



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA Y ANALÍTICA

**PREPARACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS
CARBONO/CARBONO A PARTIR DE BREAS DE
ALQUITRÁN DE HULLA. MODIFICACIÓN QUÍMICA DE
LAS BREAS MEDIANTE TRATAMIENTOS PREVIOS**

Tesis Doctoral

Juan José Fernández Rodríguez

1996



INSTITUTO NACIONAL DEL CARBÓN

A mi mujer e hijos

“Por la cándida adolescencia”

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	I
RESUMEN	III
ABSTRACT	V
PREFACIO	VII
1. - INTRODUCCIÓN	1
2. - ESTUDIO PRELIMINAR DE LAS VARIABLES DE PROCESO QUE CONTROLAN LAS PROPIEDADES DE LOS MATERIALES COMPUESTOS C/C	9
2.1. - INTRODUCCIÓN	11
2.2. - MATERIALES	16
2.3. - EXPERIMENTAL	17
2.3.1. - Preparación del preimpregnado	17
2.3.1.1. - Composites unidireccionales	17
2.3.1.2. - Composites bidireccionales	19
2.3.2. - Prensado en caliente	19
2.3.3. - Carbonización	24
2.3.4. - Densificación	24

2.3.5. - Caracterización del composite	24
2.3.5.1. - Microscopía óptica	25
2.3.5.2. - Propiedades mecánicas	26
2.4. - RESULTADOS	27
2.4.1. - Influencia de los parámetros de procedimiento en la estructura del composite	27
2.4.2. - Caracterización de los composites	37
2.4.2.1. - Microscopía óptica	37
2.4.2.2. - Propiedades mecánicas	40
2.5. - CONCLUSIONES	45
2.6. - REFERENCIAS	47
3. - DISEÑO DE EQUIPOS	49
3.1. - INTRODUCCIÓN	49
3.2. - IMPREGNACIÓN DE FIBRAS UNIDIRECCIONALES	52
3.2.1. - Criterios de diseño	52
3.2.1.1. - Impregnación	52
3.2.1.2. - Disposición de la fibra	53
3.2.1.3. - Estado físico de la brea	55
3.2.2. - Elección de soluciones a los criterios de diseño	56
3.3. - EQUIPO DE MOLDEO / CURADO DE PREIMPREGNADOS	59
3.3.1. - Criterios de diseño	59
3.3.1.1. - Moldeo	59
3.3.1.2. - Curado	60
3.3.2. - Elección de soluciones a los criterios de diseño	60

4. - MODIFICACIÓN DE BREAS DE ALQUITRÁN DE HULLA POR TRATAMIENTO OXIDATIVO CON AIRE. INFLUENCIA EN LA COMPOSICIÓN QUÍMICA Y PROPIEDADES DE LA BREA	63
4.1. - INTRODUCCIÓN	65
4.2. - EXPERIMENTAL	68
4.2.1. - Tratamiento oxidativo de las breas	68
4.2.2. - Caracterización de las breas	70
4.2.2.1. - Punto de reblandecimiento	70
4.2.2.2. - Rendimiento en carbono	70
4.2.2.3. - Solubilidad de las breas	70
4.2.2.4. - Extrografía	71
4.2.2.5. - XPS	71
4.2.2.6. - Espectroscopía Infrarroja	72
4.2.2.7. - Difracción de rayos-X	72
4.2.3. - Pirólisis de las breas	72
4.2.4. - Microscopía óptica de los pirolizados	72
4.3. - RESULTADOS Y DISCUSIÓN	73
4.3.1. - Caracterización de las breas originales	73
4.3.2. - Propiedades de las breas tratadas	75
4.3.3. - Composición química de las breas tratadas	77
4.3.4. - Efecto del tratamiento oxidativo en el comportamiento de la brea durante la pirólisis	84
4.3.5. - Influencia del tratamiento en el desarrollo de la mesofase	88
4.4. - CONCLUSIONES	94
4.5. - REFERENCIAS	95

5. - MODIFICACIÓN DE BREAS DE ALQUITRÁN DE HULLA POR TRATAMIENTO OXIDATIVO CON AIRE. INFLUENCIA EN LA ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DEL COQUE	99
5.1. - INTRODUCCIÓN	101
5.2. - EXPERIMENTAL	102
5.2.1. - Materiales utilizados	102
5.2.2. - Carbonización de las breas	102
5.2.3. - Microscopía óptica de los coques	103
5.2.4. - Densidad y porosidad de los coques	103
5.2.4.1. - Densidad real de la matriz carbonosa	103
5.2.4.2. - Densidad global del coque	104
5.2.4.3. - Porosidad de los coques	105
5.2.5. - Resistencia mecánica del coque	106
5.2.6. - Reactividad de los coques	106
5.3. - RESULTADOS Y DISCUSIÓN	107
5.3.1. - Efecto del tratamiento oxidativo en la textura óptica del coque	107
5.3.2. - Efecto del tratamiento oxidativo de la brea en la densidad y porosidad del coque	115
5.3.3. - Efecto del tratamiento oxidativo de la brea en la resistencia mecánica del coque	119
5.3.4. - Efecto del tratamiento oxidativo en la reactividad del coque	121
5.4. - CONCLUSIONES	124
5.5. - REFERENCIAS	125

6. - MODIFICACIÓN DE BREAS DE ALQUITRÁN DE HULLA POR TRATAMIENTO TÉRMICO EN PRESENCIA DE NEGRO DE HUMO. INFLUENCIA EN LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA BREA Y ESTRUCTURA DEL COQUE	127
6.1. - INTRODUCCIÓN	129
6.2. - EXPERIMENTAL	131
6.2.1. - Materiales utilizados	131
6.2.2. - Carbonización de la brea en presencia de negro de humo	131
6.2.3. - Tratamiento térmico de la brea en presencia de negro de humo	133
6.2.4. - Caracterización de las breas	134
6.2.4.1. - Punto de reblandecimiento	134
6.2.4.2. - Rendimiento en carbono	134
6.2.4.3. - Solubilidad de las breas	134
6.2.4.4. - Espectroscopía de infrarrojo	135
6.2.4.5. - Resonancia magnética nuclear	135
6.2.4.6. - Cromatografía de gases	135
6.2.5. - Microscopía óptica de los coques	136
6.3. - RESULTADOS Y DISCUSIÓN	136
6.3.1. - Selección del negro de humo	137
6.3.2. - Efecto del negro de humo en el rendimiento en brea y en sus propiedades	138
6.3.3. - Efecto del negro de humo en la composición química de las breas	144
6.3.4. - Efecto del tratamiento de la brea con negro de humo en la estructura del coque	152
6.4. - CONCLUSIONES	154
6.5. - REFERENCIAS	154

7. - MATERIALES COMPUESTOS C/C A PARTIR DE BREAS DE ALQUITRÁN DE HULLA MODIFICADAS MEDIANTE TRATAMIENTOS PREVIOS	157
7.1. - INTRODUCCIÓN	159
7.2. - EXPERIMENTAL	161
7.2.1. - Materiales utilizados	161
7.2.2. - Preparación de los composites	161
7.2.3. - Caracterización microestructural de los materiales compuestos	164
7.2.4. - Propiedades mecánicas de los materiales compuestos	165
7.3. - RESULTADOS	166
7.3.1. - Influencia del tratamiento oxidativo de las breas en la estructura y propiedades de los materiales compuestos	166
7.3.1.1. - Influencia en la microestructura de la matriz	166
7.3.1.2. - Influencia en las propiedades del composite	169
7.3.2. - Influencia del tratamiento térmico con y sin negro de humo en la estructura y propiedades de los composites	172
7.3.2.1. - Influencia en la microestructura de la matriz	172
7.3.2.2. - Influencia en las propiedades de los composites	174
7.4. - CONCLUSIONES	177
7.5. - REFERENCIAS	179
APÉNDICE I. - FOTOGRAFÍAS DE LOS COMPOSITES OBTENIDOS EN EL CAPÍTULO 2	183
APÉNDICE II. - PUBLICACIONES RELACIONADAS CON ESTA MEMORIA	197

AGRADECIMIENTOS

A Rosa Menéndez y Jenaro Bermejo, por dirigir esta tesis y toda su confianza y colaboración en el desarrollo y finalización de la misma.

A Jesús Pajares, Director del Instituto Nacional del Carbón, por permitirme realizar el trabajo en este centro y creer siempre en sus resultados.

A la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT), al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), a la Fundación Regional para la Investigación Científica y Tecnológica (FICYT) y al Centro Germano-Japonés en Berlín, sin cuya contribución económica no hubiera sido posible la realización de este trabajo.

To Proffesor Brian Rand and all department colleagues, for allowing me to work in the laboratory and to introduce me to the composite materials world. Special thanks to Steve Appleyard for the very great time at Leeds and his invaluable support.

To Proffesor Isao Mochida and all department members, for their kind wellcome and great help and collaboration during my stay in Japan. I would like to point out the special dedication I got from Kinya and Akemi Shakanishi, Koichi Kanno and Françoise Fortin.

A la Dra. Josefa A. Calzón, por aceptar ser tutora de esta Tesis.

A Javier Belzunce y Jorge Bonhome, por su ayuda en la realización e interpretación de los ensayos mecánicos.

A Industrial Química del Nalón y Hercules Aerospace España, por el suministro de breas y fibras, respectivamente.

A todos los compañeros del Departamento de Petrografía, por su inestimable buen humor, compañía y hacer del trabajo un rato agradable. En especial quiero mencionar la colaboración de Ana Figueiras y Marcos Granda, por su ayuda en la elaboración y discusión de los análisis microscópicos y cromatográficos, y en la elaboración final del manuscrito. A Diego Álvarez por el intento de desarrollar el análisis de imágenes en estos materiales. A Ángeles por su ayuda en la interpretación a última hora de lo que era urgente. A Manolín y Félix, por la ayuda en el pulido de muestras y el cafetín de la mañana.

A Juan Antonio, por todos esos líos que tuvimos con los cables y los cruces de cables. Una gran colaboración, que hizo posible realizar el 50% de la Tesis.

A Parra, por los bit mal dirigidos y reconducidos por él.

A Ana y Enrique, por todos esos momentos extraoficiales e imprescindibles para llevar todo esto a buen puerto.

A Eugenio y Manoli o viceversa, por el sustento, ánimo y energía de esta tesis.

A todos los compañeros del Instituto, por sobrellevar juntos los avatares de esta y otras tesis y extender una mano cuando es necesario.

A todos los que no menciono y fueron parte imprescindible en mi trabajo y en el desarrollo de mi tesis. Mi memoria no es lo fuerte.

Por último, pero no los últimos, a mi mujer e hijos, por sufrir tanto o más que yo los pormenores de esta tesis y, a mis padres y Ramón, por su preocupación y poner desde un principio todo lo necesario para prepararme moral y psíquicamente, y así poder terminar.

RESUMEN

En el presente trabajo se describe el diseño y puesta a punto de los equipos necesarios para la preparación de materiales compuestos Carbono/Carbono (C/C) unidireccionales mediante impregnación líquida de fibras de carbono con disoluciones/suspensiones de breas en tetrahidrofurano (THF). Estos equipos incluyen una hiladora para la preparación de preimpregnados y una prensa de platos calientes para el moldeo/curado del material. Asimismo se describen los resultados de un estudio previo de control de parámetros de operación relevantes para el proceso de fabricación de estos materiales.

Al objeto de mejorar las propiedades de las breas de alquitrán de hulla como precursores de matrices carbonosas, dos breas comerciales, una ligante y otra de impregnación, fueron sometidas a un tratamiento previo mediante burbujeo con aire a temperaturas de 250-300° C. Los efectos del citado tratamiento en la composición química de las breas y en sus propiedades, así como en los mecanismos implicados en el proceso, se controlaron mediante técnicas espectroscópicas y cromatográficas, difracción de Rayos X, XPS, análisis elemental, ensayos de solubilidad en distintos disolventes, análisis termogravimétrico y microscopía de platina de calentamiento. Los resultados obtenidos mostraron que el oxígeno del aire favorece la polimerización de la brea, aumentando en consecuencia su rendimiento en carbono y reduciendo la generación de porosidad durante su carbonización. Previamente a la preparación de los materiales compuestos también se estudió el efecto del tratamiento con aire de la brea en la estructura y propiedades de los coques.

Con el mismo propósito, se sometió la brea de impregnación a tratamiento con un negro de humo de características especiales a temperaturas de 400-450° C. Los efectos de este tratamiento se controlaron a través de la caracterización de los productos subsiguientes, de forma análoga al tratamiento con aire, y también a través del estudio de la estructura y propiedades de los coques resultantes de su carbonización. Los resultados muestran que el negro de humo no sólo retuvo componentes ligeros de la brea, sino que también favoreció su polimerización o la solubilidad de la brea en hexano, en dependencia de la temperatura, con la consiguiente mejora de algunas de sus propiedades. Paralelamente al tratamiento en presencia del negro de humo, la brea se sometió a un tratamiento térmico en las mismas condiciones para determinar el efecto neto de la temperatura.

A partir de las breas originales y las tratadas se prepararon materiales compuestos unidireccionales, laminares, utilizando fibras de carbono basadas en poliacrilonitrilo (PAN) como refuerzo. Las condiciones experimentales fueron las mismas en todos los casos, siendo el precursor de la matriz la única variable introducida. Los materiales compuestos C/C se caracterizaron en términos de su microestructura (textura óptica, porosidad) y propiedades (densidad, resistencia a flexión y resistencia a cortadura interlaminar). El diferente comportamiento de los materiales obtenidos se ha explicado a partir de su estructura y de la composición química de los precursores. Algunos de los tratamientos aplicados han permitido la obtención de materiales compuestos C/C de excelentes propiedades, a pesar de no haber sido sometidos a ningún ciclo de densificación.

ABSTRACT

This study describes the design and optimization of equipments (a prepregger and a hot-press machine) necessary for the preparation of unidirectional Carbon/Carbon composites by liquid impregnation of the fibres with solutions/suspensions of pitches in THF. The results of a preliminary study of the parameters relevant for the processing of these materials are described.

To improve the properties of coal-tar pitches as precursors of carbonaceous matrices, two commercial pitches, a binder and an impregnating pitch, were previously subjected to air-blowing at temperatures of 250-300° C. The effects of this treatment on the chemical composition and properties of pitches, and mechanisms involved in their processing, were followed by spectroscopic and chromatographic techniques, X-ray diffraction, XPS, elemental analysis, solubility tests, thermogravimetric analysis and hot-stage microscopy. Results show that the oxygen from the air promoted pitch polymerization, with a subsequent increase in pitch carbon yields. Prior to the preparation of the C/C composites the effect of pitch air-blowing on the structure and properties of resultant cokes was also studied.

In the same way, the impregnating pitch was treated with a selected carbon black at temperatures of 400-450° C. The effects of this treatment were also controlled from characterizations of subsequent products by using techniques similar to those for air-blowing treatment, and also from the study of the structure and properties of cokes obtained by carbonization of pitches. Results show that carbon black not only retained pitch volatile

components, but also promoted the polymerization of pitch molecules and improved the solubility of pitch in hexane, these two effects being temperature dependent. The pitch was also subjected to thermal treatment, without carbon black, under the same conditions, in an inert atmosphere, to control the effect of the thermal treatment itself.

Unidirectional laminar C/C composites were prepared with the original and treated pitches, and PAN-based carbon fibres. The experimental conditions used for the preparation of composites were the same, the matrix precursor being the only variable considered. Composites were characterized in terms of their microstructure (optical texture and porosity) and properties (density, flexural strength and interlaminar shear strength). The behaviour of the different materials is explained from their main structural features and the chemical composition of pitch-based precursors. Some of the applied pitch treatments produced C/C composites of improved properties, even without further densifications.

PREFACIO

Cuando la especie humana apareció sobre la tierra, el encontrar alimento y cobijo fueron las necesidades más perentorias. Con el paso del tiempo, los cambios climáticos y, sobre todo, el crecimiento de la especie, obligaron a los hombres a incrementar la eficacia en todas sus actividades. El hombre comprendió que buscar en su entorno nuevos materiales y mejorar continuamente su rendimiento en cualesquiera de sus aplicaciones, le reportaba seguridad y comodidades ("cuando el hambre aprieta el ingenio se agudiza"). Se podría afirmar, quizá, que la revolución en el uso de los materiales se inició cuando el hombre sustituyó los palos por las piedras y con una incipiente ingeniería las transformó en armas mortíferas.

Las primeras glaciaciones enfrentaron al hombre a un nuevo reto y le exigieron aprender a elaborar prendas de abrigo. Los primeros materiales utilizados fueron pieles y cueros, todos ellos en forma de sábana, ya que, las estructuras bidireccionales eran por aquel entonces algo difícil de imaginar. Miles de años tendrían que pasar antes de que alguien se diera cuenta de las ventajas de estas estructuras bidimensionales, y su fabricación a partir de simples fibras se puede considerar como el comienzo de la ingeniería textil. En una primera fase se utilizaron fibras de origen animal y vegetal toscamente entrelazadas. Una segunda fase se inició cuando accidentalmente el profesor Christian Friedrich Schoenbein de la Universidad de Basel (Suiza) descubrió, en 1846, que el algodón podía convertirse en un material soluble y plástico por la acción de una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico.

Este material fue hilado, por primera vez, en finos filamentos por Hilaire de Chardonnet en 1884. A partir de aquí, los químicos orgánicos desarrollaron tal número de precursores fibrilares que alguno de ellos llegó a decir con consciente orgullo "dime que propiedades quieres y te diseñaré la fibra que necesitas". Estábamos en la tercera fase del desarrollo de la ingeniería textil (1960).

A pesar de la proximidad en el tiempo, los científicos y técnicos de la tercera fase estaban lejos de imaginar la utilización de las fibras fuera de los ámbitos convencionales de la ingeniería textil.

Hoy en día, fibras de los más variados orígenes y propiedades se utilizan como refuerzo de matrices metálicas, poliméricas y cerámicas para la elaboración de materiales estructurales cada vez más sofisticados, consiguiendo unas propiedades antaño inimaginables.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

El gran desarrollo científico y tecnológico de los últimos años demanda nuevos materiales con propiedades muy específicas. En el ámbito de la industria aeroespacial, por ejemplo, son imprescindibles materiales ligeros de alta resistencia mecánica y térmica. El fracaso de los materiales simples convencionales, a pesar de la continua mejora de sus propiedades para dar respuesta a estas necesidades, ha abierto el camino a los materiales compuestos.

Los materiales compuestos son el resultado de la combinación de dos o más materiales homogéneos, con el objetivo de que la combinación de las diferentes fases químicas o físicas presentes les confieran unas propiedades diferenciales mejoradas y adecuadas a la alta eficacia requerida.

En el estudio de estos materiales no es suficiente conocer la composición y sus elementos por separado. Para diseñar un material con unas características y propiedades tan específicas y sofisticadas es necesario conocer su microestructura, la interacción de sus componentes a nivel microscópico y las propiedades que de una y otra derivan. Es el turno de la interfase, una nueva especie que surge de la interacción de dos componentes física o químicamente distinguibles. La interfase, muchas veces indistinguible, es la que aporta unas propiedades definidas y diferenciales o cuando menos, facilita su estudio.

Dentro de la búsqueda de nuevos materiales con nuevas propiedades, cualquier tipo de recurso puede ser bueno, y muchas veces, como ocurriera a los antiguos moradores de la tierra, el entorno nos da soluciones. Tal es el caso de un elemento antiguo como la vida misma, **el carbono**. Los materiales carbonosos son los únicos materiales del

mercado que poseen una gama tan amplia de estructuras y propiedades. Pueden ser extremadamente fuertes, duros y resistentes, o bien blandos y dúctiles. Muchos materiales carbonosos son altamente porosos presentando grandes áreas superficiales, mientras otros son impermeables a líquidos y gases.

En general los materiales carbonosos muestran unas excelentes propiedades refractarias en condiciones no oxidantes, siendo uno de los materiales más resistentes a la corrosión, y completamente inertes en disoluciones ácidas, alcalinas, salinas y en disolventes orgánicos. Además son el mejor material desde el punto de vista de la biocompatibilidad. No obstante, su utilización como material estructural está limitado por sus bajas propiedades mecánicas: son extremadamente frágiles. La solución a su uso vino de la mano de los materiales compuestos.

Las elevadas propiedades mecánicas de las fibras de carbono, debidas a la orientación axial de los enlaces carbono/carbono con hibridación sp^2 , confieren al material altas prestaciones mecánicas. Su utilización eficaz, dentro de la estructura de un material compuesto, le aporta una pseudo-plasticidad. Las fibras de carbono, combinadas con matrices tan diferentes como plásticos, vidrios o metales, han generado multitud de nuevos materiales, siendo posible diseñar específicamente el material idóneo para cada aplicación particular. Sin embargo, no era suficiente; las industrias aeroespacial y militar, principalmente, necesitaban materiales resistentes por encima de los 2000 °C, estructuras capaces de soportar grandes impactos térmicos y resistentes a la abrasión; todo ello junto con las propiedades mecánicas ya conseguidas con otros materiales. Plásticos, vidrios, metales y materiales cerámicos no eran capaces de rendir las matrices adecuadas para estos requerimientos; pero, ¿por qué no utilizar también una matriz carbonosa?. Quedaba ahora para los científicos el gran reto de hacer realidad la construcción de estos hipotéticos materiales que prometían unas propiedades tan especiales.

Con estas perspectivas, la comunidad científica ha desarrollado múltiples programas de investigación para satisfacer, vía materiales compuestos carbono/carbono, la creciente demanda de la industria aeroespacial y militar de materiales que cumplan los citados requisitos. Hasta la fecha, a pesar del gran esfuerzo, no se han conseguido resultados espectaculares, debido principalmente al desconocimiento de las propiedades de los precursores de los materiales carbonosos. Muchos de estos precursores tienen una estructura/composición química extremadamente compleja que da lugar a un complicado sistema de reacciones múltiples durante el tratamiento térmico (carbonización) necesario para su conversión en material carbonoso.

El principal problema de los materiales compuestos carbono/carbono es conseguir la reproducibilidad de sus propiedades. Industrias como Osaka Gas, Mitsubishi Kasei, Nippon Oil, Comalco, etc. y centros de investigación de todo el mundo coinciden en señalar que **un mejor conocimiento de la composición química de los precursores y de la química del proceso de carbonización permitiría optimizar las condiciones de fabricación y en consecuencia, mejorar las propiedades del material resultante.**

Otro aspecto importante es su elevado coste de fabricación. Son materiales para cuya elaboración se necesitan altas temperaturas y, a veces, altas presiones. Además, el rendimiento en carbono de los precursores es limitado, generando estructuras altamente porosas y materiales con propiedades mecánicas muy bajas en el primer proceso de fabricación. Esto obliga a un tedioso y costoso proceso de densificación vía reimpregnación y posterior recarbonización en múltiples pasos. Todo ello tiene como resultado, que un material de este tipo, con unas propiedades aceptables, resulte tan caro que sólo pueda ser utilizado en aplicaciones de alta tecnología en las que resultan insustituibles por otros materiales.

