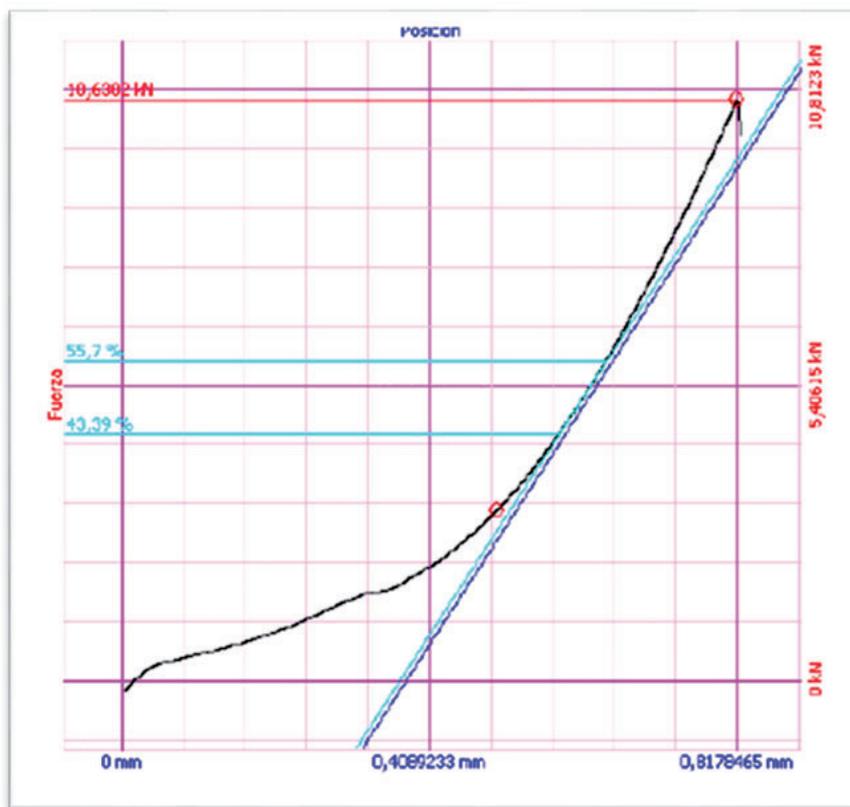


Fig. 127: Gráfico Fuerza – Desplazamiento de uno de los ensayos realizados.

Tal y como se indicó en el capítulo anterior, se fabricaron 50 piezas mediante la técnica de compactación uniaxial con humedad incipiente para ser sinterizadas a 1130°C, con objeto de determinar la fiabilidad del material a través del ensayo de compresión diametral o ensayo brasileño. Este ensayo tenía como objetivo determinar la resistencia a tracción indirecta de probetas cilíndricas, en forma de disco, sometiéndolas a una fuerza

de compresión aplicada en una banda estrecha. Una vez validados los resultados por la observación de los mecanismos de fractura, se obtuvo el valor de la resistencia a tracción promedio y los resultados fueron analizados estadísticamente utilizando la distribución de Weibull y la distribución normal.

Previamente, las series de probetas empleadas en el estudio de compresibilidad fueron sometidas al ensayo de compresión diametral, con el fin de comparar la presión uniaxial aplicada y la resistencia a tracción de las muestras. Los resultados se pueden ver en la Figura 128.

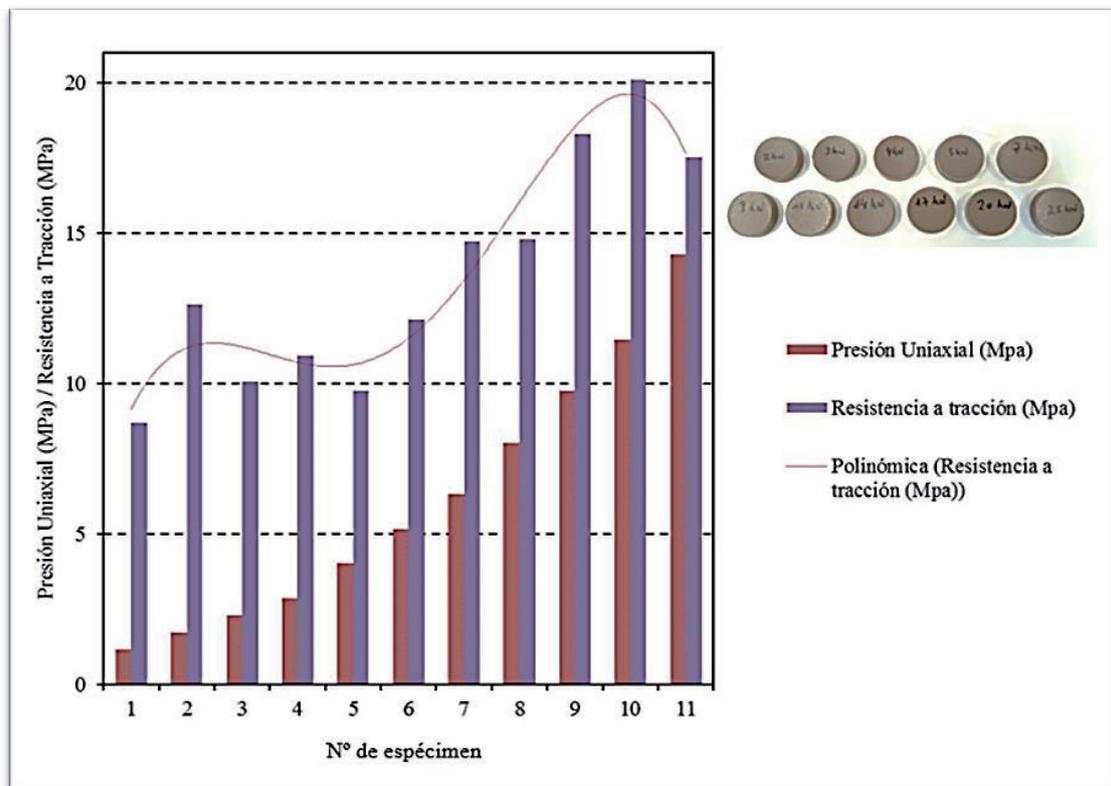


Fig. 128: Presión uniaxial vs Resistencia a tracción.

Tal y como se podía esperar, a medida que se incrementa la presión uniaxial, también lo hace, en general, su resistencia a tracción. La polinómica dibujada en el gráfico marca la tendencia. Una vez que se sobrepasa el intervalo de presión a la que más densifican los especímenes ensayados, la resistencia a tracción disminuye.

No podemos olvidar que, en cualquier caso, estamos trabajando con un material cerámico en el que conviven porosidad, imperfecciones y defectos, por lo que es complicado extrapolar la fiabilidad de los resultados. Con todo, se puede verificar que la presión

uniaxial elegida para fabricar las muestras está en el intervalo de máxima resistencia a tracción.

Así pues, se ensayaron las 50 probetas restantes para poder tratar estadísticamente esta población. 43 de estos ensayos fueron considerados válidos, en tanto en cuanto que 7 de ellos fueron desechados, bien por defecto de forma en la realización del test, bien porque no cumplían con el patrón de fisuración considerado como óptimo. En la Figura 129 se puede observar, la secuencia de rotura de una de las probetas, la nº 41, extraídas fotograma a fotograma del vídeo que se grabó de cada uno de los ensayos realizados.

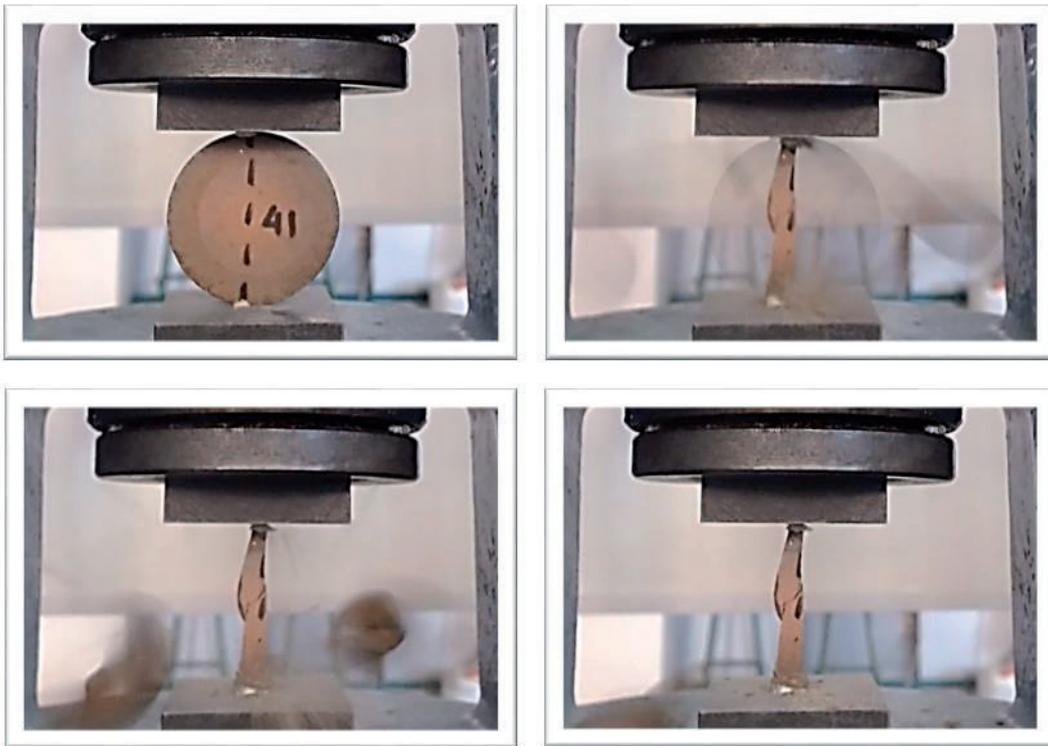


Fig. 129: Secuencia de rotura extraído de un video, fotograma a fotograma.

En relación con el primero de los criterios citados anteriormente para desechar 7 de las piezas ensayadas, en dos de los test fallaron los apoyos y la pieza se alabeó no pudiéndose obtener una rotura diametral.

En lo que respecta al criterio de fractura, el patrón que se buscaba era el típico de los ensayos correctos: una fisura inicial que, desde el centro, avanza diametralmente hacia los apoyos; posteriormente la concentración de tensiones en estos hace que se inicien fisuras laterales, justo al final de la zona de reparto de la carga diametral. Una vez que se ha formado la fisura central, la muestra ya no resiste como un todo, sino que aparecen dos

mitades de disco que lo hacen de forma independiente. Como el pistón sigue avanzando hacia la rotura, las dos medias probetas se siguen cargando, apareciendo grietas secundarias que, finalmente, se propagan dando lugar a una columna de doble huso [112, 157]. Cinco de las muestras se fracturaron en la zona de apoyo, probablemente como consecuencia de una rotura frágil debido a la existencia de porosidad o imperfección localizada, por lo que estos ensayos fueron desechados (Figura 130).

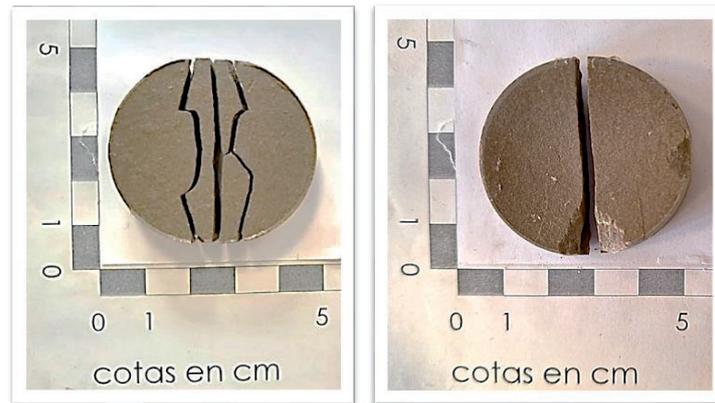


Fig. 130: Patrón de fisuración aceptado (izquierda) y desechado.

Los valores de resistencia a tracción, obtenidos a partir de la Ecuación 2, presentan una horquilla amplia, con un máximo de 28,64 MPa y un mínimo de 3,91 MPa. El valor promedio es de 16,94 MPa. Los resultados individualizados quedan reflejados en la Figura 131.

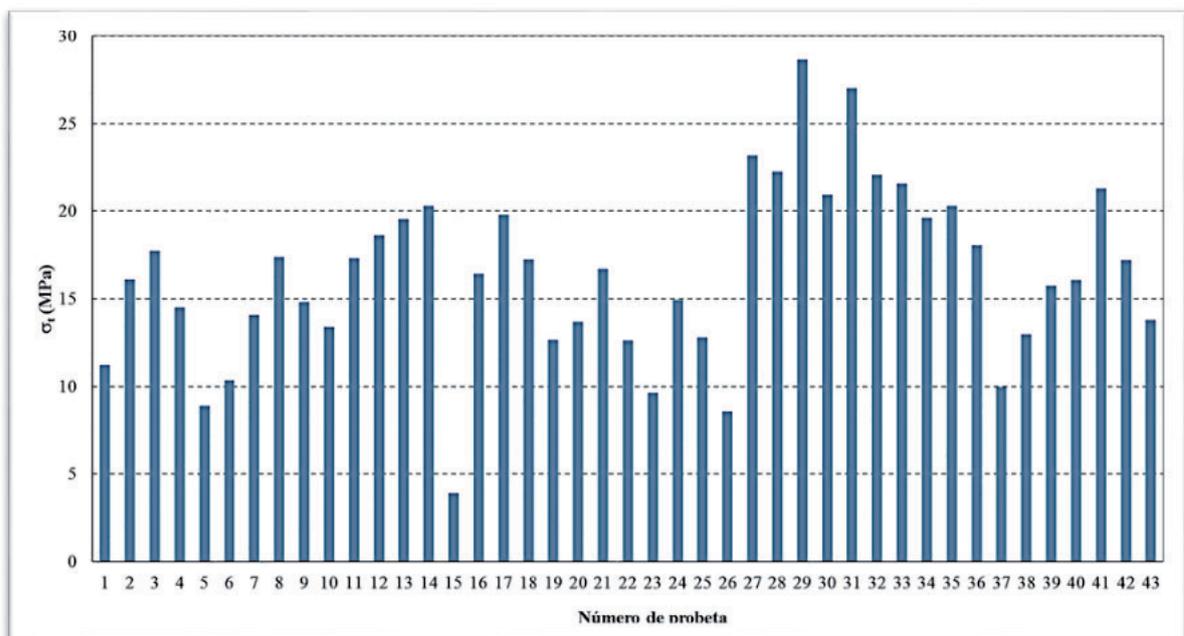


Fig. 131: Resultados de las muestras ensayadas a compresión diametral.

Dado que el número de muestras ensayadas es lo suficientemente alto, se trataron estadísticamente los resultados mediante la distribución de Weibull (Figura 132) y la distribución gaussiana o normal (Figura 133).

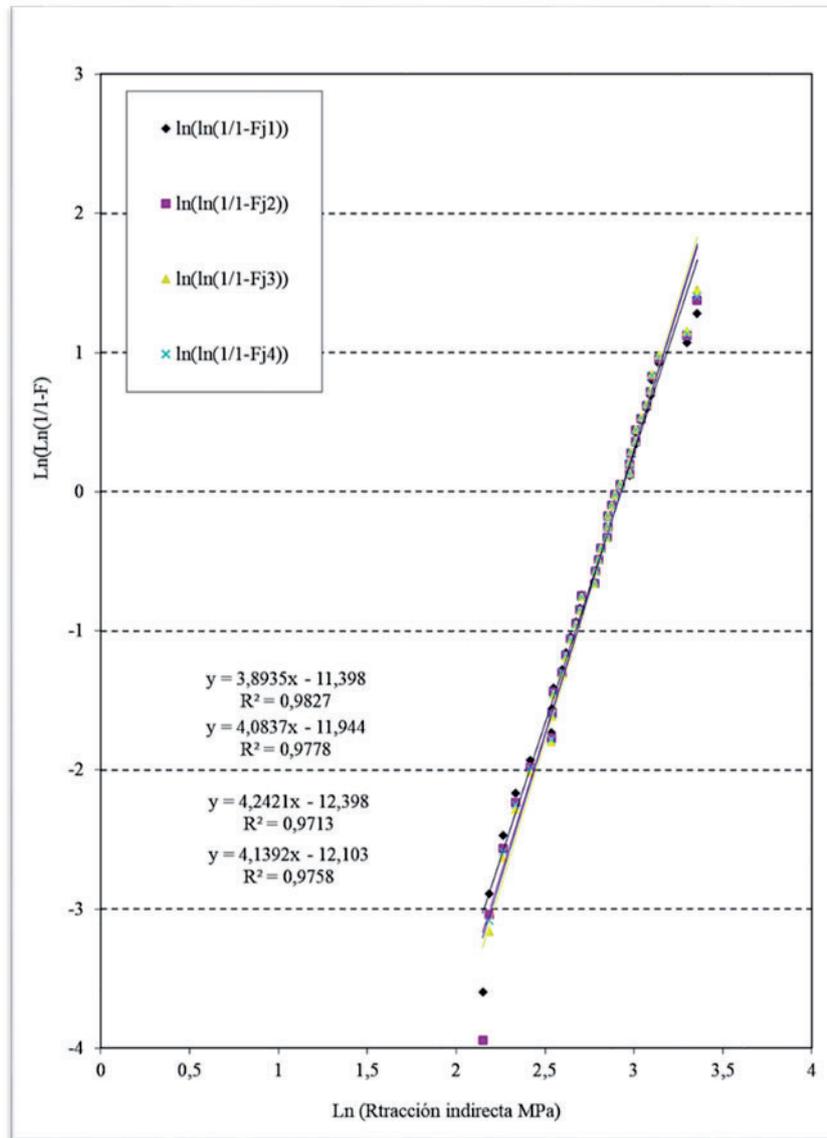


Fig. 132: Distribución de Weibull para la Resistencia a Tracción.

En esta ocasión, la distribución de Weibull nos ayuda a valorar la fiabilidad del material en su comportamiento a tracción. Dicha distribución se ajusta bien a una sola recta, con lo que se puede concluir que el material bajo estudio presenta un carácter unimodal en su comportamiento resistente, siendo el fallo del material debido a una única familia de defectos. Si por el contrario los datos obtenidos se ajustasen mejor a dos rectas, esto nos indicaría que deberíamos utilizar una distribución de Weibull bimodal, donde el fallo del

material vendría gobernado por la acción conjunta de las familias de defectos superficiales y volumétricos [158].

El módulo de Weibull,  $m = 3,8935 < 4$ , indica que la dispersión de los resultados es elevada. La mejor correlación, que se obtiene para el primer estimador con  $R^2 = 0,9827 > 0,98$ , es excelente. En cuanto a la resistencia a tracción característica, se alcanza un valor de 16,85 MPa. Podemos decir, por tanto, que la probabilidad de obtener un valor de resistencia a tracción de 16,85 MPa es del 98,27%.

Por otro lado, los valores obtenidos también se aproximan a una distribución normal, como se puede observar en la Figura 133, con una media de 16,37 MPa y una desviación típica de 4,97 MPa. En esta distribución se cumple que la distancia entre la línea trazada en la media y el punto de inflexión de la curva es igual a una desviación típica  $\sigma$ . Cuanto mayor sea  $\sigma$ , más aplanada será la curva de la densidad. Además, el área bajo la curva comprendido entre los valores situados aproximadamente a dos desviaciones estándar de la media  $\mu$  es igual a 0.95. En concreto, existe un 95% de posibilidades de observar un valor comprendido en el intervalo  $(\mu-1,96; \mu+1,96)$  [159].

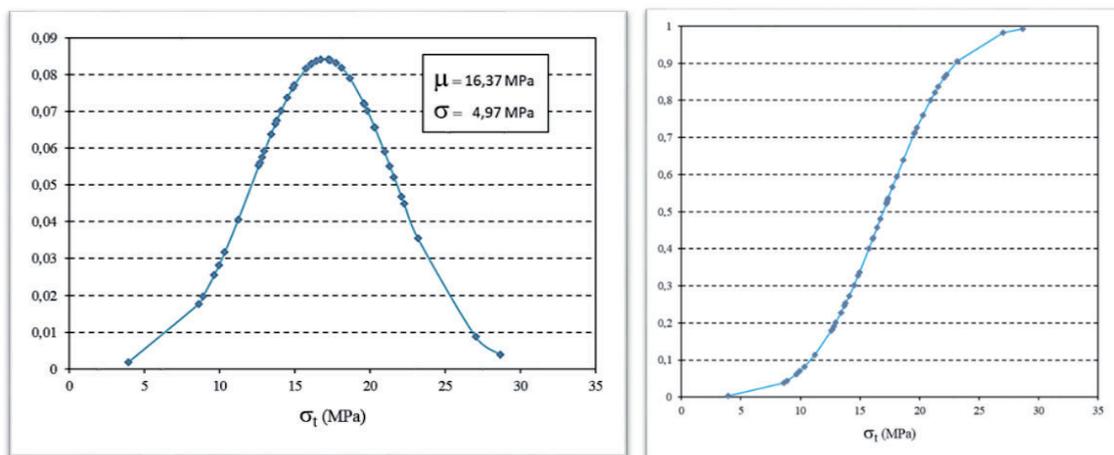


Fig. 133: Distribuciones normal (izq.) y acumulada para la Resistencia a Tracción (drcha.).

También tenía interés representar la resistencia a tracción de las piezas sinterizadas a 1.130°C frente a la densidad de las mismas y comparar estas propiedades con las del resto de cerámicas, tanto las no – técnicas (en las que podríamos encuadrar nuestro material) como las técnicas. Para ello utilizamos el software *Granta Edupack* (con licencia para estudiantes de la Universidad de Salamanca) [160]. Este software es una herramienta diseñada por el equipo de Granta Design de la Universidad de Cambridge, con el objetivo

de hacer más eficiente el proceso de selección de materiales. El software es un conjunto único de recursos didácticos que apoyan la educación de materiales en ingeniería, diseño, ciencia y desarrollo sostenible. Granta Design (2021) cuenta con un total de 4026 materiales diferentes, mediante la determinación de límites y rangos es posible observar de manera gráfica las propiedades de estos materiales [161].

En la Figura 134 se representa una propiedad general de los materiales, la densidad, frente a una propiedad mecánica como la resistencia a tracción. Se observa que la resistencia a tracción del material sinterizado a 1.130°C a partir de piezas conformadas por compresión uniaxial, se encuentra en valores máximos en el grupo de las cerámicas no – técnicas, llegando a salirse de este rango las piezas que obtuvieron los mejores resultados. Los valores de resistencia a tracción son compatibles con los de materiales de origen pétreo como granitos y areniscas, superando claramente a aquellos materiales agregados, como el hormigón. Los valores máximos de resistencia a tracción de esta familia están en el entorno de los 30 MPa para algunas pizarras, mientras que los mínimos se aproximan a 1.000 N/mm<sup>2</sup> para los yesos. En lo que se refiere a las densidades, los valores mínimos se encuentran de nuevo en los yesos con 1.200 kg/m<sup>3</sup> para los más ligeros, mientras que algunos granitos pueden llegar a alcanzar los 3.200 kg/m<sup>3</sup>.

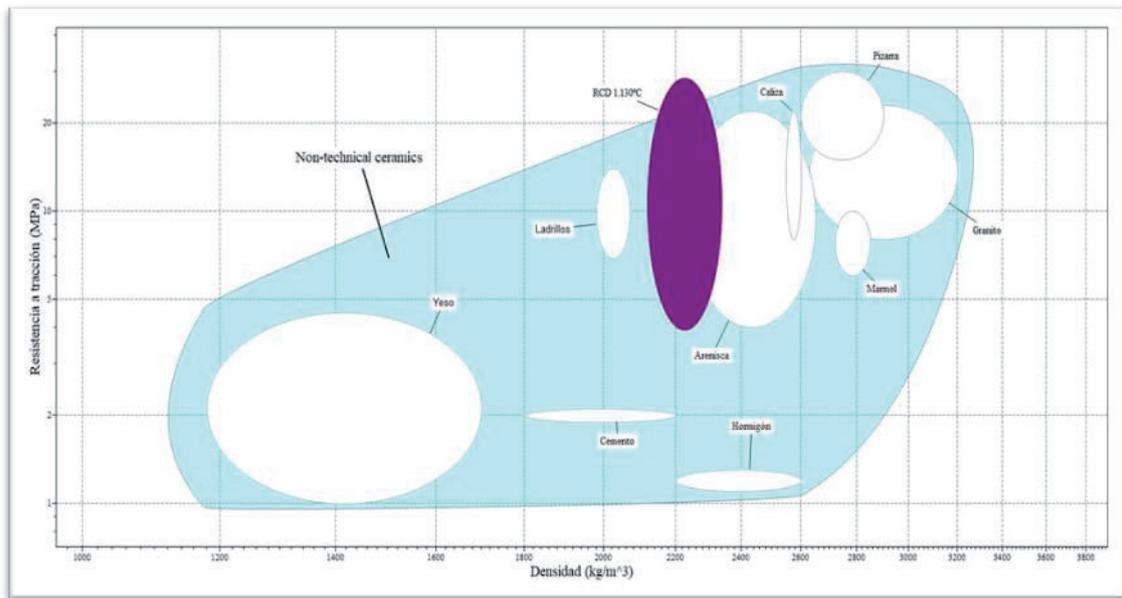


Fig. 134: Densidad vs Resistencia a Tracción, cerámicas no técnicas.

Si añadimos la familia de las cerámicas técnicas, podemos ver que este grupo se encuentra lejos, tanto en densificación como en resistencia a tracción, de nuestro material (Figura

135). Todas las cerámicas técnicas superan los 100 MPa de resistencia a tracción, en tanto en cuanto que la mínima densidad, correspondiente al carburo de boro, supera los 2.500 kg/m<sup>3</sup>. En lo que respecta a valores máximos, el nitruro de silicio supera los 700 MPa de resistencia a tracción, mientras que el carburo de wolframio supera los 15.500 kg/m<sup>3</sup> de densidad.

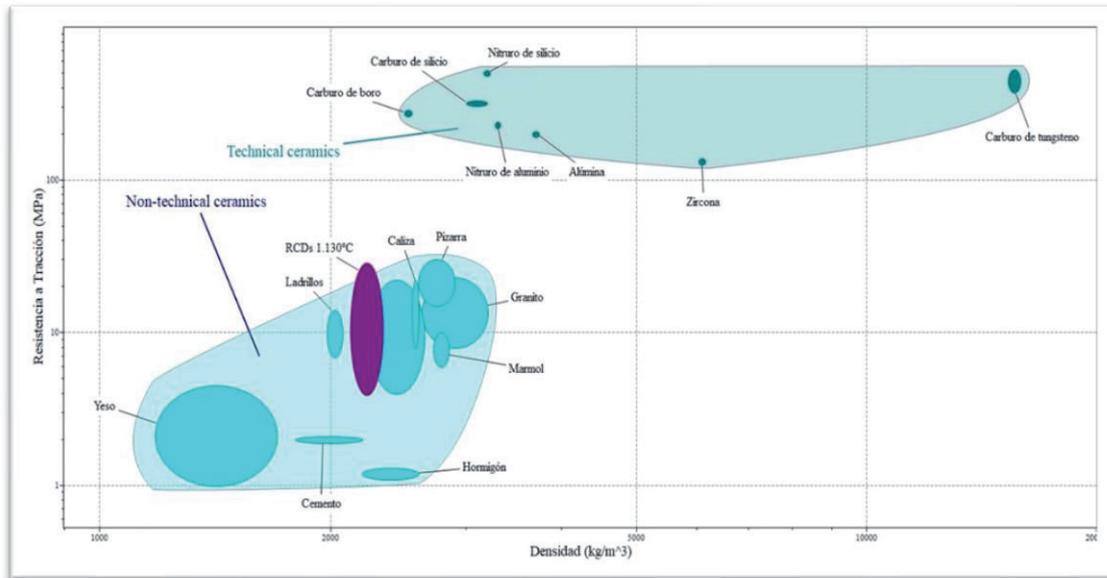


Fig. 135: Densidad vs Resistencia a Tracción, cerámicas técnicas y no técnicas.

#### 4.10. Ensayo de compresión simple

En trabajos anteriores se había caracterizado la resistencia a compresión de materiales realizados a partir de RCDs [22], si bien esta propiedad se había analizado en mitades de probetas prismáticas, según la norma ASTM C67 [120].

Se realizaron 10 ensayos sobre probetas cilíndricas, tal y como se ha descrito en el capítulo anterior, siguiendo las normas ASTM C773-88 [118] y UNE-EN ISO 14544:2016 [119].

Los datos obtenidos se representaban en un gráfico tensión – deformación, con la deformación unitaria en las abscisas y la resistencia a compresión en el eje de ordenadas, como se puede ver en la Figura 136. La parte inicial del gráfico presenta valores nulos, puesto que es la zona en la que se acopla la pieza con la capilla mediante la cual se aplica la fuerza en el cilindro a ensayar. Una vez acoplados, la fuerza aplicada se va

incrementando de forma gradual hasta el máximo que soporta la probeta cilíndrica. Una vez se llega al valor máximo, el espécimen rompe y la curva desciende súbitamente, ya que los materiales cerámicos, rígidos y frágiles, tienden a 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 esta recta, trazada en rojo en el gráfico, se obtiene el Módulo de Elasticidad para el material a compresión.

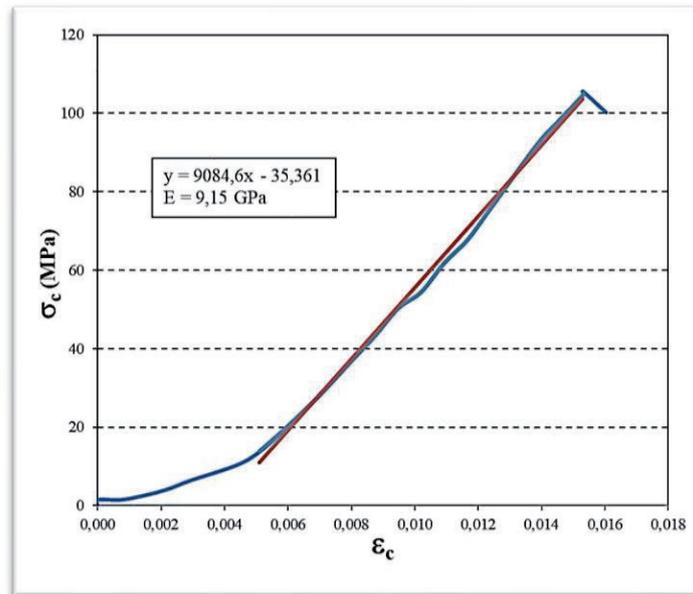


Fig. 136: Gráfico tensión – deformación tipo obtenido.

Las probetas se rompían desconchándose en los laterales dejando una columna interior con forma de diábolo (dos conos rectos que se tocan en la punta). No se apreciaron fisuras ni grietas diametrales. En la Figura 137 se muestra este proceso fotograma a fotograma.



Fig. 137: Secuencia de rotura extraída de un video, fotograma a fotograma.

En dos de los ensayos realizados, la probeta se rompió parcialmente de forma prematura, continuando la prueba solamente sobre una parte de la sección. Esto provocó que el valor obtenido alterara el resultado final, por lo que ambos ensayos fueron desechados. En la

Figura 138 se muestra uno de estos ensayos. La prueba comienza con normalidad, pero al llegar a los 25MPa de tensión, una parte de la probeta colapsa, y se rompe. En ese punto, la curva genera un valle, mientras la pieza vuelve a oponer resistencia. Posteriormente el test continúa solamente sobre una parte de la sección, la curva avanza con la misma pendiente, hasta que se rompe otra nueva porción y, finalmente, la pieza rompe. El valor máximo alcanzado decrece ostensiblemente, ya que una parte de la probeta ya no oponía ninguna resistencia a la rotura.

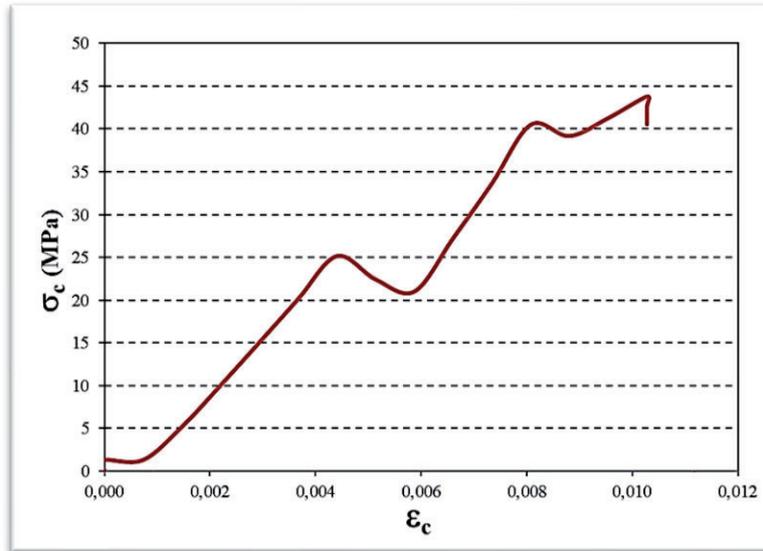


Fig. 138: Gráfico tensión – deformación de una de las probetas desechadas.

Los resultados de los ensayos de compresión considerados como válidos, obtenidos a partir de la Ecuación 4 y la Ecuación 5, así como la geometría de las piezas testadas, se muestran en la Tabla 8.

El valor medio de la resistencia a compresión se cifra en 85,74 MPa, con un valor máximo de 107,96 MPa y un valor mínimo de 66,81 MPa. El Módulo de Elasticidad a compresión toma un valor medio de 7,87 GPa, con un máximo de 9,26 GPa y un mínimo de 4,75 GPa.

Si comparamos los valores de resistencia a compresión obtenidos con los de trabajos anteriores [22], se observa una disminución ostensible de los mismos, próxima al 50%, achacable al método de ensayo. Allí se realizaba el ensayo a compresión con las mitades resultantes de la fractura del ensayo a flexión simple. Eran, por tanto, piezas no esbeltas en las que se minimizaba la probabilidad de colapso del material.

Tabla 8. Resultados de los ensayos a compresión simple

Nº Probeta	$P_{\max}$ (kN)	$\phi$ (mm)	A(mm <sup>2</sup> )	$\sigma_c$ (MPa)	$E_c$ (GPa)
C1	23,23	19,04	284,69	81,60	8,79
C2	30,71	19,03	284,49	107,96	9,15
C3	26,25	19,19	289,26	90,74	9,26
C5	21,22	19,26	291,31	72,84	8,11
C7	27,32	19,36	294,51	92,77	8,85
C8	19,86	19,45	297,19	66,81	4,75
C9	26,93	19,35	294,00	91,58	7,55
C10	23,94	19,33	293,40	81,59	6,47
$\sigma_c$ (med) = 85,74 MPa				$E_c$ (med) = 7,87 GPa	

En todo caso, por citar algunos ejemplos que permitan hacernos una idea más clara del orden de magnitud de las resistencias a compresión obtenidas, la Norma Europea EN – 771 – 2 [162], especifica una resistencia a compresión superiores a 5MPa para ladrillos convencionales, mientras que la norma ASTM C62-04 [163], exige resistencias a compresión mayores de 17,2 MPa para fabricar ladrillos cara vista. Estas especificaciones resultan claramente inferiores a las resistencias a compresión obtenidas.

Al comparar el Módulo de Elasticidad a compresión obtenido con su valor precedente [22], los resultados de este estudio se multiplican por cuatro, superando a algunas cerámicas tradicionales empleadas en la industria de la construcción [164], pero por debajo de otros materiales pétreos (areniscas y granitos) [165] y agregados como el hormigón [166].

Resulta de notable interés que los resultados de estos test permiten afirmar que los esfuerzos de compresión producidos en los ensayos brasileños están muy por debajo de la resistencia a compresión del material, por lo que es sensato suponer que no se generan daños o pequeñas fracturas en el material y que, por tanto, no limitan los valores obtenidos de la resistencia a tracción [117].

De nuevo se utilizó el software *Granta Edupack* para representar gráficamente la resistencia a compresión frente a la densidad, primero, y el Módulo de Young, después, en el entorno de la familia de las cerámicas no técnicas. Ambos gráficos se pueden observar en las Figuras 139 y 140.

Asimismo, tiene especial relevancia la representación de la resistencia a tracción frente a la resistencia a compresión, como se puede ver en la Figura 141. En este gráfico se puede constatar que el material constituido por residuos de construcción y demolición sinterizados a 1.130°C se sitúa en una confortable zona media de la familia de las cerámicas no técnicas, con un excelente comportamiento en lo que a tracción se refiere y una más que aceptable respuesta a la compresión.

Conviene en este punto, no olvidar que el origen de este material es la fracción indivisible de componentes de deshecho formados por una gran parte de los materiales cuyas propiedades mecánicas se representan en estos gráficos, los cuales, una vez convenientemente procesados, conformados y sinterizados, no solo igualan sino que, en algunos casos, mejoran las propiedades mecánicas de las materias primas de origen. Este hecho permite afirmar, por sí solo, que es posible dar una nueva vida a este residuo indivisible, fomentando su valorización y reciclado, dotando de plena circularidad al proceso.

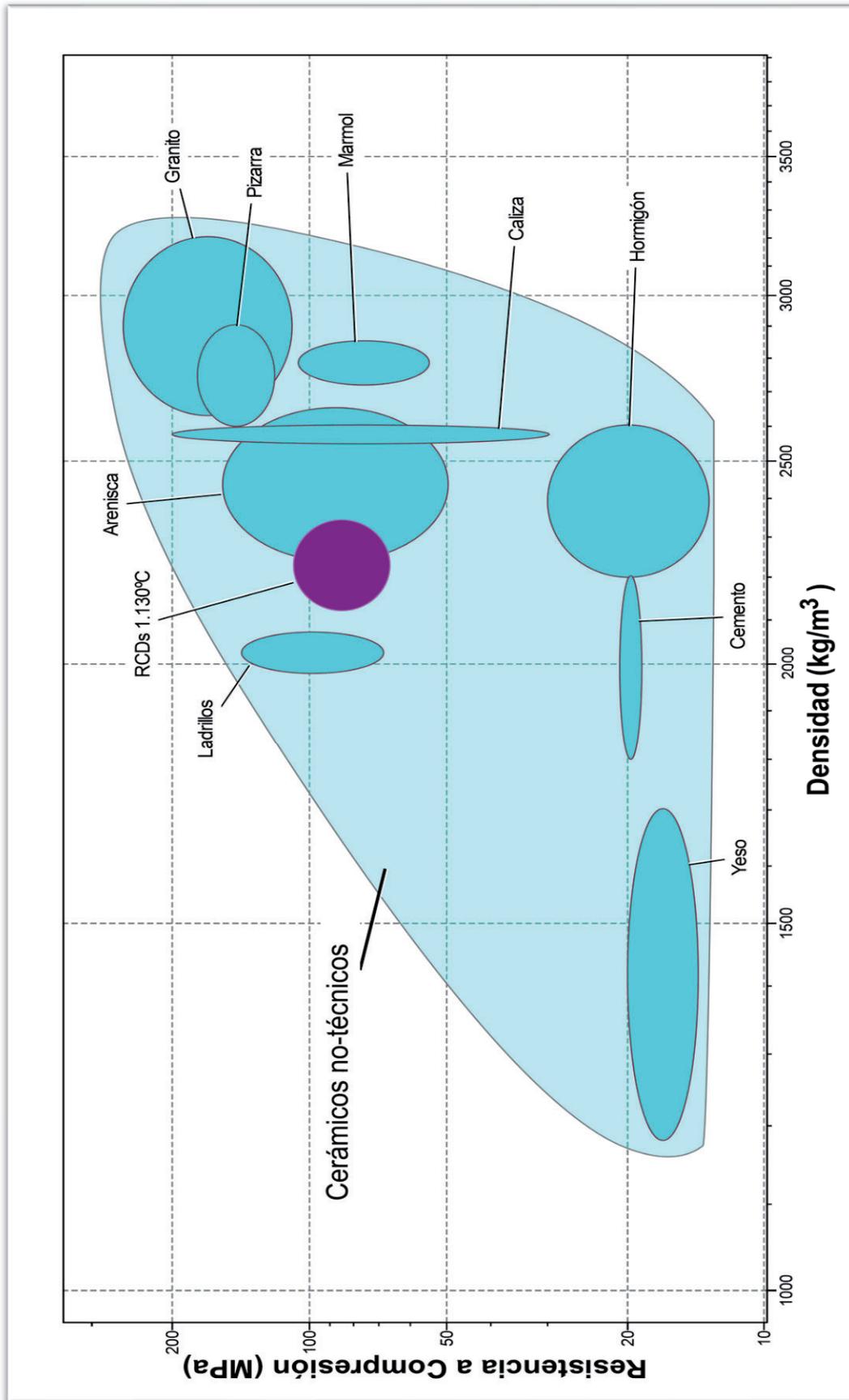


Fig. 139: Densidad vs Resistencia a Compresión, cerámicas no técnicas.

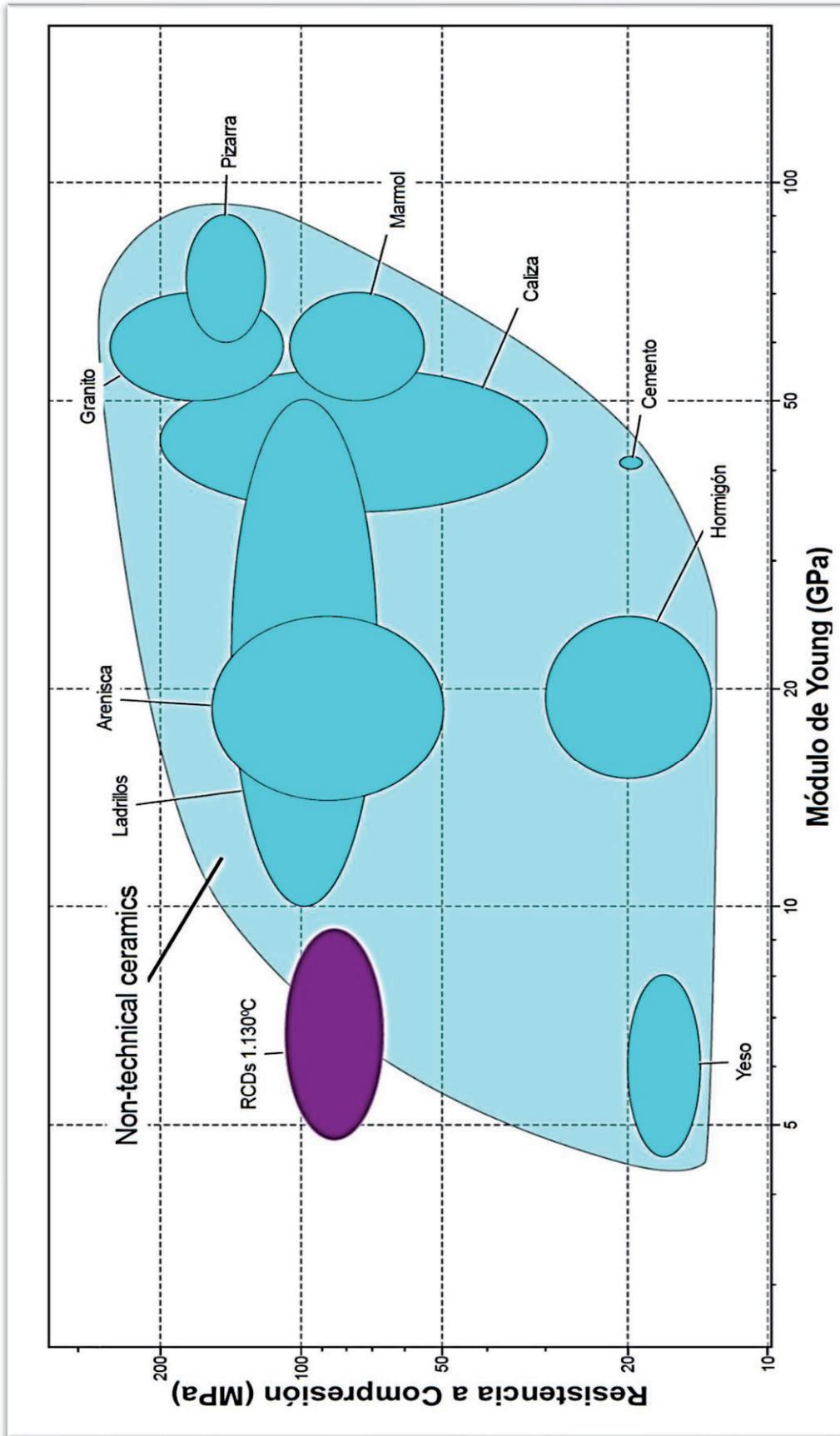


Fig. 140: Módulo de Young vs Resistencia a Compresión, cerámicas no técnicas.

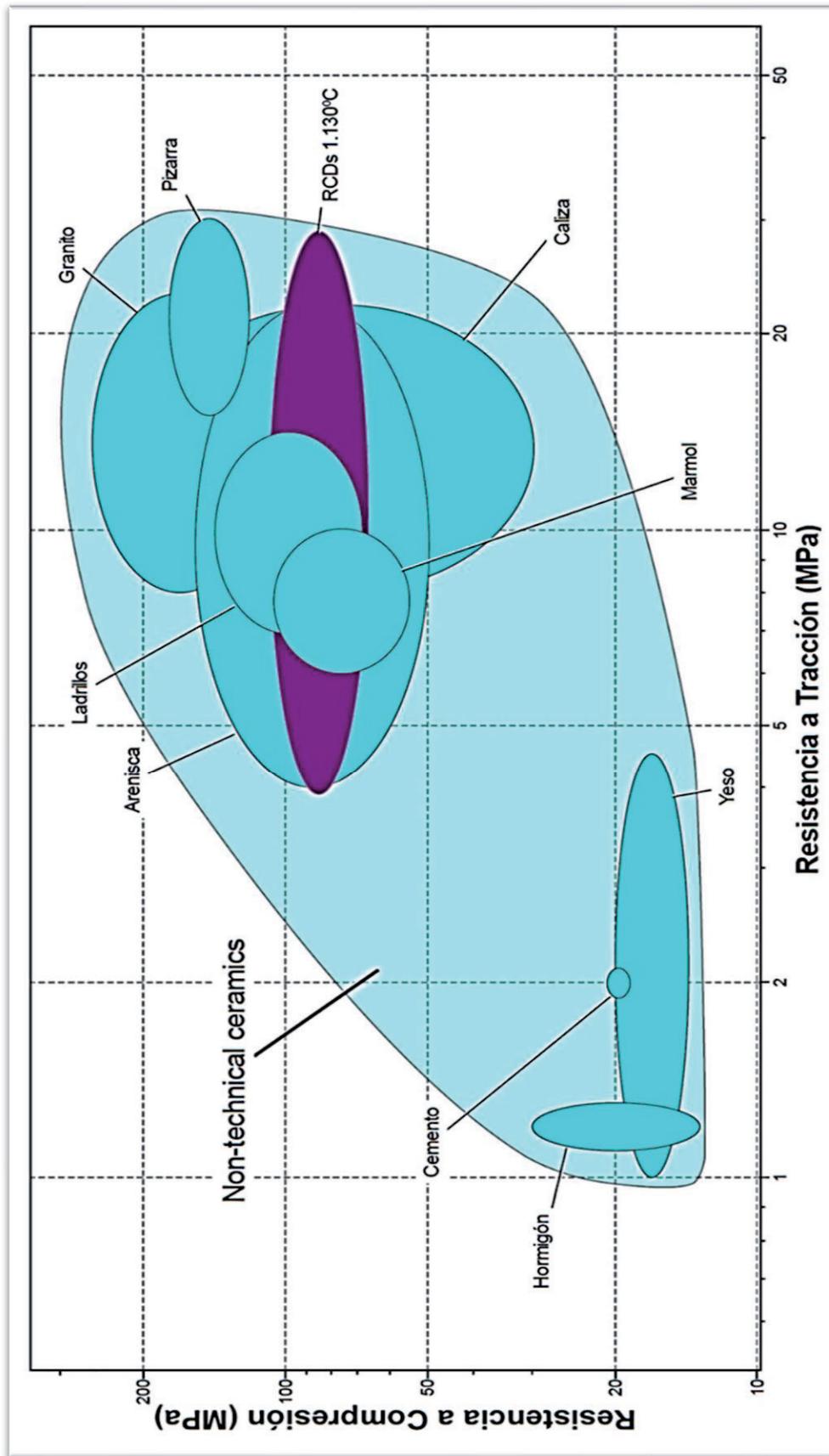


Fig. 141: Resistencia a Tracción vs Resistencia a Compresión, cerámicas no técnicas.

#### 4.11. Ensayo de flexión 3 puntos con entalla

Se fabricaron, mediante compresión uniaxial, 13 probetas para realizar el ensayo a flexión 3 puntos con entalla, tal y como se ha descrito en el capítulo anterior. En trabajos previos [22], se había caracterizado la resistencia a flexión simple sobre piezas sin entallar. Las fracturas que se obtenían eran oblicuas lo que podía desvirtuar los resultados obtenidos y por eso se implementó este test.

Los datos obtenidos se representaban en una curva fuerza – desplazamiento y el software asociado a la prensa hidráulica SERVOSIS devolvía un gráfico como el que se puede ver en la Figura 142. La parte inicial del gráfico presenta valores nulos, puesto que es la zona en la que se acopla la pieza con la capilla mediante la cual se aplica la fuerza en la probeta prismática a ensayar. Una vez acoplados, la fuerza se va incrementando de forma gradual hasta el máximo que soporta la probeta. Una vez se llega al valor máximo, el espécimen rompe y la curva desciende, de nuevo, súbitamente.

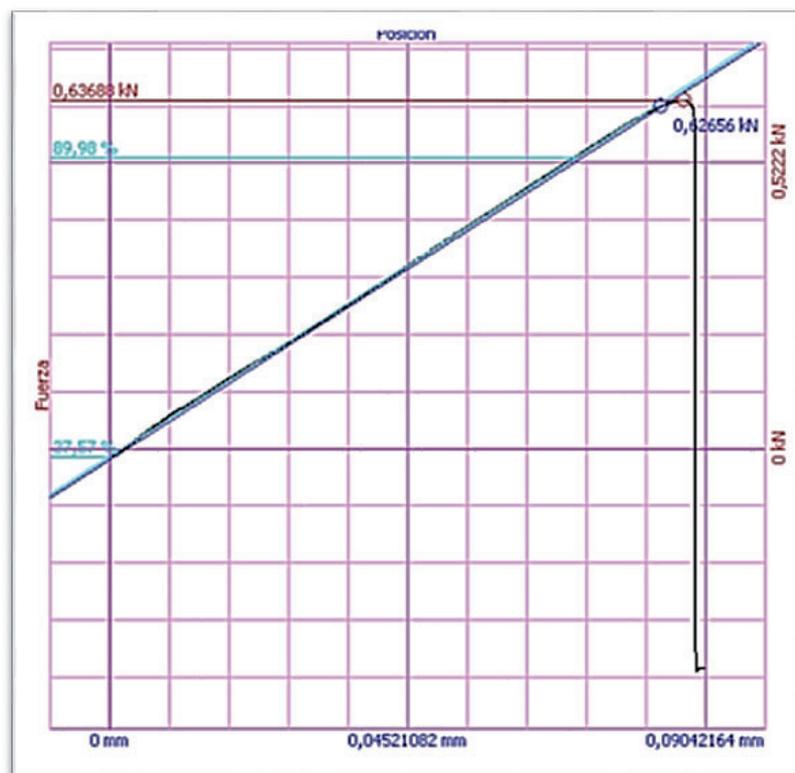


Fig. 142: Gráfico Fuerza – Desplazamiento de uno de los ensayos realizados.

Todos los ensayos fueron considerados válidos, al obtenerse resultados coherentes y las fracturas esperadas. Las probetas rompían al propagarse la grieta practicada, en forma de entalla, y ambas caras de fractura eran cuasiparalelas (Figura 143).



Fig. 143: Ejemplo de probeta fracturada y caras de fractura.

Con los ensayos realizados se pudo obtener la resistencia a flexión nominal, con un doble objetivo: compararla con estudios anteriores [22], y con los obtenidos en una campaña realizada sobre probetas conformadas mediante moldeo.

En la Tabla 9 se pueden ver los resultados de carga máxima y resistencia a la flexión nominal (Ecuación 6) obtenidos sobre piezas conformadas por compresión uniaxial.

Tabla 9. Resultados de los ensayos a flexión sobre piezas conformadas por compresión.

Nº Probeta	$P_{m\acute{a}x}$ (N)	$\sigma_N$ (MPa)
Fl-1	626,56	16,94
Fl-2	953,19	26,35
Fl-3	875,00	23,47
Fl-4	1026,90	28,03
Fl-5	1069,10	29,27
Fl-6	667,32	18,00
Fl-7	538,69	14,37
Fl-8	636,88	17,13
Fl-9	777,62	19,88
Fl-10	672,03	18,61
Fl-11	1076,50	28,74
Fl-12	1080,99	32,94
Fl-13	1277,00	31,80
<b><math>\sigma_N</math> (med) = 23,50 MPa</b>		

Estos valores se encuentran perfectamente alineados con los obtenidos por el *Dr. Caballero Valdizán* en su Tesis Doctoral [22] donde se alcanzaban valores promedio de 24,5 MPa para los especímenes conformados por extrusión y 22,00 MPa para los de moldeo.