Las dificultades encontradas para rebajar los costes de producción han llevado en los últimos años a algunos gobiernos e industrias privadas a restringir la investigación

en este área, creando una gran decepción científica. Sin embargo, el interés por el desarrollo de este tipo de materiales a precio competitivo no ha desaparecido. **El objetivo abierto hoy en día es la búsqueda de precursores capaces de generar materiales carbonosos de alta densidad y que, en consecuencia, no requieran, o lo hagan en grado mínimo, ciclos de densificación.**

Las breas de alquitrán de hulla y de petróleo juegan un papel muy importante en la industria de los materiales carbonosos, siendo en la actualidad uno de los principales precursores. Respecto a las breas de alquitrán de hulla, su presente parece estar centrado fundamentalmente en su utilización como ligante en electrodos para la industria del aluminio, y su futuro se vislumbra muy prometedor en aplicaciones como el coque de aguja, fibras de carbono y precursores de matriz para materiales compuestos carbono/carbono. Las breas de alquitrán de hulla son unos de los precursores más prometedores por su elevada aromaticidad, bajo precio y la posibilidad de controlar las propiedades del material carbonoso resultante a través del control de parámetros de operación tales como temperatura de carbonización, presión, velocidad de calentamiento, etc. Por otro lado, aunque complicado, es posible controlar su composición y diseñar estructuras moleculares capaces de generar materiales carbonosos compactos, rígidos y resistentes. Es incluso posible modificar la microestructura interna mediante cambios en su composición química y/o controlando el tamaño y cantidad de las partículas sólidas carbonosas que llevan en suspensión, las cuales constituyen lo que tradicionalmente se conoce como Insolubles en Quinolina (IQ) primarios.

El propósito de este trabajo es explorar las posibilidades de utilización de las breas de alquitrán de hulla en la preparación de materiales compuestos carbono/carbono (composites c/c), buscando nuevas aplicaciones para los productos derivados del carbón. En una primera fase, se estudió el comportamiento de diferentes breas y se

estableció los parámetros de control que resultan cruciales a la hora de conseguir las propiedades exigidas. En una segunda fase se diseñaron los equipos necesarios para la preparación de materiales compuestos unidireccionales laminares (equipo de preparación de preimpregnados, equipo de moldeo/curado), de acuerdo con los resultados del estudio anteriormente realizado. Al objeto de mejorar las propiedades de las breas como precursoras de matriz, desde el punto de vista de un aumento en el rendimiento en carbono y reducción de porosidad del coque resultante, conservando su mojabilidad, dos breas comerciales fueron modificadas por oxidación con aire a distintas temperaturas, por reacción con negro de humo o simplemente por tratamiento térmico. Finalmente, se prepararon materiales compuestos a partir de las breas comerciales y las tratadas, utilizando fibras de poliacrilo nitrilo (PAN) como refuerzo, relacionando la influencia de las características del precursor en la estructura y propiedades de los materiales resultantes.

Los objetivos principales del trabajo de investigación que constituye esta Tesis Doctoral son:

- ▶ ***DETERMINAR LOS PARÁMETROS QUE CONTROLAN LA CONVERSIÓN BREA/MATRIZ CARBONOSA*** y su influencia en el comportamiento de los materiales.
- ▶ ***ESTUDIAR LA INFLUENCIA DE LA MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LAS BREAS*** en sus propiedades, y en la estructura y propiedades de los materiales compuestos resultantes.

CAPÍTULO 2

ESTUDIO PRELIMINAR DE LAS VARIABLES DE PROCESO QUE CONTROLAN LAS PROPIEDADES DE LOS MATERIALES COMPUESTOS CARBONO/CARBONO

CAPÍTULO 2

ESTUDIO PRELIMINAR DE LAS VARIABLES DE PROCESO QUE CONTROLAN LAS PROPIEDADES DE LOS MATERIALES COMPUESTOS CARBONO/CARBONO

2.1.- INTRODUCCIÓN

Las propiedades y eficacia de un material compuesto vienen determinadas por el tipo y arquitectura del refuerzo, la microestructura de la matriz y las interacciones entre ambos. La interacción entre refuerzo y matriz, proporciona una tercera fase (interfase) definida por el grado de unión, presencia de defectos estructurales (grietas), fortaleza/fragilidad del enlace y modificación estructural de la matriz en la zona de interacción. La microestructura de la matriz está definida por su porosidad, textura óptica, fisuras y distribución del material ligante en torno al refuerzo.

La fabricación de materiales compuestos carbono/carbono es posible realizarla de múltiples formas, pero puede ser englobada en tres categorías: i) procedimientos que utilizan un líquido orgánico como precursor de matriz que por pirólisis genera el material carbonoso, ii) procedimientos que utilizan hidrocarburos en forma gaseosa que se descomponen o reaccionan a alta temperatura y depositan carbono sobre el substrato (CVD) y, iii) procedimientos que combinan los dos anteriormente descritos. Dentro del primer apartado, se utilizan tradicionalmente resinas termoestables y termoplásticas, y breas (principalmente derivadas del petróleo). Los procedimientos CVD se realizan con hidrocarburos ligeros, tales como metano y etano. La figura 2.1 muestra un esquema genérico de fabricación de estos materiales.



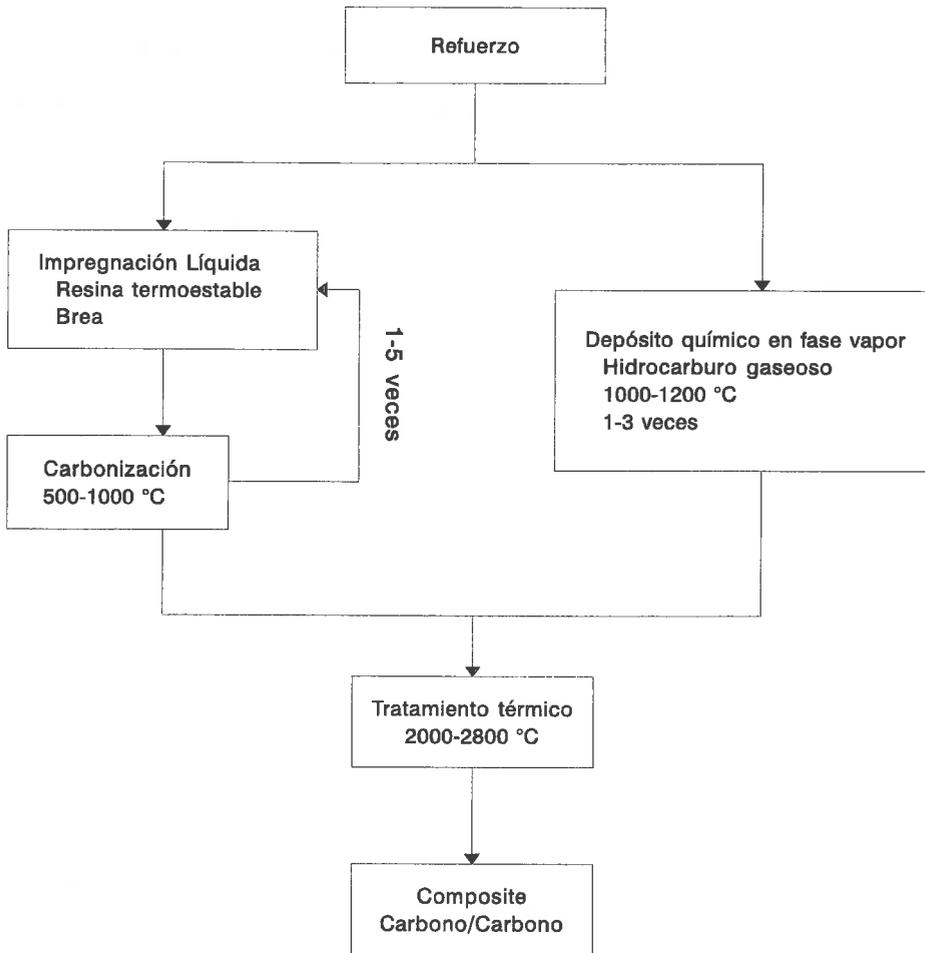


Figura 2.1.- Esquema general de fabricación de materiales compuestos carbono/carbono.

Las resinas termoestables tienen la ventaja de poder ser procesadas a bajas temperaturas, formando un sólido con una estructura química entrecruzada que da lugar tras su carbonización a un coque amorfo. A partir de estas resinas no es posible producir materiales carbonosos con estructura grafitica por debajo de 3000 °C. Esta es la principal ventaja para la utilización de las breas: son altamente grafitizables. Las breas

pueden ser consideradas como una resina termoplástica que, durante el tratamiento térmico, experimentan reacciones de polimerización deshidrogenativa en estado fluido, dando lugar a la formación de una fase intermedia, tipo cristal líquido, denominada mesofase, que posteriormente evoluciona a un coque grafitizable. La estructura del coque puede ser modificada por un simple cambio de las condiciones de proceso (temperatura, presión, velocidad de calentamiento, duración del tratamiento térmico), lo que permite ejercer un control y, en consecuencia, conseguir un material con unas propiedades específicas. A modo de ejemplo, se puede mencionar que la orientación de las estructuras grafiticas de la matriz alrededor del refuerzo, aumenta la rigidez y resistencia mecánica del composite; dichas estructuras se orientan paralelamente al eje longitudinal de las fibras.

La figura 2.2 muestra las principales diferencias entre las matrices generadas a partir de resinas y breas como función del tratamiento térmico. Estas diferencias se ven incluso aumentadas cuando se utilizan breas de alquitrán de hulla, dada su mayor aromaticidad.

La posibilidad de controlar la microestructura de la matriz a través de las variables físicas de proceso, permite optimizar las propiedades del material para cada aplicación específica [1]. Además de los parámetros físicos implicados en la carbonización, la composición química de la brea juega un papel principal en el mecanismo de carbonización [2]. Esta fuerte dependencia obliga a profundizar en la estructura química de cada precursor y estudiar la posibilidad de modificarla desde el punto de vista de controlar en todo momento el material carbonoso resultante. Dada la gran complejidad química de las breas, la industria carboquímica y usuarios de las mismas las clasifican y definen atendiendo a parámetros físicos (densidad, punto de reblandecimiento, mojabilidad y rendimiento en carbono) y químicos (aromaticidad,

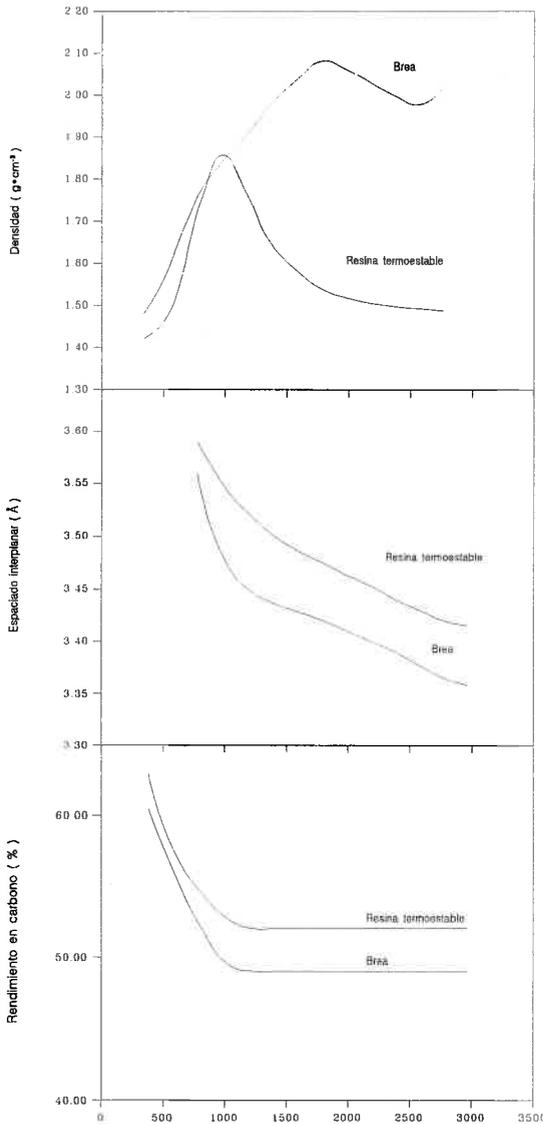


Figura 2.2.- Principales diferencias entre las resinas termoestables y las breas como precursores de materiales carbonosos.

solubilidad en distintos disolventes, composición elemental e impurezas de elementos metálicos) que definen su comportamiento durante el tratamiento térmico necesario para su procesado en la industria del aluminio y del grafito. No obstante, con estos valores no resulta fácil predecir la estructura cristalina del coque formado ni su reactividad térmica. Se puede conseguir una mayor información de su composición química por técnicas que combinan los principios de extracción con disolventes y la cromatografía (extrografía) [3,4]. Esta técnica, soportada por técnicas auxiliares como la cromatografía de gases y líquidos, resonancia magnética nuclear, espectrometría de masas, termogravimetría y difracción de rayos-X, permite elucidar la composición química de la brea y

explicar así el mecanismo de transformación de la brea en un material carbonoso

durante el proceso de carbonización y su estructura resultante (porosidad, textura óptica, etc.) [5].

Las variables de operación en el procesado del composite también influyen de forma fundamental en la estructura del material [6]. Variables como la presión de moldeo, presión de carbonización, velocidad de calentamiento, temperatura final del proceso, etc., son herramientas de importancia que permiten, tras su optimización, mejorar las propiedades del material.

En mayor o menor medida, dependiendo de las condiciones de operación y de la brea utilizada, durante la carbonización se originan dos fenómenos que disminuyen la calidad del composite: i) hinchamiento de la estructura y, ii) pérdida de materia originada por el desprendimiento de volátiles durante las reacciones de polimerización. Una velocidad de calentamiento y enfriamiento lentas disminuye el efecto de estos dos fenómenos. Para subsanar el efecto del inevitable desarrollo de porosidad durante la carbonización, el composite final se densifica vía reimpregnación y posterior carbonización en varios ciclos consecutivos o, mediante depósito químico de carbono en fase vapor.

El propósito de este primer estudio fue el de **establecer los parámetros de operación fundamentales en el procesado de los composites c/c, estudiar su influencia en la microestructura del material y sus propiedades y las posibles vías para su optimización**, con el objetivo de diseñar la infraestructura necesaria para una correcta fabricación de los mismos. Los resultados que aquí se discuten se obtuvieron durante una estancia del autor en la School of Materials de la Universidad de Leeds (Prof. Brian Rand), dentro de una acción del Plan Regional de Investigación del Principado para el fomento de la cooperación científica internacional.

2.2.- MATERIALES

Fibras

Las fibras utilizadas fueron suministradas por HERCULES AEROSPACE ESPAÑA. Se trata de fibras de carbono convencionales y no específicamente diseñadas para la fabricación de composites c/c.

- * AS4-12K. Fibra PAN alta resistencia, alta elongación con superficie tratada y "sized" (tratamiento superficial con una resina para mejorar su manejo). Usada en los composites unidireccionales.
 - densidad : 1,80 g/cm³
 - diámetro de filamento : 7 micras
 - forma de filamento : redonda
 - área transversal del haz de fibras : 0,48 mm²
 - rendimiento aproximado : 1,14 m·g⁻¹

- * Tela A*280-5H. Basada en la fibra AS4-3K. Usada en los composites bidireccionales.
 - Tejido de la tela : 5-dureza satinada
 - Constitución warp/fill : 6,3 × 6,3 haces·cm⁻¹
 - Densidad superficial : 280 ± 10 g·m⁻²

Breas

Las principales características de las breas se resumen en la tabla 2.1. Se utilizaron cuatro breas diferentes, tres de alquitrán de hulla (CTP1, CTP2 y CTP3), suministradas por Industrial Química del Nalón, S.A., de las cuales dos son de impregnación (CTP1 y CTP3) y una ligante (CTP2), y una de petróleo (PP1), suministrada por Ashland.

Tabla 2.1.- Principales características de las breas utilizadas

	Análisis elemental (cp, %)						
	PR(°C)	RC(%)	C	H	N	S	O*
CTP1	75.5	60.1	91.6	4.5	1.0	0.6	2.3
CTP2	97.2	64.4	94.0	4.3	1.1	0.4	0.2
CTP3	76.0	58.8	91.7	4.6	1.0	0.6	2.1
PP1	158 ⁺	83.9	93 ⁺	5 ⁺	0 ⁺	2 ⁺	0 ⁺

PR: Punto de reblandecimiento (método KS)

RC: Rendimiento en carbono a 475 °C, 3 horas (4 °C·min⁻¹)

cp: Combustible puro

* Calculado por diferencia

+ Datos de la compañía suministradora del producto

2.3.- ***EXPERIMENTAL***

2.3.1.- Preparación del preimpregnado

2.3.1.1.- Composites unidireccionales

Para la preparación del preimpregnado se utilizó un equipo de diseño original cuyo esquema se muestra en la Figura 2.3.

Una disolución/suspensión de la brea en THF al 50% en peso se calienta a 60 °C, a reflujo, durante tres horas con agitación magnética para favorecer la disolución de la brea.

Se pasa la fibra por el recipiente donde se encuentra la brea en disolución y a continuación, a través de una pipeta con apertura fija para forzar su introducción dentro del haz de fibras y eliminar la disolución sobrante. Finalmente pasa a la máquina hiladora.

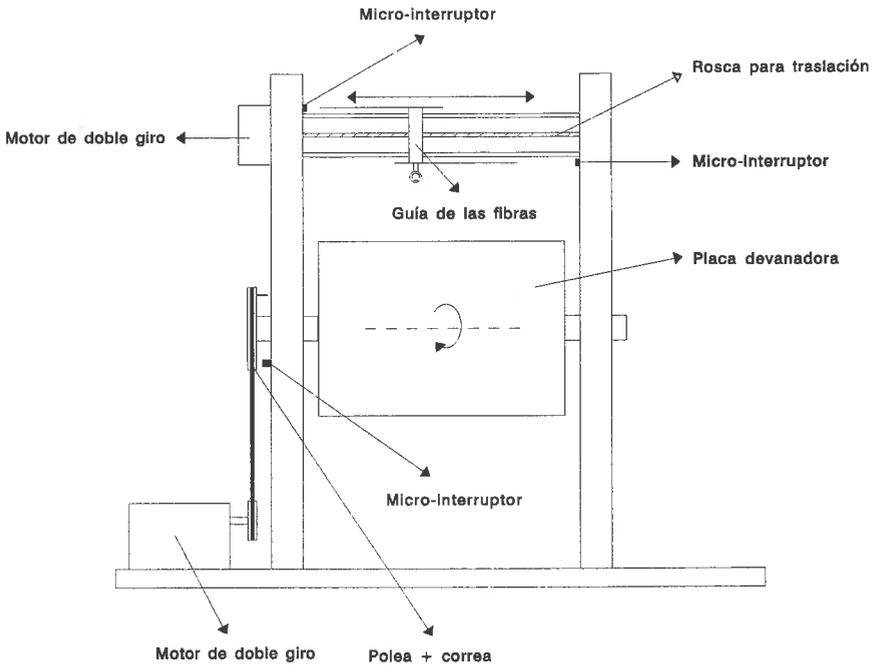


Figura 2.3.- Equipo utilizado para la impregnación e hilado unidireccional de las fibras

La máquina hiladora dispone de dos controladores de velocidad, i) uno de traslación que permite a la bandeja, donde se van colocando las fibras, desplazarse lateralmente, ii) otro de rotación que permite el devanado de las fibras en la bandeja. El control de velocidad permite fijar la densidad de fibras. El hilado continúa hasta conseguir el grosor deseado, recibiendo el material resultante el nombre de preimpregnado.

Una vez eliminado completamente el THF, el preimpregnado se separa del plato con la ayuda de una espátula. A partir de aquí se procede a su mecanizado con un bisturí, dándole las dimensiones apropiadas y eliminando las imperfecciones de los bordes. Se

pretende conseguir unas piezas del mismo contenido en fibra para todos los preimpregnados.

2.3.1.2.- Composites bidireccionales

La tela se corta con un bisturí, de acuerdo con las dimensiones elegidas, protegiendo en todo momento los extremos para evitar que se deshilachen. Se dispone la brea (<0,5 mm tamaño de partícula) sobre la superficie de la tela, a modo de sandwich, y se empaqueta en un molde para su posterior prensado en caliente.

2.3.2.- Prensado en caliente

Se usa el mismo procedimiento para los dos tipos de materiales.

Se prepara un molde con una plancha de aluminio de 0,25 mm de espesor con la superficie pulida para evitar daños en el preimpregnado.

En la superficie del molde en contacto con el preimpregnado, se dispone un agente antiadherente adecuado a la temperatura de trabajo para no dañarlo durante el desmoldeado (TYGAVAC XP800, mezcla de 1,1,2-Tricloro-1,2,2-trifluoroetano, THF y octano, siendo la temperatura máxima de trabajo 480 °C). La forma de aplicación se hizo siguiendo indicaciones del fabricante.

Una vez puesto el material en el molde, éste se cierra lo más compactamente posible, envolviéndolo posteriormente en papel de aluminio de 0,01 mm de espesor para, a continuación, proceder al prensado en caliente.

Para el prensado en caliente se utiliza una prensa isostática que alcanza temperaturas de hasta 500 °C (Fig. 2.4).

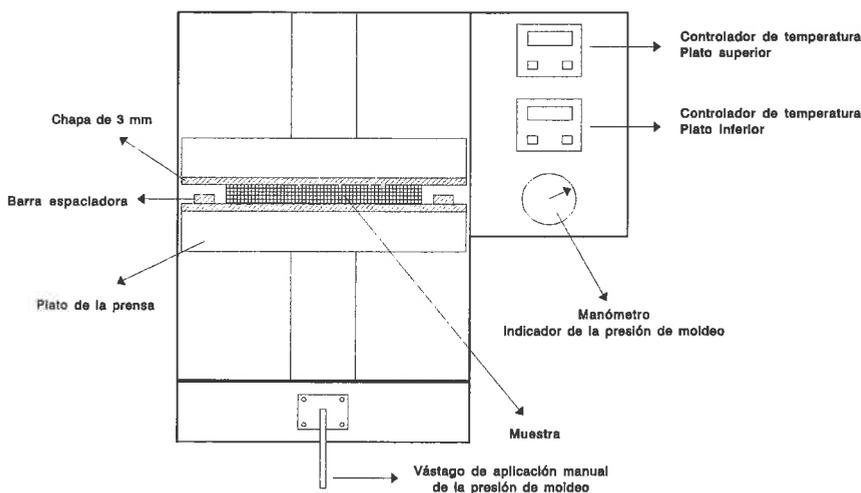


Figura 2.4.- Esquema de la prensa utilizada para el moldeo de los preimpregnados

Una vez envueltas las muestras en el papel de aluminio se colocan entre dos planchas de acero de un espesor de 3 mm y superficie igual a la del plato de la prensa. Entre las dos planchas se disponen unas barras espaciadoras de acero para controlar el espesor del composite.