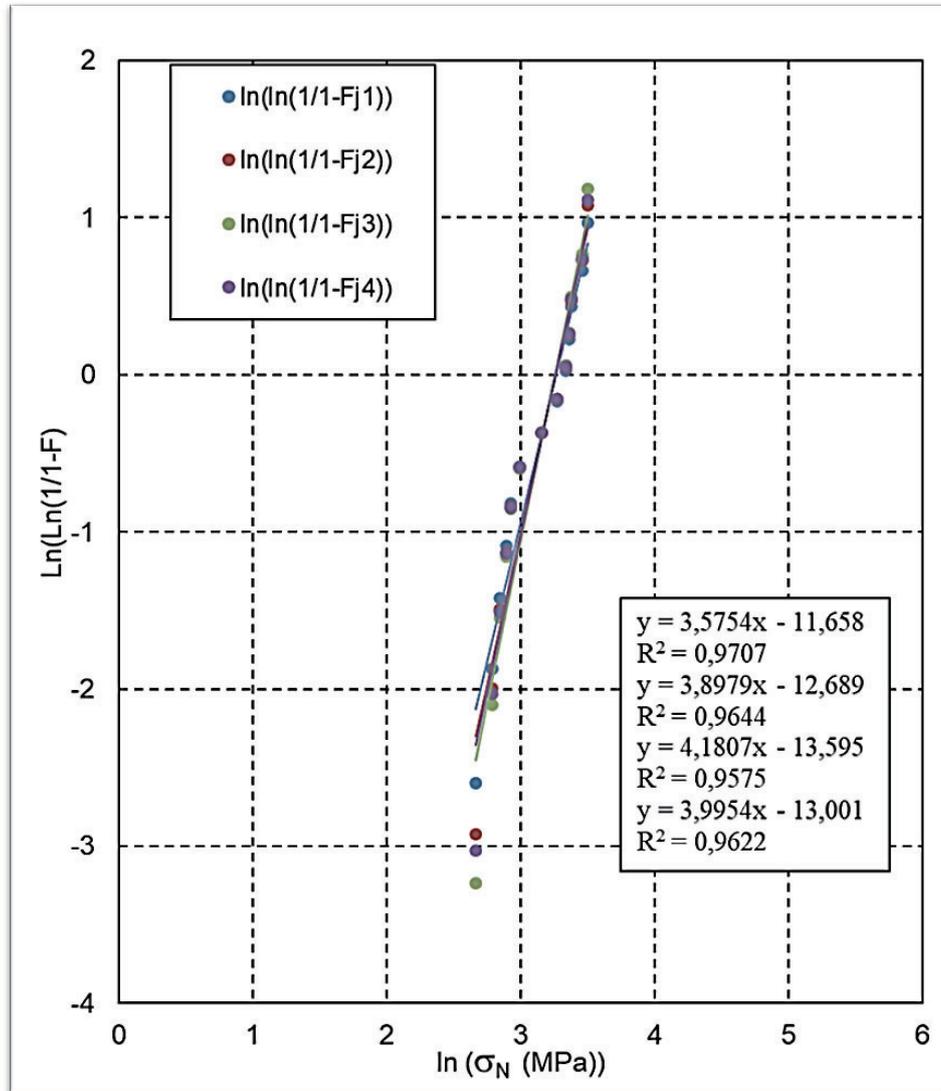


Fig. 144: Distribución de Weibull para la resistencia nominal a flexión de probetas conformadas por compresión uniaxial.

De nuevo, la distribución de Weibull (Figura 144) nos ayuda a valorar la fiabilidad del material en su comportamiento, en esta ocasión, a flexión. Dicha distribución se ajusta bien a una sola recta, con módulo de Weibull,  $m = 4,1807 > 4$ , lo que indica que la dispersión de los resultados es aceptable. Este valor del módulo de Weibull es típico de materiales cerámicos, cuando estudiamos sus propiedades mecánicas. La mejor correlación, que se obtiene para el primer estimador con  $R^2 = 0,9707 \approx 0,98$ , muy próxima

al excelente. En cuanto a la resistencia a flexión nominal característica, se alcanza un valor de 26,06 MPa, superior al valor promedio. Podemos decir, por tanto, que la probabilidad de obtener un valor de resistencia a tracción de 26,06MPa es del 97,07%.

Para la comparación con las probetas conformadas por moldeo, se optó por realizar un nuevo análisis estadístico con la distribución de Weibull con los valores obtenidos por estas piezas sometidas al mismo ensayo. Se observa que la dispersión es mayor, obteniéndose un mayor módulo  $m = 2,4036 < 4$ . La correlación es un poco peor que la obtenida en las probetas conformadas por compresión uniaxial, si bien el valor de la resistencia a flexión nominal característica es muy próximo, con un valor de 25,83 MPa. Podemos concluir, por tanto, que alcanzando valores similares de resistencia, las piezas conformadas por moldeo son menos fiables que las fabricadas por compresión uniaxial. En la Figura 145, se pueden ver las rectas de los cuatro estimadores empleados.

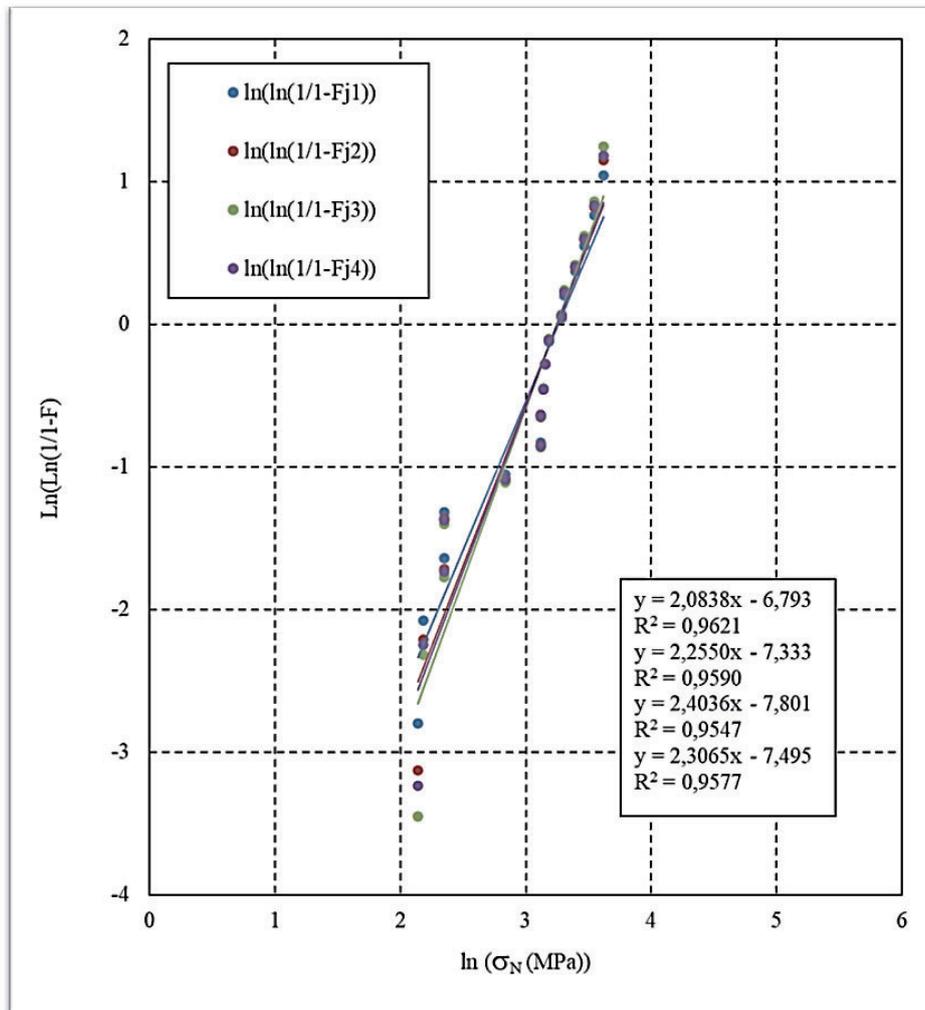


Fig. 145: Distribución de Weibull para la resistencia nominal a flexión de probetas moldeadas.

En la Figura 146 se muestran las dos distribuciones que mejor módulo de Weibull presentan tanto para compresión uniaxial como para moldeo, observando la menor pendiente y mayor dispersión de resultados de éstas frente a aquellas.

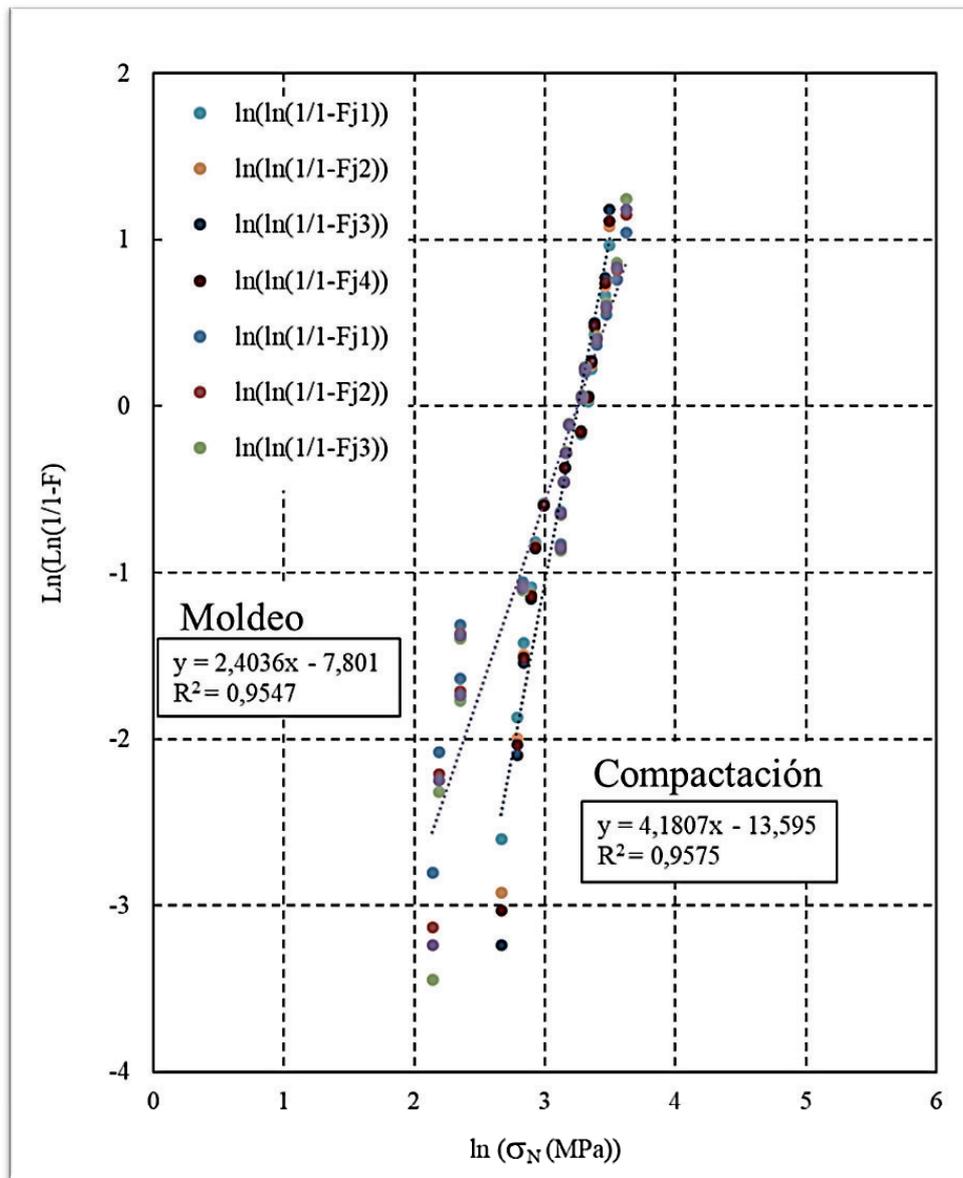


Fig. 146: Distribución de Weibull comparativa compactación uniaxial vs moldeo.

El siguiente objetivo que se planteó con la campaña de ensayos a flexión 3 puntos sobre piezas entalladas, era obtener el factor de concentración de tensiones para las piezas conformadas por compresión uniaxial, más densas y más fiables que las realizadas por moldeo.

De acuerdo al método de la tensión crítica, el fallo por fractura se da cuando la tensión normal alcanza la denominada “tensión crítica” ( $\sigma_c$ ). Cuando eso sucede el factor de

concentración de tensiones  $K_i$  toma el valor de  $K_{IC}$ , que es la tenacidad a la fractura, función del material, de la temperatura y del espesor de la probeta de ensayo. Si se llevan a cabo varios ensayos variando el tamaño de grieta, la tensión crítica puede variar. Sin embargo, la tenacidad a la fractura no cambia porque es propiedad del material, de la temperatura y del espesor de la probeta [167].

Los valores de  $K_{IC}$  resultantes de las Ecuaciones 7, 8 y 9, se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Resultados de la tenacidad a fractura obtenidos.

Nº Probeta	$P_{\text{máx}}$ (N)	$K_{IC}$ (MPa·m <sup>1/2</sup> )
Fl-1	626,56	3,04
Fl-2	953,19	4,70
Fl-3	875,00	4,26
Fl-4	1026,90	5,05
Fl-5	1069,10	5,26
Fl-6	667,32	3,24
Fl-7	538,69	2,58
Fl-8	636,88	3,09
Fl-9	777,62	3,63
Fl-10	672,03	3,31
Fl-11	1076,50	5,20
Fl-12	1080,99	6,65
Fl-13	1277,00	5,17
<b><math>K_{IC}</math> (med) = 4,24 MPa · m<sup>1/2</sup></b>		

Se realizó un estudio estadístico mediante la distribución de Weibull para los valores obtenidos de tenacidad a fractura. Se puede apreciar que la dispersión de los resultados es elevada, con un módulo de Weibull,  $m = 3,93 < 4$ , para la mejor estimación. El índice de bondad es bueno, pero no alcanza el excelente:  $R^2 = 0,9424 < 0,98$ . Por último, la tenacidad a fractura característica arroja un valor de 4,71 MPa · m<sup>1/2</sup>, superior al valor

medio de las muestras ensayadas. Se puede decir, por tanto, que la probabilidad de obtener una tenacidad a fractura de  $4,71 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  es del 94,24%. Las rectas obtenidas para los cuatro estimadores habituales se pueden ver en la Figura 147.

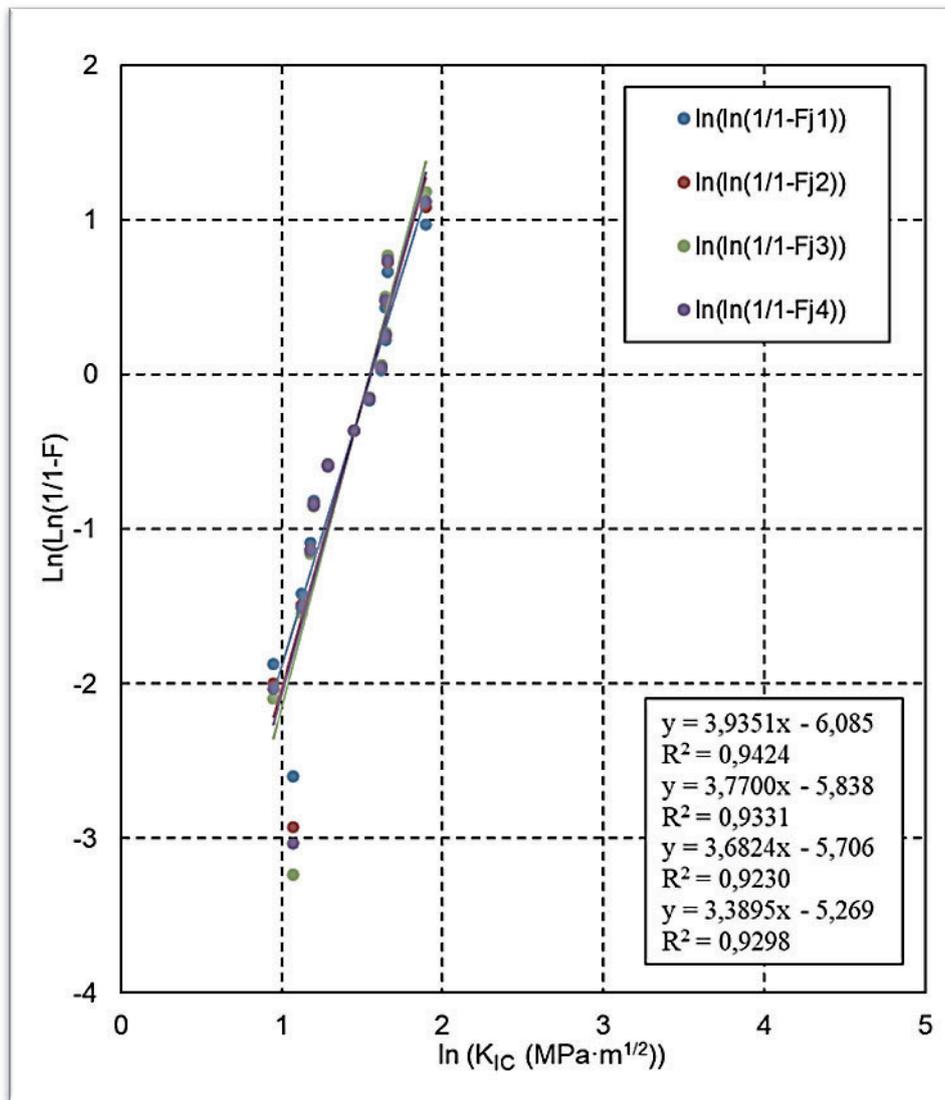


Fig. 147: Distribución de Weibull para la tenacidad a fractura  $K_{IC}$ .

La tenacidad a fractura en los cerámicos tradicionales es baja, inferior a 1 en múltiples ocasiones, como el caso del hormigón o el mortero, componentes de la materia prima sinterizada a  $1.130^\circ\text{C}$  a partir de RCDs. En este caso, el buen comportamiento a tracción de este material impulsa su tenacidad a fractura, que se aproxima a los valores referenciados en la bibliografía de algunas cerámicas técnicas, como la alúmina, cuyos valores pueden oscilar entre 3 y  $5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  [168].

Se pretendió comprobar estos resultados por el método experimental de la indentación, descrito en el capítulo anterior. Para ello se realizaron diversos ensayos sobre las probetas

ensayadas a flexión, convenientemente pulidas, empleando un durómetro de ultrasonidos. En este caso se utilizó uno con escalas intercambiables de la marca Krautkämmer Branson Mod Microdur II (0,5Kgf). En todas las muestras se observa que la porosidad superficial impide el avance de las grietas, lo que hace imposible obtener un valor de tenacidad a fractura por este método. En la Figura 148, se puede ver uno de estos ensayos.

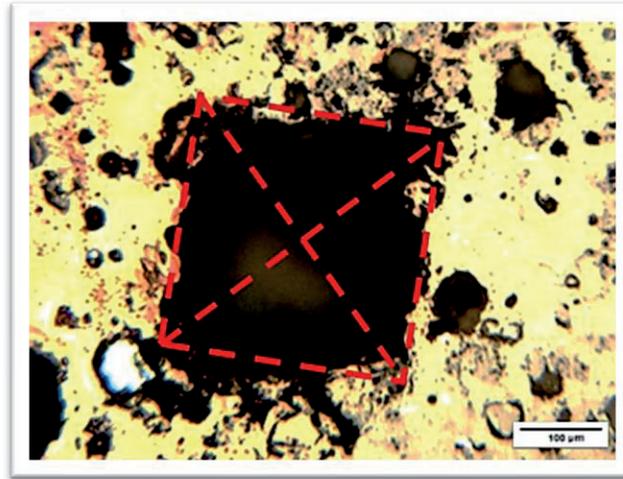


Fig. 148: Microfotografía de indentación Vickers.

Según se ha mencionado, las fisuras no avanzaban en los vértices. Este hecho se muestra en la composición de microfotografías de una huella de indentación en la que se tomaron imágenes a mayores aumentos de sus cuatro vértices (Figura 149). Por ello, no se pudo estimar el valor de la tenacidad a fractura para contrastar los valores obtenidos por el método de *Awaji et al* [124].

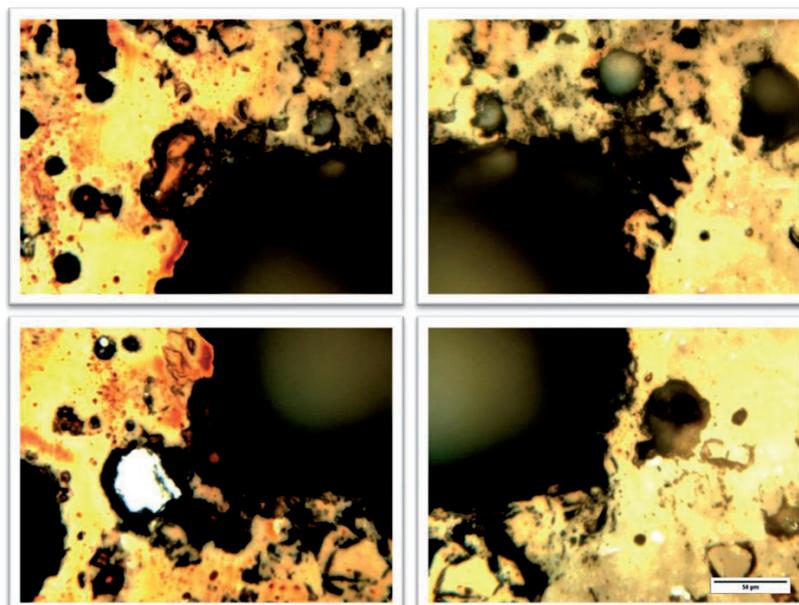


Fig. 149: Composición de microfotografías de indentación Vickers.

El último paso consistía en obtener la energía de fractura,  $G_F$ , de nuestro material. Para ello se trazaron los gráficos Fuerza – Desplazamiento de todos los ensayos realizados que se pueden ver en la Figura 150.

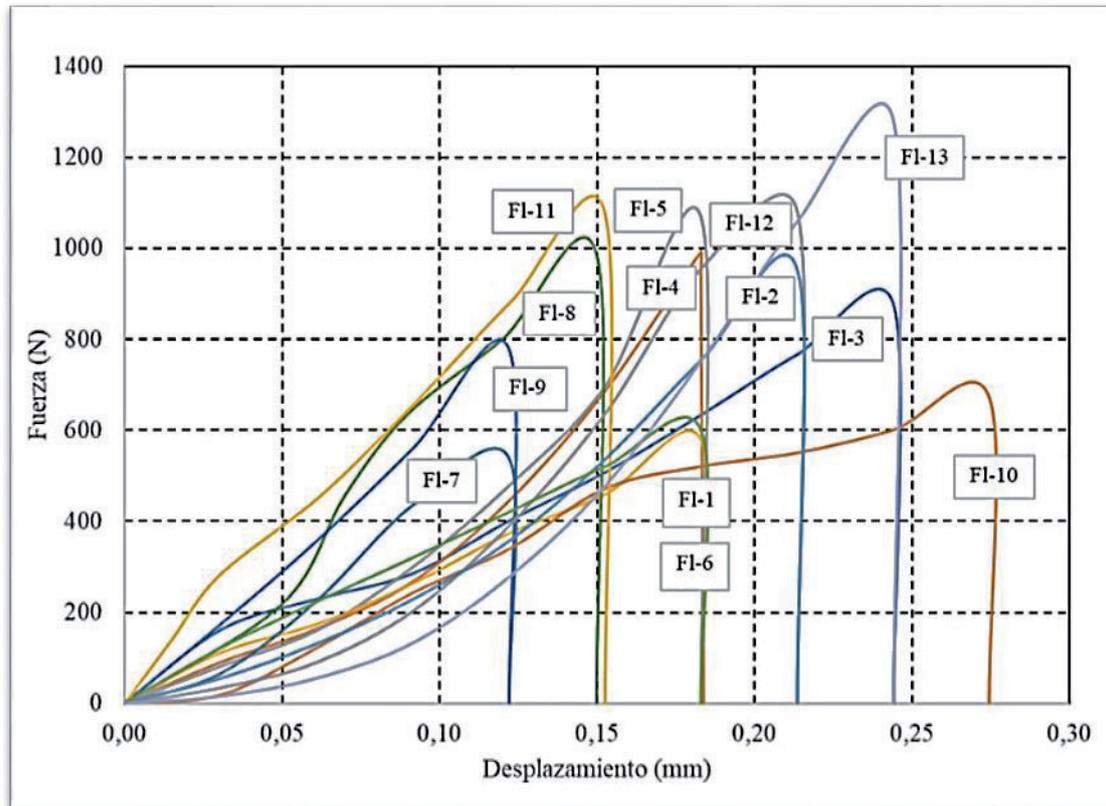


Fig. 150: Gráfico Fuerza – Desplazamiento obtenido en cada uno de los 13 ensayos realizados.

Posteriormente se calculó el área bajo la curva Fuerza – Desplazamiento y se pudo obtener la energía de fractura. Para el cálculo de la citada área, se realizó una aproximación por intervalos en la propia hoja de cálculo. Las curvas que se muestran en la Figura 150 se obtienen con los puntos que exporta la máquina universal de ensayos SERVOSIS, por lo que resulta sencillo sumar los múltiples trapecios y triángulos que forman con el eje de abscisas para obtener  $W_0$  ( $N \cdot m$ ). Cabe reseñar que la expresión del método RILEM (Ecuación 13), además del área bajo la curva, considera el peso de la probeta y de la maza que gravita sobre ella. En este caso, y dado que la capilla que se utilizó para romper las probetas disponía de un muelle, solamente se consideró la masa del espécimen testado y el desplazamiento final del émbolo. No obstante, la influencia de esta corrección es muy escasa, puesto que apenas varía el resultado final. En la Tabla 11 se muestran los valores obtenidos para la propia área ( $W_0$ ), el área del ligamento ( $A_{lig}$ ) y la energía de fractura ( $G_F$ ).

Tabla 11. Resultados de la energía de fractura obtenidos.

Nº Probeta	$W_0$ (N·mm)	$A_{lig}$ (mm <sup>2</sup> )	$G_F$ (N/m)
FI-1	51,72	239,22	216,62
FI-2	125,88	235,86	534,22
FI-3	108,95	237,40	459,50
FI-4	115,89	235,89	491,72
FI-5	126,99	235,58	539,48
FI-6	55,14	238,63	231,49
FI-7	35,32	242,37	146,00
FI-8	76,55	239,14	320,46
FI-9	49,67	247,33	201,11
FI-10	160,47	236,43	679,36
FI-11	78,54	239,67	328,05
FI-12	143,76	224,81	640,00
FI-13	190,44	247,82	768,98
$G_F$ (med) = 427,46 N/m			

Todos los gráficos representados obedecen a un mismo patrón, si bien se observa una fuerte dispersión tanto en la fuerza máxima que rompe la probeta, como en el desplazamiento del émbolo. Para cuantificar estos aspectos, se realizó un estudio estadístico mediante la distribución de Weibull.

Se constata que la dispersión de los resultados es muy elevada, con un módulo de Weibull,  $m = 2,29 \lll 4$ , para la mejor estimación. El índice de bondad es bueno, pero no alcanza el excelente:  $R^2 = 0,9335 < 0,98$ . Por último, la energía de fractura característica arroja un valor de 464 N/m, superior al valor medio de las muestras ensayadas. Se puede decir, por tanto, que la probabilidad de obtener una energía de fractura de 464 N/m es del 93,35%. Las rectas obtenidas para los cuatro estimadores habituales se pueden ver en la Figura 151.

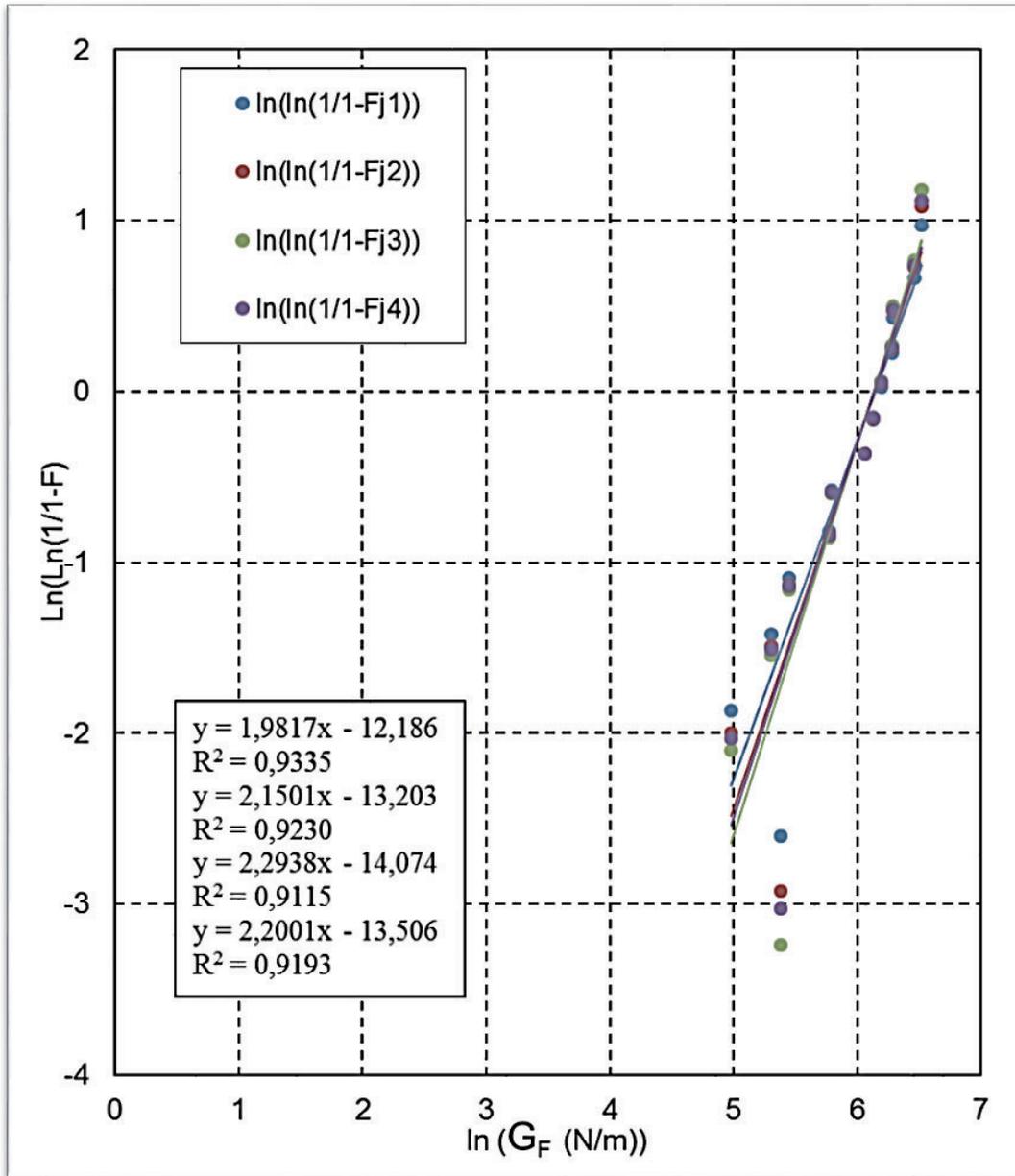


Fig. 151: Distribución de Weibull para la energía de fractura  $G_F$ .

Finalmente, en la Tabla 12 podemos resumir las propiedades mecánicas obtenidas en los diferentes ensayos realizados.

Tabla 12. Resumen de las propiedades mecánicas caracterizadas.

$\sigma_t$ (MPa)	$\sigma_c$ (MPa)	E (GPa)	$\sigma_N$ (MPa)	$K_{IC}$ (MPa · m <sup>1/2</sup> )	$G_F$ (N/m)
16,85	85,74	7,87	26,06	4,71	464,00

#### 4.12. Correlación Digital de Imágenes (Digital Image Correlation - DIC)

Se realizaron diversos análisis por Correlación Digital de Imágenes de los discos cerámicos conformados por compresión uniaxial y sinterizados a 1.130°C mediante los cuales se realizó la campaña de compresión diametral. Casi todas las probetas ensayadas fracturaron conforme al patrón que se estableció como válido a la hora de aceptar el ensayo, si bien, al igual que se muestra en el apartado 4.9 de este trabajo (Figura 130), algunas probetas rompían sin que se formaran la columna de doble huso. En la Figura 152 se pueden ver sendos ejemplos de la fractura de probetas testadas para realizar el DIC.

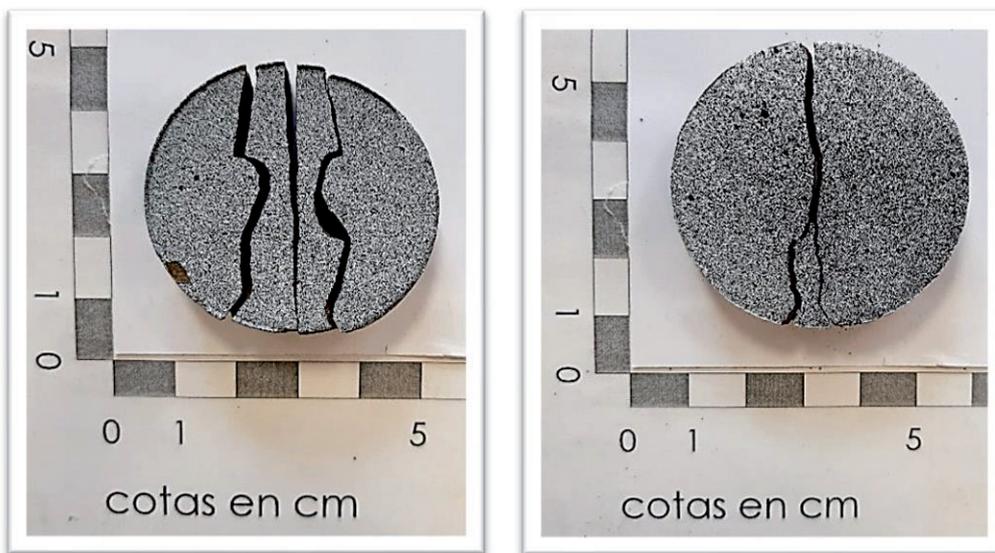


Fig. 152: Patrones de fisuración analizados para las piezas DIC-5 y DIC-3.

Se exponen a continuación los resultados obtenidos del análisis por DIC de las piezas testadas mediante ensayo brasileño, así como la información que se puede extraer de los mapas obtenidos como resultado de dicho análisis.

Al analizarse las piezas mediante esta metodología se observan zonas de acumulación progresiva de tensiones a medida que avanza el tiempo, siendo esto especialmente notable en los últimos fotogramas previos a la rotura. En la Figura 153 se puede observar esta acumulación de tensiones, en los instantes finales del ensayo, antes del colapso de la pieza. Las tensiones tienden a acumularse en la zona central, estando en alguno de los fotogramas iniciales ligeramente más dispersas, pero progresivamente se van encontrando

cada vez más localizadas, formando una línea recta en la zona central de la pieza, zona por la cual se produce el fallo de las mismas.

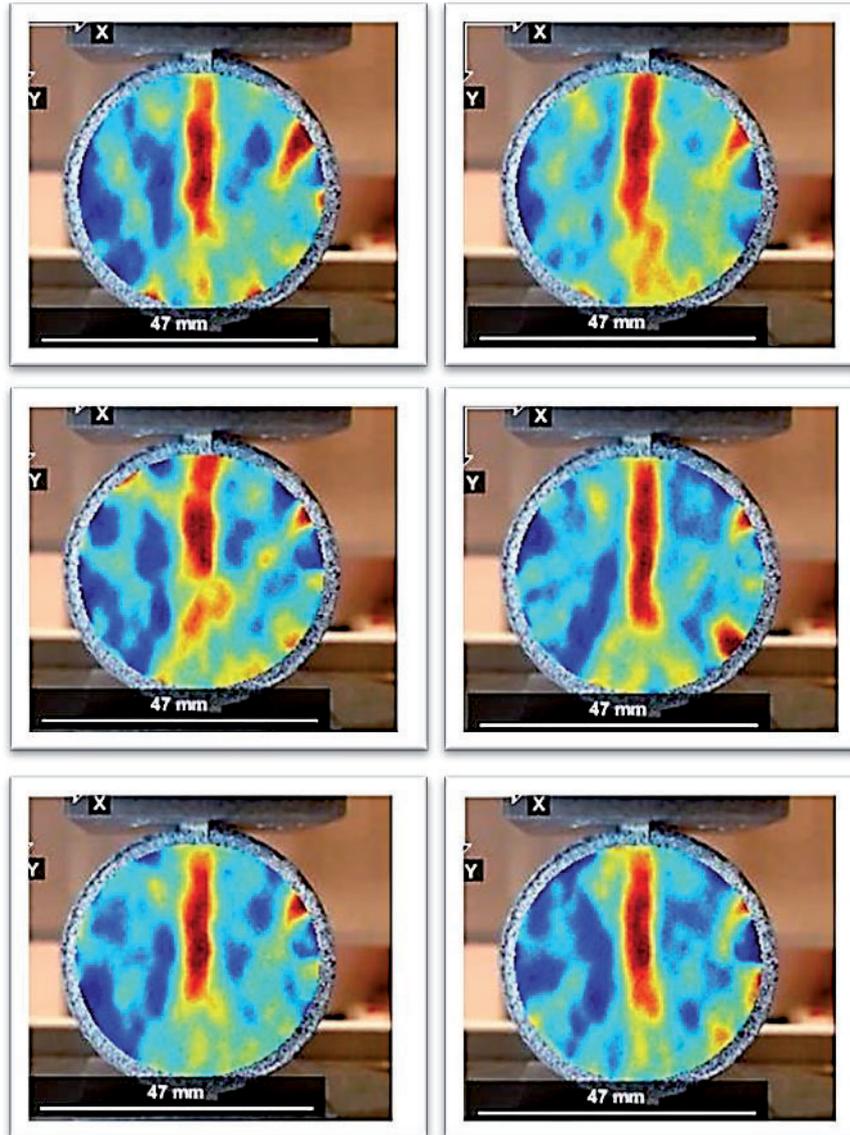


Fig. 153: Evolución de las tensiones en la etapa final del ensayo en la pieza DIC-3.

En los distintos casos observados se da una acumulación progresiva de las tensiones en la zona en la que se va a producir la rotura, evolucionando en el tiempo de un campo tensional disperso a un campo cada vez más concreto y definido, si bien en algunas ocasiones se produce una acumulación más instantánea.

En los fotogramas iniciales analizados del proceso, lo que se observa es el campo tensional disperso, previamente mencionado. Este hecho evidencia que la aparición de la acumulación de tensiones en la zona central sucede en los estadios finales de la prueba,

siendo esta acumulación la que conduce al fallo mecánico de la pieza y al inicio de la fractura en la misma, que se propaga rápidamente por la pieza. Este fenómeno se puede comprobar en la Figura 154, en la que se muestran sendas imágenes: una de los primeros estadios de la distribución de tensiones y otra de los estadios finales de la misma pieza.

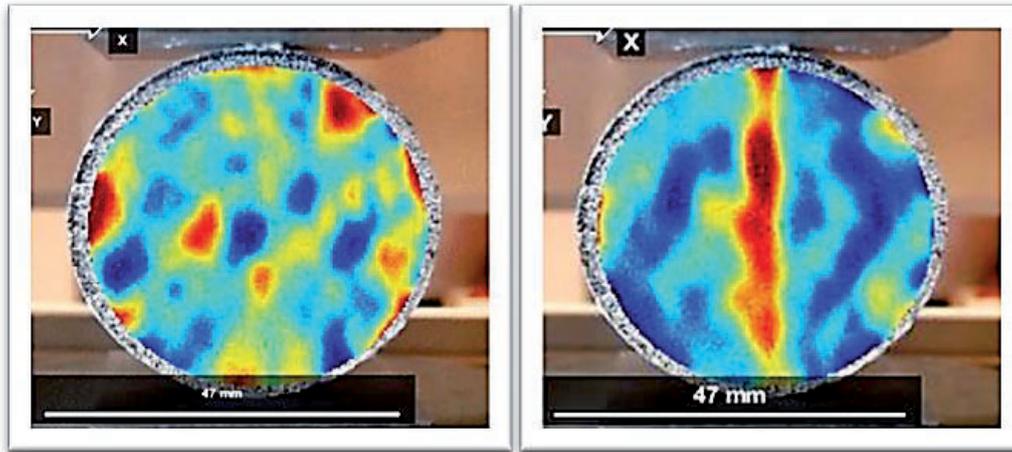


Fig. 154: Comparativa entre los primeros fotogramas analizados y los últimos de la pieza DIC-4.

Se observa la acumulación de tensiones en ciertos lugares, coincidentes con las zonas donde se produce la rotura del material. Esto se puede analizar, también, mostrando la pieza una vez rota en comparativa con el último fotograma previo a la rotura (Figura 155).

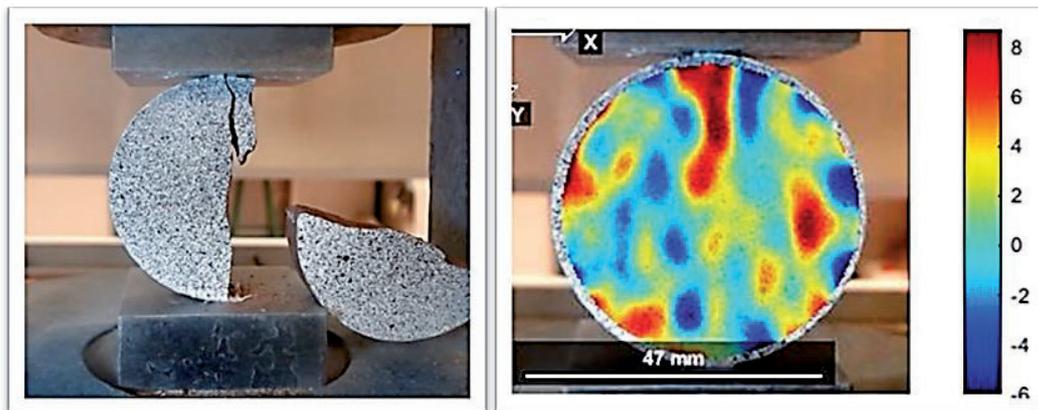


Fig. 155: Comparación entre la rotura de la pieza DIC-2 y su mapa de distribución tensional.

Se observa la aparición de una zona de acumulación de tensiones en la parte superior, en la que, posteriormente, se produce la rotura de la pieza. Esto indica la posibilidad de predecir la zona de fractura, pues se puede determinar la acumulación de tensiones que

coincide con la zona de fallo final de la pieza, en momentos en los cuales aún se conserva la integridad estructural del componente.

En las piezas en las que se produce la rotura típica del ensayo brasileño, al analizar el campo tensional se observa que este es más heterogéneo, si bien muestra la curvatura que posteriormente aparece en la pieza, aunque de forma difusa, como se muestra en la Figura 156. En ella se observa una zona de acumulación de tensiones que delimita los lugares por los que posteriormente se va a dar la rotura, si bien aparecen también otras zonas de acumulación de tensiones, debidas probablemente a defectos internos, al igual que sucedía en el caso anterior.

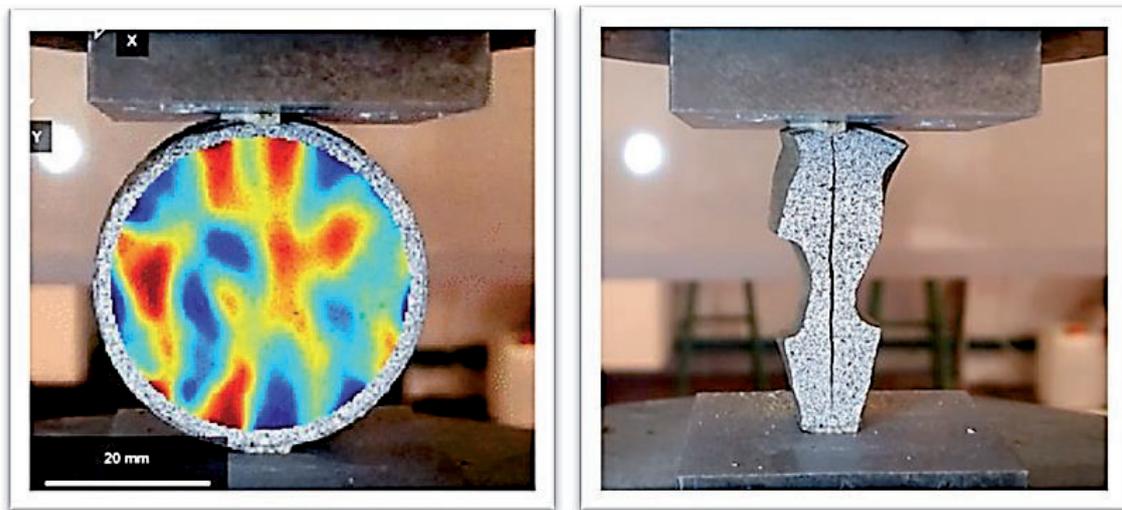


Fig. 156: Comparativa entre los primeros fotogramas analizados y los últimos de la pieza DIC-4.

Si se observan los desplazamientos en las piezas el resultado es el esperable, al indicarse un movimiento de la parte derecha hacia la derecha y de la parte izquierda hacia la izquierda, si bien este no es totalmente homogéneo, especialmente al acercarse a la zona central de la probeta, donde se suaviza mucho, como cabría esperar. Este desplazamiento indica que se están separando los extremos del centro debido al efecto de tracción indirecta que aparece en el eje perpendicular al de aplicación de la carga. En el caso del desplazamiento en la otra dirección se observa un resultado interpretable de forma similar, donde la parte inferior tiende a elevarse ligeramente y la parte superior a desplazarse hacia abajo, lo que evidencia también que se está dando un cierto efecto de tracción indirecta que produce este movimiento, pues en compresión únicamente el efecto de la parte inferior no se vería. Se observan estos efectos en la Figura 157, donde se muestra el

desplazamiento en los dos ejes, en el eje x en el caso de la primera imagen y en el eje y en el caso de la segunda, con el campo de desplazamiento definido con en cero en los puntos de menor desplazamiento.

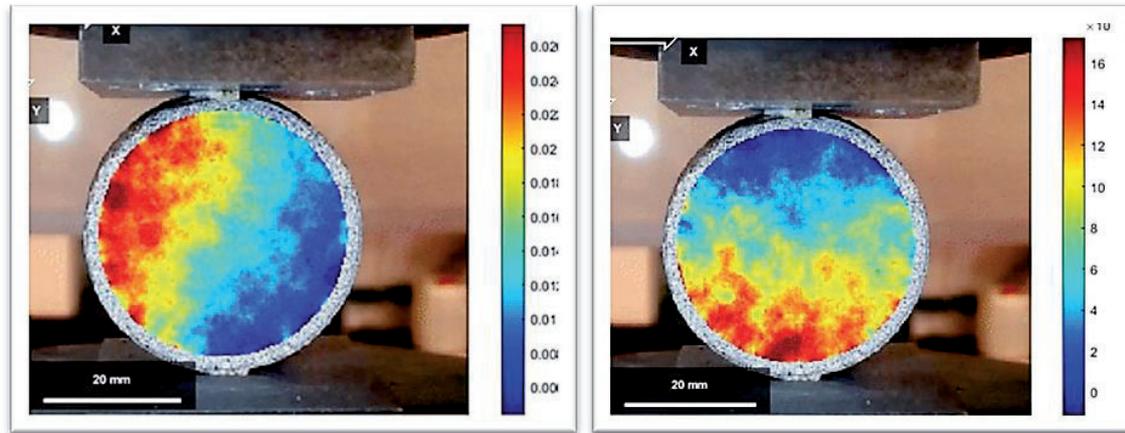


Fig. 157: Registro del desplazamiento en ambos ejes de la pieza DIC-5.

Se puede concluir de este estudio que, efectivamente, existe un efecto de tracción indirecta en las piezas estudiadas mediante ensayo brasileño, así como la utilidad del método DIC para predecir la zona en la que se va a producir el fallo antes de que éste tenga lugar [169]. La observación de la evolución de las tensiones durante el experimento queda claramente registrada, lo que puede resultar útil para la comprobación y validación de modelos de simulación predictiva mediante elementos finitos de este tipo de piezas.

#### 4.13. Método de Elementos Finitos

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en las simulaciones para las diferentes probetas, manteniendo los mismos parámetros de cálculo en cada una de ellas. Para obtener unos resultados coherentes empleando el método de los Elementos Finitos es fundamental tratar de reproducir, del modo más riguroso posible las condiciones reales del ensayo en el sistema de cálculo [139], tal y como fueron descritas en el capítulo anterior.

Las soluciones analíticas del estado tensional que se genera en el interior de una probeta sometida a compresión diametral, y que permiten medir de forma indirecta sus propiedades mecánicas, se asientan sobre varias hipótesis que no siempre se cumplen en la práctica: geometría cilíndrica regular, comportamiento elástico-lineal y contacto sin fricción, entre otras [170]. En esta Tesis Doctoral se parte de la situación ideal y se plantea

como perspectiva de futuros trabajos el análisis de estos factores sobre los resultados del ensayo mecánico.

En la Figura 158 se muestran algunas de las simulaciones realizadas que, bien en la distribución de tensiones, bien en la disposición de la fractura, no encajaban completamente con los resultados experimentales obtenidos.

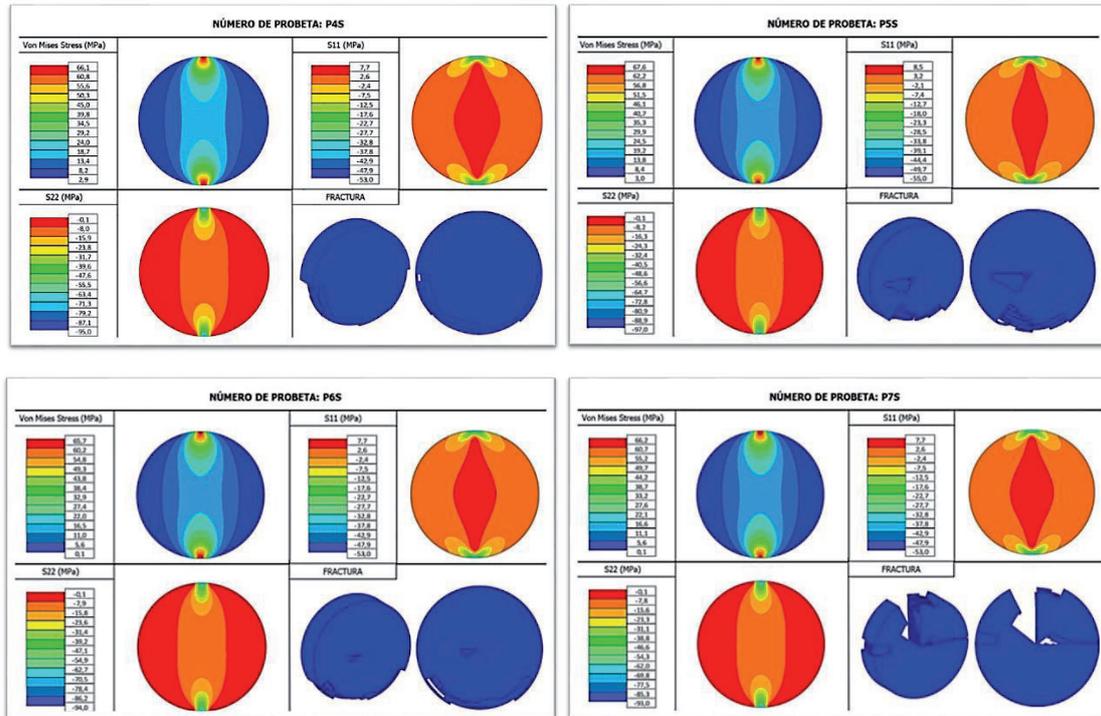


Fig. 158: Ejemplos de las diferentes simulaciones realizadas.

El modelo de rotura de la probeta P8S del cálculo por MEF guarda bastantes similitudes con la rotura producida en las probetas mediante ensayo brasileño (Figura 159).

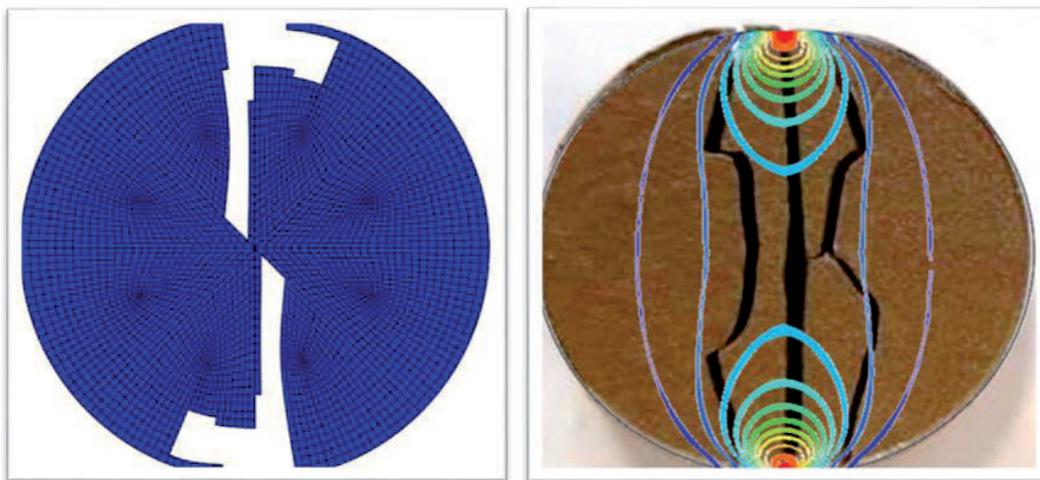


Fig. 159: Simulación del espécimen P8S (izda.) y probeta real (dcha.).