El ciclo de temperaturas varía de acuerdo con los distintos objetivos a obtener, el ciclo genérico se muestra en la figura 2.5. Se disponen los platos en contacto con la muestra sin realizar presión alguna. Luego se inicia el ciclo de temperatura calentando a velocidad rápida hasta la temperatura T_b , temperatura a la cual la velocidad de pérdida de volátiles alcanza su máximo valor. De esta forma, se libera al composite de la presencia de estos volátiles durante la carbonización. Otro factor a controlar, con esta

temperatura, es la viscosidad. La breca debe ser lo suficientemente fluida como para no arrastrar la fibra cuando fluye durante el prensado, pero no tanto como para que se escurra al presionar, no quedando apenas entre las fibras. Para completar este efecto doble

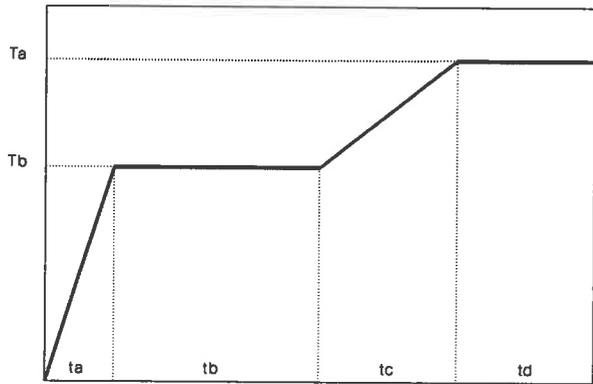


Figura 2.5.- Ciclo de temperatura en el moldeado del preimpregnado

de pérdida de volátiles/viscosidad se mantienen las muestras a la temperatura T_b durante un tiempo t_b . Una vez llegado a ese punto, se efectúa el prensado lo más lentamente posible hasta asegurarse que las planchas de acero tocan las barras espaciadoras. De esta forma, se asegura el control del espesor del composite y su uniformidad. Una vez agotado t_b , sin variar la presión, se incrementa de nuevo la temperatura lentamente para disminuir en lo posible la pérdida en peso, y las tensiones producidas por la expansión térmica durante la solidificación. El propósito de esta tercera etapa es iniciar la carbonización para alcanzar el punto de irreversibilidad en la variación de la viscosidad con la temperatura. Se pretende conseguir un material termoestable para la etapa siguiente de carbonización, que no reblandezca ni altere su forma. Este propósito se alcanza con el período t_d .

Se han preparado un total de 9 composites diferentes, 8 (L1-L8) bidireccionales y uno unidireccional (L9). Como ya se ha indicado en el apartado 2.2, se utilizaron en su fabricación tres breas de alquitrán de hulla diferentes; CTP1 (L1 y L3) breca de impregnación, CTP2 (L4 y L6) breca ligante, y CTP3 (L5) breca de impregnación, y una breca de petróleo PP1 (L2, L7, L8 y L9). Para el caso del composite L8 se añadió a PP1

un 13% en peso de negro de humo (Monarch-800, 17 nm de tamaño de partícula) con objeto de estudiar su efecto por comparación con el composite L7 (mismo ciclo de fabricación, pero sin negro de humo). Todos los composites bidireccionales, excepto el L2, se fabricaron con 4 capas de tela; en L2 se utilizaron 7 capas con objeto de probar si el método de fabricación permitía obtener materiales más gruesos, más próximos a los industriales. En el caso del composite unidireccional, L9, se pretendió simular el mismo efecto de siete capas obtenido para el composite L2, realizando siete barridos en el bobinado de haces de fibras; ambos fueron fabricados siguiendo en mismo procedimiento. Los ciclos de temperatura y presión de moldeo para cada muestra se encuentran en la figura 2.6, donde se define el espesor esperado como el marcado por las barras espaciadoras descontando el correspondiente a las envolventes metálicas. Este espesor es distinto al real debido al diferente comportamiento térmico de las distintas piezas metálicas y la muestra.

Una vez alcanzado el final del ciclo de temperaturas, se desconecta la prensa y se deja enfriar produciéndose una descompresión lenta debida al enfriamiento. Una vez que están las muestras frías se quita el molde y se procede a otro mecanizado con una sierra de diamante, cuidando de no dañar la zona de corte. A continuación se cortan las probetas para los distintos ensayos.

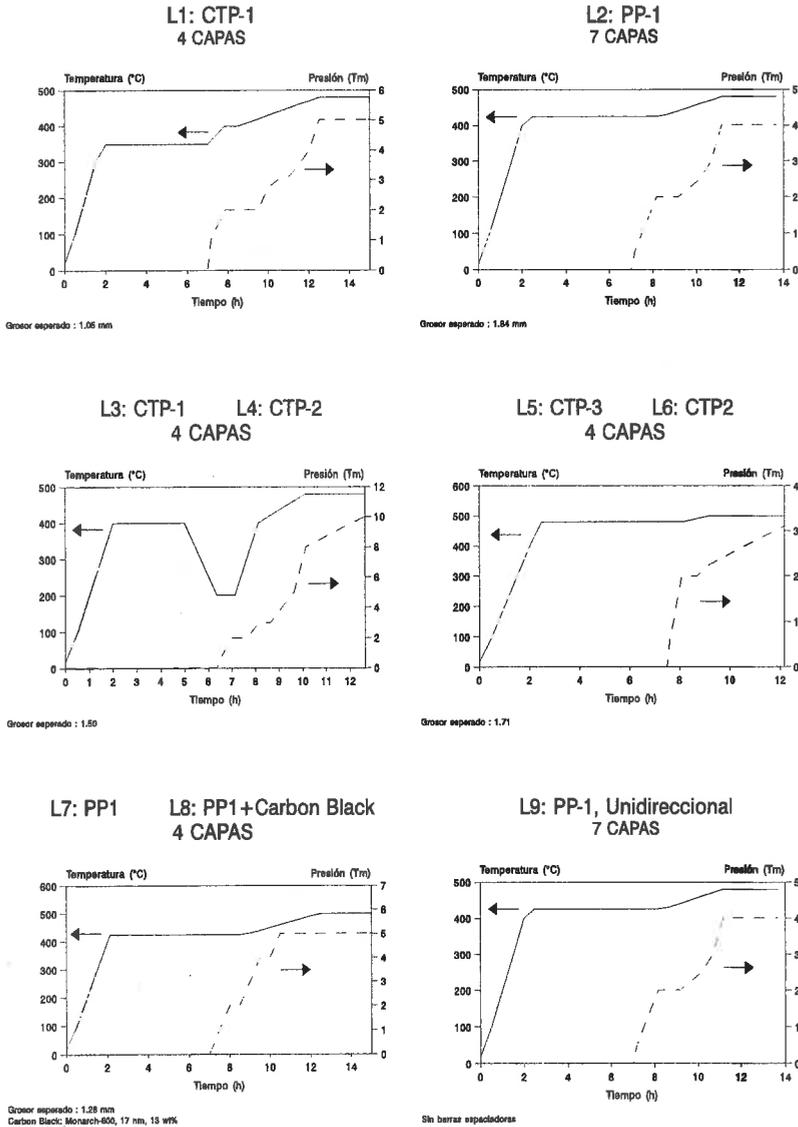


Figura 2.6.- Ciclos Temperatura/presión en el moldeo/curado de composites

2.3.3.- Carbonización

La carbonización se realiza en un horno tubular horizontal a $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ hasta $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, tiempo de residencia de 12 h y enfriamiento a $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

La máxima temperatura de trabajo en la etapa de moldeo es de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tras esta etapa, el punto de transición vítrea de la brea queda por debajo de la temperatura de carbonización por lo que, al utilizarse un horno tubular las piezas tienden a curvarse según la curvatura del horno. Para evitar esta deformación, los composites se disponen entre dos planchas de composites c/c comerciales con superficie plana.

2.3.4.- Densificación

La reimpregnación de los composites se realizó a vacío con una disolución de brea en THF. Para ello se dispuso el composite dentro de un recipiente con posibilidad de hacer vacío dentro de una caja con mayor altura que el material a reimpregnar. Una vez conseguido el vacío, se introdujo la disolución hasta cubrir el composite infiltrándose por capilaridad dentro de los poros. Luego se eliminó el vacío lentamente hasta alcanzar la presión atmosférica, favoreciendo así la infiltración de la brea en el interior del composite.

2.3.5.- Caracterización del composite

Una vez curadas las muestras, bien de los composites originales, bien de los reimpregnados, se procede al análisis del material. El análisis se efectúa por dos procedimientos:

- * Uno microscópico que facilita información de la microestructura del composite. La microestructura del material aporta información útil para explicar la respuesta del composite en uso.
- * Otro macroscópico que estudia el material en servicio midiendo su respuesta a tensiones y esfuerzos externos que provocan deformaciones y/o roturas.

2.3.5.1.- Microscopía óptica

Las muestras se impregnan a vacío con una resina "epoxi" y se pulen siguiendo un procedimiento estándar. Dada la heterogeneidad de la preparación y la gran diferencia de dureza entre la resina, las fibras y la matriz, el pulido es difícil, siendo aconsejable una velocidad alta del disco abrasivo y una carga perpendicular relativamente alta. El pulido final con alúmina debe ser realizado a las mismas condiciones de velocidad y carga, con un paño de pelo muy corto para evitar el relieve en la superficie a pulir. Las muestras fueron examinadas en un microscopio Leitz con luz polarizada y una placa de retardo de 1λ para generar colores de interferencia en la estructura anisótropa del coque.

A través de este análisis microscópico se observa la distribución relativa de la matriz respecto al refuerzo, así como la presencia de poros, fisuras y grietas generados durante la carbonización. Otra observación importante es la textura óptica del coque (tamaño y forma de las estructuras cristalinas) y la distribución de los insolubles en quinolina dentro de la estructura del composite. La cuantificación de las estructuras se realiza con un contador de puntos SWIFT conectado al microscopio sobre un total de 500 puntos estadísticamente seleccionados. Los valores obtenidos hacen referencia a porcentaje en volumen.

2.3.5.2.- Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas se estudiaron por un ensayo de flexión a tres puntos según la norma ASTM D790M-I. El objetivo de este ensayo es determinar la respuesta tensión/deformación de la lámina al ser doblada. La figura 2.7 describe las condiciones del mismo. La carga se representa frente a la deformación obtenida y se usa para determinar el módulo y la resistencia final de flexión. Estas propiedades son una combinación de las propiedades de tensión y compresión del material.

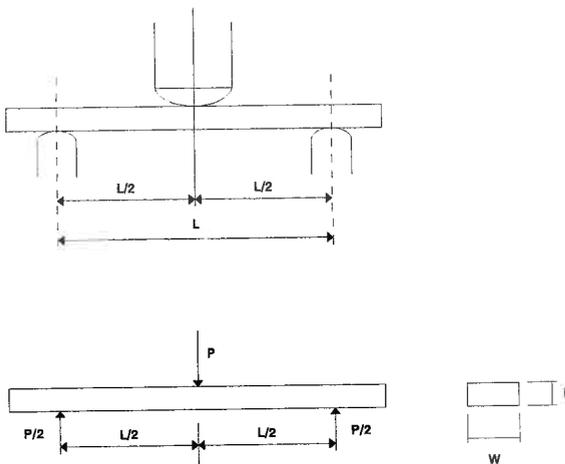


Figura 2.7.- Descripción del ensayo a flexión en tres puntos según la norma ASTM D790M-I (L: longitud, h: espesor, w: anchura y P: carga aplicada).

La relación entre la distancia entre apoyos (L) y el grosor de la probeta debe ser al menos de 32 para minimizar la influencia de la deformación por exfoliación interlaminar y conseguir una rotura por el punto de flexión.

Las probetas se cortan a las dimensiones adecuadas y de acuerdo con la norma, usando una sierra de diamante. Los

bordes deben de estar libres de daños y ser paralelos, con una tolerancia máxima del 1%.

El equipo para los ensayos mecánicos es de velocidad de deformación constante, monitorizándose, para esa deformación, la resistencia que el material soporta. La velocidad con la que se aplica la carga es de $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. La lectura de la deformación sufrida se registra continuamente en un gráfico.

El cálculo del módulo de flexión y resistencia a la rotura se realiza mediante las ecuaciones 2.1.

$$St = \frac{3 * ESCALA * CARGA * L}{200 * GROSOR^2 * ANCHURA} \quad E = \frac{L^3 * PENDIENTE * 1000}{4 * ANCHURA * GROSOR^3} \quad \text{Ec. [2.1]}$$

La carga se expresa como porcentaje sobre la escala y la pendiente en $N \cdot m^{-1}$. Las demás medidas se expresan en mm. De esta forma se obtienen los valores para la resistencia a la rotura (St) en MPa y para el módulo (E) en Pa.

Aparte de los valores numéricos del módulo y la resistencia, es importante el tipo de fractura que puede ser analizada a través del registro gráfico que proporciona el equipo, donde se representa la carga frente a la deformación.

2.4.- RESULTADOS

2.4.1.- Influencia de los parámetros de procedimiento en la estructura del composite

Cada experimento se programó a partir de los resultados obtenidos en la experiencia previa, estableciéndose unos objetivos preliminares y unas conclusiones que se utilizan para seleccionar los parámetros de los siguientes composites.

Composite L1

- ▶ **Objetivos:** Obtener información preliminar sobre un material lo más compacto posible.

- ▶ **Procedimiento:** No se utilizaron barras espaciadoras en la operación de prensado. Se utilizó la brea de impregnación CTP1. El ciclo de temperatura se eligió de acuerdo con el comportamiento general de una brea de alquitrán de hulla, donde la temperatura de máxima velocidad de pérdida en volátiles esta alrededor de 350-450 °C.

- ▶ **Análisis:** El composite presenta una deficiente unión entre capas. Por tratarse de una brea de impregnación, su viscosidad es baja a la temperatura de moldeo. Esta característica junto con su bajo contenido de insolubles en quinolina facilitan el escurrido prácticamente total a la presión de moldeo. La baja proporción de brea que moja las fibras junto con el bajo rendimiento en carbono proporcionan un composite sin apenas matriz entre láminas. Este composite tiene por lo tanto, unas propiedades mecánicas muy bajas, generándose grietas entre láminas durante el mecanizado con la sierra de diamante. Las posibles vías de mejora serían: usar una brea de mejores características (mayor rendimiento en carbono y/o mayor contenido en insolubles), forzar el tratamiento térmico de desvolatilización y/o restringir la presión (espesor final) con el uso de barras espaciadoras.

Composite L2

- ▶ **Objetivos:** Aumentar el rendimiento en carbono.
- ▶ **Procedimiento:** Se utilizó una brea de petróleo con mayor rendimiento en carbono (PP1). Al mismo tiempo se realizó la eliminación de volátiles a mayor temperatura para mejorar el rendimiento en carbono posterior al moldeo. No se utilizaron barras espaciadoras.
- ▶ **Análisis:** La mejora es considerable. Si bien no se consiguió eliminar por completo el problema de la delaminación en el composite verde, sí se logró en el carbonizado (aumenta la rigidez). Esta brea dio lugar a un material de buenas prestaciones. Sin embargo, nuestro objetivo es conseguir una calidad similar utilizando una brea de alquitrán de hulla. Por consiguiente, es evidente la necesidad de restringir el efecto de la presión de moldeo.

Composites L3 y L4

- ▶ **Objetivos:** Reducir la exudación.
- ▶ **Procedimiento:** Se realizó el tratamiento térmico a una mayor temperatura (400 °C), bajando posteriormente (200 °C) en busca de una viscosidad más alta que impidiera la exudación de la brea, y retuviese más matriz entre láminas, se concluyó elevando la temperatura al mismo nivel que en L1. Se utilizaron barras espaciadoras, para limitar el efecto de la presión, aumentando

el espesor esperado de 1,05 a 1,5 mm (0,15 mm más por capa). Para L3 se utilizó la misma brea que en L1 (brea de impregnación), pero para L4 se utilizó una brea ligante CTP2, con un mayor rendimiento en carbono y un mayor contenido en insolubles en quinolina.

- ▶ **Análisis:** Si bien en un principio se pudo haber eliminado el problema de la exudación durante la operación de moldeo, el incremento de la temperatura produjo una exudación parcial. L3, aunque mejoró apreciablemente, sigue delaminando en el mecanizado. L4, debido al mayor rendimiento en carbono de la brea y a la presencia de insolubles en quinolina que reducen la exudación, no delaminó aunque mostró una excesiva porosidad entre láminas. La ligera mejora de estos composites frente a L1 se puede explicar por una mayor participación de la matriz al aumentar el espesor interlaminar y reducir en parte la exudación. No obstante, la excesiva porosidad limita su eficacia. Un tratamiento térmico más severo ayudaría a mejorar tanto la exudación (al realizarse el moldeo a una viscosidad más alta) como la porosidad (al aumentar el rendimiento en carbono después del moldeo).

Composites L5 y L6

- ▶ **Objetivos:** Estudiar el efecto positivo de la presencia de matriz en la interlámina.

-
- ▶ Procedimiento: Dada la mejora que se produjo al aumentar el grosor del composite en las experiencias anteriores, se aumentó de nuevo ligeramente llegando a un espesor teórico entre láminas de 0,22 mm. Además, se realizó un tratamiento térmico severo a 475 °C durante un largo período de tiempo, 6 horas. En L5 se utilizó la brea CTP3, con distintas características químicas pero semejante a la utilizada en L1. El composite L6 se preparó con la misma brea, CTP2, que se utilizó en el composite L4.

 - ▶ Análisis: Mejoraron apreciablemente las propiedades. La brea de impregnación (CTP3), de bajo rendimiento en carbono, continúa dando materiales de muy bajas prestaciones, si bien se evitó la delaminación. El composite L6 resultó ser el material con propiedades aparentemente mejores, a la espera de los resultados de las pruebas mecánicas. Lo que se ha intentado hacer hasta ahora es forzar las variables de fabricación para poder conseguir el mejor composite para una brea dada. No obstante, es necesario modificar la brea para mejorar sus propiedades y acercarlas a las de la brea de petróleo en el composite L2. La influencia del procesado del composite tiene un efecto limitado, si no se dispone del precursor adecuado. El aumento de matriz entre láminas mejora las propiedades del composite, pero al disminuir la fracción en volumen de fibra, se rebaja el límite superior de las propiedades mecánicas alcanzables.

Composites L7 y L8

- ▶ **Objetivos:** Introducir el efecto de la mejora de las propiedades del composite por una mayor participación de la matriz, al aumentar el espesor interlaminar, en una brea de alto rendimiento en carbono. Modificar la microestructura de la matriz.

- ▶ **Procedimiento:** Visto el buen resultado obtenido en las experiencias anteriores, limitando el efecto de la presión, se intenta optimizar el composite L2, siguiendo un ciclo de temperatura/presión semejante y utilizando espaciadores. Al ser la brea PP1 de alto rendimiento en carbono, y visto el buen resultado en L2, se rebajó el espaciado interlaminar respecto al usado en las breas de alquitrán de hulla para conseguir una mayor proporción de fibra. La brea PP1, que produce un coque con una textura óptica de gran tamaño, no es a priori, la más adecuada para estos materiales. El composite L8 se obtuvo añadiendo negro de humo a la brea para estudiar su efecto sobre el tamaño de la textura óptica.

- ▶ **Análisis:** Se obtuvieron unos materiales compactos, densos, de textura óptica tipo mosaicos. En L7, la densidad fue algo más baja. Por un efecto similar al de los insolubles en quinolina, el negro de humo impide la eliminación de brea durante el moldeo forzando su permanencia en el interior del composite, disminuyendo además el tamaño de la textura óptica y la porosidad del composite.

Composite L9

- ▶ **Objetivos:** Confirmar las deducciones anteriores en un composite unidireccional.

- ▶ **Procedimiento:** Se realizó una prueba puntual utilizando fibras unidireccionales con un ciclo de temperatura/presión igual que en el composite L2. Asimismo, se utilizó la brea de petróleo PP1. No se utilizaron barras espaciadoras ya que para el caso de composites unidireccionales no existe el problema del espaciado interlaminar. En este caso es más importante optimizar el contenido en fibra.

- ▶ **Análisis:** El material obtenido presenta macroscópicamente unas propiedades excelentes, tanto el composite verde como el carbonizado. Las propiedades obtenidas para el composite L2 se ven mejoradas por una mayor homogeneidad, debida a la ausencia de discontinuidad entre las láminas. No obstante, cuando se discutan sus propiedades, será necesario tener en cuenta que los composites bidireccionales poseen sólo la mitad de su resistencia en la dirección del ensayo por la propia constitución del tejido.

La tabla 2.2 resume alguna de las características de los composites después de ser carbonizados, sin densificar "CAR", y los obtenidos tras un ciclo de densificación "DEN".

Tabla 2.2.- Características de los composites

Muestra		Densidad (g·cm ⁻³)	Vf (vol%)	Vm (vol%)	Vp (vol%)
L1	Car	1.11	46.20	20.46	33.34
	Den	1.14	40.46	30.35	29.19
L2	Car	1.47	68.48	17.53	13.99
	Den	1.53	67.89	22.99	9.12
L3	Car	1.07	46.09	17.56	36.35
	Den	1.23	44.76	30.98	24.26
L4	Car	1.09	45.42	19.71	34.87
	Den	1.22	44.13	31.52	24.35
L5	Car	0.99	33.10	28.85	38.05
	Den	1.06	31.58	35.79	32.63
L6	Car	1.09	34.96	33.77	31.27
	Den	1.17	33.82	41.25	24.93
L7	Car	1.44	58.81	27.69	13.50
	Den	1.52	58.70	33.88	7.42
L8	Car	1.50	55.75	36.85	7.40
	Den	1.56	55.56	41.06	3.38
L9	Car	1.5	67	22	11

Vf: Fracción en volumen de fibra

Vm: Fracción en volumen de matriz

Vp: Fracción en volumen de poros

Con el aumento del espesor de los composites se ha logrado retener mayor cantidad de brea en el interior del composite permitiendo una mejor distribución de tensiones en el material. Este efecto positivo se ve compensado por una disminución de la densidad al ser todas las breas utilizadas de un bajo rendimiento en carbono. En los

composites preparados con breas de impregnación (CTP1 y CTP3), la mayor densidad se consigue para el composite L1 ($1,11 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), disminuyendo paulatinamente en los composites L3 y L5, con valores de $1,07$ y $0,99 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, respectivamente. Los composites fabricados con la brea ligante (CTP2), L4 y L6, poseen mayor densidad que los obtenidos por el mismo procedimiento con la brea de impregnación, por efecto de su mayor rendimiento en carbono y mayor contenido en insolubles. Los composites obtenidos a partir de la brea de petróleo PP1 (L2, L7, L8 y L9) son más densos que los obtenidos para las breas de alquitrán de hulla por su mayor rendimiento en carbono y no necesitar de mayores espesores para obtener la suficiente brea en la interlámina. Es de notar, incluso, la mayor densidad obtenida para el composite L8 frente al L2 por la presencia de negro de humo. El composite unidireccional L9, por su arquitectura fibrilar que permite mayores porcentajes de fibra, posee mayor densidad que los bidireccionales obtenidos en las mismas condiciones experimentales (L2).

En los composites densificados se ve, como era de esperar, un aumento de la densidad, aunque no en igual medida para todos. Cuando el material tiene una densidad baja, es fácil introducir brea en las oquedades y crear nueva matriz. No obstante, es imposible alcanzar un material denso a partir de uno no denso con una sola densificación. En la figura 2.8 se puede observar cómo la cantidad de matriz introducida durante la densificación es proporcional a la porosidad del composite inicial. Los dos puntos que se separan de la tendencia general corresponden a los composites L5 y L6. Estos composites, además de tener una gran porosidad, presentan los valores mayores de espaciado interlaminar. La gran cantidad de brea introducida durante la impregnación a vacío fue expulsada fuera del composite durante la carbonización. En los demás casos no se observó este fenómeno.

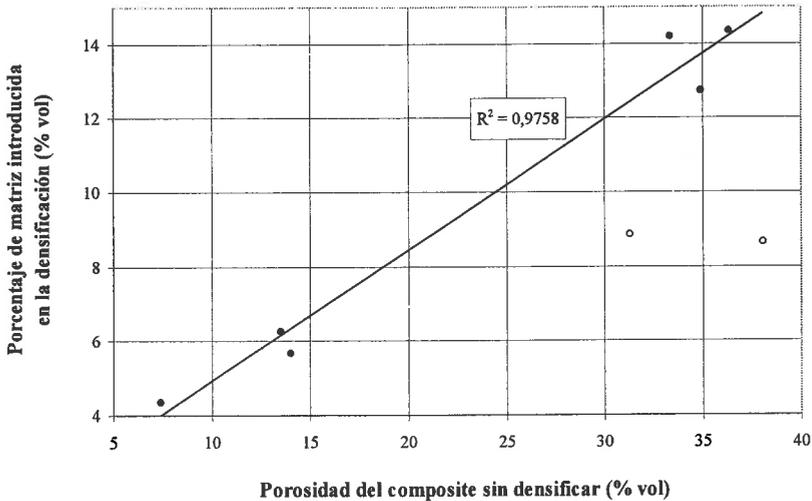


Figura 2.8.- Relación existente entre el porcentaje de matriz introducida durante la densificación y la porosidad del composite de partida.

Es de notar que en la reimpregnación se intercambia porosidad por matriz por lo que el aumento de la resistencia del composite no se debe a la fibra sino a una más eficiente utilización de su resistencia. Cada hueco existente en el composite puede ser considerado como precursor de una grieta que, cuando se propague, dará lugar a una fractura. La facilidad de formación de la grieta y de su propagación tiene mucho que ver con el tamaño, forma y fracción en volumen de los huecos. Los huecos grandes son mas efectivos como precursores de grietas ya que la formación de la fisura se debe a la energía total asociada al hueco y a la de concentración de las tensiones. Esto quiere decir que aquellos poros con un diámetro y concentración inferior a un tamaño crítico no provocan fisuraciones, siendo incluso beneficiosos para deflectar la propagación de la fractura, consumiendo energía y dándole al material mayor resistencia.

La disminución en la fracción de fibra en la densificación se debe al aumento del espesor del composite por la imposibilidad de limpiar completamente la superficie. Este efecto es más acentuado cuando el composite tiene las caras rugosas por defectos de fabricación.

2.4.2.- Caracterización de los composites

2.4.2.1.- Microscopía óptica

En el apéndice I, se muestran algunas fotografías de los composites obtenidas por microscopía óptica de luz polarizada. Un estudio detallado de sus características estructurales permite explicar el comportamiento de los materiales cuando son sometidos a una deformación externa durante los ensayos mecánicos. Aspectos a considerar en las observaciones por microscopía óptica son: el espaciado interlaminar, la textura óptica de la matriz, la porosidad y la formación de grietas.

Coque interlaminar

Da una idea de la compactación del material tanto por el espesor, como por la proporción de huecos. Las fotografías L2a, L6a posición A y L7a posición A, son un ejemplo de los distintos tipos de espaciado interlaminar de las muestras, así como el desarrollo de oquedades dependiendo de esa compactación (fotografías L6a posición B, L7a posición B y L7b posición B). En L2 no existe apenas matriz entre láminas, mientras en L6 se aprecian capas de considerable espesor. L7 ocupa una posición intermedia. La existencia de coque de brea interlaminar es importante a la hora de explicar el proceso de delaminación.

Textura óptica de la matriz

La textura óptica de la matriz viene determinada por el tamaño y forma de las estructuras cristalinas anisótropas. Existen distintos sistemas de clasificación, sin embargo, uno de los más utilizados es el descrito por Marsh y col. [7] y será el que se utilice en el presente trabajo (Tabla 2.3).

Tabla 2.3.- Nomenclatura para la clasificación de la textura óptica de los coques según Marsh y col. [7].

Textura Óptica	Tamaño
Isótropa	Sin actividad óptica
Mosaicos Finos	< 1,5 μm
Mosaicos Medios	1,5 - 5,0 μm
Mosaicos Gruesos	5,0 - 10,0 μm
Dominios Pequeños	10,0 - 60,0 μm
Dominios	> 60,0 μm
Anisotropía de Flujo Medio	< 30,0 μm largo < 5,0 μm ancho
Anisotropía de Flujo Grueso	30,0 - 60,0 μm largo 5,0 - 10,0 μm ancho
Anisotropía de Dominios Fluidos	> 60,0 μm largo > 10,0 μm ancho

Los composites L2 y L7 presentan una textura óptica de dominios fluidos (ver fotografías L2b posición C, L7b posición C L7c posición C y L7d posición C).

L4 y L6 tienen una textura óptica mixta. Dentro del haz de fibras existen estructuras perfectamente orientadas alrededor de las fibras (fotografías L4a posición C1 , L4d posición C1 y L6a posición C1), mientras que entre las láminas, aparece una textura de mosaicos (fotografías L4a posición C2 y L6a posición C2). Este segundo tipo de textura se explica por el alto contenido en

insolubles en quinolina (10,2 %) presentes en la brea CTP-2 precursora de su matriz. Estas partículas, por su tamaño, no pueden penetrar dentro del haz de fibras actuando éste como un filtro y quedando acumuladas en la interlámina. La presencia de estos insolubles hace que la viscosidad en esas zonas sea más alta, dificultando la orientación

de las estructuras cristalinas. Si se compara con L5, obtenido a partir de la brea CTP-3, con mucha menor concentración de insolubles en quinolina (3,0 %), se observa una clara diferencia (fotografía L5a posición C).

En el caso de L8 existen zonas isótropas (fotografía L8b posición C2) debido a la presencia del negro de humo. Sin embargo, en este caso el tamaño de partícula (17 nm) es suficientemente pequeño, pudiéndose introducir dentro del haz (fotografía L8b posición C1). No obstante, estas zonas isótropas se desarrollan preferentemente entre las láminas, y son consecuencia de una mayor viscosidad del sistema provocada por la presencia de negro de humo y, posiblemente, del hecho de que este aditivo actúe como acelerador de las reacciones de carbonización impidiendo la formación de mesofase. Este segundo aspecto será objetivo de un posterior estudio.

Porosidad y grietas

Se puede observar tanto la distribución de tamaños como su orientación. Las fotografías L4b posición D, L5b posición D, L6b posición D, L6c posición D, L7b posición D y L8a posición D, muestran poros que pudieron haber quedado cerrados durante la carbonización o la posterior densificaciones, lo que puede limitar la eficacia de posteriores ciclos.

En el caso de composites densificados se puede ver la presencia de un nuevo tipo de matriz. Esta diferencia es clara para L4, L6 y L8 en los que su menor actividad óptica hace posible la distinción; existen zonas con estructuras de mayor tamaño (procedentes de la brea PP1) que contrastan con las otras de características granulares (fotografías L4c posición E y L6d posición E). En los otros casos es imposible distinguir la nueva matriz, observándose en algunas zonas una orientación más aleatoria. Compárense las fotografías de los composites carbonizados con los densificados.

2.4.2.2.- Propiedades mecánicas

Los resultados de los ensayos mecánicos se muestran en las figuras 2.9 y 2.10 y en la tabla 2.4.

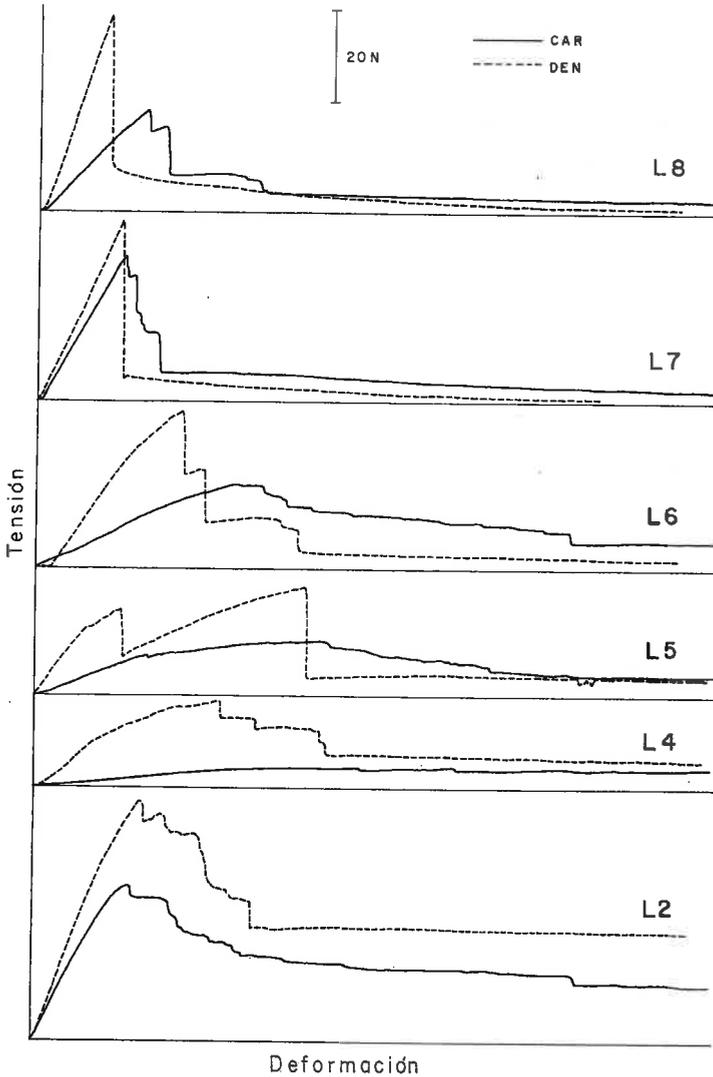


Figura 2.9.- Curvas tensión/deformación. Bidireccionales.

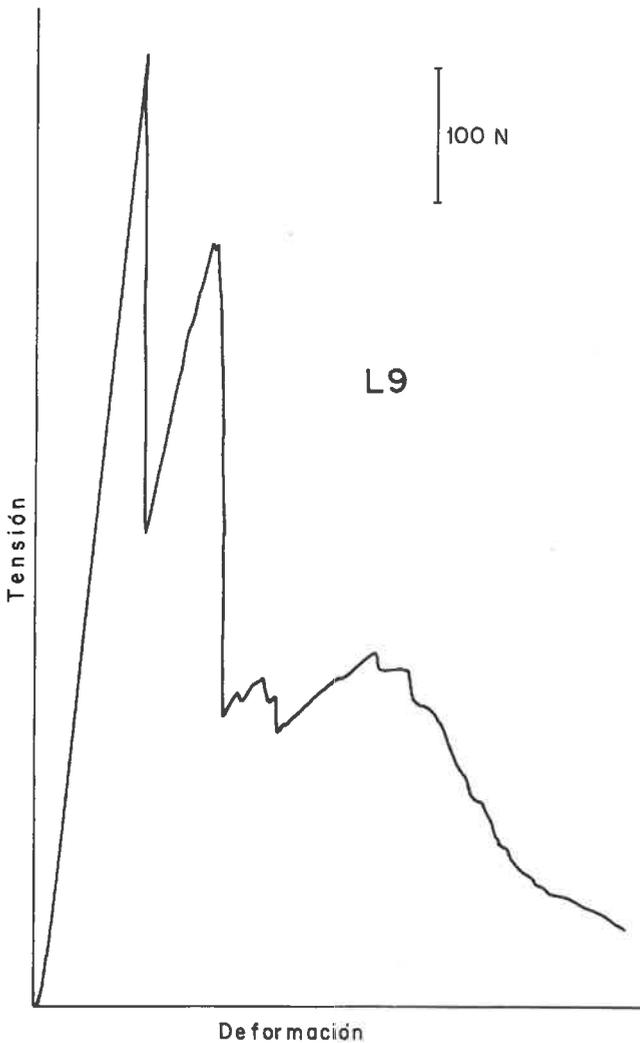


Figura 2.10.- Curva tensión/deformación. Unidireccional.

En la figura 2.9, "CAR" representa la muestra sin densificar y "DEN" la densificada. En la gráfica se puede ver el efecto de la densificación que trae consigo un aumento de resistencia y módulo así como una modificación del tipo de fractura.

Tabla 2.4.- Valores del Módulo de Flexión (E) y Resistencia Final a Flexión (St) de los composites.

Muestra		E (GPa)	St (MPa)
L2	Car	60	93
	Den	82	144
L5	Car	12	33
	Den	19	40
L6	Car	14	52
	Den	35	88
L7	Car	67	170
	Den	71	210
L8	Car	41	103
	Den	53	133
L9	Car	164	712

En L7 y L8, el tipo de fractura cambia de ser gradual ("Stepwise") en los carbonizados a catastrófica en los densificados. Este tipo de rotura puede ser debida a la clase de fibra utilizada, que es una fibra de alto módulo con superficie tratada químicamente para aumentar el enlace con la matriz. La propagación de las grietas no continúa a través de la interfase sino que lo hacen a través de la fibra, rompiéndola. En el composite inicial, previo a la densificación, compiten dos mecanismos de fractura. El material es muy compacto y hay una fracción de fibra enlazada

considerable. Al aplicar la deformación y producirse la grieta que va a dar lugar a la fractura, esta tenderá a romper la fibra. Sin embargo, también cabe la posibilidad de que se desvíe en parte a través de la interlámina. Esto motiva la caída de la carga soportada rápidamente, aunque por pasos, ya que la grieta no se propaga por completo transversalmente a las fibras, cortándolas. Observando el material después del ensayo, se ve que la fractura presenta rotura de fibras con delaminaciones pequeñas en las láminas externas. Estas delaminaciones no son muy extensas pero permiten que haya más de un punto de fractura y que no sea catastrófica. En el composite densificado ya no tiene lugar la delaminación parcial. La compactación es muy extensa, la mayoría de las fibras están fuertemente unidas a la matriz, con lo que la fractura se propaga transversalmente a las fibras rompiéndose por completo el composite.

En L5 y L6 se observa un cambio en el mismo sentido pero más atenuado. Los composites iniciales, siguen prácticamente un comportamiento plástico debido a las imperfecciones del material, la excesiva porosidad hace que la matriz no ligue adecuadamente las fibras dando delaminaciones continuas, no bruscas, ya que la matriz se va resquebrajando poco a poco según se va aplicando la carga; esto motiva que la fractura se presente de una forma más o menos continua. En los densificados, la matriz introducida ocupa buena parte de la interfase (la densificación se realizó con la brea PP1, con alto rendimiento en carbono). Esta fracción de matriz, introducida durante la densificación, es la que soporta ahora la carga. Al ser limitada la cantidad de matriz aportada, la carga que puede soportar también lo es, provocando una rotura brusca una vez alcanzado ese límite, rompiendo por delaminación al no poder soportar el resto del material la carga soportada por esa matriz. En L5 se observa cómo después de la primera delaminación, todavía queda, en el resto de las láminas, resistencia suficiente como para soportar más carga de la soportada antes de la delaminación.

En L4 la mala calidad del material tanto en el composite inicial como en el densificado queda manifiesta, sufriendo en ambos casos continuas delaminaciones sin apenas resistencia.

En L2 prácticamente no se aprecian diferencias entre los dos materiales. El tipo de fractura es el mismo. La densificación provoca un aumento del módulo al aumentar la unión fibra/matriz, y un aumento de resistencia al ser un material más compacto. La fractura en ambos casos es por delaminación no completa, con alguna rotura de fibras. La delaminación sufrida es mucho mayor que en el caso de L7 no densificado. El mantenimiento del tipo de fractura puede ser debido a la mayor fracción en volumen de fibra. Una baja proporción de matriz entre láminas favorece la delaminación y la compactación favorece la rotura de fibras. Este doble mecanismo de propagación hace

que la fractura sea escalonada. Cuando la grieta se propaga rompe las fibras, pero luego, tiene la posibilidad de desviarse a través de la interlámina, evitando la fractura catastrófica del composite. Más tarde, al desviarse por la interlámina y alejarse de la zona de máxima tensión, la delaminación puede ser frenada por la matriz y la interfase. La densificación produce un llenado de las cavidades en el interior del composite, sin aumentar la capa de brea entre las láminas. Por la mayor compactación resiste más tensión pero cuando la grieta se genera tiene la opción de este segundo mecanismo de propagación que evita el fracaso del material.

En el caso del composite L9, se ve claramente el aumento de resistencia al utilizar fibras unidireccionales (Tabla 2.4). La resistencia mecánica de las fibras está, básicamente, en su eje longitudinal, por lo tanto, cuando se utilizan telas, la eficiencia se divide a la mitad ya que hay el mismo número de fibras en una dirección que en otra. Al mismo tiempo, por las ondulaciones producidas durante el tejido, la resistencia de las telas es aún menor. Por otro lado, dada la geometría de los composites unidireccionales, la fracción en volumen en fibra es más elevada. Por consideraciones puramente geométricas, el límite máximo en V_f está en 90,6% en 1-D, 78,5% en los 2-D y 67,9% en los 3-D. No obstante, aunque las propiedades longitudinales en los composites unidireccionales pueden ser excelentes, dejan mucho que desear las transversales.

La fractura sufrida por el composite L9 fue por delaminación con rotura de fibras. El hecho de sufrir delaminación este composite unidireccional, puede ser explicado por el procedimiento de fabricación utilizado y la distribución de tensiones que causa este tipo de ensayos. Durante el hilado del composite, se disponen sucesivas capas de haces resultando estos en una estructura laminar de alguna forma semejante a la de las telas bidireccionales. Se puede observar al microscopio una menor densidad de fibras en

esas regiones. Por el procedimiento de fabricación, la distribución de las fibras no es completamente homogénea.

2.5.- CONCLUSIONES

Una conclusión que se puede obtener de este estudio es que las variables de presión y ciclo de temperatura pueden optimizar la fabricación del composite siempre que se use una brea de la calidad adecuada. Las características de la brea son importantes dado que determinan la pérdida en peso durante el tratamiento térmico, así como las diferentes reacciones que tienen lugar durante la carbonización y que son responsables de que la textura óptica evolucione de una u otra forma, condicionando la resistencia mecánica del material.

A partir de la densificación se puede concluir que:

- * La cantidad de matriz introducida en la densificación es proporcional a la porosidad del composite inicial.
- * La mejora obtenida en la densificación depende de lo adecuado que sea el composite de partida. No es posible conseguir un composite bueno si el anterior no lo es. Lo único que se obtiene es una mejora relativa. La introducción de múltiples ciclos de densificación no lograría mejorar suficientemente esos composites por la generación de porosidad cerrada en cada uno de los ciclos.
- * En todos ellos se consigue una mayor rigidez, cambiando el tipo de fractura a catastrófica. El tipo de fibra es de alto módulo y con superficie tratada, lo que favorece este cambio.

Otras conclusiones que se pueden obtener a partir de la caracterización de los composites son:

- * Las curvas tensión/deformación de los diferentes tipos de fractura, describen adecuadamente las diferentes rutas de fabricación.
- * La pérdida de resistencia y descenso del módulo de flexión del composite L8, a pesar de tener mayor densidad que el L7, puede ser debido a una menor fracción en fibras y a la existencia de zonas isótropas en la matriz. Esta textura óptica no tiene la posibilidad de desviar la trayectoria de una grieta en propagación, lo que explicaría su menor resistencia. Por otro lado, la presencia de negro de humo podría presentar problemas de mojabilidad, lo que explicaría su menor módulo de flexión y resistencia.
- * Se han encontrado dos mecanismos de fractura principales :
 - **Por delaminación**, fundamentalmente en matrices porosas débilmente ligadas a la fibra.
 - **Por rotura de fibras**, en composites con alta densidad y con una fuerte unión fibra/matriz.
- * La fractura no catastrófica del composite L2 densificado hace pensar que, la rotura por delaminación está en parte gobernada por la cantidad de matriz en la interlámina. Un control del espesor interlaminar permite una reducción de la delaminación, permitiendo así un control sobre el tipo de fractura.

2.6.- REFERENCIAS

1. S. Kimura, K. Yasuda, M. Inagaki, and E. Yasuda. *Rpt. Res. Lab. Eng. Mats. Tokyo Inst. Tech.* N° 9 (1984).
2. K. Kamramura, S. Kimura, E. Yasuda, and M. Inagaki. *Tanso (Carbon)* **109**, 1946.
3. M. Granda, J. Bermejo, S.R. Moinelo and R. Menéndez. *Fuel* **69**, 702-705 (1990).
4. M. Granda, R. Menéndez, S.R. Moinelo, J. Bermejo and C.E. Snape. *Fuel* **72**, 19-23 (1993).
5. M. Granda, Tesis Doctoral "Influencia de la composición química de las breas en su comportamiento térmico", Universidad de Oviedo (1992).
6. S. Arianoutsos, N. Murdie, S. Takano, and C.P. Ju. Six Annual Conference on Materials Technology. Composite Technology. April 10-11, 1990. The Materials Technology Center, Southern Illinois University at Carbondale, Carbondale, Illinois, USA.
7. M.A. Forrest and H. Marsh. "Coal and coal products: Analytical characterization techniques". Vol. 205, Ed. E.L. Fuller Jr., American Chemical Society, Washington DC, USA, p.1 (1982).

CAPÍTULO 3

DISEÑO DE EQUIPOS

CAPÍTULO 3

DISEÑO DE EQUIPOS

3.1.- INTRODUCCIÓN

Como se ha visto en el capítulo anterior, el método de fabricación utilizado sólo dio buenos resultados en el caso de una brea de petróleo. Esta brea, por su elevado punto de reblandecimiento, tiene un alto rendimiento en carbono y genera una matriz sin excesiva porosidad. El control de las variables de proceso y una densificación posterior permitieron mejorar, a partir de breas de alquitrán de hulla, las propiedades de los materiales, si bien no fue suficiente para la obtención de un material de altas prestaciones.

Las breas de alquitrán de hulla que produce la industria asturiana y, en general la española, si bien tienen una buena calidad para la preparación de electrodos para la industria del aluminio, no son óptimas para otras aplicaciones fuera de su uso habitual. Además de generar una elevada porosidad, derivada de la presencia de compuestos ligeros, en ocasiones contienen impurezas que se presentan como partículas sólidas infusibles de naturaleza carbonosa (carry-over) de gran tamaño ($>50 \mu\text{m}$), introducidas en el alquitrán en las propias baterías de coque por arrastre. Estas partículas, que forman parte de los insolubles en quinolina primarios de una brea, son muy perjudiciales por crear zonas con fuertes tensiones internas, propicias para una rotura anticipada y anómala del material.

Previo a cualquier estudio, se hizo necesario el desarrollo de una infraestructura, a escala de laboratorio, adecuada al tipo de breas a utilizar en la preparación de los materiales compuestos.

Si bien de cara a una aplicación industrial, los composites fabricados a partir de arquitecturas fibrilares bi- y tri-dimensionales son los más utilizados, se hace imprescindible profundizar en el estudio de los unidireccionales. Los composites unidireccionales son los únicos que permiten correlacionar la estructura del material con sus propiedades, y las características de los precursores. En una estructura bidimensional, el propio tejido proporciona una distorsión, en su tercera dimensión, debida al entrecruzamiento de los haces de fibras, resultando muy difícil predecir y controlar la disminución de las propiedades de la fibra por esta deformación, y en consecuencia determinar la eficacia del material ligante (matriz). Por otro lado, la infiltración de la matriz dentro de la estructura fibrilar es más difícil pudiéndose generar intersticios no impregnados de forma más o menos aleatoria. Todos estos inconvenientes impiden realizar un estudio profundo de la interacción de los dos materiales en la interfase. Adicionalmente, el estudio de composites unidireccionales proporciona criterios y parámetros de gran utilidad a la hora de extrapolar los resultados a la fabricación de piezas reales a nivel industrial con propiedades específicas y arquitecturas más complejas. El único criterio no extrapolable es la capacidad de infiltración. Una brea adecuada para la fabricación de composites unidireccionales podría generar problemas en otras disposiciones fibrilares.