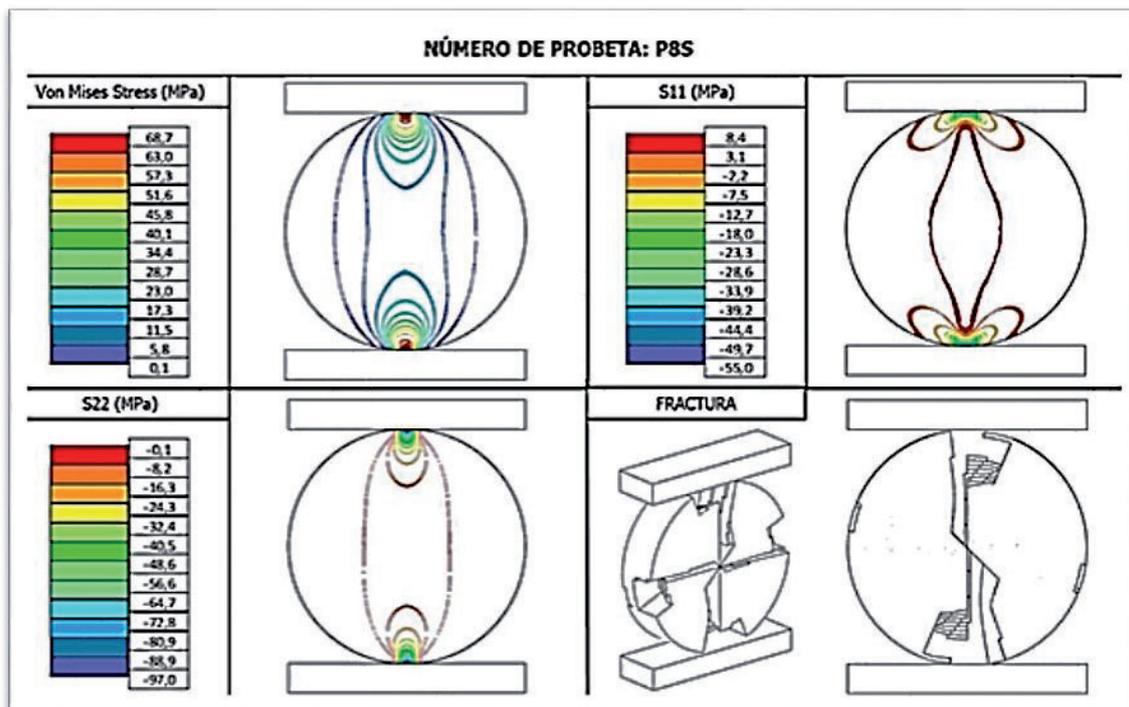
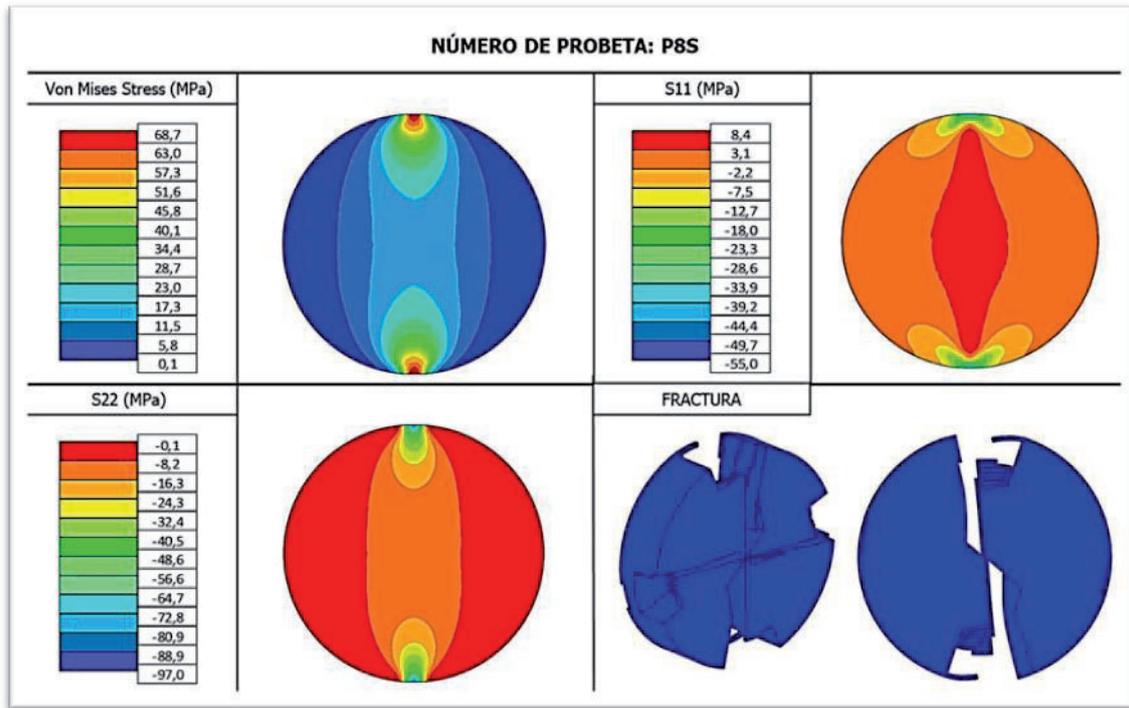


Fig. 160: Tensiones obtenidas en la simulación de la probeta P8S.

En la Figura 160 se muestran, con más detalle, los resultados obtenidos para la citada probeta P8S por considerar que es la que más se ajusta a los objetivos buscados. La tensión de Von Mises, está en línea con el valor del límite elástico obtenido en la campaña de ensayos a compresión. Asimismo, el valor de resistencia en las direcciones principales

muestra una concentración de esfuerzos en las zonas que se encuentran en contacto con la aplicación de la carga (zonas inferior y superior), generándose la fisura central para, posteriormente, descargar sobre la anchura de reparto con la aparición de fisuras, primero, y la rotura a tracción, después.

También se pueden obtener los desplazamientos que se producen en la probeta, como se muestran en la Figura 161.

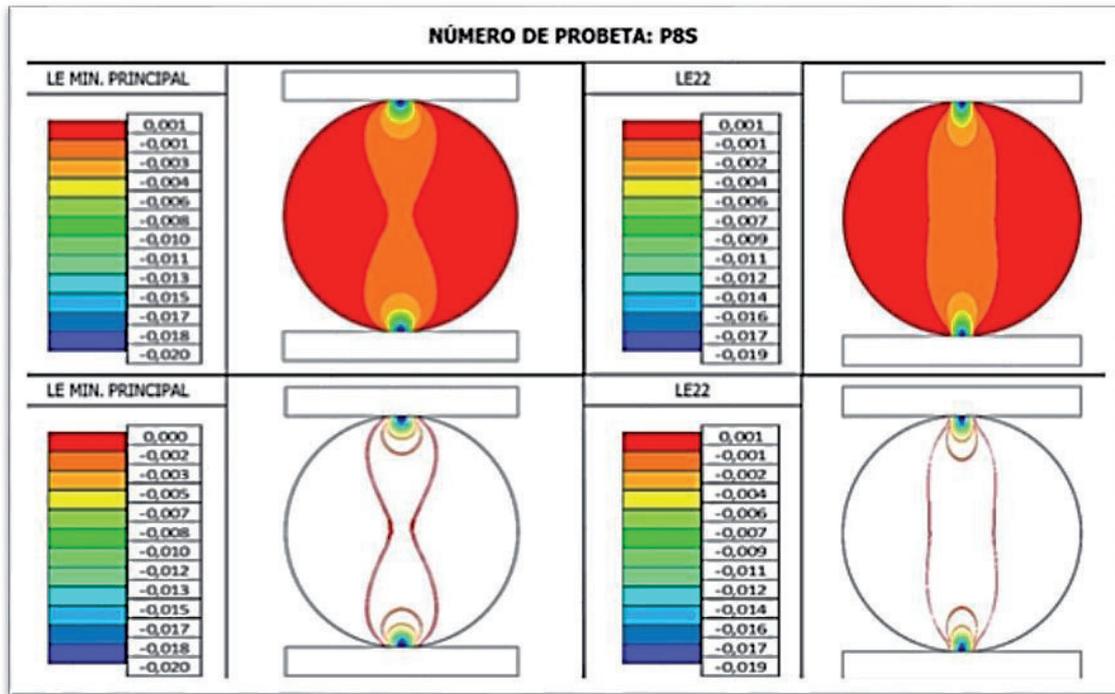


Fig. 161: Desplazamientos obtenidos en la simulación de la probeta P8S.

Sería interesante contar con datos de extensometría para poder valorar la precisión de la simulación. Este es uno de los aspectos a trabajar en el futuro, tanto en los ensayos brasileños, como en los test realizados sobre piezas entalladas.

El cálculo de materiales cerámicos por elementos finitos puede proveer una referencia en los resultados que se obtienen en los ensayos mecánicos, dado que existe una elevada dispersión de resultados entre probetas.

Nuevamente, se constata que existe un efecto de tracción indirecta en las piezas estudiadas mediante ensayo brasileño, así como la utilidad del método de Elementos Finitos para predecir la zona en la que se va a producir el fallo antes de que éste tenga lugar.

#### 4.14. Estudio de sinterabilidad de los residuos RCDs mezclados con arcillas de Zamora

Uno de los principales problemas que presenta el conformado de especímenes a partir del polvo procedente de la molienda de RCDs, es la estabilidad dimensional de las piezas sinterizadas. El otro inconveniente fundamental es que solo se utiliza el polvo que pasa por el tamiz de 63  $\mu\text{m}$ .

Para intentar resolver ambos asuntos se ha realizado un estudio de sinterabilidad de diferentes muestras conformadas añadiendo distintos porcentajes de polvo de arcilla de Zamora a fracciones mayores de 63  $\mu\text{m}$  procedentes de la molienda de los RCDs. De este modo se pretenden obtener probetas que, una vez sinterizadas, resulten más estables dimensionalmente y, además, afianzar la circularidad del proceso. En este nuevo material conviven el polvo de la arcilla de Zamora, actuando como matriz, y las fracciones de RCDs que, al tener un tamaño de partícula mayor y homogéneo, se comportan como refuerzo o esqueleto [171].

Como ya se ha expuesto con anterioridad, el moldeo Starch es una técnica en la que se emplea un ligante (almidón) que sirve de unión entre los polvos cerámicos. El ligante se disuelve en agua y la disolución (agua-ligante) se añade a los polvos cerámicos, de manera que se crea una pasta plástica. Uno de los factores claves en el patrón de defectos de especímenes conformados mediante el proceso Starch es la eliminación del almidón [172].

En esta Tesis Doctoral, se muestran las curvas de sinterabilidad obtenidas utilizando 6 mezclas de diferentes proporciones de residuo y arcilla, así como una muestra patrón de arcilla pura. En todos los casos, y dado que la alta plasticidad proporcionada por la arcilla favorece el moldeo de las piezas en verde, se desecha el empleo de almidón y se les añade solamente agua destilada hasta alcanzar la humedad incipiente.

Se ha llegado a temperaturas de sinterización de hasta 1.210°C, observando que en alguna serie aparecen nuevas fases que han de ser estudiadas con más detalle. También se ha realizado una campaña de ensayos de compresión diametral, a fin de comparar los resultados obtenidos con los valores de las probetas realizadas únicamente a partir de RCDs, en su fracción de tamaño máximo de grano inferior a 63  $\mu\text{m}$ .

#### 4.14.1. Caracterización de las arcillas de Zamora

Antes de comenzar a moldear los diferentes especímenes que se iban a estudiar en este apartado, se realizó un estudio cualitativo por DRX en el Servicio General de Difracción de Rayos X de la Universidad de Salamanca.

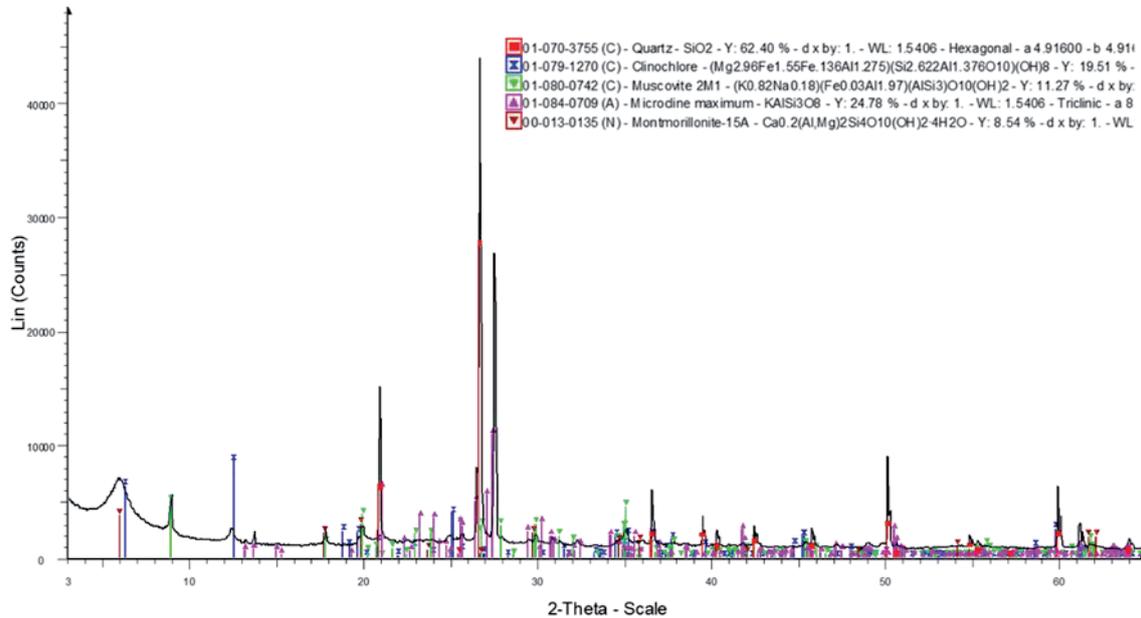


Fig. 162: Difractograma de Rayos X con identificación de fases en la muestra analizada (Arcilla 1).

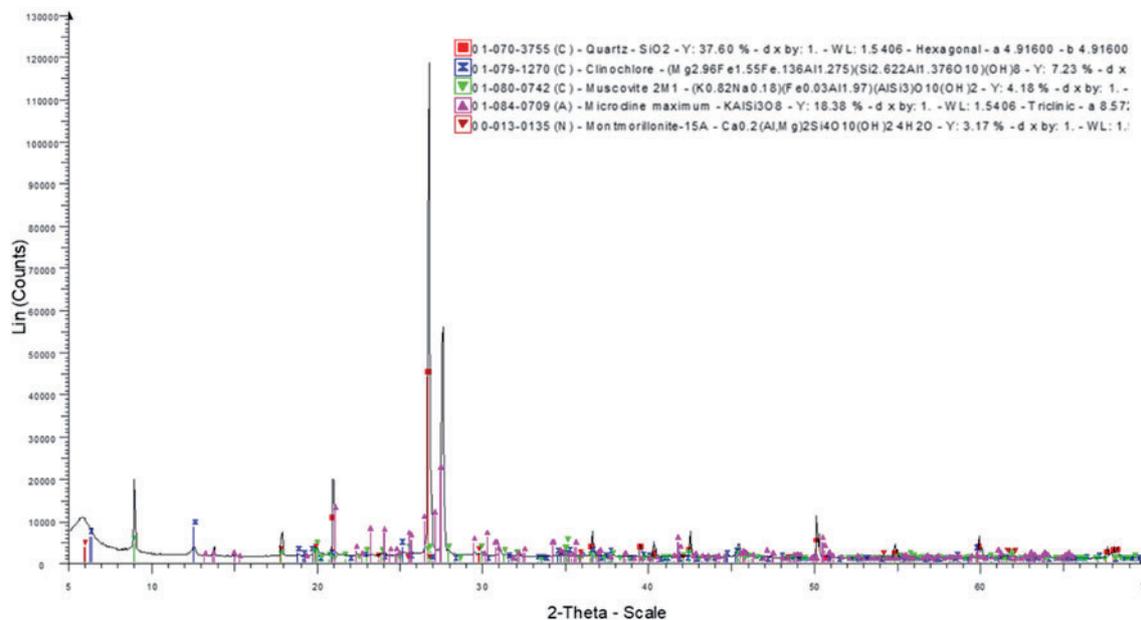


Fig. 163: Difractograma de Rayos X con identificación de fases en la muestra analizada (Arcilla 2).

Las muestras se midieron en un difractorómetro Bruker D8 Advance, equipado con tubo de Cu, monocromador de grafito ( $\lambda = 1.54066 \text{ \AA}$ ) y un detector de centelleo. La primera

etapa para la cuantificación de las fases cristalinas presentes es la identificación de las mismas. Este proceso se realiza comparando el difractograma de la muestra con los patrones experimentales almacenados en la base de datos de difracción de polvo.

Como la firma Contratas y Obras San Gregorio, S. A. había proporcionado arcilla de dos bancos próximos, se realizó un examen para cada una de las muestras. Los resultados se pueden ver en las Figuras 162 y 163. En ellas se observa que, si bien los componentes que aparecen son idénticos, los gráficos son diferentes, por lo que se realizó una mezcla mecánica en molino de bolas de ambas muestras con el fin de contar con una única muestra.

Los resultados del análisis por difracción de Rayos X ponen de manifiesto que en la muestra analizada las fases cristalinas mayoritarias corresponden a los siguientes patrones:

- Cuarzo (líneas rojas), fórmula empírica  $\text{SiO}_2$ .
- Clinocloro (líneas azules),  $(\text{Mg}_{2.96}\text{Fe}_{1.55}\text{Fe}_{0.136}\text{Al}_{1.275})(\text{Si}_{2.622}\text{Al}_{1.376}\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ .
- Moscovita (líneas naranjas), fórmula  $(\text{K}_{0.82}\text{Na}_{0.18})(\text{Fe}_{0.03}\text{Al}_{1.97})(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ .
- Microclina (líneas rosas), fórmula empírica  $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ .
- Montmorillonita (líneas marrones), fórmula  $\text{Ca}_{0.3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_{24}\text{H}_2\text{O}$ .

El componente que mayor pico presenta es la sílice en la forma  $\alpha\text{-SiO}_2$ . En menor intensidad se observan picos de microclina y clinocloro. Completan la relación de componentes, la moscovita y la montmorillonita.

En la Figura 164, se muestra la arcilla utilizada antes y después de la molienda.



Fig. 164: Muestra de arcilla de Zamora antes (izda.) y después de la molienda.

#### 4.14.2. Trazado de la curva de sinterabilidad

Se elaboraron 70 probetas cilíndricas por moldeo, 10 para cada una de las 7 composiciones elegidas (se muestra de nuevo la Tabla 4 para facilitar la lectura y comprensión).

Tabla 4. Diferentes contenidos de arcilla y RCDs.

Muestra	RCDs	Arcilla
P1	25% retenido #63 $\mu\text{m}$	75%
P2	50% retenido #63 $\mu\text{m}$	50%
P3	75% retenido #63 $\mu\text{m}$	25%
P4	0%	100%
M1	25% retenido #125 $\mu\text{m}$	75%
M2	50% retenido #125 $\mu\text{m}$	50%
M3	75% retenido #125 $\mu\text{m}$	25%

Estos grupos de 10 probetas se midieron y pesaron a fin de obtener su densidad en verde. Los valores de densidad de los compactos en verde para cada composición, se representan en la Figura 165, acompañados del valor obtenido para los especímenes moldeados a partir, únicamente, de RCDs.

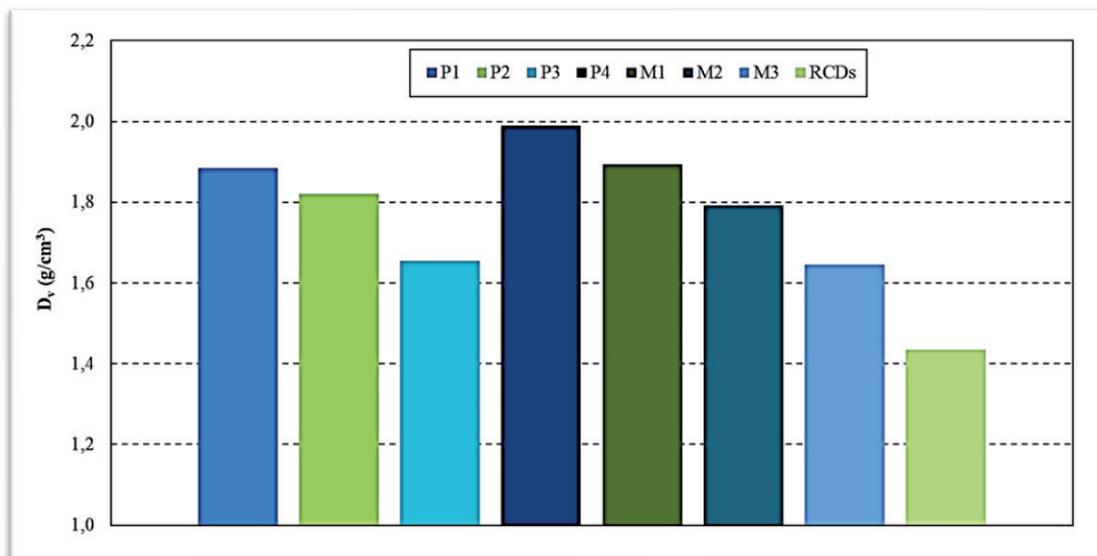


Fig. 165: Densidad en verde de las diferentes composiciones, y RCDs moldeados.

La densidad en verde de estas composiciones es mayor en todos los casos que la de los RCDs conformados por moldeo Starch, y disminuye a medida que aumenta el porcentaje de fracción gruesa de éstos en las diferentes combinaciones estudiadas.

Las curvas de sinterabilidad obtenidas de las 6 mezclas seleccionadas corresponden a diferentes proporciones de polvo de arcilla de Zamora y las fracciones retenidas por el tamiz de 63µm y 125µm. En la Figura 166 se muestran los resultados en comparación con una muestra patrón 100% arcilla de Zamora y con otra 100% RCDs que pasan por el tamiz de 63µm.

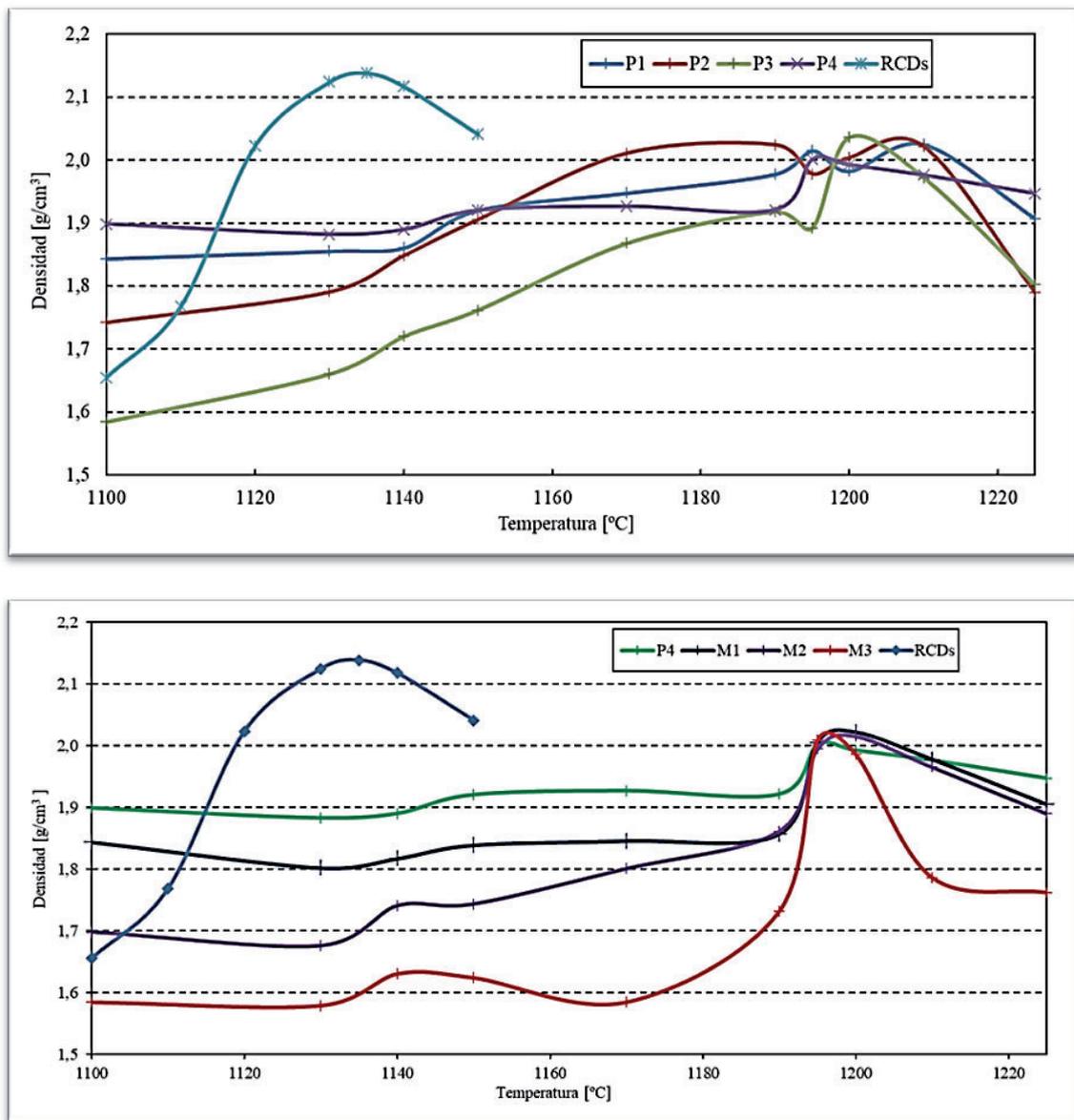


Fig. 166: Curvas de sinterabilidad de las diferentes composiciones y RCDs moldeados.

Para los especímenes conformados con el retenido por el tamiz de 63  $\mu\text{m}$ , la máxima densificación se alcanzaba para temperaturas en el entorno de 1.200°C, llegando a:

- $\rho=2,025 \text{ g/cm}^3$  (P<sub>1</sub> a 1.210°C).
- $\rho=2,021 \text{ g/cm}^3$  (P<sub>2</sub> a 1.210°C).
- $\rho=2,036 \text{ g/cm}^3$  (P<sub>3</sub> a 1.200°C).
- $\rho=2,001 \text{ g/cm}^3$  (P<sub>4</sub> a 1.195°C).

Valores muy próximos eran obtenidos por las probetas conformadas con el retenido por el tamiz de 125  $\mu\text{m}$ , en los que la máxima densificación se alcanzaba para temperaturas muy próximas:

- $\rho=2,022 \text{ g/cm}^3$  (M<sub>1</sub> a 1.200°C).
- $\rho=2,015 \text{ g/cm}^3$  (M<sub>2</sub> a 1.200°C).
- $\rho=2,008 \text{ g/cm}^3$  (M<sub>3</sub> a 1.195°C).

Se puede observar un fuerte aumento en la ventana de temperaturas óptimas de sinterización que se desplazan desde los 1.130°C – 1.140°C ( $\rho=2,138 \text{ g/cm}^3$ ), para los especímenes procesados únicamente a partir de RCDs, hasta temperaturas próximas a los 1.200°C para las probetas realizadas con las diferentes combinaciones estudiadas de RCDs y arcillas de Zamora.



Fig. 167: Evolución volumétrica y colorimétrica de las probetas fabricadas.

Del mismo modo, cabe destacar que la densificación de las probetas sinterizadas con aportación de arcilla es en torno a un 10% menor en todos los supuestos como consecuencia de la desaparición de la fracción más fina de RCDs. En cualquier caso, se obtienen especímenes coherentes, de texturas y colorimetrías variadas (Figura 167).