3.2.- IMPREGNACIÓN DE FIBRAS UNIDIRECCIONALES

3.2.1.- Criterios de diseño

3.2.1.1.- Impregnación

El criterio básico para realizar una buena impregnación es el de lograr una adecuada introducción de la brea dentro del haz de fibras. La mojabilidad es uno de los parámetros exigidos en la fabricación de breas en la industria, por lo que inicialmente

las breas que se utilizarán en el presente trabajo, al ser comerciales, poseen buena mojabilidad. Sin embargo, el tratamiento térmico/químico al que se someten las breas, para mejorar el rendimiento en carbono, pudiera originar un aumento de la viscosidad generando una pérdida de contacto físico entre fibra y brea. De esta forma, es necesario prever un mecanismo que fuerce su introducción dentro del haz de fibras.

3.2.1.2.- Disposición de la fibra

Debido a la utilización de haces de fibras, es posible la formación de zonas no homogéneas por la distribución en capas (véase capítulo anterior). El material se va devanando haz tras haz y al depositarse genera deficiencias en el empaquetamiento, creando espacios ocupados sólo por brea e, incluso, capas completas constituidas únicamente por brea. Aunque el posterior moldeo amortigua este efecto, no es suficiente. Es necesario utilizar un sistema de devanado que permita distribuir homogéneamente las fibras, de forma equidistante, anulando la simetría del proceso de empaquetamiento por devanado de haces de fibras.

Por otro lado, es necesario conseguir la máxima alineación con respecto al eje longitudinal de la fibras. Una excesiva cantidad de brea en la impregnación podría producir deformaciones en la etapa de moldeo, al ser arrastradas las fibras por la brea en su camino hacia el exterior del molde. Existe otra posible causa de deformación propia de la forma de construcción del material. Para la disposición de la fibra se necesita un movimiento de rotación y otro de traslación, la coordinación de ambos es necesaria para asegurar una adecuada alineación.

El motivo fundamental de buscar dicha alineación es porque las propiedades mecánicas de cualquier fibra y, especialmente en las fibras de carbono, se encuentran

en su eje longitudinal. Estas propiedades sufren una caída brusca por una mínima desviación de esa dirección preferente (Fig.3.1).

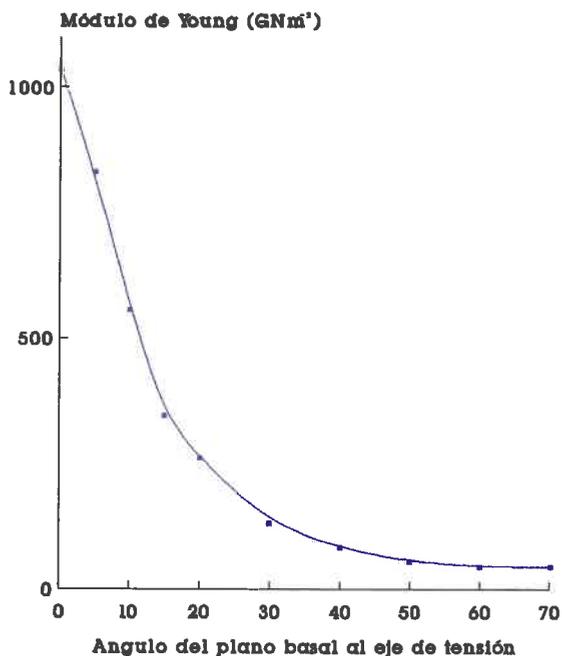


Fig.3.1.- Variación del módulo de Young con el ángulo de tensión

Esta brusca variación es consecuencia de la propia estructura del grafito, donde los enlaces fuertes se encuentran en los planos basales, que están unidos entre sí por débiles fuerzas de atracción electrostática, tipo Van der Waals. La orientación de estos planos gráficos en las fibras es coaxial a éstas. De igual forma, la orientación de los planos basales de la matriz es coherente con las fibras. En la figura 3.2 se observa cual es la variación en la resistencia de las fibras, en la dirección donde se aplica el

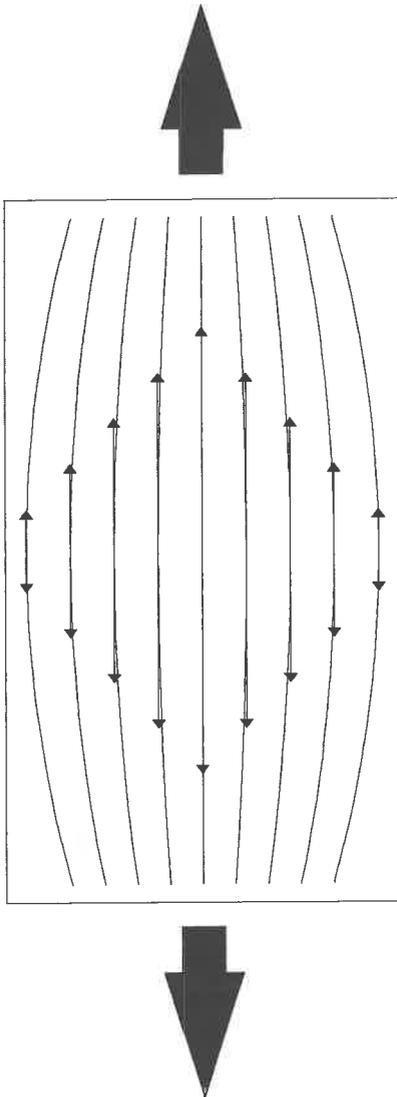


Fig.3.2.- Variación de la resistencia de las fibras en la dirección del esfuerzo en presencia de una deformación.

esfuerzo, en presencia de una deformación tipo. Este tipo de deformaciones es muy habitual en el moldeo del material preimpregnado si existe un exceso de brea mojando las fibras. Una variación semejante se encuentra en los casos de un deficiente bobinado, incluso en el caso de aplicar un esfuerzo inferior a la resistencia de la fibra; existen zonas del material cuya resistencia en esa dirección es menor provocando la rotura anticipada y posterior propagación. Es necesario, por lo tanto, dotar al equipo de impregnación de un sistema de control de la brea aportada, así como de un mecanismo de alineación perfecta. De la eficacia de este control dependerá las propiedades finales del material y la posibilidad de poder realizar un estudio comparativo de la influencia de distintos precursores de matriz.

3.2.1.3.- Estado físico de la brea

Otro punto a decidir en el diseño del equipo es la forma de disponer la brea para la impregnación. Existen dos posibilidades,

ambas con sus ventajas e inconvenientes: en estado fundido y en disolución.

La utilización de disoluciones de brea tiene ventajas como el poder realizar la impregnación a temperatura ambiente, posibilidad de utilizar breas de alta viscosidad y la simplicidad de la manipulación. Sin embargo, presenta inconvenientes tales como el encarecimiento del proceso, la imposibilidad de disolución completa de la brea y la dificultad añadida de eliminación del disolvente (los vapores producidos por un secado forzado podrían deteriorar la estructura/disposición de las fibras en el material en su salida hacia el exterior).

Una impregnación en estado fundido presenta una serie de inconvenientes tales como la posible modificación de la brea al ser sometida a elevadas temperaturas para alcanzar una fluidez adecuada, problemas de solidificación en el camino hacia el bobinado y la producción de volátiles, muy tóxicos, en el medio de trabajo. Como ventaja presenta una impregnación 100% efectiva sin la posibilidad de pérdida de matriz entre fibras en el secado del disolvente.

Para este trabajo se optó por la búsqueda de soluciones tecnológicas para ambos métodos aunque, posteriormente, sólo se realizaron experiencias en disolución.

3.2.2.- Elección de soluciones a los criterios de diseño

Para conseguir una buena impregnación y minimizar la falta de homogeneidad durante la distribución del haz, se planteó la obtención de la mayor dispersión posible del haz de fibras. De esta forma, al estar el haz casi en una disposición de monofilamento, se facilita la introducción de la brea y, al mismo tiempo, se logra una disposición fibra sobre fibra sin generar intersticios ni capas entre haces. El camino del haz a través de rodillos mejora la impregnación y el paso final por un estrangulamiento

elimina la brea en exceso, termina con la dispersión del haz, trabajando además en el mismo sentido de favorecer la introducción de la brea. En la figura 3.3 muestra un esquema del proceso de impregnación.

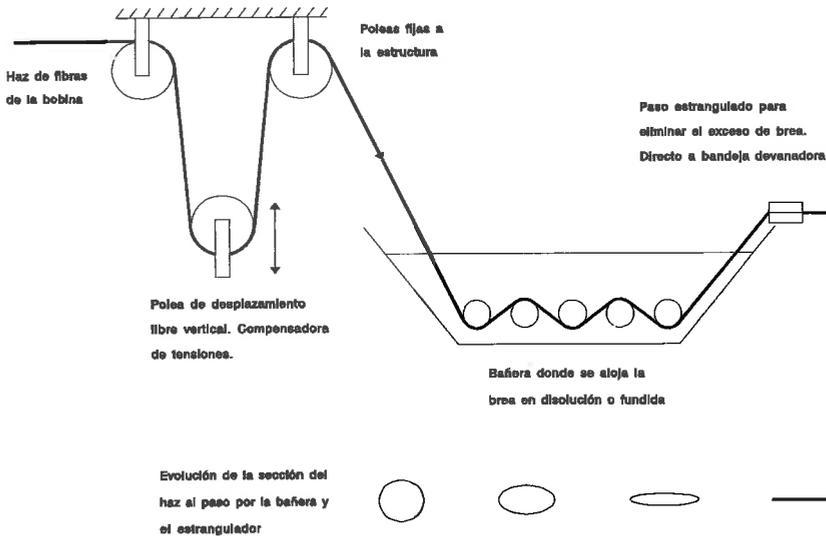


Fig.3.3.- Esquema del paso del haz de fibras a través de la bañera de impregnación.

Adicionalmente, la placa donde se van devanando las fibras genera unas tensiones diferenciales dependiendo del estado de rotación en el que se encuentre. Para evitar este problema, se introdujo un bucle compensador de tensiones que consta de una polea con movimiento vertical libre. El peso de la polea móvil es ajustable y está en función de la pérdida de tensión generada por el estrangulamiento, rodillos de impregnación, resto de poleas y el carrete de fibras. Si esta pérdida de tensión se mantiene constante, la tensión de devanado es constante e igual al peso de la polea. La impregnación con una brea más viscosa genera más pérdida de tensión en el estrangulador y rodillos de impregnación, teniendo que aumentar el peso de la polea

móvil para que pueda seguir suspendida. El estrangulador tiene un regulador del cierre para establecer con carácter empírico la apertura más adecuada para garantizar una perfecta impregnación sin un contenido excesivo en brea.

La placa donde se van devanando las fibras tiene dos motores de precisión, uno de rotación y otro de traslación, con los que se ajusta la densidad de empaquetamiento. Ambos se sincronizan para lograr una traslación por revolución igual al ancho del haz emergente del estrangulador. De esta forma se consigue un perfecto empaquetamiento de fibras totalmente alineadas y sin huecos entre haces.

La bañera dispone de un sistema calefactor, con aislamiento térmico, con el propósito de poder realizar impregnaciones en estado fundido. La temperatura de impregnación se fija vía termostato dependiendo de la naturaleza de la brea a utilizar. Esta bañera, junto con un sistema de extracción de volátiles, permite realizar un calentamiento y esperar a la estabilidad térmica de la brea antes de la impregnación. No obstante, las impregnaciones en estado fundido sólo son posibles con breas de bajo punto de reblandecimiento. A medida que aumenta el punto de reblandecimiento de la brea, aumenta la temperatura a la que ésta alcanza su mínima viscosidad, llegando un punto en el que la impregnación en estado fundido no es posible por este mecanismo ya que se tendría que realizar un tratamiento térmico excesivo. La figura 3.4 muestra una fotografía del equipo, el cual ha sido específicamente diseñado por el autor de la presente memoria, y construido por la empresa ADEPRO para la realización del proyecto de investigación del que forma parte este trabajo.

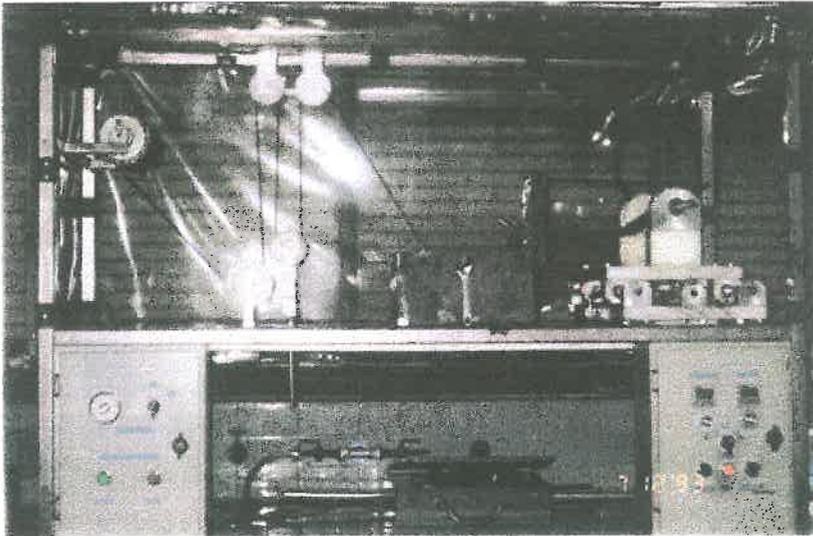


Fig. 3.4.- Equipo de impregnación de fibras unidireccionales

3.3.- EQUIPO DE MOLDEO/CURADO DE PREIMPREGNADOS

3.3.1.- Criterios de diseño

3.3.1.1.- Moldeo

El equipo ha de ser capaz de realizar un tratamiento térmico adecuado para conseguir la eliminación de los volátiles de las breas. Este tratamiento debe de realizarse a temperaturas próximas a la de formación de mesofase. Una temperatura superior generaría una viscosidad muy elevada con lo que la brea arrastraría a las fibras en su camino hacia el exterior del molde, o presentaría problemas de compactación. Podría ser conveniente realizar la eliminación de volátiles a vacío para evitar temperaturas excesivamente elevadas.

La aplicación de la presión de moldeo ha de tener una regulación tan precisa como sea posible para disminuir la velocidad de evacuación de brea y así minimizar las posibles deformaciones.

La aplicación de presión gaseosa después del moldeo podría beneficiar la introducción de la brea dentro del haz de fibras eliminando quedades internas.

3.3.1.2.- Curado

Una vez conformado el material se debería minimizar al máximo la evolución de volátiles que generen porosidad. Una de las formas más efectivas de conseguirlo es mediante una carbonización a presión.

Otra variable a controlar es la temperatura a la que la brea alcanza la estabilidad térmica; lograr un punto de transición vítrea del material superior a la temperatura de carbonización. Si no se consiguiese esta estabilidad térmica, el material podría deformarse al carbonizarse fuera de su molde y sin presión de moldeo. Esta solidificación ocurre a temperaturas próximas o superiores a los 600 °C.

3.3.2.- Elección de soluciones a los criterios de diseño

Se optó por una prensa de platos calientes con atmósfera controlada (ver fotografía en la figura 3.5), especialmente diseñada por el autor de esta memoria, y construida por la empresa ADEPRO para la realización de este trabajo. Los platos, construidos con acero indeformable a las altas temperaturas de moldeo, se alojaron en el interior de una cámara herméticamente cerrada capaz de soportar vacío absoluto, así como altas presiones (200 bar). Se optó por una temperatura máxima de trabajo de 900 °C.

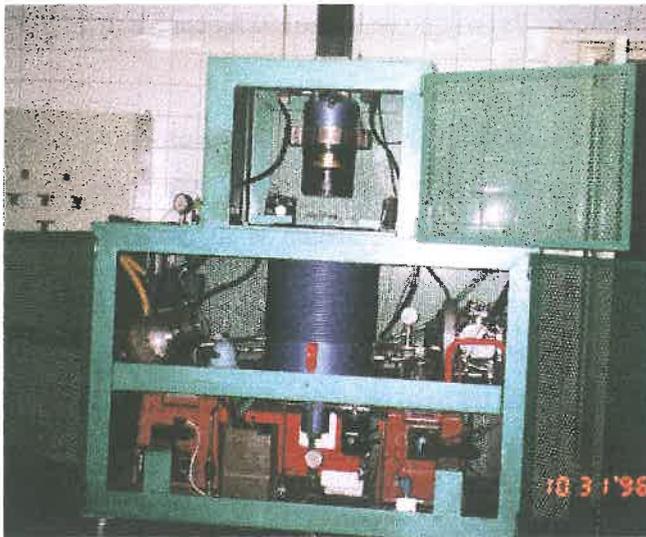


Fig. 3.5.- Equipo de moldeo/curado de preimpregnados

Con el objeto de conseguir una distribución de temperatura homogénea se dotó a cada plato de dos resistencias concéntricas e independientes con un regulador de temperatura programada por cada una.

El equipo dispone de una bomba de vacío y un compresor de alto caudal con el objeto de poder realizar ciclos presión/vacío y así conseguir una correcta desvolatilización y una infiltración óptima.

Se acopló al plato inferior un grupo hidráulico, regulado por una microválvula automática, encargada de ejercer la presión de moldeo de forma programada y finamente controlada en continuo. Por otro lado, debido a las altas temperaturas de trabajo, es necesario tener en cuenta la dilatación de los platos. Con la introducción de una válvula automática, el grupo hidráulico descarga aceite del circuito y así se obtiene una presión de moldeo constante o programada durante todo el proceso. El grupo

puede alcanzar presiones de moldeo de hasta $150 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$, con un diámetro de platos de 20 cm.

El equipo, en su conjunto, está controlado por ordenador programándose los ciclos de presión gaseosa, temperatura y presión de moldeo. Asimismo es posible almacenar las curvas reales de proceso para la generación de históricos.

Este equipo permite realizar una completa desvolatilización con temperatura programada bien a presión atmosférica o a vacío, la ejecución de un moldeo lento con una rampa determinada y, en un paso posterior, la realización de una carbonización a presión en atmósfera inerte a temperaturas suficientemente elevadas como para conseguir la estabilización completa del material. La aplicación de sucesivos ciclos de presión/vacío durante la rampa de moldeo permite una correcta infiltración de la breá dentro de la estructura fibrilar.

La fabricación del composite por esta vía permite la obtención de un material denso que, junto con la utilización de una breá mejorada, con alto rendimiento en carbono, podría eliminar la exigencia de posteriores densificaciones, obteniendo así un material económicamente viable para su utilización en aplicaciones diversas.

En aplicaciones especiales, donde se requieren altas prestaciones del material, podría seguir siendo necesario algún ciclo posterior de densificación. Por la propia estructura del equipo de moldeo/curado, es posible realizar en él una reimpregnación en estado fundido. Para este proceso, se utilizaría la ventaja de trabajar a vacío para conseguir la desvolatilización de la breá y la eliminación del aire dentro de los poros. La aplicación de presión forzaría la introducción de la breá dentro del entramado poroso y, la aplicación de ciclos presión/vacío, optimizaría el ciclo de reimpregnación. De igual forma, podría ser realizado "in-situ" el posterior curado de la breá infiltrada vía carbonización a presión, aumentando su rendimiento en carbono y disminuyendo la exudación de la breá.

CAPÍTULO 4

*MODIFICACIÓN DE BREAS DE ALQUITRÁN DE
HULLA POR TRATAMIENTO OXIDATIVO CON AIRE*

*INFLUENCIA EN LA COMPOSICIÓN QUÍMICA
Y PROPIEDADES DE LA BREA*



CAPÍTULO 4

MODIFICACIÓN DE BREAS DE ALQUITRÁN DE HULLA POR TRATAMIENTO OXIDATIVO CON AIRE

INFLUENCIA EN LA COMPOSICIÓN QUÍMICA Y PROPIEDADES DE LA BREA

4.1.- INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos carbono/carbono han desarrollado gran expectación en todo el mundo debido a sus peculiares características y propiedades únicas. Sin embargo, su alto coste de fabricación, debido a un laborioso procesado en varios ciclos, una ingeniería hasta ahora incipiente, un bajo rendimiento en las propiedades de las fibras y el rápido deterioro en atmósferas oxidantes a altas temperaturas, han limitado sus usos y aplicaciones a ámbitos muy concretos en el campo de los materiales estructurales [1-3]. No obstante, a pesar de estas limitaciones, existe una fuerte demanda de materiales compuestos carbono/carbono, quizás de no tan alta eficacia como los usados en aplicaciones aeroespaciales, pero a un coste razonable, para su uso en sectores críticos, en los que no resulta fácil imputar un alto precio (frenos en grandes vehículos comerciales, grúas, etc) [4].

El desarrollo de un precursor de matriz adecuado es el punto de partida para reducir el coste de producción y mejorar las propiedades de los materiales compuestos c/c. Este desarrollo de los precursores de matriz podría traer consigo una modernización de la tecnología convencional, pudiendo llegar a usarse estos materiales en aplicaciones más rutinarias [2, 5].

Un buen precursor de matriz para materiales compuestos carbono/carbono ha de reunir, entre otras, las siguientes características [2]:

- a) Tener un alto rendimiento en carbono, incluso en una carbonización a presión atmosférica.
- b) Una fluidez adecuada así como una alta mojabilidad hacia el refuerzo.
- c) Producir materiales carbonosos de baja porosidad, alta resistencia mecánica y alta resistencia a la oxidación a temperaturas elevadas.

Las breas de alquitrán de hulla juegan un papel importante como materia prima para la fabricación de materiales carbonosos. Las propiedades de estos materiales carbonosos están controladas por las propiedades físicas y químicas de la brea y su comportamiento durante la carbonización [6, 7]. Además de estos aspectos, las variables de procesado también contribuyen a confirmar el material resultante como se ha visto en el capítulos anteriores. La mayor desventaja de las breas de alquitrán de hulla comerciales para ser usadas como precursoras de materiales carbonosos densos es su bajo rendimiento en carbono y el elevado volumen de poros que se originan en la carbonización, lo que conduce a materiales con propiedades físicas y mecánicas bastante pobres. Para obtener un material denso es necesario aplicar sucesivos ciclos de densificación, con el subsiguiente encarecimiento. A pesar de estas limitaciones, las breas de alquitrán de hulla tienen un potencial muy prometedor por su bajo precio y flexibilidad para producir materiales carbonosos diferentes con la simple modificación de las condiciones experimentales del proceso.

En un intento por optimizar las breas para estos usos se han llevado a cabo diversos tratamientos para mejorar las propiedades del material resultante. Estos pueden ser englobados en los siguientes procesos:

- a) Eliminación exhaustiva de la fracción volátil [8]
- b) Polimerización controlada [9]
- c) Adición de aceleradores de la coquización [10, 11]

El tratamiento de la brea por burbujeo de aire a bajas temperaturas, segundo grupo, promete ser un procedimiento adecuado por su sencillez y bajo coste. Una polimerización, inducida por los oxi-radicales introducidos [12-14] aumenta el peso molecular de la fracción ligera que de esta forma se incorpora a la brea en la posterior carbonización. La polimerización ocasiona un aumento en la viscosidad, incrementando la dificultad para la orientación laminar de las estructuras aromáticas. Ambos factores limitan el crecimiento y coalescencia de la mesofase formada durante el tratamiento térmico de la brea. Los estudios actuales acerca del tratamiento oxidativo por burbujeo de aire se centran fundamentalmente en el uso de las mismas para la fabricación de fibras de carbono isótropas de bajas prestaciones [15-17].

En el presente capítulo se estudia el efecto del tratamiento oxidativo de las breas por burbujeo de aire en su estructura química y propiedades físicas, con miras a obtener un precursor de propiedades mejoradas para la fabricación de materiales compuestos carbono/carbono. Se seleccionaron dos breas de alquitrán de hulla de diferente composición química al objeto de facilitar el conocimiento de los compuestos de la brea implicados en el proceso, así como los subsiguientes mecanismos de reacción. Posteriormente, se estudia su efecto en la estructura y propiedades del coque

resultante y del composite. Un primer estudio de la química involucrada es imprescindible, ya que va a ser la que controla las reacciones de carbonización y, en consecuencia, las propiedades del coque y del composite. De esta forma se pretende cubrir el vacío existente entre la caracterización química de precursores y la ingeniería de materiales.

4.2.- EXPERIMENTAL

4.2.1.- Tratamiento oxidativo de las breas

Se utilizaron dos breas de alquitrán de hulla comerciales, una ligante (CTPA) y otra de impregnación (CTPB). La tabla 4.1 muestra propiedades características de las mismas.

El tratamiento oxidativo realizado es similar al descrito por Barr y Lewis [12]. Las breas fueron tratadas en un reactor de pírex de 2 litros provisto de un agitador. Para el calentamiento se utilizó una manta eléctrica y se reguló la temperatura con un controlador Honeywell y un termopar tipo K (NiCr-NI) sumergido en la brea. La variación de temperatura fue siempre inferior a ± 1 °C.

1 kg de brea molida y tamizada a un tamaño inferior a 6 mm, se precalentó a una temperatura de 175 °C durante 30 min en nitrógeno. En estas condiciones la brea presenta una viscosidad adecuada para asegurar una correcta agitación. A partir de este momento, el calentamiento se continuó a 3 °C·min⁻¹ hasta 250 °C, bajo burbujeo de aire de 80 l·h⁻¹, y la temperatura se mantuvo hasta que la viscosidad dificultaba la agitación. Los tiempos de reacción se fijaron en 14 h para la brea CTPA y 18 h para la CTPB. Después del tratamiento térmico la brea se enfrió bruscamente hasta

temperatura ambiente. Se mantuvieron las mismas condiciones para los ensayos realizados a 275 y 300 °C. Las breas resultantes se molieron y tamizaron a un tamaño inferior a 0,4 mm.

Tabla 4.1.- Características de las breas estudiadas

Brea	Tratamiento	Análisis elemental (cp, %)					C/H	PR (°C)	RC (%)	IT (%)	IQ (%)
		C	H	N	S	O*					
CTPA	--	93.7	4.1	1.1	1.1 [†]	-	1.9	72	48.4	35.7	13.0
CTPA0	250°C/N ₂	94.0	3.9	1.1	0.5	0.5	2.0	92	54.3	42.9	15.8
CTPA1	250°C/Aire	93.8	3.5	1.1	0.3	1.3	2.2	151	70.8	59.8	39.3
CTPA2	275°C/Aire	94.0	3.5	1.1	0.4	1.0	2.2	171	72.1	62.6	49.2
CTPA3	300°C/Aire	93.2	3.4	1.0	0.5	1.9	2.3	223	79.4	70.0	53.5
CTPB	--	92.0	4.5	1.1	0.5	1.9	1.7	54	35.2	20.8	3.0
CTPB0	250°C/N ₂	92.3	4.5	1.2	0.4	1.6	1.7	70	37.8	23.7	4.2
CTPB1	250°C/Aire	92.7	4.0	1.1	0.4	1.8	1.9	148	62.4	52.7	39.2
CTPB2	275°C/Aire	93.1	4.1	1.2	0.4	1.2	1.9	164	64.4	53.8	42.9
CTPB3	300°C/Aire	92.7	4.0	1.1	0.6	1.6	1.9	219	67.9	60.5	45.9

** , por diferencia*

† , azufre + oxígeno

C/H, relación atómica C/H

PR, punto de reblandecimiento, TMA

RC, rendimiento en carbono (1000 °C)

IT, insolubles en tolueno

IQ, insolubles en quinolina

cp, combustible puro

Las breas CTPA y CTPB se trataron también en atmósfera inerte (N₂), en idénticas condiciones, para controlar el efecto del tratamiento térmico en si mismo. De esta forma se obtuvieron dos series de cinco breas compuestas por: una brea sin tratar, otra tratada térmicamente y tres tratadas oxidativamente por burbujeo de aire a tres temperaturas diferentes.

Los rendimientos en brea se determinaron por la diferencia entre el peso de la muestra introducida y el peso de la brea remanente en el reactor.

4.2.2.- Caracterización de las breas

4.2.2.1.- Punto de reblandecimiento

El punto de reblandecimiento de las breas (Tabla 4.1) se determinó mediante un equipo termomecánico (TMA) Seiko Instruments provisto de una probeta de 1 mm². 15 mg de brea, inicialmente reblandecida y enfriada en un crisol de aluminio. Se calentaron a 5 °C·min⁻¹ bajo un flujo de nitrógeno de 60 ml·min⁻¹ y una carga de penetración de 10 g. El punto de reblandecimiento se determinó a partir del punto de corte de las tangentes antes y después de la penetración.

4.2.2.2.- Rendimiento en carbono

Para la determinación del rendimiento en carbono se trataron cuatro gramos de brea en un horno tubular horizontal (110 mm diámetro interno) colocados en una navecilla cerámica de 42 mm de diámetro interno y 11 mm de altura. La muestra se calentó a 1 °C·min⁻¹ hasta 900 °C bajo un flujo de nitrógeno de 30 l·h⁻¹, manteniendo la temperatura máxima durante 30 min. El rendimiento en carbono se determinó por la diferencia entre el peso del coque resultante y el peso de la muestra original.

4.2.2.3.- Solubilidad de las breas

La determinación de la solubilidad de la brea en tolueno se llevó a cabo siguiendo procedimientos estandarizados [18]. Se introdujeron dos gramos de muestra con un

tamaño de partícula inferior a 0,4 mm en un matraz de 500 ml con 100 ml de tolueno, y se calentó hasta ebullición del mismo y mantenido bajo reflujo durante 30 min. El contenido se filtró en una placa cerámica del número 4 y el residuo se lavó con tolueno hirviendo hasta la eliminación completa de los solubles en tolueno (desaparición del color), y finalmente con 10 ml de acetona.

La solubilidad de las breas en quinolina se determinó de acuerdo con las normas ASTM [19]. Se introdujeron dos gramos de muestra en un matraz de 100 ml con 25 ml de quinolina y se calentaron en un baño de agua a 75 °C durante 20 min. La disolución se filtró en una placa cerámica del número 5 y el residuo se lavó con tolueno y acetona hasta la completa eliminación de los solubles en quinolina (desaparición del color).

4.2.2.4.- *Extrografía*

Las breas originales se fraccionaron en clases de compuestos de diferente funcionalidad y peso molecular por extrografía, con una secuencia de seis disolventes con polaridad creciente (n-hexano, 64% n-hexano / 36% benceno, cloroformo, 95% cloroformo / 5% dietil-eter, 93% cloroformo / 7% etanol, y piridina) según se describe por Granda *y col.* [20].

4.2.2.5.- XPS

El contenido en oxígeno de las breas se obtuvo por análisis elemental y XPS en la serie CTPB, usando un equipo Leybold Heraeus con rayos-X $MgK\alpha$ de energía 1253.6 eV con una potencia de 130 W y un vacío residual inferior a $5 \cdot 10^{-2}$ MPa. En todos los picos se tomó como referencia el pico principal 1s C-C/C-H a 284.6 eV. Se utilizó un

paso de energía en el analizador de 150 eV para registrar el espectro, a partir del cual se calculó la composición de la superficie. Asimismo, se obtuvo para cada muestra un espectro de alta resolución en las zonas C1s y O1s con una energía de paso de 50 eV.

4.2.2.6.- Espectroscopia Infrarroja

Los espectros de las breas originales y tratadas se obtuvieron sobre pastillas de KBr, en un espectrómetro Perkin Elmer 1750. Se utilizaron dos pastillas para cada muestra (muestra/KBr = 1/100) para disminuir errores experimentales. Se corrigió el scattering usando dos líneas base ($3800-1800\text{ cm}^{-1}$ y $1800-660\text{ cm}^{-1}$), y calibrados a $1\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ [21].

4.2.2.7.- Difracción de rayos-X

Los difractogramas de rayos-X de las muestras sólidas en polvo se obtuvieron de acuerdo con los procedimientos descritos por Japan Society for the Promotion of Science [22], con un difractómetro RIGAKU Geiger-Flex. La radiación empleada corresponde a la línea $K\alpha$ del Cu ($\lambda=0,15418\text{ nm}$), utilizándose un filtro de Ni.

4.2.3.- Pirólisis de las breas

El análisis termogravimétrico y térmico diferencial TGA/DTA se llevó a cabo en una termobalanza SETARAM, utilizando 30 mg de muestra, con una rampa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta $1000\text{ }^\circ\text{C}$, y un flujo de nitrógeno de $50\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

Al objeto de controlar la evolución de la mesofase, las breas se pirolizaron en un horno tubular horizontal, a $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta $450\text{ }^\circ\text{C}$, durante 30 min, en atmósfera de nitrógeno. A continuación, las muestras se extrajeron del horno y se enfriaron rápidamente con nitrógeno.

4.2.4.- Microscopía óptica de las breas pirolizadas

Los pirolizados de las breas se embebieron en una resina epoxi, se pulieron por procedimientos habituales y se examinaron usando un microscopio Leitz con luz polarizada y una placa de retardo de 1λ . Las distintas estructuras observadas se evaluaron con un contador de puntos SWIFT conectado al microscopio, sobre 500 puntos estadísticamente seleccionados. Este análisis incluye la evaluación de: a) agregados de insolubles en quinolina primarios y mesofase (similares a los mosaicos en el coque), b) esferas de mesofase, c) mesofase coalescida (similar a los dominios en el coque) y d) material isótropo.

4.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1.- Caracterización de las breas originales

La brea CTPA presenta un mayor contenido en insolubles en quinolina primarios (IQ) y una mayor aromaticidad que la brea CTPB, según muestra la tabla 4.1.

Para obtener un mejor conocimiento de la composición química de las breas, y así disponer de información sobre su comportamiento en el tratamiento oxidativo, las breas fueron caracterizadas por extrografía. El fraccionamiento de las breas por extrografía, con una secuencia de seis disolventes de polaridad creciente, permite la obtención de seis clases de compuestos que incluyen: alifáticos (I), aromáticos neutros ligeros (II), compuestos heterocíclicos neutros (III), compuestos fenólicos y bases nitrogenadas de bajo peso molecular (IV), bases nitrogenadas pesadas y amidas cíclicas (V) y compuestos altamente polares (VI). Una última fracción (VII), integrada por compuestos altamente polares y de gran peso molecular, se obtuvo mediante extracción en Soxhlet con piridina del material retenido en la columna. La figura 4.1 muestra el

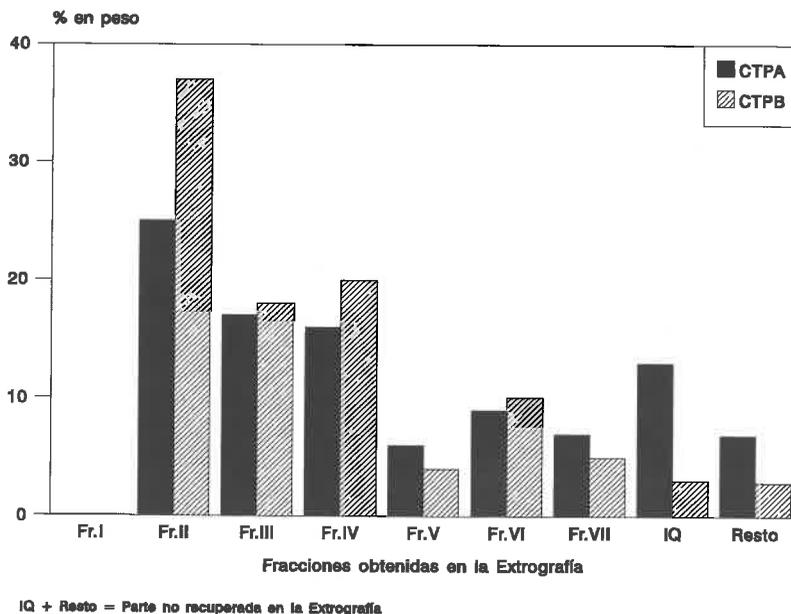


Figura 4.1.- Distribución relativa de fracciones obtenidas por extracción en las breas CTPA y CTPB

porcentaje de distribución de las diferentes fracciones para las dos breas. La brea CTPB contiene una mayor proporción de compuestos neutros ligeros (fracción II), compuestos fenólicos y bases nitrogenadas (fracción IV) que la brea CTPA [23]. La parte no recuperada es un 20% más alto en la brea CTPA que en la CTPB y está compuesta principalmente por IQ primarios. Considerando que la brea CTPB es una brea de impregnación y teniendo en cuenta los datos analíticos de la tabla 4.1, que muestra un mayor contenido en oxígeno, se supone que la fracción IV está principalmente compuesta de grupos fenólicos y otros compuestos oxigenados.

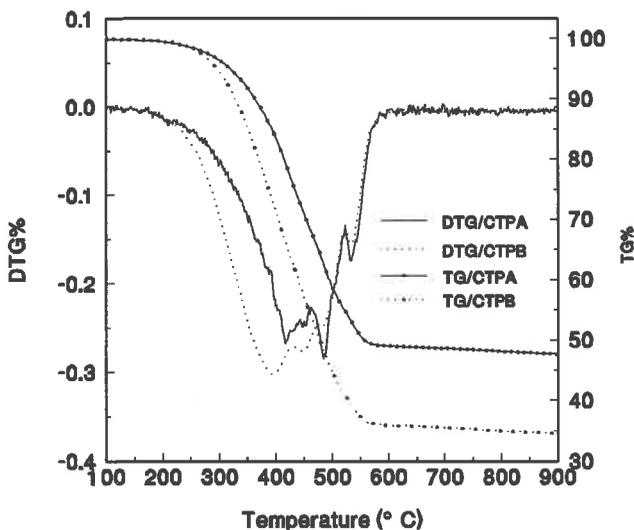


Figura 4.2.- Curvas TG y DTG de las breas CTPA y CTPB

Las curvas TG y DTG presentan interesantes diferencias de comportamiento entre las dos breas como se muestra en la figura 4.2. La pérdida en peso es siempre superior en el caso de la brea CTPB y la diferencia es más notable a partir de los 500 °C. La máxima velocidad de pérdida en peso, para la brea CTPB, se presenta a 395 °C debido a su mayor contenido en componentes ligeros, mientras que para la brea CTPA aparece a 420 °C. Esta última muestra picos importantes a 480 y 535 °C que, como será discutido posteriormente, no se verán afectados por el tratamiento oxidativo.

4.3.2.- Propiedades de las breas tratadas

Los tratamientos efectuados a las breas tuvieron como principal objetivo el conseguir un alto rendimiento en carbono sin destruir una buena mojabilidad hacia el substrato carbonoso y reteniendo su capacidad de formar coques con un alto orden

estructural. Éste fue el motivo de utilizar temperaturas moderadas y con tiempos que aseguran todavía una adecuada fluidez.

Ni el burbujeo de aire ni la temperatura tuvieron una influencia significativa en los rendimientos en brea, los cuales fueron similares en todas ellas. Se obtuvieron rendimientos del 88% para la serie CTPA y 86-87% para la serie CTPB.

El tratamiento oxidativo produjo un significativo incremento en el punto de reblandecimiento (PR) en ambas series; el efecto de la temperatura no fue tan importante (Tabla 4.1). El hecho de que ambas series tengan un PR semejante a una temperatura dada es consecuencia de las diferentes condiciones experimentales usadas (tiempos diferentes). Los PR se encuentran en el rango 151-223 °C para la serie CTPA y 148-219 °C para la serie CTPB.

El rendimiento en carbono (RC), medido por la diferencia en peso durante la pirólisis de las breas a 900 °C, aumenta de la misma forma que el PR, variando de 48,4 a 79,4, y de 35,2 a 67,9, para las series CTPA y CTPB, respectivamente (Tabla 4.1). Sin embargo, según asciende la temperatura de tratamiento, el aumento en el RC se hace cada vez menor mostrando, para el rango de temperaturas 250-300 °C, sólo un incremento del 8 y 6% para las series CTPA y CTPB, respectivamente. Como se puede observar, en las experiencias realizadas a 250 °C, con o sin aire, la mayor diferencia viene dada por el propio tratamiento oxidativo y no tanto por la temperatura. En el tratamiento con nitrógeno, los aumentos de RC, insolubles en quinolina (IQ) e insolubles en tolueno (IT), se deben fundamentalmente a la eliminación de volátiles durante el tratamiento.

El ensayo de solubilidad en tolueno (Tabla 4.1) muestra, en el primer paso del tratamiento oxidativo, un aumento de un factor de 2 y 2,5 para las series CTPA y CTPB, respectivamente. El aumento con la temperatura es más moderado. La variación de la fracción IQ es, si cabe, aún más espectacular, especialmente en el caso de la brea de impregnación, con un aumento en un factor de 13. Las fracciones insolubles son, de nuevo, mucho más abundantes en el caso de las breas tratadas con aire que aquellas tratadas en atmósfera inerte. Esto significa que, durante el tratamiento oxidativo, ha habido una transformación significativa de la fracción soluble en tolueno (ST) en IT y, de la fracción ST y de la fracción insoluble en tolueno pero soluble en quinolina (IT-SQ) en IQ. No obstante, a pesar del alto contenido en IQ, las breas tratadas son todas absolutamente isótropas, como fue observado por microscopía óptica.

El aumento producido en PR, RC, IT y IQ con el tratamiento oxidativo es siempre superior en el caso de la serie CTPB, quizás debido al mayor tiempo de reacción. Es de notar que el aumento de temperatura de 250 a 275 °C produce un incremento en el RC y el PR mucho menor que aquel alcanzado a temperaturas de 275 a 300 °C.

A pesar de que el PR no es el único parámetro que controla la fluidez de la brea, en el caso de breas de alquitrán de hulla de características similares, puede ser tomado como referencia relativa aproximada. Por lo tanto, la variación del cociente $\Delta RC/\Delta PR$, dentro de las temperaturas de tratamiento, puede ser considerado como un criterio de selección de precursores de matriz para la fabricación de materiales compuestos c/c. De acuerdo con estas premisas, las breas tratadas a 275 °C serían los mejores precursores.

4.3.3.- Composición química de las breas tratadas

El contenido en azufre y nitrógeno prácticamente no varía en ninguna de las condiciones experimentales (Tabla 4.1). En el caso del oxígeno se observan algunos pequeños cambios. Las breas CTPA y CTPB parecen tener diferente comportamiento frente a la oxidación, como se deduce del diferente contenido en oxígeno entre ambas series. Mientras que la serie CTPA muestra un aumento continuo en el contenido en oxígeno (excepto en el caso a 275 °C), la brea CTPB muestra una variación irregular, pudiendo ser atribuido a una mayor destilación de compuestos ligeros que presumiblemente contienen grupos oxigenados. Ambas series muestran un mínimo en el contenido en oxígeno a 275 °C.

Ya que el contenido en oxígeno, calculado por diferencia, puede ser considerado poco preciso, se realizó una experiencia puntual para la serie CTPB por XPS para determinar la variación en la relación atómica C/O. Los resultados siguen la misma tendencia, apareciendo un máximo en la relación C/O para la muestra tratada a 275 °C (Fig. 4.3). Este punto podría ser indicativo de un cambio en el mecanismo de reacción de la polimerización de la brea [24]. El fuerte incremento en el PR entre 275 y 300 °C soporta esta hipótesis.

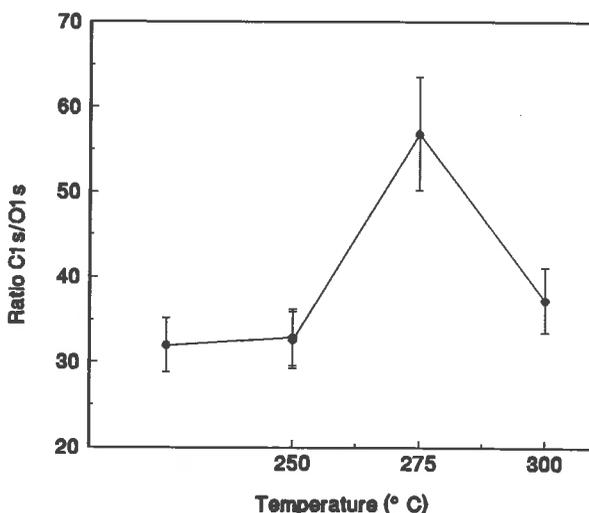


Figura 4.3.- Análisis por XPS de la serie CTPB

El análisis cualitativo del espectro IRTF es similar para todas las breas, mostrando sólo un descenso en la banda alifática de tensión C-H (2920 cm^{-1}). A pesar de las limitaciones de los análisis cuantitativos en espectros IRTF, se puede obtener una información relevante de los mismos si se aplica, de forma comparativa, a muestras de un origen similar. Con el objeto de obtener información sobre el mecanismo de reacción, se calcularon los índices de orto-substitución y aromaticidad a partir de la banda de flexión C-H aromática fuera del plano ($700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$) y las bandas de tensión C-H aromática (3050 cm^{-1}) y alifática (2920 cm^{-1}) respectivamente, de acuerdo con Guillén y col. [21]:

$$\text{Índice de Orto-substitución} = \frac{Abs_{750}}{(Abs_{750} + Abs_{840} + Abs_{860})}$$

$$\text{Índice de Aromaticidad} = \frac{Abs_{3050}}{(Abs_{3050} + Abs_{2920})}$$

La variación de los índices de orto-substitución y aromaticidad con el tratamiento oxidativo se representan en las figuras 4.4 y 4.5.

El tratamiento térmico (atmósfera inerte) causa una disminución en ambos índices para las dos series a causa de la destilación de los componentes más ligeros. Por el contrario, con el tratamiento oxidativo, existe una disminución en el índice de orto-substitución y, al mismo tiempo, un aumento en el índice de aromaticidad. Los valores del índice de orto-substitución para la brea CTPA y CTPB muestran un mayor grado de condensación para la primera, manteniéndose esta diferencia a lo largo de la

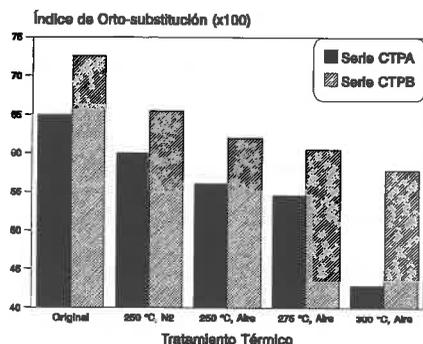


Figura 4.4.- Variación en el índice de orto-substitución con el tratamiento.

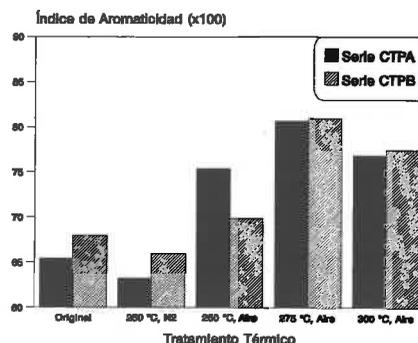
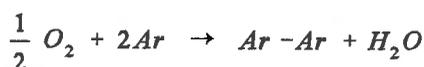


Figura 4.5.- Variación en el índice de aromaticidad con el tratamiento.

serie. Sin embargo, la aromaticidad para la brea CTPB es mayor, y sigue una tendencia claramente creciente a lo largo de las dos series de oxidación.