#### 4.14.3. Caracterización de las piezas sinterizadas

Para caracterizar las muestras sinterizadas más interesantes se optó por hacer un difractograma de Rayos X a partir del polvo procedente de la trituración de las piezas fabricadas a las temperaturas óptimas y por la caracterización microestructural mediante SEM – EDX.

En lo que se refiere a la DRX, los ensayos se realizaron nuevamente en el Servicio de Difracción de Rayos X de la Universidad de Salamanca. Los resultados fueron compatibles con los precedentes realizados sobre la materia prima, con fuerte presencia de sílice.

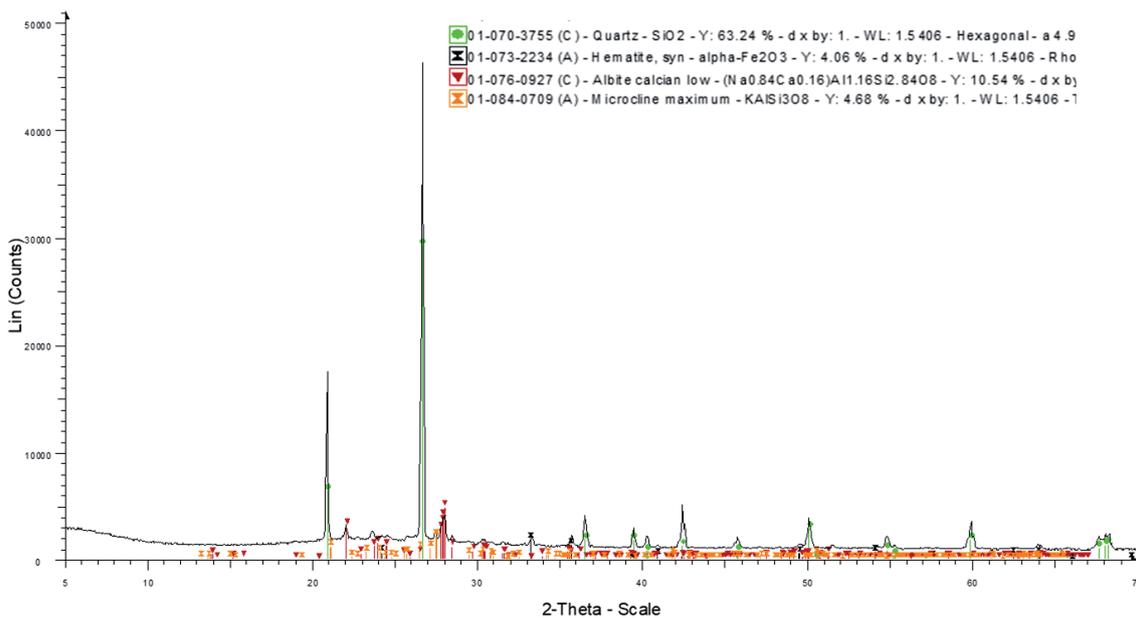


Fig. 168: Difractograma de Rayos X con identificación de fases en la muestra P<sub>2</sub>-9 (1.210°C).

En la Figura 168 se observa como la combinación de arcilla con RCDs (muestra P<sub>2</sub>-9, sinterizada a 1.210°C), introduce nuevos compuestos, como la hematita, la albina y la microclina, que no estaban presentes en la arcilla, pero que ya aparecían en los especímenes sinterizados únicamente con RCDs. El difractograma realizado para la muestra P<sub>3</sub>-8, sinterizada a 1.200°C, reporta la presencia de los mismos componentes

(Figura 169), en tanto en cuanto que la muestra patrón (P<sub>4</sub>-7, Figura 170), sinterizada a 1.195°C y compuesta únicamente por arcilla de Zamora, reporta la presencia de mullita y cristobalita.

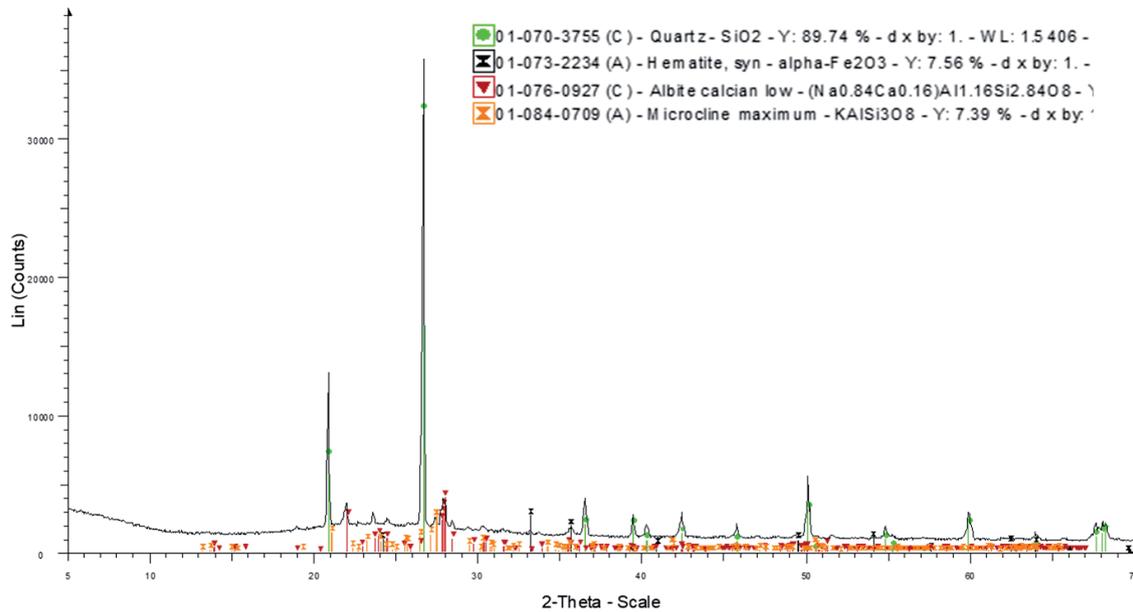


Fig. 169: Difractograma de Rayos X con identificación de fases en la muestra P<sub>3</sub>-8 (1.200°C).

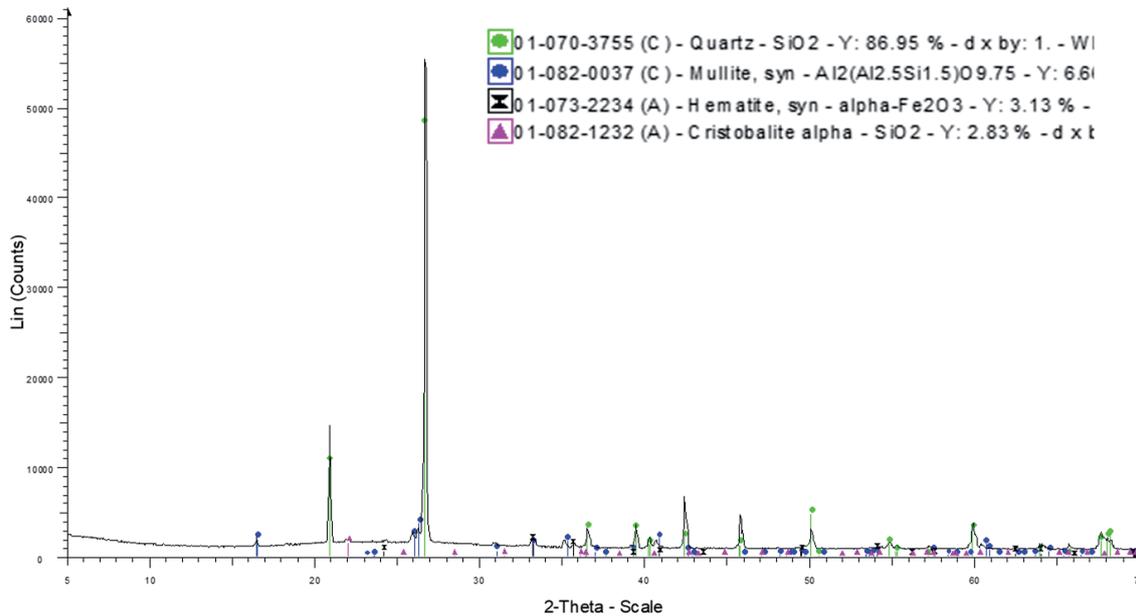


Fig. 170: Difractograma de Rayos X con identificación de fases en la muestra P<sub>4</sub>-7 (1.195°C).

También se realizaron sendos difractogramas para las series M<sub>2</sub>, en el que se incorpora la calcita (M<sub>2</sub>-8 1.200°C, Figura 171), y M<sub>3</sub>, con componentes similares a los ya mostrados anteriormente (M<sub>3</sub>-7 1.195°C, Figura 172).

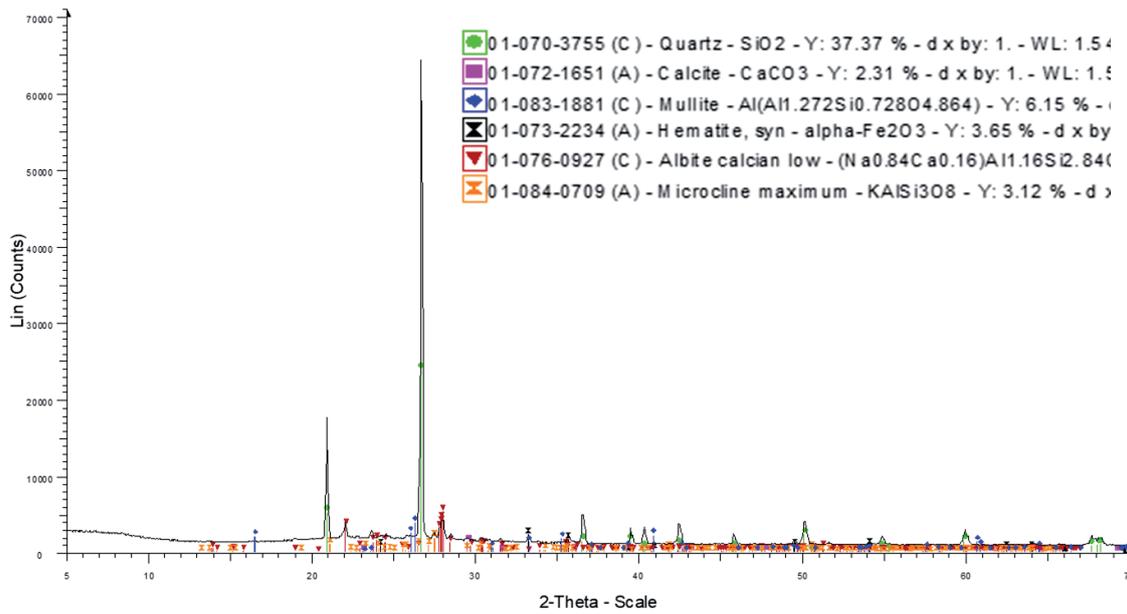


Fig. 171: Difractograma de Rayos X con identificación de fases en la muestra M<sub>2</sub>-8 (1.200°C).

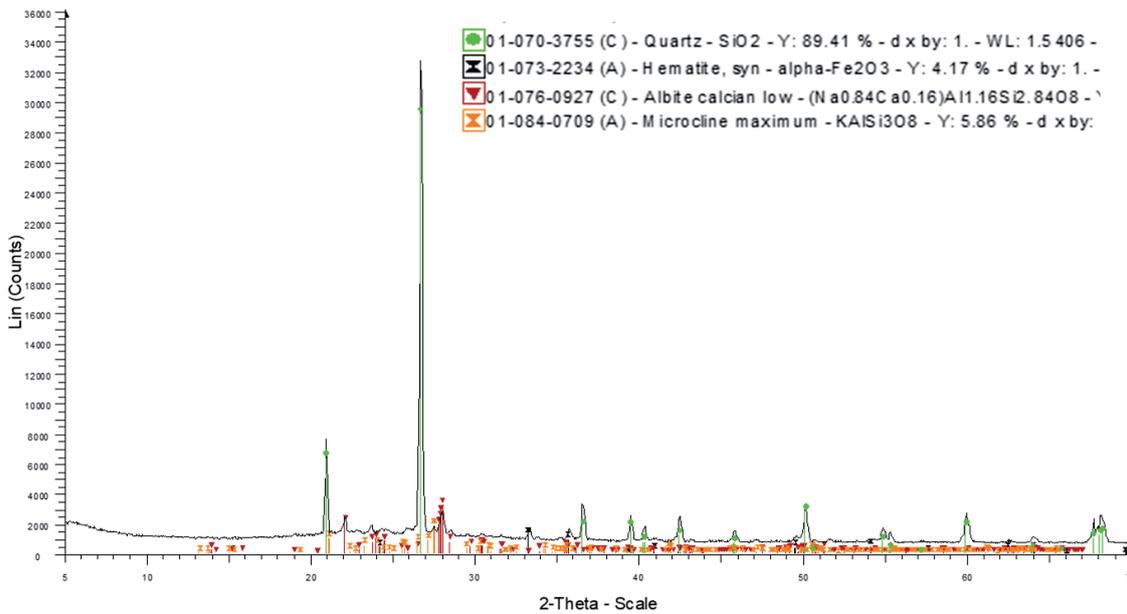


Fig. 172: Difractograma de Rayos X con identificación de fases en la muestra M<sub>3</sub>-7 (1.195°C).

En cuanto a la microscopía electrónica, se analizaron las muestras que se estimaron más interesantes en el Centro de Láseres Pulsados (CLPU). El objetivo consistía en poder observar, microestructuralmente, cómo convivían la matriz y el esqueleto sólido y, al mismo tiempo, conocer la composición química en forma de porcentaje de óxidos mediante SEM – EDS. En la Figura 173 se pueden ver una microfotografía realizada a la muestra P<sub>2</sub>-9, así como el espectro asociado y la composición por óxidos obtenida.

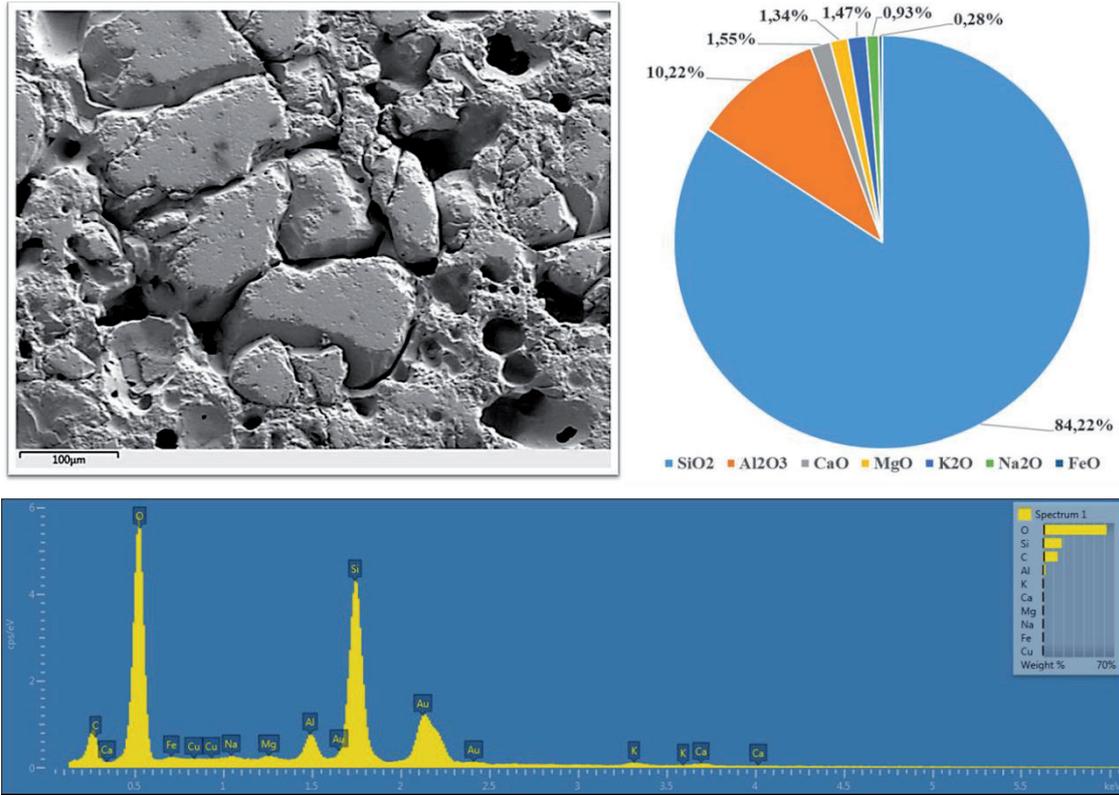


Fig. 173: Microfotografía, composición por óxidos de la muestra P<sub>2</sub>-9 y espectro asociado.

Se observa un porcentaje mayor de sílice que en el cómputo global de las piezas analizadas que fueron fabricadas a partir de RCDs, mientras que el resto de los óxidos son compatibles con los resultados mineralógicos obtenidos en los análisis de difracción de Rayos X de las muestras sinterizadas.

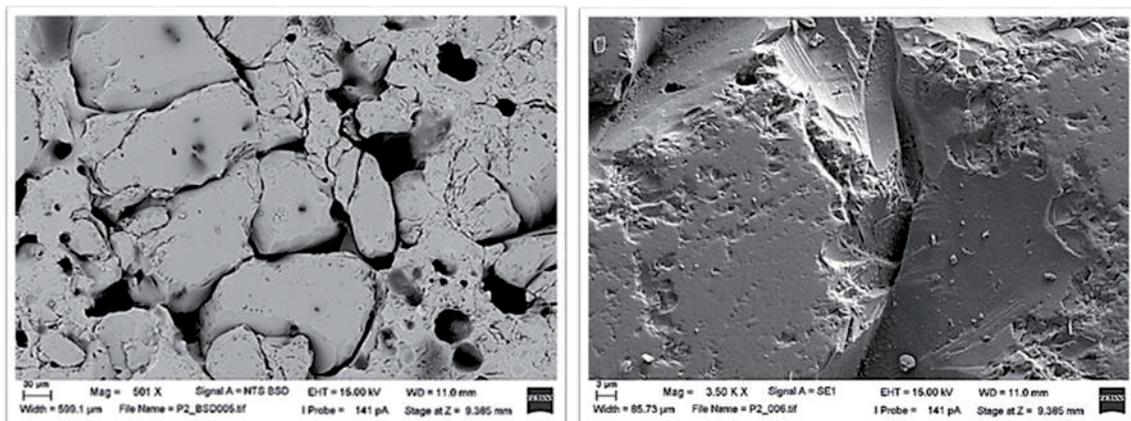


Fig. 174: Microfotografías (BSD) de la muestra P<sub>2</sub>-9.

En la Figura 174 se pueden ver sendas microfotografías de la misma muestra realizada por emisión de electrones retrodispersados (BSD) a diferentes aumentos. Se observa la

irregularidad de la porosidad en superficie y una clara diferencia de la compacidad de las muestras, si son comparadas con las fabricadas a partir de RCDs.

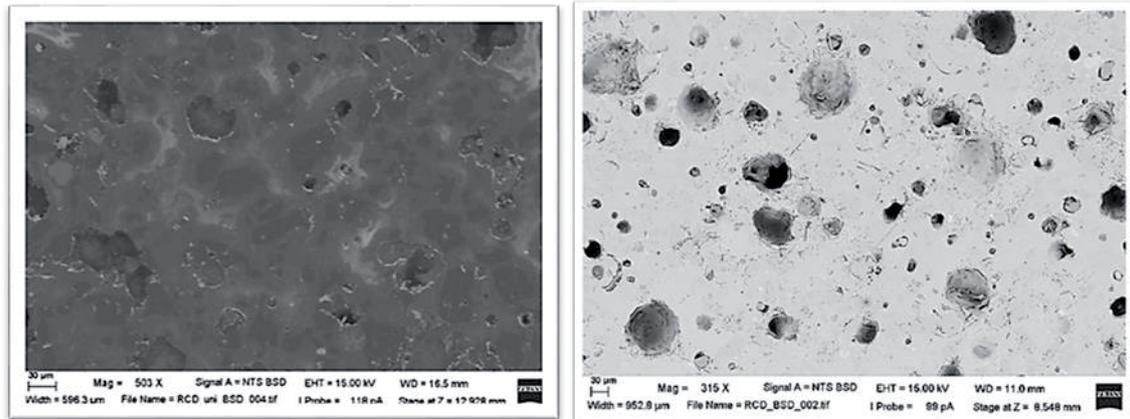


Fig. 175: Microfotografías (BSD) de RCDs conformados por compresión (izda.) y moldeo (dcha.). En la Figura 175 se muestran microfotografías (BSD) de una muestra fabricada a partir de RCDs por compresión uniaxial (izda.) y otra fabricada por moldeo (dcha.), para apreciar las diferencias mencionadas. En estas últimas la porosidad es más regular, especialmente en las piezas moldeadas, y presentan una mayor entidad y compacidad lo que, a la postre, redundará en un mejor comportamiento mecánico.

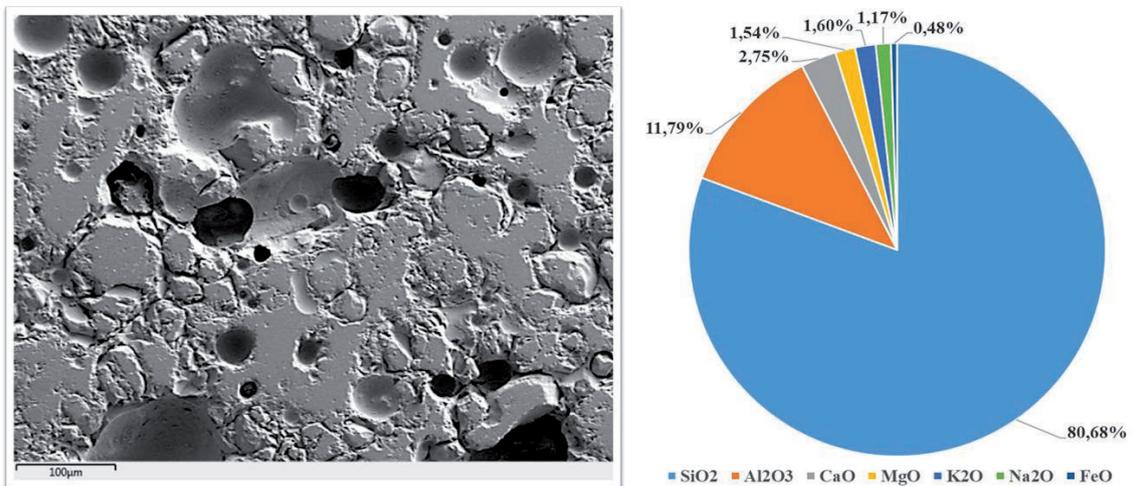


Fig. 176: Microfotografía y composición de la muestra P<sub>3-8</sub>.

En la Figura 176 se muestra una microfotografía de la muestra P<sub>3-8</sub>. El aumento del contenido en RCDs (75%, frente al 50% de la serie P<sub>2</sub>) ofrece una porosidad superficial más regular, y un aspecto más compacto. En cuanto al análisis composicional por óxidos, se obtiene un valor muy similar al de la serie anterior. En la Figura 177 se muestran otras microfotografías de la muestra P<sub>3-8</sub> con las que se puede afianzar lo expresado con anterioridad en cuanto a la porosidad superficial y la compacidad.

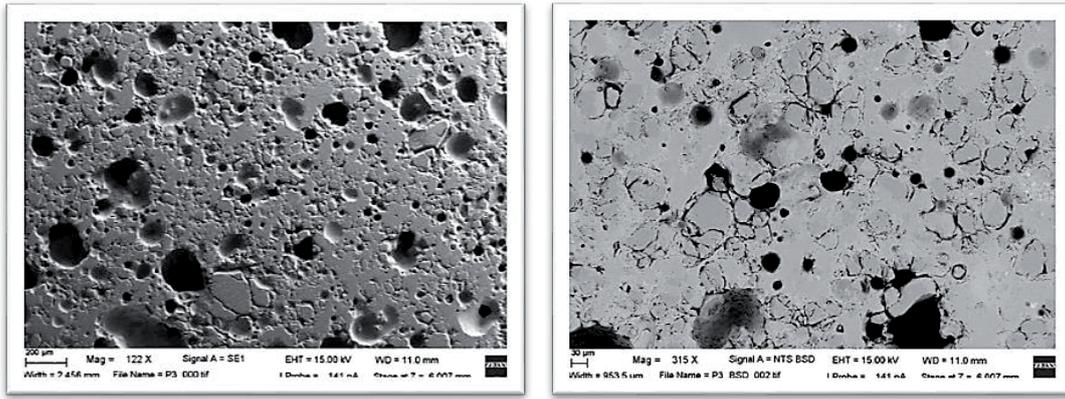


Fig. 177: Microfotografías de la muestra P3-8. A la derecha imagen obtenida por BSD.

También se analizó la muestra patrón fabricada, únicamente, a partir de arcilla de Zamora.

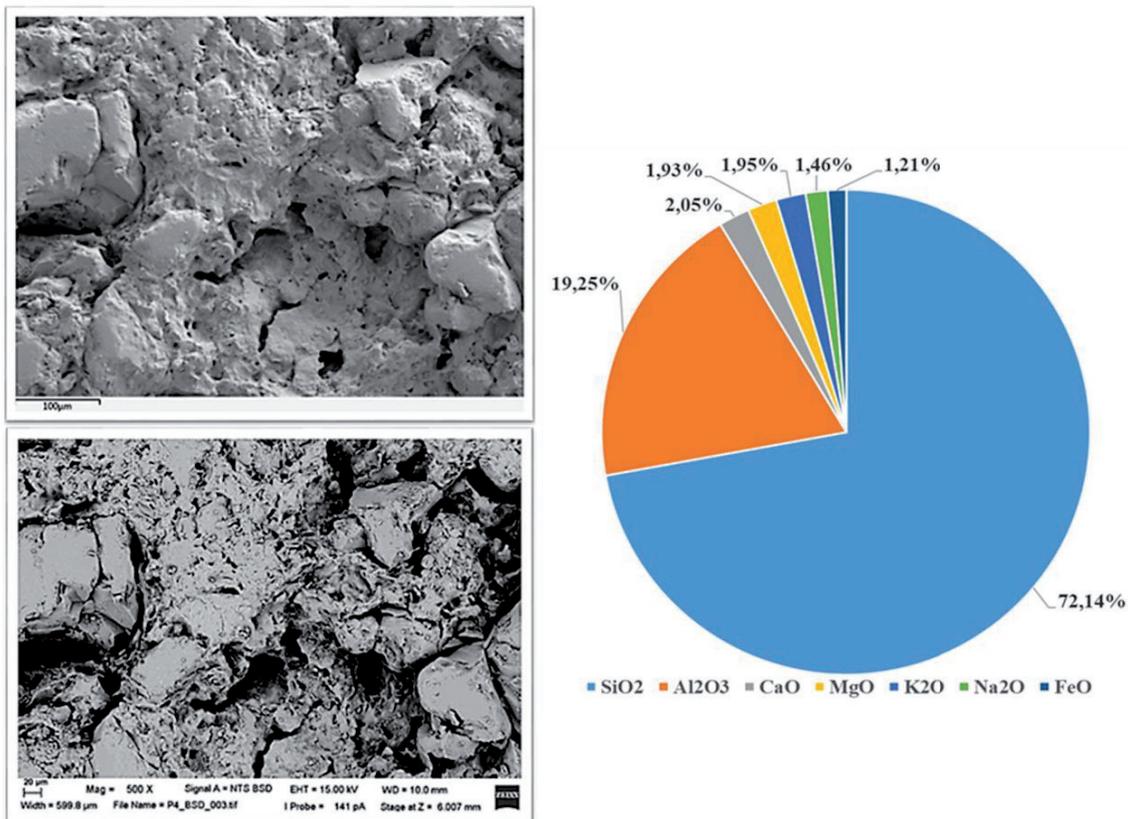


Fig. 178: Microfotografías de la muestra P4-7 - 100% arcilla de Zamora - (Secundarios (SED), arriba, y retrodispersados (BSD), abajo), y composición de la misma.