La polimerización de la brea, como queda reflejado por el descenso del índice de orto-substitución, aumenta con la temperatura, especialmente en el caso de la brea CTPA a 300 °C. El aumento del índice de aromaticidad y de la relación atómica C/H (Tabla 4.1) sugiere que la polimerización trae consigo una importante pérdida de hidrógeno alifático. Hein [13] y Barr & Lewis [12] propusieron como mecanismo principal, en las reacciones de polimerización de breas de petróleo por burbujeo de aire, la formación de enlaces intermoleculares por deshidratación de las moléculas oxidadas, de acuerdo con la siguiente ecuación general:



Los grupos oxigenados, formados por la oxidación de las cadenas alquílicas laterales y estructuras nafténicas, se descomponen para dar Ar-Ar. No obstante, las

breas de alquitrán de hulla, son mezclas altamente aromáticas, poseyendo una limitada proporción de hidrógeno alifático que facilite esta polimerización. La fuerte polimerización observada (aumento del PR, IT y IQ) debe seguir, al menos en parte, otro tipo de mecanismo de reacción. Zent y col. [16], a través de un exhaustivo análisis químico y estructural de una brea de alquitrán de hulla (80 °C de PR, 0% de IQ y 87% de Har) oxidada por burbujeo con aire a 300 °C, concluyeron que, tras la eliminación de las cadenas laterales y aromatización de estructuras nafténicas, la oxidación generaba oxi-radicales que proporcionaban una condensación aromática deshidrogenativa, resultando grandes moléculas aromáticas planares similares a las obtenidas por la polimerización térmica durante la carbonización.

Cuando se trabaja con muestras tan complejas como las breas, es difícil diferenciar de forma precisa los posibles mecanismos involucrados en cualquier tratamiento, dado que concurren varios mecanismos simultáneamente. Consecuentemente, sería mejor hablar del mecanismo predominante y tratar de elucidarlo a partir de los cambios estructurales observados. El primero de los mecanismos anteriormente descritos [12, 13] conduce a estructuras oligoméricas entrecruzadas, mientras el segundo [16] proporciona moléculas aromáticas altamente condensadas. Los cambios en la estructura molecular podrían ser deducidos a través de la variación de los índices de orto-substitución (I_{orto}) y de aromaticidad (I_{ar}). En un intento de simplificar el problema, se estudiaron independientemente sobre la fracción soluble e insoluble en tolueno. Dado al alto grado de condensación aromática que proporciona el segundo de los mecanismos, el espaciado interlaminar d_{002} podría dar información valiosa del grado de condensación, por la tendencia de estos grandes planos moleculares a asociarse y formar estructuras pregrafíticas. Las variaciones en I_{orto} e I_{ar} pueden ser observadas en la tabla 4.2. El I_{orto} de la fracción ST de las breas estudiadas aumenta

Tabla 4.2. Variación de Iorto y Iar, calculados a partir del espectro IRTF, con la temperatura de tratamiento para la serie CTPB, en las fracciones solubles en tolueno y las insolubles en tolueno.

	Fracción ST			Fracción IT			
	CTPB	CTPB1	CTPB3	CTPB	CTPB1	CTPB2	CTPB3
Iorto	0.50	0.51	0.52	0.40	0.44	0.44	0.41
Iar	0.47	0.55	0.49	0.68	0.73	0.70	0.64

ligeramente con el tratamiento oxidativo y con la temperatura, mientras que en el caso de los IT aumenta con el tratamiento entre 250 y 275 °C y cambia ligeramente a 300 °C. El aumento del Iorto significa que los IT formados por la polimerización a 250 y 275 °C tienen un menor grado de condensación promedio que los de la brea original mientras que, los formados a 300 °C tienen un grado de condensación similar. La variación en Iar de los ST revela que el tratamiento oxidativo a 250 °C transcurre vía polimerización, con una significativa reducción del hidrógeno alifático. Los componentes de ST con cadenas alquílicas laterales y estructuras nafténicas polimerizan dando IT; de esta forma se elimina una considerable cantidad de hidrógeno alifático de los componentes ST. Sin embargo, a 300 °C, no solamente es eliminado el hidrógeno alifático, sino también el aromático, lo que sugiere que a esta temperatura tiene importancia la polimerización a través del segundo mecanismo. La variación del Iar en la parte IT sigue la misma tendencia.

En resumen, parece que la polimerización de la brea CTPB ocurre por dos mecanismos diferentes y la temperatura de tratamiento es la que determina la mayor o menor participación de uno u otro. Un aumento de la temperatura propiciaría preferentemente el mecanismo propuesto por Zent y col., mientras que a bajas

temperaturas, el mecanismo principal en la serie CTPB sería aquel propuesto por Hein y Barr & Lewis. Es lógico suponer que la participación de uno u otro mecanismo estaría asimismo influenciado por la composición y estructura molecular de la brea original.

Los resultados obtenidos por difracción de rayos-X (Tabla 4.3) muestran que el tratamiento oxidativo produce un apreciable descenso en el valor d_{002} , similar en ambas series, aunque el efecto de la temperatura solamente es observado para la serie CTPA. Por otro lado, el alto valor de d_{002} observado en la

Tabla 4.3.- Espaciado entre planos basales de las breas, determinado por difracción de rayos-X en el plano [002]

Brea	d_{002} (Å)	Brea	d_{002} (Å)
CTPA	3.60	CTPB	3.68
CTPA0	3.58	CTPB0	3.67
CTPA1	3.57	CTPB1	3.63
CTPA2	3.56	CTPB2	3.63
CTPA3	3.54	CTPB3	3.63

serie CTPB, reduce la relevancia del dato respecto a la planaridad de las macromoléculas constituyentes. Los valores de la serie CTPA se aproximan a los de materiales claramente ordenados estructuralmente como son los coques. Por lo tanto, se puede decir que el descenso de d_{002} se debe a la prevalencia del mecanismo propuesto por Zent y col., especialmente para CTPA. La diferencia existente entre los valores de d_{002} para las dos series pone en evidencia la gran importancia de las características de la brea original en las estructuras moleculares resultantes, así como la baja relevancia de la temperatura de tratamiento para la brea CTPB. Una estructura química con cadenas alifáticas laterales y estructuras nafténicas favorece la participación del mecanismo de reacción propuesto por Hein y Barr & Lewis. El bajo valor d_{002} que presenta la brea CTPA3 está de acuerdo con el bajo valor de su Iorto.

4.3.4.- Efecto del tratamiento oxidativo en el comportamiento de la brea durante la pirólisis.

La tabla 4.4 resume los principales resultados obtenidos por análisis térmico a partir de las curvas TG y DTG. Las breas oxidadas de la serie CTPA muestran una menor pérdida en peso que las correspondientes en la serie CTPB, siendo esta diferencia superior al 10% a 600 °C.

En las breas CTPA1 y CTPA2, sus pérdidas en peso son similares, mientras que para el caso de la brea CTPA3 es inferior. Esta misma tendencia se mantiene en el caso

Tabla 4.4. Resultados obtenidos por análisis termogravimétrico de las breas.

Brea	Pérdida de peso a 600° C	Ts	Tf	Tm
CTPA	51.2	230	560	400
CTPA0	44.1	260	560	420
CTPA1	28.8	330	580	440
CTPA2	26.4	350	600	445
CTPA3	20.5	360	600	450
CTPB	64.0	200	560	395
CTPB0	57.4	200	560	410
CTPB1	39.3	320	565	440
CTPB2	38.0	330	575	440
CTPB3	34.0	330	580	440

Ts: Temperatura inicial de pérdida de peso (°C)

Tf: Temperatura final de pérdida de peso (°C)

Tm: Tra. de máxima velocidad de pérdida de peso (°C)

de la serie CTPB, corroborando el posible cambio en el mecanismo de polimerización a temperaturas cercanas a 275 °C.

De acuerdo con las pérdidas de peso y la composición de las breas originales anteriormente descritas, las temperaturas a las cuales comienza la pérdida de peso (Ts) y finaliza (Tf) son inferiores en el caso de la serie CTPB que en la CTPA. Por otro lado, la temperatura de máxima velocidad de pérdida de peso (Tm) es similar, aunque para el caso de la serie CTPA las breas tratadas presentan otros dos picos a temperaturas más elevadas,

exactamente los mismos que para la brea original (Fig. 4.2). Este hecho sugiere que los componentes que destilan en esos intervalos de temperaturas no son afectados por el tratamiento oxidativo. El desplazamiento de la temperatura de máxima velocidad de pérdida de peso a mayores temperaturas queda perfectamente reflejado en la tabla 4.4.

Un balance de masa permite estimar la cantidad de componentes ligeros involucrados en la polimerización que entrarían a formar parte del coque. Para la serie CTPA los valores son 0,4 / 14 / 16 / 21% para las reacciones 250 °C/N₂, 250 °C/Aire, 275 °C/Aire y 300 °C/Aire, respectivamente, así como para la serie CTPB son 0,9 / 17 / 18 / 21%.

Las curvas DTA (Fig. 4.6) tienen un interés particular. Estas curvas muestran un intervalo entre 420 y 450 °C donde el efecto endotérmico de la destilación es predominante. Este efecto es más marcado para las breas de la serie CTPB, descendiendo en ambas series con la temperatura de tratamiento. Entre 450 y 520 °C prevalece el efecto exotérmico de la polimerización térmica, solapándose pequeños picos endotérmicos atribuidos a reacciones de craqueo. Las breas CTPB y CTPB0 muestran un pico exotérmico máximo a 520 °C el cual se desplaza ligeramente a mayores temperaturas al aumentar la severidad del tratamiento oxidativo. Este pico está relacionado con la solidificación de la brea a coque [25].

Por encima de 520 °C, las breas CTPB y CTPB0 no muestran ninguna otra característica relevante. Sin embargo, las breas tratadas con aire muestran un notable efecto endotérmico a 600 °C que disminuye su intensidad con la severidad del tratamiento. Este efecto, debido a reacciones de craqueo, revela la estabilidad de las grandes macromoléculas formadas por el tratamiento oxidativo, particularmente fuerte para la brea CTPB1. Las breas de la serie CTPA no muestran este comportamiento por encima de los 550 °C. Por otro lado, las breas CTPA y CTPA0 muestran un importante

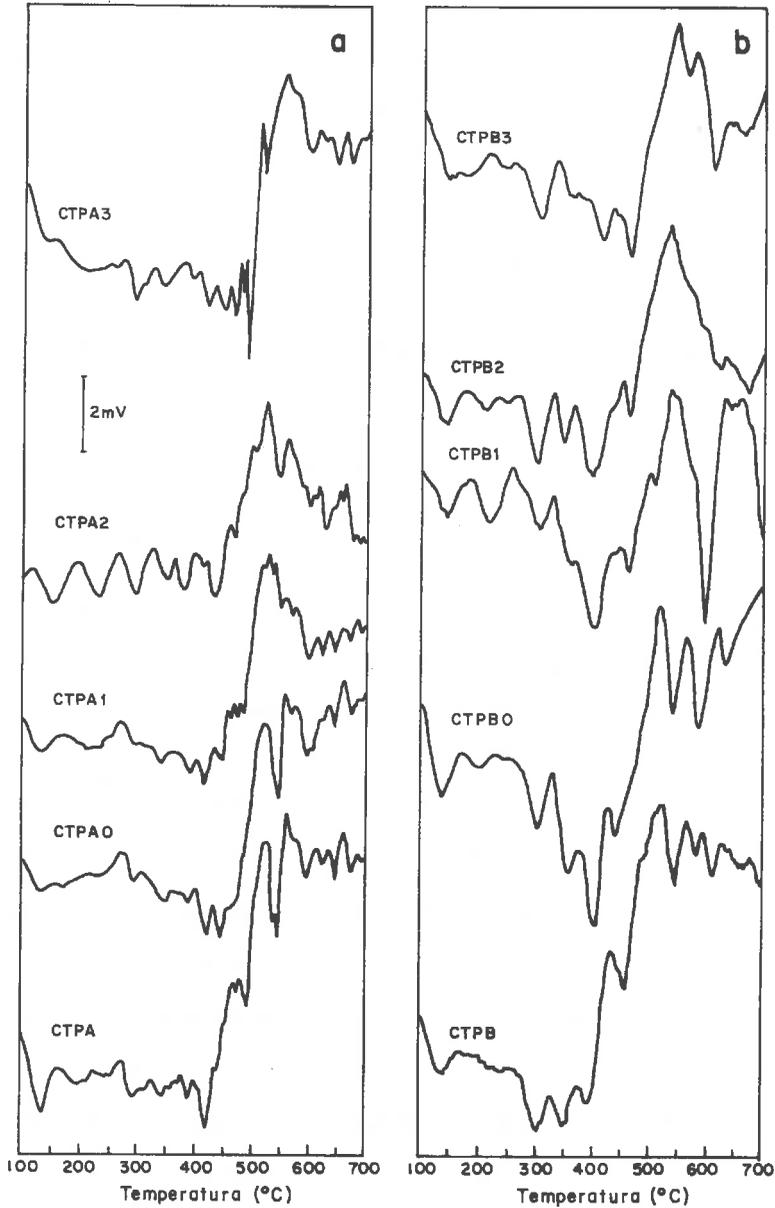


Figura 4.6.- Curvas DTA de las series CTPA y CTPB

efecto endotérmico entre 535-540 °C que no es significativo en las breas tratadas e incluso nulo para la brea CTPA3. Sin embargo, la brea CTPA3, muestra una secuencia continua de efecto endo- y exotérmicos agudos entre 460 y 520 °C que pueden ser entendidos como una extensiva participación de reacciones de craqueo y repolimerización en el mecanismo de crecimiento molecular de la brea durante la carbonización.

Sabiendo que la relación causa/efecto en las curvas DTA no proporciona una información muy realista acerca de las diferencias en la estructura molecular y composición de las breas originadas por el tratamiento oxidativo, y su relación con la composición de las breas originales y la temperatura de tratamiento, es posible realizar algunas especulaciones. En primer lugar, el desplazamiento de los picos exotérmicos a 520 °C hacia temperaturas más elevadas para la serie CTPB, puede ser indicativo de un retraso en la coquización debido a un descenso de la reactividad térmica de los constituyentes macromoleculares. En segundo lugar, y más significativo, el fuerte pico endotérmico de la brea CTPB1 entre 600 y 700 °C y con menor participación para tratamientos más severos en la serie, muestra la peculiar composición de esta brea y la influencia de la temperatura de tratamiento sobre los resultados globales de la polimerización. Las breas oxidadas de la serie CTPB podrían tener una estructura entrecruzada debido a un mecanismo de reacción semejante al descrito por Hein [13] y Barr & Lewis [12]; estas estructuras han de romperse para dar lugar a la formación del coque. Esto explicaría su peculiar comportamiento dando picos endotérmicos y el retraso en la coquización. Por otro lado, se ve como la participación de este mecanismo es menor al aumentar la severidad del tratamiento. En la serie CTPA, la menor respuesta de estos efectos endotérmicos sugiere una mayor participación del mecanismo propuesto por Zent y col. [16] con la formación de moléculas planares que

no necesitan de una transformación estructural tan exhaustiva para la formación del coque. El peculiar comportamiento de la brea CTPA3 pudiera ser indicativo de un excesivo tratamiento con la aparición de algún otro tipo de mecanismo.

Aparte de las diferencias mencionadas, las curvas DTA de las breas tratadas con aire se asemejan a aquellas obtenidas para las breas originales mostrando que, parte de las características de las breas originales permanecen después del tratamiento.

4.3.5.- Influencia del tratamiento en el desarrollo de la mesofase

Es de esperar que cambios en los tamaños moleculares y estructura química de la brea producidos por el tratamiento oxidativo, afecten profundamente al desarrollo de la mesofase durante la pirólisis. La evolución de la mesofase se controló mediante microscopía óptica de los pirolizados de las breas obtenidos a 450 °C / 30 min. Las fotografías de las figuras 4.7 y 4.8 muestran las principales características estructurales de algunos de los productos obtenidos.

En el caso de las breas tratadas con aire en la serie CTPA, los IQ primarios presentan una distribución no uniforme. Se encuentran generalmente agrupados en el fondo de la navecilla cerámica asociados con mesofase, formando agregados con una estructura similar a los mosaicos en los coques (Fig. 4.7d, posición D). Las breas tratadas con aire de esta serie, forman incluso esferas de mesofase grandes y limpias (libres de IQ), semejantes a aquellas que se obtienen en sistemas de baja viscosidad (Fig. 4.7c). Por otro lado, en la brea original y tratada térmicamente, los IQ siempre aparecen alrededor de las esferas de mesofase, impidiendo su crecimiento y produciendo deformaciones (Fig. 4.7a y 4.7b). Aparte de las esferas de mesofase y agregados, también pueden

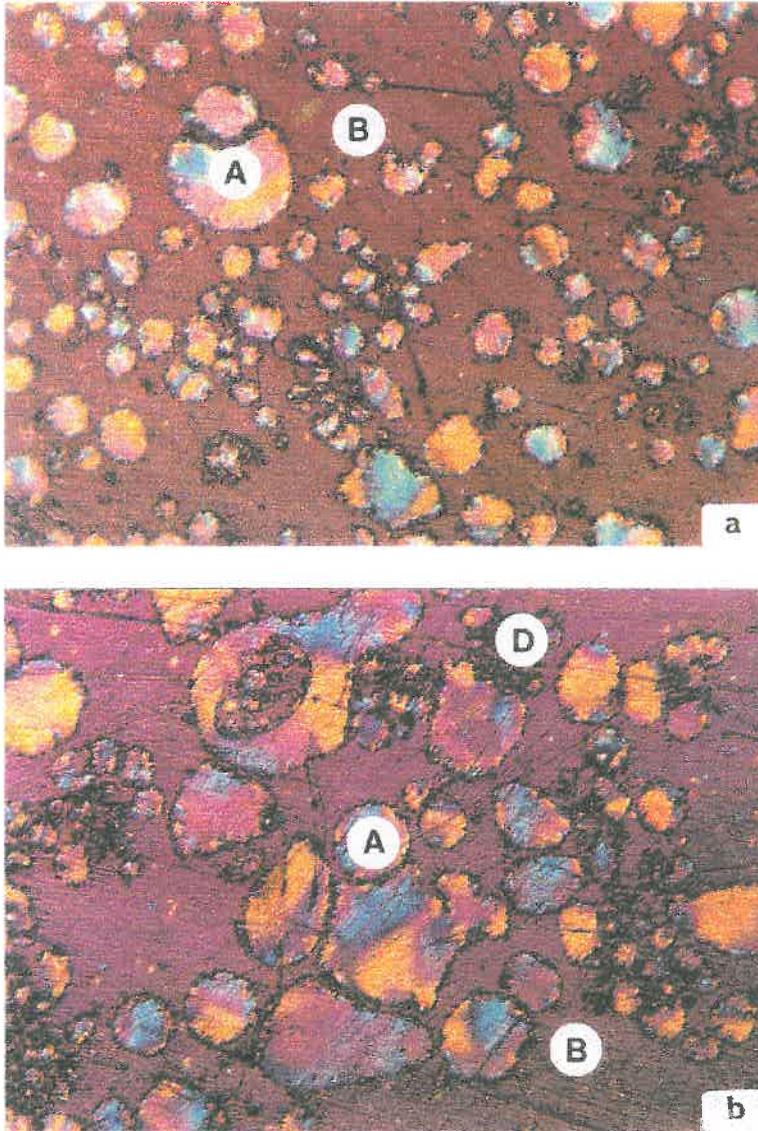


Figura 4.7.- *Fotografías de los pirolizados obtenidos a 450 °C, 30 min, a partir de: (a) CTPA, (b) CTPA0, (c) CTPA1, y (d) CTPA2. A: Esferas de mesofase; B: Brea isotropa; C: Mesofase Coalescida; D: Agregados. Microscopio óptico, luz incidente polarizada.*

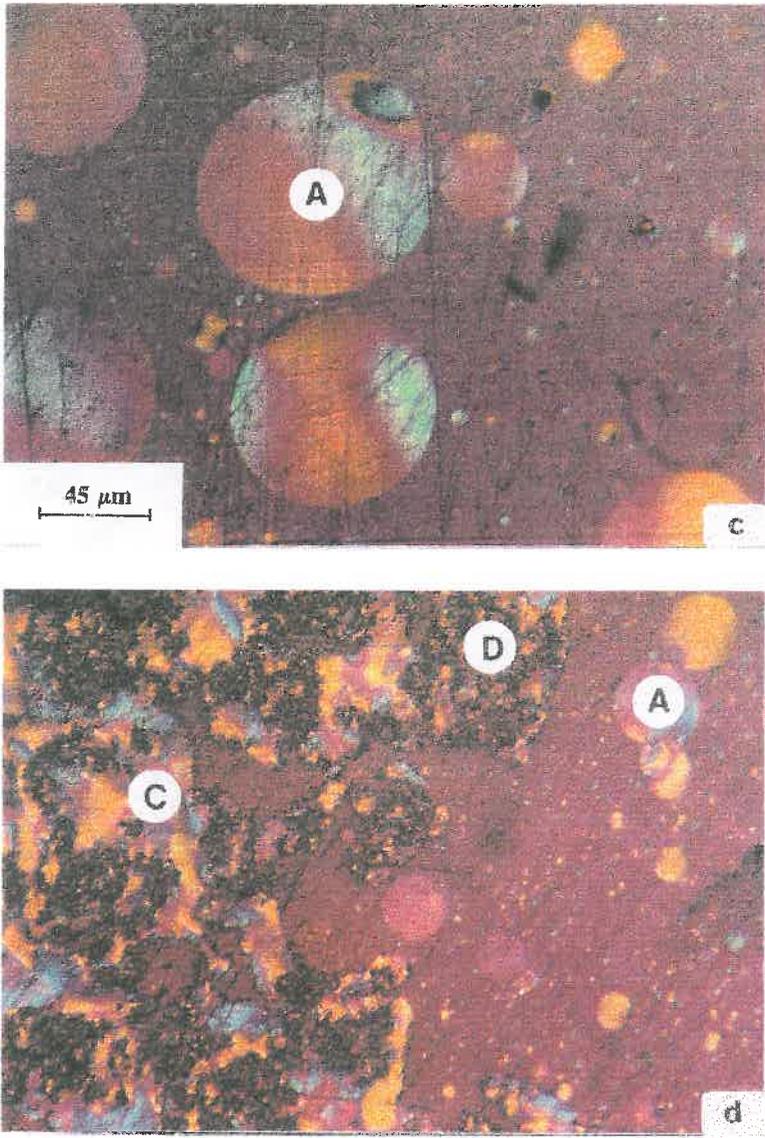


Figura 4.7.- Continuación.