En la Figura 178 se pueden ver sendas microfotografías de la muestra P4-7 en las que se observa, con mayor incidencia, la irregularidad superficial conferida por la arcilla mencionada con anterioridad. En la microfotografía a grandes aumentos realizada por emisión de electrones retrodispersados (BSD), se observa con toda nitidez la topografía de la muestra. En la misma figura se adjunta el análisis por óxidos de las arcillas, con una

mayor cantidad de  $Al_2O_3$  (19,25%) a costa del  $SiO_2$  que se queda en un 72,14%, debido que no hay aportación de RCDs, con alto contenido en sílice.

Por último, se estudió la serie M2, compuesta con un 50% de RCDs que quedaban retenidos en el tamiz de 125  $\mu m$ , y un 50% de arcilla. En este caso, al igual que se podía hacer a simple vista, se observa la diferente textura que le confiere el árido grueso. En la Figura 179 se puede ver el esqueleto sólido que forman los RCDs en la arcilla y, abajo en detalle, se puede comprobar a mayores aumentos cómo los RCDs en forma de esqueleto se incorporan en la matriz arcillosa, en una suerte de material compuesto en el que conviven ambos materiales cerámicos. En el análisis por óxidos aparecen nuevos compuestos como el  $SO_3$  o el  $TiO_2$ , manteniéndose la presencia dominante del  $SiO_2$  y, en menor medida, del  $Al_2O_3$ .

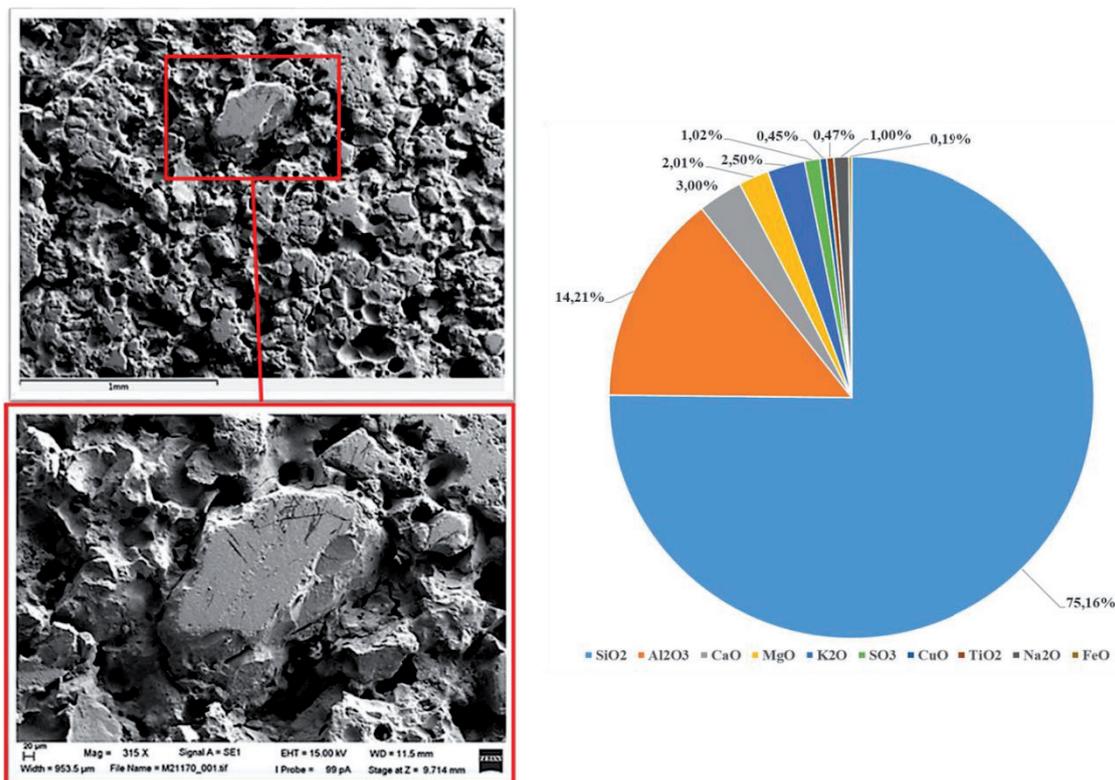


Fig. 179: Microfotografías de la muestra M2-7 y composición de la muestra

#### 4.14.4. Ensayo de compresión diametral

En cuanto a la campaña de ensayos de compresión diametral, se ensayan discos de 4cm de diámetro y 0,8cm de espesor, realizados tanto únicamente con RCDs como con las diferentes combinaciones de arcilla de Zamora y fracciones más gruesas de residuo. Al comparar los valores medios de resistencia a tracción indirecta alcanzados, se documenta

una acentuada disminución en estos frente a aquellos, superior al 70% en todos los supuestos.

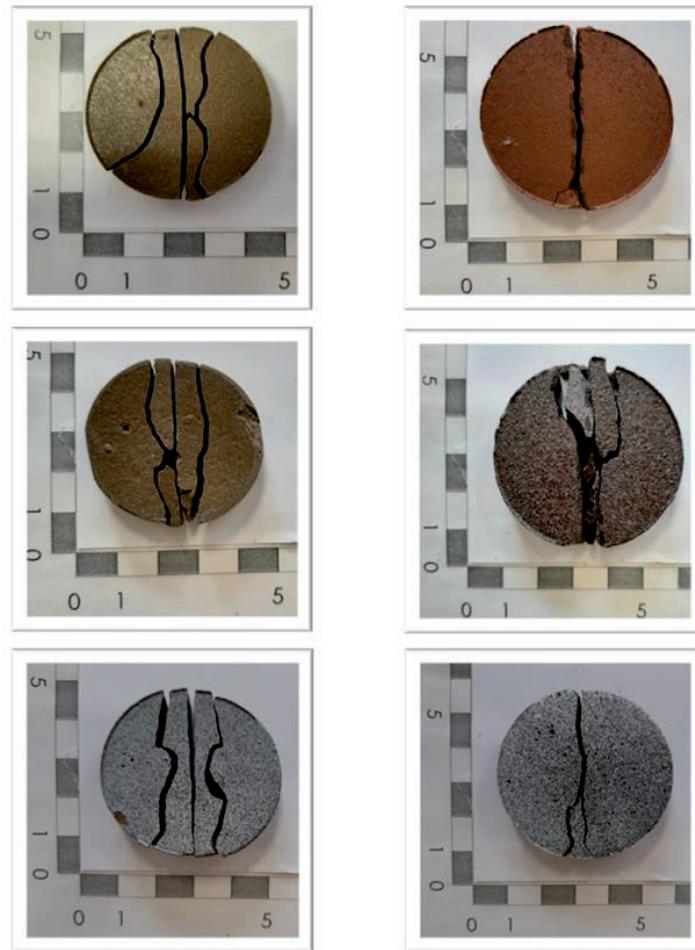


Fig. 180: Probetas ensayadas: RCDs (izda.) y mezclas con arcilla (dcha.).

Parece claro que la ausencia de la fracción más fina del residuo reduce la fase vítrea en los especímenes combinados con arcilla. Este hecho, unido al aumento de la fragilidad que les confiere la propia arcilla, disminuye ostensiblemente las prestaciones de los nuevos materiales estudiados, en lo que a resistencia a tracción se refiere. Este hecho se constata al observar las roturas de las probetas: mientras que la gran mayoría de las piezas fabricadas únicamente con RCDs rompen, tal y como se ha mencionado anteriormente, con la “forma de mariposa” típica en materiales tenaces, en las piezas fabricadas con arcilla, la rotura es frágil y por la fisura central. Solamente en algunos especímenes con resistencia a tracción un poco más elevada, se aprecia una ligera tendencia a generarse las fisuras laterales, pero no llegan a formar la columna de doble huso. En la Figura 180 se muestran algunas de estas fracturas, mientras que en la Figura 181, a toda página, se puede ver el gráfico con los resultados obtenidos.

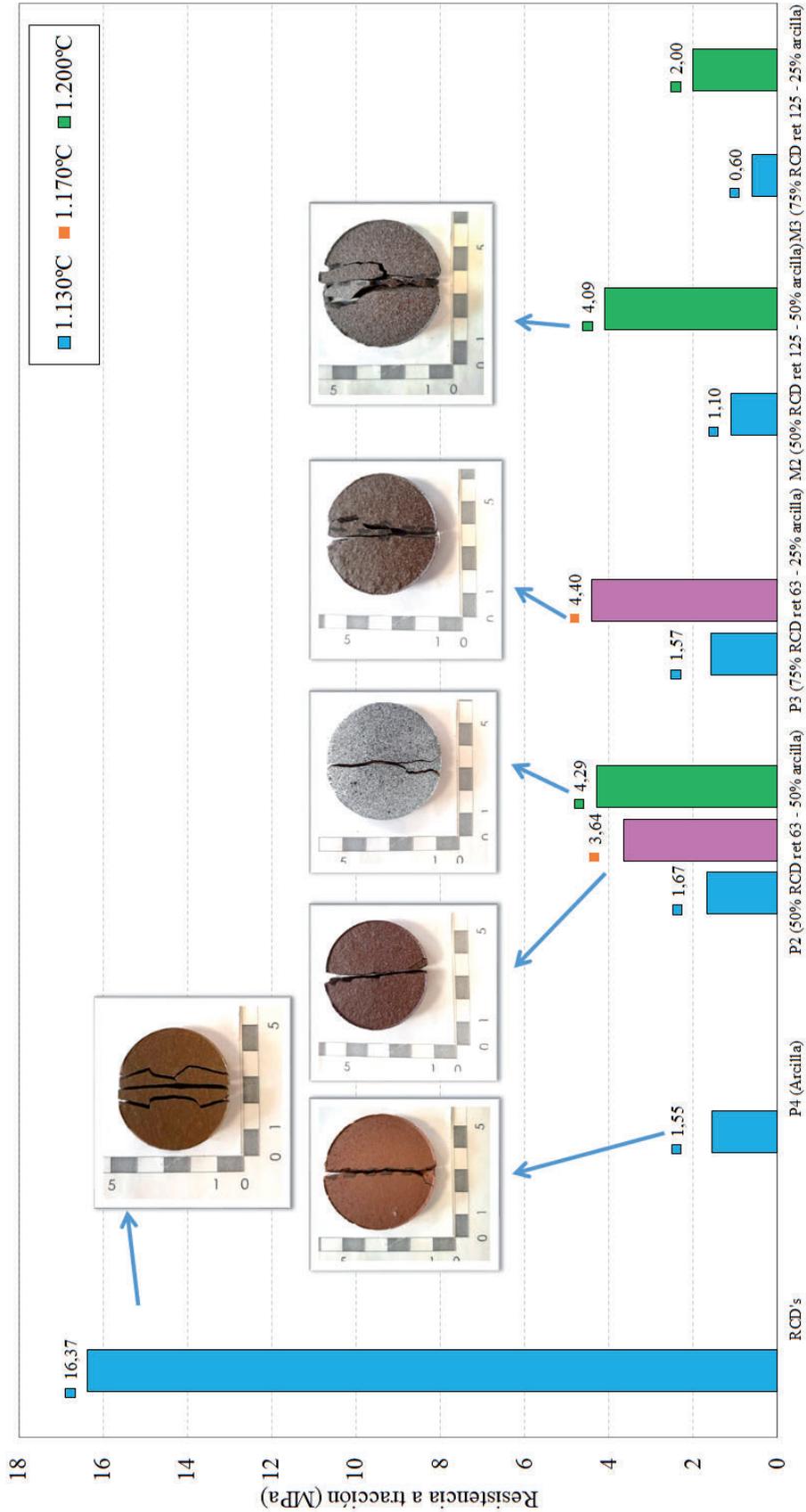


Fig. 181: Resistencia a tracción (MPa) de las diferentes series ensayadas.

El aporte de arcilla de Zamora resuelve el inconveniente de la estabilidad dimensional. Todas las probetas sinterizadas a las diferentes temperaturas estudiadas mantienen su forma y dimensiones. Este hecho se ve favorecido por la no utilización del almidón como aglomerante.

Este estudio pretende favorecer la circularidad del proceso utilizando fracciones que son desechadas en la valorización primaria de los RCDs que se realiza con el polvo que pasa por el tamiz de 63  $\mu\text{m}$ . Si bien la resistencia a tracción se reduce por la fragilidad de la arcilla, el esqueleto sólido que forman las partículas de mayor tamaño procedentes de los RCD's confiere al material una resistencia a tracción más que aceptable para las temperaturas óptimas de densificación.

Tanto en solitario como con la adenda de arcilla, se ha comprobado que los residuos de construcción y demolición pueden tener otra vida útil, tras un proceso de molienda, conformado y posterior sinterización.



## 5.CONCLUSIONES



## 5.1. Conclusiones

Como objetivos de esta Tesis Doctoral se habían fijado los siguientes: optimizar la técnica de molienda, mejorando el diseño del prototipo escalado de molino de bolas empleado en trabajos anteriores; realizar un estudio sobre la sinterabilidad de los RCDs tanto en solitario, como mezclados con arcilla, valorando la estabilidad dimensional de los especímenes fabricados; obtener una curva de compresibilidad que permita conocer la presión óptima de compactación uniaxial para este material obtenido a partir del residuo; determinar la resistencia a tracción de estos materiales cerámicos mediante el empleo del ensayo de compresión diametral realizado sobre discos de pequeño espesor; realizar simulaciones mediante elementos finitos y DIC que permitan predecir el comportamiento mecánico del material; y evaluar la repetitividad de las técnicas de fabricación en función de la procedencia aleatoria de los residuos de construcción y demolición.

El trabajo realizado en esta Tesis Doctoral puede resumirse en las siguientes conclusiones:

- La nueva molienda con el molino de álabes es más efectiva, lo cual reduce los tiempos de ejecución y de mano de obra.
- Los especímenes fabricados a partir de RCDs y sinterizados a 1.130°C plantean, en ocasiones, problemas de estabilidad dimensional. Este fenómeno disminuye cuando se amplía la meseta de sinterización entre 15 y 60 minutos, en función del tamaño de los especímenes. Asimismo, cuando se fabrican a partir de RCDs mezclados con arcilla, las piezas sinterizadas son perfectamente estables, si bien disminuyen sus propiedades mecánicas.
- Se ha podido fijar una presión óptima (10 MPa) para conformar especímenes a partir de RCDs por compresión uniaxial. Con esta técnica se aumentan un 4% las densidades de los compactos en verde y hasta un 10% las de los compactos sinterizados.
- Se constata un notable comportamiento a tracción de los especímenes fabricados mediante RCDs y conformados por compresión uniaxial si lo comparamos con otras cerámicas no técnicas. Tanto la disposición de la fractura en las probetas

ensayadas como los resultados obtenidos validan la campaña de ensayo brasileño sobre discos de pequeño espesor para medir esta propiedad. Este buen comportamiento mecánico disminuye cuando se introduce arcilla en la materia prima.

- Las simulaciones realizadas mediante elementos finitos y correlación digital de imágenes, permiten predecir el comportamiento mecánico de los discos ensayados a compresión diametral.
- Tanto la composición de las materias primas y de los productos sinterizados, como el comportamiento mecánico de los mismos, están en línea con los analizados en trabajos anteriores, aun cuando la procedencia de los RCDs es de diferentes centros de tratamiento de residuos. Este hecho permite afirmar que las técnicas descritas en este trabajo se pueden aplicar a las fracciones indivisibles de residuos de construcción y demolición, cualquiera sea su origen.

Se considera que los objetivos marcados al inicio de la investigación han sido desarrollados y alcanzados en una aceptable proporción. Con el estudio realizado en esta Tesis Doctoral se pretende ampliar el conocimiento sobre el comportamiento mecánico de los materiales cerámicos sinterizados a partir de RCDs, al caracterizar su comportamiento a tracción y otras propiedades mecánicas. La metodología experimental y las nuevas aportaciones introducidas en esta Tesis Doctoral, se consideran un buen punto de partida para el desarrollo industrial de nuevos materiales a emplear en proyectos medioambientalmente sostenibles.

## 5.2. Trabajo futuro

Como trabajo futuro, se propone ampliar el estudio del comportamiento a flexión 3 puntos de piezas entalladas, introduciendo extensometría que permita medir la apertura de la entalla con el propósito de afianzar los resultados obtenidos en este trabajo. Del mismo modo, se cree conveniente realizar un estudio fractográfico mediante análisis de imagen por microscopía electrónica a fin de documentar los mecanismos de rotura de los especímenes sinterizados.

En cuanto a las mezclas con arcilla, convendría ampliar las campañas de ensayos mecánicos, con el fin de caracterizar completamente cada una de las series estudiadas en este trabajo.

Asimismo, sería bueno profundizar en los modelos predictivos que han sido descritos someramente en esta Tesis Doctoral.

Por último, se estima oportuna la realización de un estudio económico – financiero que trate de valorar los costes de fabricación, a escala industrial, de elementos cerámicos en serie a partir de residuos de construcción y demolición, mediante las técnicas descritas en este trabajo.



## 6.CONTRIBUCIONES



## 6.1. Contribuciones de esta Tesis Doctoral

En este periodo de estudio e investigación, he podido asistir a diversas jornadas y congresos nacionales e iberoamericanos lo cual me ha permitido, no sólo mostrar mi trabajo al resto de participantes, sino también disfrutar del conocimiento de grandes profesionales y compartir con ellos vivencias y experiencias.



Fig. 182: Imágenes tomadas durante la participación en jornadas y congresos.

A continuación, se enumeran las contribuciones que ha generado este trabajo:

- I. Gómez, N. Antón, J. Caballero, A. B. Ramos, «Characterization and sinterability of parts manufactured from construction and demolition waste», Presentación Oral, XV Congreso Nacional de Materiales, I Iberian Meeting on Materials Science, Salamanca, 2018.
- I. Gómez, «Caracterización y sinterabilidad de piezas fabricadas a partir de residuos de construcción y demolición», Comunicación Oral, I Jornadas de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología Químicas, Salamanca, 2019
- I. Gómez, N. Antón, A. B. Ramos, S. Muñoz-Gamazo, J. Caballero, «Caracterización y sinterabilidad de piezas fabricadas a partir de residuos de construcción y demolición», Póster, VII Congreso Español y II Congreso Iberoamericano de Pulvimetalurgia, Madrid, 2019.

- I. Gómez, «Caracterización mecánica de piezas fabricadas a partir de residuos de construcción y demolición», Póster, II Jornadas de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología Químicas, Salamanca, 2019.
- I. Gómez, «Optimización del proceso Starch mediante compresión uniaxial en la fabricación de piezas con material procedente de residuos de construcción demolición (RCDs) », Comunicación Oral, III Jornadas de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología Químicas, Salamanca, 2021.
- I. Gómez, O. A. Márquez, D. Brenes, J. C. Rebollo, N. Antón, «Estudio de sinterabilidad de mezclas de arcilla con altos contenidos en RCDs», Póster, XVI Congreso Nacional de Materiales, Ciudad Real, 2022.
- I. Gómez, E. Delgado, V. Santos, J. C. Rebollo, N. Antón, «Análisis del comportamiento mecánico de piezas cerámicas fabricadas a partir de RCDs mediante el ensayo brasileño», Presentación Oral, XVI Congreso Nacional de Materiales, Ciudad Real, 2022.
- I. Gómez, «Valorización de RCDs como componente y refuerzo en arcillas zamoranas», Póster, IV Jornadas de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología Químicas, Salamanca, 2022.
- I. Gómez, «Adenda de arcillas de Zamora para mejorar la estabilidad dimensional de materiales fabricados a partir de residuos de construcción y demolición», Comunicación Oral, V Jornadas de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología Químicas, Salamanca, 2023.
- I. Gómez, A. V. Hualde, J. C. Rebollo, N. Antón, «Comportamiento a flexión de piezas entalladas fabricadas a partir de residuos de una gestora de RCDs», Póster, VIII Congreso Nacional y III Congreso Iberoamericano de Pulvimetalurgia, San Sebastián, 2023.
- I. Gómez, J. C. Rebollo, N. Antón, «Aportación de arcillas de Zamora para mejorar la estabilidad dimensional de materiales fabricados a partir de residuos de construcción y demolición», Comunicación Oral, VIII Congreso Nacional y III Congreso Iberoamericano de Pulvimetalurgia, San Sebastián, 2023.
- I. Gómez, «Adenda de arcillas de Zamora para mejorar la estabilidad dimensional de materiales fabricados a partir de residuos de construcción y demolición», Comunicación Oral, V Jornadas de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología Químicas, Salamanca, 2023.

- I. Gómez, «Caracterización mecánica comparativa de un material cerámico sinterizado a partir de residuos de construcción y demolición», Póster, VI Jornadas de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología Químicas, Salamanca, 2024.
- I. Gómez, A. V. Hualde, J. C. Rebollo, N. Antón, «Estudio del comportamiento mecánico a flexión con entalla de probetas fabricadas a partir de residuos de construcción y demolición», Comunicación Oral, XVII Congreso Nacional de Materiales, Málaga, 2024.
- I. Gómez, J. C. Rebollo, N. Antón, «Caracterización mecánica comparativa de un material cerámico sinterizado a partir de residuos de construcción y demolición», Póster, XVII Congreso Nacional de Materiales, Málaga, 2024.

Asimismo, en estos momentos se están elaborando sendos artículos para su publicación en revistas científicas de impacto, con estos títulos:

- «Aportación de arcillas de Zamora para mejorar la estabilidad dimensional de materiales fabricados a partir de residuos de construcción y demolición».
- «Análisis del comportamiento mecánico de piezas cerámicas fabricadas a partir de RCDs mediante el ensayo brasileño».



## 7.BIBLIOGRAFÍA



- [1] 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)».
- [2] Dr. Ayuso Muñoz, Dr. Jiménez Romero y otros. «Gestión y tratamiento de residuos de construcción y demolición RCD». UCOPress. Editorial Universidad de Córdoba, pp. 17, 2015.
- [3] LEY 10/1998, de 21 de abril, de Residuos. (BOE n° 96, de 22 de abril de 1998).
- [4] Protocolo de gestión de residuos de construcción y demolición en la UE. Comisión Europea Dirección General de Mercado Interior, Industria, Emprendimiento y Pymes, 2016.
- [5] Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 19 de noviembre, sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas, 2008.
- [6] Orden MAM/304/2002, de 8 de febrero, por la que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos y la Lista Europea de Residuos. (BOE n° 43, de 8 de febrero de 2002).
- [7] M. Del Río, «Problemática del RCD. Propuestas para su gestión y reciclaje,» Departamento de Construcciones Arquitectónicas y su control. EUAT UPM. Madrid, pp. 2, 2010.
- [8] Informe de los Objetivos de Desarrollo Sostenible 2020. Naciones Unidas, pp. 2, 2020.
- [9] MASUNO. Guía para el desarrollo de memorias de sostenibilidad en la construcción. Federación Valenciana de Empresarios de la Construcción. Pp. 76 y 77, 2020.
- [10] L. Ronquillo-Muñoz, «¿Qué supone la economía circular en el sector de la construcción?» Congreso Nacional de Medio Ambiente, pp. 11 y 12, 2018.
- [11] V. Bhavsar, S. R. Sridharan, J.S. Sudarsan, «Barriers to circular economy practices during construction and demolition waste management in an emerging economy» Resources, Conservation & Recycling Advances, Volume 20, 2023.

- [12] F. Colomer, J. Esteban y A. Gallo, «Application of inert wastes in the construction, operation and closure of landfills: Calculation tool» *Waste Management*, vol. 59, pp. 276-285, 2017.
- [13] UNE-EN ISO 14040:2006, «Gestión ambiental. Análisis de ciclo de vida. Principios y marco de referencia» 2006.
- [14] Instituto Nacional de Estadística, *Estadística sobre generación de residuos, Últimos datos*, 2022.
- [15] E. Asencio, M. Frías y otros. «Evaluación de la gestión de los residuos de construcción y demolición en España en el ámbito de una economía circular». *Cemento Hormigón*. N° 976, 2016, pp 52-62.
- [16] EUROSTAT. *Statistics Explained. Waste statistics UE27*, 2020.
- [17] M. Martín-Morales. «El residuo de construcción y demolición (RCD) como árido en la elaboración de prefabricados no estructurales». Tesis doctoral. Universidad de Granada, 2013.
- [18] *Catálogo de Residuos Utilizables en la Industria de la Construcción*. Centro de Estudios y Experimentación de las Obras Públicas (CEDEX). Ministerio de Transporte, Movilidad y Agenda Urbana. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Gobierno de España. Ficha Técnica pp 2,3, 2014.
- [19] Real Decreto 470/2021, de 29 de junio, por el que se aprueba el Código Estructural Art. 30.8.1., 2021.
- [20] *Pliego General de Prescripciones Técnicas Generales para Obras de Carreteras y Puentes*, sección 3, página 650, BOE 3 de enero de 2015.
- [21] R. Santos-Jiménez. «Reciclaje de residuos de construcción y demolición RCD de tipo cerámico para nuevos materiales de construcción sostenible», Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, 2018.
- [22] J. Caballero-Valdizán. «Aprovechamiento y reciclaje de residuos de construcción y demolición mediante técnicas de sinterización», Tesis doctoral, Universidad de Salamanca, 2017.

- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] M. Mukai y T. Kikuchi, «Properties of reinforced concrete beams», de *Reuse of demolition waste*, (1988).
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] A. Katz, «Properties of concrete made with recycled aggregate from partially hydrated old concrete», *Cement and Concrete Research*, vol. 33, p. 703–711, 2003.
- [30] H. Chen, T. Yen y K. Chen, «Use of building rubbles as recycled aggregates», *Cement and Concrete Research*, vol. 33, p. 125–132, 2003.
- [31] I. Demir, O. Mehmet. «Reuse of waste bricks in the production line», *Building and Environment*, 38, p. 1451 – 1455, 2003.
- [32] L. Zhang, «Production of bricks from waste materials – A review», *Construction and Building Materials*, vol. 47, p. 643–655, 2013.
- [33] J. C. Calderón-Peñafiel. «Materiales de arcilla geo-polimerizada. Tecnologías para la arquitectura del futuro», *Jornada de doctorado del programa TAEU*, 2018.

- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] S. A. Muñoz-Gamazo, «Sinterabilidad, comportamiento mecánico y acústico de piezas cerámicas fabricadas a partir de distintos tipos de hormigón», PFC, Universidad de Salamanca, 2016.
- [40] N. Antón, A. García, J. Escuadra, M. L. Pérez-Delgado, «Sinterabilidad de residuos cerámicos procedentes de la construcción: Estudio previo», *Resúmenes del II Congreso Nacional de Pulvimetalurgia*. Leganés (Madrid), 2007.
- [41] J. L. Henares-González, «Comportamiento frente al desgaste de materiales cerámicos fabricados a partir de residuos de construcción», PFC, Universidad de Salamanca, 2010.
- [42] R. Blanco, N. Antón, A. A. García, J. Escuadra, M. L. Pérez-Delgado, «Comportamiento a compresión y fiabilidad de materiales procedentes de residuos de ladrillo fabricados mediante método STARCH», *IV Congreso Nacional de Pulvimetalurgia Sevilla*, 2012.

- [43] S. Picón, «Influencia de la adición de escoria de soldadura sobre la sinterabilidad y comportamiento tribológico de materiales fabricados a partir de residuos de ladrillo», PFC, Universidad de Salamanca, 2014.
- [44] J. A. Mateos-Fernández, «Estudio preliminar sobre el reciclado de residuos cerámicos procedentes del sector de la construcción», Universidad de Salamanca, 2016.
- [45] W. D. Callister Jr., «Introducción a la Ciencia e Ingeniería de Materiales», Editorial Reverté, S. A., 1998.
- [46] W. F. Smith, «Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales», Editorial Mc Graw Hill, 2ª Ed, pp. 601-675, 1992.
- [47] D. R. Askeland, «Ciencia e Ingeniería de los Materiales», Editorial Paraninfo, 1ª Ed, pp. 411-458, 2001.
- [48] C. Carter y M. Norton, Ceramic Materials - Science and Engineering, New York: Springer, 2013.
- [49] S. Barroso, J. R. Gil, Ana M. Camacho, «Introducción al conocimiento de los materiales y a sus aplicaciones», UNED Cuadernos, 1ª Ed, pp. 595-648, 2008.
- [50] M. J. Muñoz-Portero, «Principios de Obtención de Materiales», Editorial UPV, 2007.
- [51] Roviña, S.L., «[www.plantarcdsrovina.com](http://www.plantarcdsrovina.com)».
- [52] Contratas y Obras San Gregorio, S. A., «[www.sangregorio.es/areas-negocio/plantarcds](http://www.sangregorio.es/areas-negocio/plantarcds)».
- [53] M. J. Muñoz, «Procesamiento de materiales cerámicos tradicionales: azulejos cerámicos y ladrillos de construcción», Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Universitat Politècnica de València.
- [54] R. A. Flinn, P. K. Trojan, «Materiales de Ingeniería y sus aplicaciones», Ed. McGraw-Hill, 3ª Ed, 1989.
- [55] M. P. Moreno, Y. A. Pabón, L. C. Illera, J. C. Niño, «Influencia de la molienda húmeda en el comportamiento estructural y mecánico de productos cerámicos

conformados por extrusión de una arcilla del Zulia (Norte de Santander, Colombia)», *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* n° 58, pp. 190-198, 2019.

[56] A. Kawasaki, «Advances in Powder and Powder Metallurgy», vol. 62, n° 7, 2015.

[57] A. Hualde, «Comportamiento tribológico de piezas cerámicas fabricadas mediante el método “Starch” a partir de residuos de construcción», TFG, Universidad de Salamanca, 2020.

[58] 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.

[59] L. García, J. M. Torralba, F. Velasco, «Manual de pulvimetalurgia», Universidad Carlos III de Madrid, 1999.

[60] T. A. Otitojua, P. U. Okoyeb, G. Chend, Y. Lia, M. Okoyec, S Lid, «Advanced ceramic components: Materials, fabrication, and applications», *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 85, pp. 34-65, 2020.

[61] A. J. Fuentes, «Diseño de un sistema de compactación para materiales obtenidos por aleado mecánico», Tesis Doctoral, Instituto Politécnico Nacional de México, 2011.

[62] 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.

[63] 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.

[64] Höganäs AB, «Producción de componentes sinterizados. Manual Höganäs para componentes sinterizados», Traducción y adaptación al castellano: J. M. Torralba Castelló, M. Campos Gómez, Universidad Carlos III de Madrid, 2014.

[65] 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.

- [66] D. S. Jackson, «STARCH: Structure, Properties, and Determination», *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, pp. 5561-5567, 2003.
- [67] «CES EduPack 2019». Granta Design Limited.
- [68] H. Abolhasani y N. Muhamad, «A new starch-based binder for metal injection molding», *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 210, nº 6-7, pp. 961-968, 2010.
- [69] E. von Borries-Medrano, M. R. Jaime-Fonseca, M. A. Aguilar-Méndez, y H. I. García-Cruz, «Addition of galactomannans and citric acid in corn starch processed by extrusion: Retrogradation and resistant starch studies», *Food Hydrocolloids*, vol. 83, pp. 485-496, 2018.
- [70] A. Ebel, M. Weiner, y N. Schuff, *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, Academic Press, 2006.
- [71] M. Martínez-Sanz, M. J. Fabra, L. G. Gómez-Mascaraque, y A. López-Rubio, «Structural effects of microalgae additives on the starch gelatinisation process», *Food Hydrocolloids*, vol. 77, pp. 257-269, 2018.
- [72] J. Singh y L. Kaur, «Advances in Potato Chemistry and Technology». Academic Press, 2009.
- [73] 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.
- [74] L. Chevalier, E. Hammond y A. Poitou, «Extrusion of TiO<sub>2</sub> Ceramic Powder Paste», *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 72, pp. 243-248, 1997.
- [75] P. Martin, D. Wilson y P. Bonnett, «Paste extrusion through nonaxisymmetric geometries: Insights gained by application of a liquid phase drainage criterion», *Powder Technology*, vol. 168, p. 64–73, 2006.
- [76] J. Benbow y J. Bridgwater, *Paste flow and extrusion*, Oxford: Clarendon Press, 1993.

- [77] L. Dehua, H. Jiguang, Z. Heng, F. Hongming, Z. Yuntao, C. Haiping, «Influencing factors on the performance of tubular ceramic membrane supports prepared by extrusion», *Ceramics International* n°47, pp. 10464 – 10477, 2021.
- [78] F. Jiménez, N. I. Villamizar, D. F. Acosta, D. H. Maldonado, C. A. Gonzalez, «Diseño y construcción de un extrusor de arcilla para impresión 3d», *Ingenio Magno*, 11, pp. 29-44, 2021.
- [79] J. Gonzalez-Gutierrez, S. Cano, S. Schuschnigg, C. Kukla, J. Sapkota, C. Holzer, «Additive Manufacturing of Metallic and Ceramic Components by the Material Extrusion of Highly-Filled Polymers: A Review and Future Perspectives», *Materials* 11, 840, 2018.
- [80] Z. Z. Fang, «Sintering of Advanced Materials», Woodhead Publishing, 2010.
- [81] S. A. Tsukerman, «Powder Metallurgy». Gran Bretaña: Pergamon Press, 1965.
- [82] D. Pavlov, «Lead-Acid Batteries: Science and Technology», 2da. Bulgaria: Elsevier B.V., 2017.
- [83] R. Lumley, «Fundamentals of Aluminium Metallurgy: Production, Processing and Applications». Woodhead Publishing, 2011.
- [84] R. M. German, «Sintering: From Empirical Observations to Scientific Principles». Butterworth-Heinemann, 2014.
- [85] «Manual de pulvimetalurgia». Cátedra Höganäs de Pulvimetalurgia. Universidad Carlos III de Madrid, 1999.
- [86] F. O. Aramide, «Effects of sintering temperature on the phase developments and mechanical properties ifon clay», *Leonardo Journal of Sciences*, pp 67 – 82, 2015.
- [87] A. Sayans-Jiménez, «Estudio de la sinterabilidad y el comportamiento acústico de materiales fabricados a partir de residuos de ladrillo», TFM, Universidad Politécnica de Madrid, 2014.
- [88] M. F. Ashby, D. R. H. Jones, «Materiales para ingeniería Vol. 2: Introduccion a la microestructura, el procesamiento y el diseño», Ed. Reverté, 2009.

- [89] UNE-EN 933-2:1996 «Ensayo para determinar las propiedades geométricas de los áridos. Parte 2: Determinación de la granulometría de las partículas», 1996.
- [90] 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». 2012.
- [91] UNE 103102:1995 «Análisis granulométrico de suelos finos por sedimentación. Método del densímetro».
- [92] F. de P. Martín Jiménez, «Análisis granulométrico de suelos finos por sedimentación. Método del densímetro», Fundamentos de la Ingeniería Ambiental, Universidad de Málaga, 2019.
- [93] C. Sánchez-Rodríguez, «Desarrollo, caracterización y propiedades de nanofases, nanofluidos y nanomateriales», Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Cartagena, 2023.
- [94] Universidad de Burgos, «[www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/rayos-x/difraccion-de-rayos-x-de-polvo-drx-p](http://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/rayos-x/difraccion-de-rayos-x-de-polvo-drx-p)».
- [95] 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, nº (2), p. 57 – 60, 1924.
- [96] A. L. Patterson, «The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination», Physical Review, vol. 56, nº 10, p. 978 – 982, 1939.
- [97] Centro Superior de Investigaciones Científicas. Department of Crystallography and Structural Biology. [https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte\\_05\\_5.html](https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5.html).
- [98] COD, Criystallography Open Database,  
<http://www.crystallography.net/cod/new.html>.
- [99] Universidad de Salamanca, Nucleus,  
«<https://nucleus.usal.es/es/rayos/equipamiento>».

- [100] M. L. Ramón-García, «Introducción al método Rietveld», Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México, 2007.
- [101] ICSD, FIZ, Karlsruhe – Leibniz Institute for Information Infrastructure, «<https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de>».
- [102] M. González-Prolongo, «Propiedades físicas y químicas de polímeros», E.T.S.I.A. Universidad Politécnica de Madrid, pp. 65 – 95, 1997.
- [103] F. Mahmoody, «Compression mechanics of powders and granular materials probed by forced distributions and a micromechanically based compaction equation», Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Pharmacy 159, 2012.
- [104] Manish Dixit, R. K. Srivastava, «Effect of compaction pressure on microstructure, density and hardness of Copper prepared by Powder Metallurgy route», International Conference on Mechanical, Materials and Renewable Energy IOP Publishing, Materials Science and Engineering, 2018.
- [105] S. Abdel-Malek, L.W. Meyer, N. Herzig «Mechanical behavior of sand under high pressure and high strain rate», EPJ Web of Conferences 26DOI, EDP Sciences, 2012.
- [106] M. D. Riera-Colón, «Comportamiento elastoplástico de compactos pulvimetalúrgicos», Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya, 1999.
- [107] James S. Reed, «Principles of ceramics processing», 2nd edition, John Wiley & Sons INC, 1995.
- [108] 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.
- [109] J. M. Contreras – Andújar, «Estudio de la influencia de la morfología y de la distribución de tamaños de partícula del polvo en la obtención de aleaciones en base Cu y base Ni mediante la tecnología MIM», Tesis Doctoral, Universidad Carlos III de Madrid, 2008.

- [110] C. Rocco, G. V Guinea, J. Planas, M. Elices, «Size effect and boundary conditions in the brazilian test: theoretical analysis», *Materials and Structures/Matériaux et Constructions*, Vol. 32, pp 437-444, 1999.
- [111] C. Rocco, G. V Guinea, J. Planas, M. Elices, «Size effect and boundary conditions in the brazilian test: experimental verification», *Materials and Structures/Matériaux et Constructions*, Vol. 32, pp 210-217, 1999.
- [112] B. Acosta, I. Iglesias, Rena Yu, G. Ruiz, A. Acosta, «El ensayo de compresión diametral como alternativa a la caracterización mecánica de la cerámica de construcción», *Anales de la Mecánica de Fractura*, pp. 575 – 580, 2005.
- [113] B. Acosta, I. Iglesias, Rena Yu, G. Ruiz, A. Acosta, «Estudio de caracterización mecánica de probetas cerámicas a partir de una adaptación del ensayo brasileño», *Materiales de Construcción*, Vol. 61, 303, pp. 417-429, 2011.
- [114] A. Larsson, M.D. Riera, J.M. Prado, «Aplicación del ensayo brasileño a la determinación del comportamiento a fractura de compactos pulvimetalúrgicos», *Anales de la Mecánica de la Fractura*, nº 16, pp. 304 – 307, 1999.
- [115] B. R. Indriyanthoa, Nuroji, «Finite element modeling of concrete fracture in tension with the Brazilian splitting test on the case of plane-stress and plane-strain», *2nd International Conference on Sustainable Civil Engineering Structures and Construction Materials*, *Procedia Engineering* nº 95, pp. 252 – 259, 2014.
- [116] UNE-EN 12390-6:2010, «Ensayos de hormigón endurecido. Parte 6: Resistencia a tracción indirecta de probetas», 2010.
- [117] F. Gálvez, «Caracterización mecánica de materiales cerámicos avanzados a altas velocidades de deformación», *Tesis Doctoral*, Universidad Politécnica de Madrid, 1999.
- [118] ASTM C 773 – 88, «Standard test method for compressive (crushing) strength of fired whiteware materials», reapproved 2006.
- [119] UNE-EN ISO 14544:2016, «Cerámicas técnicas (cerámicas avanzadas, cerámicas técnicas avanzadas). Propiedades mecánicas de compuestos cerámicos a alta temperatura.

Determinación de las propiedades de compresión (ISO 14544:2013)», ratificada por AENOR, 2016.

[120] ASTM C67 – 12, Standard test methods for sampling and testing brick and structural clay tile, (2012).

[121] J. Y. Pastor – Caño, «Fractura de materiales cerámicos estructurales avanzados», Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, 1993.

[122] S. Bueno, C. Baudín, «Mechanical behaviour of structural ceramics», Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, ISSN 0366-3175, Vol. 46, Nº. 3, pp. 103-118, 2007.

[123] UNE 7540:1998, «Fracture Mechanics: Terminology», 1998.

[124] Awaaji, H. Y Sakaida, Y., «V-Notch Technique for single-edge notched beam and chevron notch methods», J. Am. Ceram. Soc, 76, pp. 3522-3523, 1990.

[125] S. Rivera, «Materiales estructurales cerámicos basados en circonita estabilizada con ceria y reforzados con alúmina. Aplicación en el campo dental y biomédico», Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, Oviedo, 2016.

[126] E. Rocha, S. Díaz, «Determinación de la tenacidad a la fractura mediante indentación Vickers», Ingenierías, ISSN-e 1405-0676, Vol. 11, Nº. 39, 2008.

[127] A. G. Evans, E. A. Charles, «Fracture toughness determination by indentation», J. Am. Ceram. Soc., 59, pp. 371-372, 1976.

[128] K. Niihara, R. Morena, D. P. H. Hasselman, «Evaluation of KIC of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indentation ratios», J. Mater. Sci. Lett, 1, pp. 13-16, 1982.

[129] S. M. Segura, «Determinación de la energía de fractura para concreto reforzado con fibras cortas de acero (SFRC)», Trabajo de Grado, maestría en Ingeniería Civil, Centro de Estudios de Estructuras y Materiales, Bogotá D. C., 2013.

- [130] G. V. Guinea, J. Planas, M. Elices, «Measurement of the fracture energy using three-point bend tests: Part 1 – Influence of experimental procedures», *Materials and Structures*, 25, pp. 212-218, 1992.
- [131] A. Hillerborg, «Influence of beam size on concrete fracture energy determined according to a draft RILEM Recommendation». RILEM TC-50-FMC, Report TVBM-3021 Div. of Building Materials, Lund Inst. of technology, 1985.
- [132] G. V. Guinea, «Medida de la energía de fractura del hormigón», Tesis Doctoral, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Madrid, 1990.
- [133] V. Kugler, «Manual de “EVO Operator Training», aplicación especialmente size, 2012.
- [134] «Instruction manual EVO Series Scanning Electron Microscope», version EN 04, 2015.
- [135] «AZTEC user manual», ISSUE 2.2, Oxford Instrument, 2013.
- [136] NUCLEUS, Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Salamanca, «<https://nucleus.usal.es>».
- [137] I. M. Castillo-González, A. E. Peñaranda-Domínguez, J. G. Díaz-Rodríguez, «Implementación de la Técnica de Correlación de Imágenes Digitales con Software Libre», *Aibi Revista de Investigación, administración e Ingeniería*, Volumen 8, Número 3, Pág 25-32, 2020.
- [138] I. Gómez, A. V. Hualde, J. C. Rebollo, N. Antón, «Comportamiento a flexión de piezas entalladas fabricadas a partir de residuos de una gestora de RCDs», *Resúmenes del VIII Congreso Nacional y III Iberoamericano de Pulvimetalurgia*, San Sebastián, CEIPM 2023.
- [139] R. M. Jiménez Rodríguez, «Estudio y simulación por elementos finitos del comportamiento de discos cerámicos», PFC, Universitat Politècnica de Catalunya, 2010.
- [140] J. Aranciaga, D. Caballero, N. F. Agüero, G. Lombera, «Implementación de una formulación de bajo orden para materiales incompresibles en hemodinámica», *Mecánica Computacional Vol XXXIII*, págs. 2635-2666, Graciela Bertolino, Mariano Cantero, Mario Storti y Federico Teruel (Eds.), San Carlos de Bariloche, 2014.

- [141] K. Huaa, S. Anze, L. Xu, K. Zhao y Q. Zhou, «Fabrication and characterization of anorthite–mullite–corundum porous», *Ceramics International*, vol. 42, p. 6080–6087, 2016.
- [142] 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.
- [143] I. Gómez, N. Antón, A. B. Ramos-Gavilán, J. Caballero-Valdizán, «Characterization and sinterability of parts manufactured from construction and demolition waste», *Actas del XV Congreso Nacional de Materiales*, Salamanca, 2018.
- [144] N. Antón, «Obtención de nuevos materiales cerámicos y compuestos basados en el clinker Portland: estudio de sinterabilidad, propiedades mecánicas y tribológicas», Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, Escuela Técnica Superior de Minas, 1997.
- [145] N. Antón, A. González-Fernández, A. Villarino, «Reliability and Mechanical Properties of Materials Recycled from Multilayer Flexible Packages», *Materials*, 13, 3992, 2020.
- [146] A. Villarino, J. López-Refollo, N. Antón, «Analysis of Mechanical Behavior through Digital Image Correlation and Reliability of Pinus halepensis Mill», *Forests*, 11, 1232, 2020.
- [147] 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.
- [148] N. Antón, V. Domínguez, S. Picón y J. Caballero-Valdizán, «Sinterabilidad de residuos industriales y de la construcción para la fabricación de piezas cerámicas», *X Congreso Nacional de Materiales*, Gijón, 2016.
- [149] S. Muñoz-Gamazo, I. Gómez y N. Antón, «Sinterabilidad y comportamiento mecánico de piezas cerámicas fabricadas a partir de residuos de distintos tipos de hormigón», *VI Congreso Nacional de Pulvimetalurgia y I Congreso Iberoamericano de Pulvimetalurgia*, Ciudad Real, 2017.

- [150] K. A. García-Aguirre, «Procesado y caracterización de propiedades mecánicas de acero TWIP mediante técnicas pulvimetalúrgicas», Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya, Escola d'Enginyeria de Barcelona Est, 2029.
- [151] M. Herrera, «Simulación y fabricación de piezas pulvimetalúrgicas mediante consolidación eléctrica con corriente de media frecuencia», Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 2015.
- [152] L. Alviset, G. Arle, «Modificación de las propiedades de las arcillas por medio de aditivos», Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Materiales de Construcción Vol. 17, nº 126, pp. 55-66, 1967.
- [153] Gres porcelánico (clasificación BIa según UNE-EN 14411), Declaración Ambiental de Producto, Fecha de primera emisión: 2019-01-09, Fecha de expiración: 2024-01-08.
- [154] R. Gutiérrez, «Caracterización y efecto de las pinturas refractarias sobre la capacidad macro y micro estructural en piezas fabricadas de aluminio comercial A356 mediante el proceso de lost foam», Tesis Doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México, 2014.
- [155] E. Klosek-Wawrzyn, J. Malolepszy, y P. Murzyn, «Sintering behavior of kaolin with calcite», *Procedia Eng.*, vol. 57, pp. 572-582, 2013.
- [156] C. D. Gribble, «The Silicate Minerals», *Rutley's Elements of Mineralogy*, 27th edici., L. U. H. Ltd., Ed. 1988.
- [157] C. Rocco, G. V. Guinea, J. Planas, M. Elices, «Experimental analysis of rupture mechanisms in the Brazilian test», *Fracture Mechanics of Concrete Structures*, Proceedings FRAMCOS – 3, AEDIFICATIO Publishers, pp-121-130, 1998.
- [158] J. Pascual, A. J. Ramírez del Valle, J. Zapatero, J. C. Galiano, «Análisis estadístico de la resistencia mecánica de materiales cerámicos de mullita sometidos a diferentes ciclos de calentamiento», *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, nº 44, pp. 415-420, 2005.
- [159] S. Pértegas, S. Pita, «La distribución normal», *Cad. Atención Primaria*, nº8, pp. 268-274, 2001.

- [160] GRANTA EduPack 2021 R1, con licencia de la Universidad de Salamanca para estudiantes.
- [161] V. E. Salazar, I. K. Mercado, D. L. Espericueta, «CES – EDUPACK en el proceso de vinculación de los estudiantes de ingeniería con el sector productivo», Revista electronica ANFEI Digital, ISSN: 2395 – 9878, año 7, nº12, 2020.
- [162] UNE-EN 771-2, «Especificaciones de piezas para fábrica de albañilería. Parte 2: Piezas silicocalcáreas», 2011.
- [163] ASTM C62-04, «Standard Specification for Building Brick. Solid Masonry Units Made From Clay or Shale», 2004.
- [164] BS 3921:1985, «Specification for clay bricks» (1985).
- [165] P. Ramírez, L. Alejano, «Mecánica de Rocas: Fundamentos e Ingeniería de Taludes», Archivo Digital Universidad Politécnica de Madrid, 2004.
- [166] H. Cifuentes, J. D. Ríos y A. Martínez, «Estudio del comportamiento de hormigones de muy alta resistencia sometidos a cargas de choque térmico», Hormigón y Acero 73, pp. 73-79, 2022.
- [167] S. Merino, «Cálculo del Factor de Intensidad de Tensiones mediante Elementos Finitos», TFM, Máster Universitario en Ingeniería Mecánica, Escuela de Ingeniería de Bilbao, Universidad del País Vasco, 2022.
- [168] A. García-Prieto, «Caracterización mecánica de materiales cerámicos mediante ensayos de factura estable», Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad Complutense de Madrid, 2015.
- [169] Z. Tong-bin, Z. Wei, G. Shi-tan, L. Yan-wei, L. Zhan-hai, «Study on fracture mechanics of granite based on digital speckle correlation method», International Journal of Solids and Structures 193–194, pp. 192–199, 2020.
- [170] M. L. Sandoval, A. G. Tomba Martinez, M. A. Camerucci, «Simulación numérica de ensayos de compresión diametral para la evaluación de discos cerámicos porosos», Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol 51, 3, pp-175-181, 2012.

[171] I. Gómez, J. C. Rebollo, N. Antón, «Aportación de arcillas de Zamora para mejorar la estabilidad dimensional de materiales fabricados a partir de residuos de construcción y demolición RCDs», Resúmenes del VIII Congreso Nacional y III Iberoamericano de Pulvimetalurgia, San Sebastián, CEIPM 2023.

[172] 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». Actas del III Congreso Nacional de Pulvimetalurgia, Valencia, 2010.

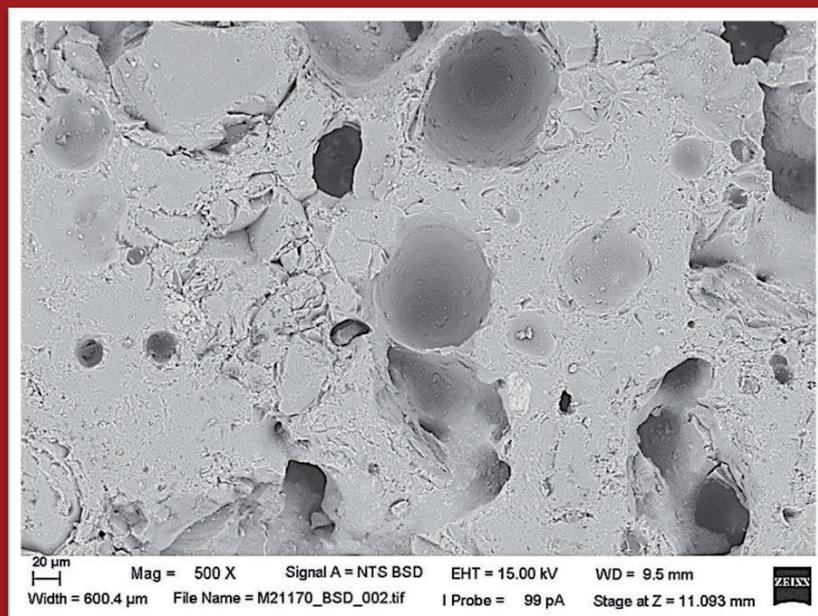


El 14 de febrero de 2008 entró en vigor el Real Decreto 105/2008, por el que se regula la producción y gestión de los residuos de construcción y demolición (en adelante RCDs) en España. En la práctica, los RCDs que son procesados para su reciclaje incluyen una variada serie de materiales, entre los que se encuentran productos cerámicos, residuos de hormigón, material asfáltico y, en menor medida, componentes como madera, vidrio, plásticos y algunos otros. Se hace, por tanto, necesaria su correcta gestión de forma que se consiga reducir su impacto visual y paisajístico y aprovechar el potencial que tienen como material secundario.

La proliferación y acumulación de desechos de construcción y demolición en empresas autorizadas convierten a las gestoras de estos materiales en auténticos vertederos encubiertos sin solución de continuidad. Es cierto que la tasa de reciclado puede ser elevada cuando se trata de residuos limpios provenientes de hormigón o de ladrillos exentos de cualquier impureza. La problemática radica en aquella fracción más fina que presenta mezcla de diversos materiales y orígenes y que, por tanto, no es susceptible de ser reutilizada con la misma facilidad.

Una de las posibles soluciones que se han planteado recientemente y que puede dar excelentes resultados en el medio plazo es la utilización de estas fracciones finas de residuo mezclado como materia prima para la fabricación de nuevos materiales de construcción y/o tecnológicos mediante el empleo de la pulvi - tecnología, bien en solitario, bien mezclando fracciones más gruesas del residuo que actúen como esqueleto sólido en una matriz de arcilla.

Algunos estudios ya han profundizado en esta materia. Esta Tesis Doctoral estudia la influencia de la granulometría de los polvos y de la composición de los mismos en la curva de sinterabilidad obtenida. Asimismo, con las piezas sinterizadas a 1.130°C como temperatura óptima de fabricación elegida, se realizan campañas de ensayos mecánicos de compresión, flexión y tracción indirecta con los que caracterizar el material y conseguir datos fiables y contrastados.



Fotografías:

Portada: Andrea Victoria Hualde Osorio  
Contraportada: Dr. Mauricio Rico Hernández



COLECCIÓN VÍTOR, 470



Ediciones Universidad  
**Salamanca**

ISBN 978-84-1091-064-5



9 788410 910645