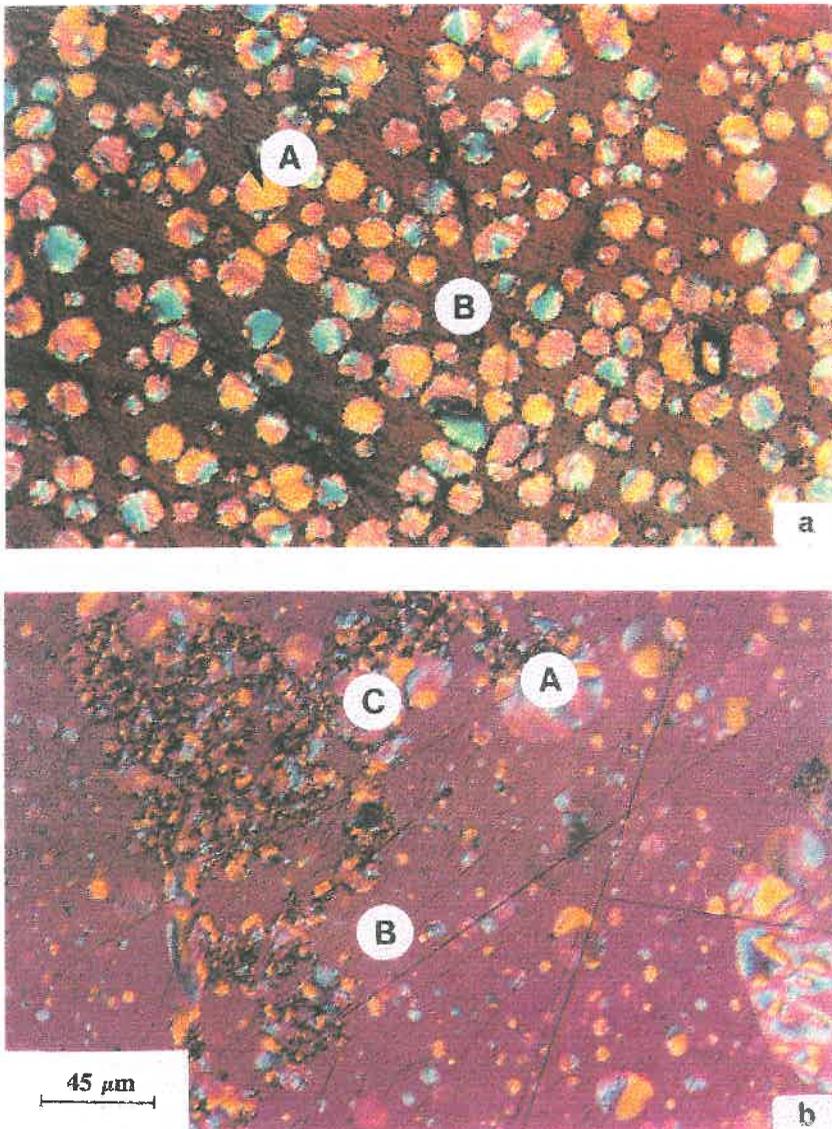


Figura 4.8.- *Fotografías de los pirolizados obtenidos a 450 °C, 30 min, a partir de: (a) CTPB y (b) CTPB1. A: Esferas de mesofase; B: Brea isotrópica; C: Agregados. Microscopio óptico, luz incidente polarizada.*

encontrarse áreas de mesofase coalescida similar a los dominios en los coques (Fig. 4.7d, posición C) y brea isótropa (Fig. 4.7, posición B). El efecto negativo de los IQ primarios, desde el punto de vista de limitación del desarrollo de la mesofase, es más evidente en la brea original y en la tratada térmicamente (Fig. 4.7a y 4.7b).

En la serie CTPB los productos obtenidos tras la pirólisis son diferentes a aquellos obtenidos para la serie CTPA. La brea CTPB y la tratada térmicamente desarrollan una mesofase de esferas pequeñas y bien formadas dentro de una matriz isótropa (Fig. 4.8a). Las muestras tratadas con aire forman, sin embargo, zonas de mesofase coalescida, disminuyendo su tamaño según aumenta la severidad del tratamiento. Estas zonas se asemejan a racimos de uvas, siendo difíciles de clasificar las estructuras como esferas de mesofase o mesofase coalescida (Fig. 4.8b). Debido a su bajo contenido, los IQ primarios no tienen importancia en esta serie.

La tabla 4.5 muestra la proporción de los diferentes tipos de estructuras en los productos de la pirólisis de las dos series de breas. La medida del porcentaje de material anisótropo es extremadamente difícil por el pequeño tamaño y forma irregular. Por lo tanto, la parte anisótropa en los agregados se calculó como la diferencia entre el porcentaje de agregados y el contenido en IQ primario. Los datos de la tabla 4.5 revelan que el tratamiento oxidativo de CTPA aumenta la formación y desarrollo de mesofase. La cantidad de material anisótropo aumenta desde 44,1% para la CTPA hasta 55,4% para la CTPA3; la mesofase coalescida va de 0% a 25%. En la serie CTPB se observa un pequeño efecto negativo del tratamiento oxidativo en el desarrollo de la mesofase, que se traduce en la disminución del tamaño de las microestructuras cristalinas. Este diferente comportamiento entre las dos series confirma la existencia de los dos mecanismos de polimerización que tienen lugar conjuntamente durante la

Tabla 4.5.- Principales características microestructurales de los pirolizados (% vol.).

Brea	IQ	Material Isótopo	Agregados menos IQ	Esferas de Mesofase	Mesofase Coalescida	Material Anisótropo
CTPA	19.9	36.0	21.6	22.5	0.0	44.1
CTPA0	21.0	36.0	25.0	12.7	5.2	43.0
CTPA1	18.2	38.6	26.2	5.6	11.3	43.2
CTPA2	17.4	30.4	18.8	5.6	27.8	52.2
CTPA3	16.0	28.5	25.6	6.4	23.4	55.4
CTPB	6.0	46.2	0.0	47.8	0.0	47.8
CTPB0	6.2	43.5	0.0	50.3	0.0	50.3
CTPB1	5.4	47.7	0.7	----	----	48.0
CTPB2	5.3	52.5	1.7	----	----	41.2
CTPB3	4.7	50.3	0.0	----	----	45.0

oxidación y contribuyen a diferenciar, dependiendo de la naturaleza, estructura del precursor y temperatura de tratamiento, una serie de la otra. El retraso en la formación de la mesofase y la disminución del tamaño de las microestructuras cristalinas para la serie oxidada CTPB, puede ser consecuencia de la mayor contribución del mecanismo propuesto por Hein y Barr & Lewis, el cual conduce a la formación de oligómeros entrecruzados. Estos entrecruzamientos deben ser rotos para que sea posible la estructuración molecular que requiere la formación de mesofase. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos por espectroscopía infrarroja, perfiles de difracción de rayos-X y análisis térmico.

La variación en la relación atómica C/H con el tratamiento oxidativo (Tabla 4.1) soporta asimismo esta conclusión. Para la serie CTPA varía de 1,9 a 2,3 y para CTPB

de 1,7 a 1,9, aunque las breas CTPA3 y CTPB3 tienen un punto de reblandecimiento similar, indicativo de la existencia de similares tamaños y cantidad de macromoléculas. Por lo tanto, los compuestos formados en el tratamiento oxidativo de CTPA son mucho más aromáticos y laminares que aquellos obtenidos de CTPB en las mismas condiciones de reacción.

4.4.- CONCLUSIONES

El tratamiento de breas de alquitrán de hulla con aire, a temperaturas entre 250-300 °C, durante 14-18 horas, aumenta significativamente su rendimiento en carbono sin perder la capacidad de formar materiales carbonosos anisótropos bien estructurados.

La variación de la relación $\Delta RC/\Delta PR$ con la temperatura de tratamiento, sugiere que las muestras tratadas con aire a 275 °C podrían ser las más adecuadas para su utilización como precursores de matriz para materiales compuestos carbono/carbono.

Las variaciones en las propiedades físicas y químicas de las breas, y su comportamiento en la pirólisis, sugieren la existencia de dos mecanismos de polimerización concurrentes. Uno conduce a la formación de oligómeros mediante enlaces entrecruzados y el otro a la formación de grandes macromoléculas planares a través de una condensación deshidrogenativa de los anillos aromáticos. La participación relativa de uno u otro depende de la composición química de la brea de partida y la temperatura de tratamiento. El segundo mecanismo conduce a la formación de unidades aromáticas planares capaces de asociarse y de adelantar la formación de mesofase, con la subsiguiente mejora de la microcristalinidad de los coques. La formación de oligómeros entrecruzados retrasa la formación de mesofase y perjudica

su desarrollo ya que, para que puedan asociarse y formar mesofase, es necesario la rotura previa de los enlaces puente intermoleculares.

Los IQ primarios tienen un efecto negativo en el desarrollo de la mesofase, más pronunciado en las breas originales y tratadas térmicamente que en las sometidas a tratamiento oxidativo, siendo prácticamente despreciable su efecto en el caso de la brea CTPB.

4.5.- **REFERENCIAS**

1. L. E. McAllister, In *Concise Encyclopedia of Composite Materials* (Edited by Anthony Kelly), pp. 38. Pergamon Press, Oxford (1989).
2. E. Fitzer, *Carbon* **25**, 163 (1987).
3. G. Savage, In *Carbon-Carbon Composites* (Edited by G. Savage), pp. 31-34, 369-371. Chapman & Hall, London (1993).
4. R. Fujiura, T. Kojima, K. Kanno, I. Mochida and Y. Korai, *Carbon* **31**, 97 (1993).
5. G. Savage, In *Carbon-Carbon Composites* (Edited by G. Savage), pp. 373-375. Chapman & Hall, London (1993).
6. B. Rand, In *Essentials of Carbon-Carbon Composites* (Edited by C. R. Thomas), p. 80. The Royal Society of Chemistry, Cambridge (UK) (1993).
7. R. Menéndez, M. Granda, J. Bermejo and H. Marsh, *Fuel* **73**, 26 (1994)
8. I. Mochida, Y. Sone and Y. Korai, *J. Mat. Science Letters* **4**, 1237 (1985).

-
9. Y. Duk, Y. Korai and I. Mochida, *J. Mat. Science* **21**, 424 (1986).
 10. M. Orita, S. Ohkubo, K. Fujimoto, K. Mukai and K-I. Fujimoto, *Extended Abstracts 20th Biennial Conference on Carbon*, Santa Barbara, CA (1991), p.174.
 11. Y. Koray, L. Ling, M. Inove and I. Mochida, *Extended Abstracts 21st Biennial Conference on Carbon*, Buffalo, NY (1993), p. 334.
 12. J. B. Barr and I. C. Lewis, *Carbon* **16**, 439 (1978).
 13. M. Hein, *Erdöl und Kohle-Ergas-Petrochemie-Hydrocarbon Technology* **43**, 354 (1990).
 14. K. Yanagisawa and T. Suzuki, *Fuel* **72**, 25 (1993).
 15. T. Maeda, S. M. Zeng, K. Tokumitsu and I. Mochida, *Carbon* **31**, 407 (1993).
 16. S.M. Zeng, T. Maeda, K. Tokumitsu, J. Mondori and I. Mochida, *Carbon* **31**, 413 (1993).
 17. S. M. Zeng, T. Maeda, J. Mondori, K. Tokumitsu and I. Mochida, *Carbon* **31**, 421 (1993).
 18. STPTC. S. N. PT 7-79.
 19. ASTM D-2318.
 20. M. Granda, J. Bermejo, S. R. Moinelo and R. Menéndez, *Fuel* **69**, 702 (1990)
 21. M.D. Guillén, M.J. Iglesias, A. Domínguez and C.G. Blanco, *Energy & Fuels* **6**, 518 (1992).
 22. Japan Society for the Promotion of Science, *Tanso (Carbon)* **36**, 25 (1963).

23. M. Granda, R. Menéndez, S. R. Moinelo, J. Bermejo and C. E. Snape, *Fuel* **72**, 19 (1993)
24. S. Otani, *Carbon* **5**, 219 (1967).
25. J. Bermejo, M. Granda, A. Figueiras and R. Menéndez, *Proceedings Carbon'94*, Granada, Spain, Grupo Español del Carbón (1994), p. 88.

CAPÍTULO 5

*MODIFICACIÓN DE BREAS DE ALQUITRÁN DE
HULLA POR TRATAMIENTO OXIDATIVO CON AIRE.*

*INFLUENCIA EN LA ESTRUCTURA Y
PROPIEDADES DEL COQUE*

CAPÍTULO 5

MODIFICACIÓN DE BREAS DE ALQUITRÁN DE HULLA POR TRATAMIENTO OXIDATIVO CON AIRE

INFLUENCIA EN LA ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DEL COQUE

5.1.- INTRODUCCIÓN

Como se ha visto en el capítulo anterior, las breas de alquitrán de hulla comerciales necesitan un pretratamiento para ser utilizadas como precursores eficaces de matrices de materiales compuestos carbono/carbono, cumpliendo los requisitos más exigentes [1]. El tratamiento de las breas de alquitrán de hulla comerciales por burbujeo de aire, se presenta como un proceso muy efectivo [2, 3] y económicamente viable para la industria.

La modificación de la estructura de los componentes de algunas breas mediante un tratamiento oxidativo disminuye la grafitizabilidad de los mismos, produciendo coques con textura óptica de menor tamaño [4, 5] e incluso, en condiciones extremas, impidiendo la formación de material anisótropo [6]. Sin embargo, Barr & Lewis [4] encontraron que la oxidación puede ser controlada de tal manera que la estructura del coque no se vea afectada negativamente. Esta hipótesis fue verificada por Fernández *y col.* [2] quienes mostraron que una oxidación en condiciones suaves aumentaba considerablemente el rendimiento en carbono de la brea sin destruir la capacidad de formación de coques completamente anisótropos, bien estructurados; favoreciendo, en algunas ocasiones y dependiendo de la naturaleza de la brea, esta capacidad. Los

mecanismos de reacción que tienen lugar en el proceso de oxidación han sido descritos en el capítulo anterior [2, 4, 7].

Dado que el material que forma la matriz en los composites carbono/carbono es el coque y no la brea, profundizar en el estudio de sus características y de su correlación con la composición y estructura molecular de las breas de partida sería de gran ayuda para determinar posteriormente el efecto global en las propiedades del composite resultante. En el presente capítulo se estudiarán los coques obtenidos a partir de las dos series de breas resultantes del tratamiento oxidativo de una brea de impregnación y una ligante desde el punto de vista de su estructura (porosidad y textura óptica), densidad, propiedades mecánicas y reactividad.

5.2.- EXPERIMENTAL

5.2.1.- Materiales utilizados

Se utilizaron dos series de cinco breas cada una, compuestas por la brea original (una brea ligante, CTPA, y otra de impregnación, CTPB), la misma tratada térmicamente en nitrógeno a 250 °C y tres breas obtenidas por tratamiento oxidativo con burbujeo de aire a 250, 275 y 300 °C. Las especificaciones de estas breas se han dado en la tabla 4.1. El procedimiento experimental utilizado para la obtención de las breas tratadas se ha descrito anteriormente en el capítulo 4 [2].

5.2.2.- Carbonización de las breas

Se introdujeron 30 g de brea, con un tamaño de partícula inferior a 0,4 mm, en una navecilla de cuarzo (150 mm de largo y 50 mm de diámetro interno) y ésta, a su vez,

en el centro de un horno tubular horizontal (110 mm diámetro interno). Las muestras se calentaron a $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, manteniéndolas a esta temperatura por un período de tiempo de 30 min, siendo posteriormente enfriadas en el interior del horno. El proceso de carbonización se realizó en atmósfera de nitrógeno, con un flujo de $80\text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$. Con el objetivo de obtener una cantidad de coque suficiente para su posterior caracterización y de reducir los errores experimentales, se llevaron a cabo dos carbonizaciones sucesivas para cada brea. En el coque obtenido siempre se desecharon los bordes de la muestra, caracterizándose solamente la parte interna con la finalidad de no tener en cuenta los efectos de superficie entre la muestra y la navecilla cerámica y en la superficie exterior de la muestra.

5.2.3.- Microscopía óptica de los coques

Muestras con una superficie aproximada de $15 \times 10\text{ mm}$ fueron embebidas en una resina epoxi de baja viscosidad a vacío, pulidas siguiendo métodos convencionales y examinadas en un microscopio Leitz con luz polarizada y una placa de retardo de 1λ para generar colores de interferencia en la estructura anisótropa del coque [8]. Se tomaron fotografías en color de cada coque con aumentos de 25x y 60x.

5.2.4.- Densidad y porosidad de los coques

5.2.4.1.- Densidad real de la matriz carbonosa

Se obtuvo la medida de la densidad real (densidad de helio) del coque finamente molido ($< 10\text{ }\mu\text{m}$ con el 50% del material $< 2\text{ }\mu\text{m}$, determinado por Coulter) a temperatura ambiente, en un equipo volumétrico de pírex construido en el propio laboratorio. El equipo posee una bomba rotativa y otra de difusión que permite realizar

la medida dentro del rango de presiones de 0-133 kPa. La presión se midió con un transductor Baraton 390HA-01000 con una sensibilidad de lectura del 0,05%. El volumen de helio desplazado por las muestras, en los niveles de tamaño de partícula anteriormente descritos, corresponde prácticamente al volumen real de las paredes carbonosas ya que, tras el proceso de molienda, se abren prácticamente la totalidad de los posibles poros cerrados. El volumen de porosidad cerrada que pudiera permanecer en la estructura del coque se considera despreciable frente al volumen del material carbonoso. Los altos valores obtenidos verifican la viabilidad de esta hipótesis.

5.2.4.2.- Densidad global del coque

La densidad global del coque, o densidad determinada a partir del volumen geométrico del coque, se calculó a partir de su densidad real (densidad del material carbonoso en sí mismo, descartando el volumen de poros) y del porcentaje de poros determinado por microscopía óptica (% vol.). Se utilizó este procedimiento a causa de la dificultad de obtener bloques geoméricamente perfectos, dada la fragilidad del coque, en especial del de las breas no tratadas.

La cuantificación de la porosidad se realizó sobre secciones pulidas de los coques en un microscopio que lleva acoplado un contador de puntos, sobre 750 puntos estadísticamente seleccionados. Al objeto de verificar los resultados, el contaje fue realizado por dos operarios, siendo el valor dado la media de las dos determinaciones. La variación de los dos contajes nunca fue superior al 1%. A partir de los valores obtenidos, P , y la densidad real, se calculó la densidad global del coque utilizando la siguiente ecuación:

$$P = 100 * \left(1 - \frac{d_g}{d_r} \right)$$

donde, d_g =densidad global y d_r =densidad real de los coques

5.2.4.3.- Porosidad de los coques

La porosidad abierta y cerrada se obtuvo a partir de los valores de densidad real y aparente. La densidad aparente se midió por porosimetría de mercurio en un equipo automático Carlo Erba Macropore 120, sobre muestras tamizadas a un tamaño de partícula de 1 a 3 mm, y a presiones de 0,1 y 200 MPa. Los cálculos se realizaron utilizando las siguientes ecuaciones:

$$V_{op} = \frac{1}{d_{a1}} - \frac{1}{d_{a200}}$$

$$V_{cp} = \frac{1}{d_{a200}} - \frac{1}{d_r}$$

$$V_{tp} = \frac{1}{d_g} - \frac{1}{d_r}$$

Donde, d_{a200} = densidad aparente determinada a 200 MPa

d_{a1} = densidad aparente determinada a 0.1 MPa.

V_{op} = volumen específico de porosidad abierta

V_{cp} = volumen específico de porosidad cerrada

V_{tp} = volumen específico de porosidad total

5.2.5.- Resistencia mecánica del coque

Para determinar la resistencia mecánica de los coques se realizó un ensayo, similar al utilizado por Ragan & Marsh [9]. Muestras de 1 g, tamizadas a un tamaño de partícula entre 1 y 3 mm se colocaron en cilindros de ágata (45 mm de longitud, 18 mm de diámetro interno), provistos con dos bolas del mismo material (7 mm de diámetro y 0,5 g de peso). Se colocaron dos cilindros con muestra en un molino que vibra a lo largo del eje del cilindro a 25 Hz. La frecuencia de vibración se mantuvo constante con la ayuda de una célula fotoeléctrica y un transductor que convertía la señal on-off en frecuencia. La duración del ensayo fue de 30 min.

El coque molido se extrajo de cada cilindro y se tamizó en dos fracciones, mayores de 1 mm (r_1) y 1-0,1 mm (r_2), anotando el peso de cada una de las fracciones. El porcentaje de fracción $< 0,1$ mm (r_3) se determinó por diferencia. A partir de estos valores se calculó el índice de resistencia como el cociente r_1/r_3 .

5.2.6.- Reactividad de los coques

La reactividad de los coques se determinó en una termobalanza SETARAM. 30 mg de brea se calentaron a $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta $1000\text{ }^\circ\text{C}$, con un flujo de nitrógeno de $60\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, en un crisol PtRh10% (5 mm de diámetro y 6,5 mm de altura). Se mantuvo la muestra a la citada temperatura hasta la completa estabilización del peso y así asegurar la total eliminación de volátiles. El coque resultante se enfrió en el interior de la termobalanza a $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta $200\text{ }^\circ\text{C}$. A esta temperatura, se cambió el flujo de nitrógeno por aire, al mismo caudal, manteniendo la temperatura hasta la estabilización completa del peso. La reactividad no-isotérmica se midió desde 200 a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a 10

°C·min⁻¹. La energía de activación se calculó asumiendo una reacción de primer orden [10].

5.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Aunque la estructura y propiedades de las matrices carbonosas derivadas de las breas están influenciadas por la presencia de las fibras en el composite, además de por las variables de proceso, un estudio preliminar del coque facilita información útil acerca de la estructura y propiedades que tendrá la matriz carbonosa dentro del composite.

La experiencia previa [11, 12], demuestra cómo la textura óptica dominante en la matriz carbonosa es la misma que la obtenida por carbonización de la brea, con la excepción del desarrollo de una orientación preferente de textura tipo dominios alrededor de las fibras y la localización de las estructuras tipo mosaico en los intersticios entre fibras, siempre y cuando estas estructuras estén presentes. De forma similar, se asume que la resistencia mecánica y la reactividad de la matriz carbonosa seguirán una tendencia similar a la de los coques obtenidos por separado.

5.3.1.- Efecto del tratamiento oxidativo de la brea en la textura óptica del coque.

La textura óptica del coque está gobernada por la viscosidad del sistema durante la carbonización [13], la cual depende de la reactividad de los constituyentes de la brea. La textura óptica de la matriz tiene una especial importancia debido a la influencia en

el módulo de Young, elongación a fractura y, en definitiva, en el conjunto de las propiedades mecánicas del composite. Los coques obtenidos a partir de la serie CTPA tienen una textura óptica dominante de dominios (Fig. 5.1, posición A) y aglomerados de IQ primarios y material anisótropo, los cuales no pueden ser considerados como mosaicos por el alto contenido en IQ (Fig. 5.1, posición B). Si se observan los coques por microscopía de barrido, se ve que los dos tipos de estructuras están bien enlazados entre si, apareciendo los dominios orientados alrededor de las áreas de aglomerados (Fig. 5.2). Estos aglomerados son similares a aquellos observados en los productos de pirólisis a 450 °C (capítulo 4) constituidos por agrupaciones de IQ/mesofase [2] y que, del mismo modo, están localizados en zonas específicas de la muestra (Fig. 5.1). La textura óptica de dominios se origina presumiblemente a partir de las esferas de mesofase libres de IQ, observadas a 450 °C [2]. Parece como si ambas zonas, esferas limpias y agregados evolucionasen independientemente sin una interacción apreciable. Por otro lado, el tratamiento oxidativo, trajo consigo un apreciable incremento en el rendimiento en carbono a lo largo de la serie (Tabla 4.1), y por lo tanto causó una disminución en la proporción relativa de los IQ primarios en el coque (Tabla 5.1), y una distribución más homogénea. Como resultado se obtiene una menor contribución de los aglomerados de IQ en la textura óptica. Por otro lado, los cambios estructurales en la brea producidos por el tratamiento oxidativo contribuyen a aumentar las áreas de dominios a lo largo de la serie. El tratamiento oxidativo en la serie CTPA conduce a la formación de unidades aromáticas policondensadas mejor estructuradas, las cuales aceleran la formación de la mesofase, generando un coque con una estructura microcristalina mejorada (textura óptica de mayor tamaño).

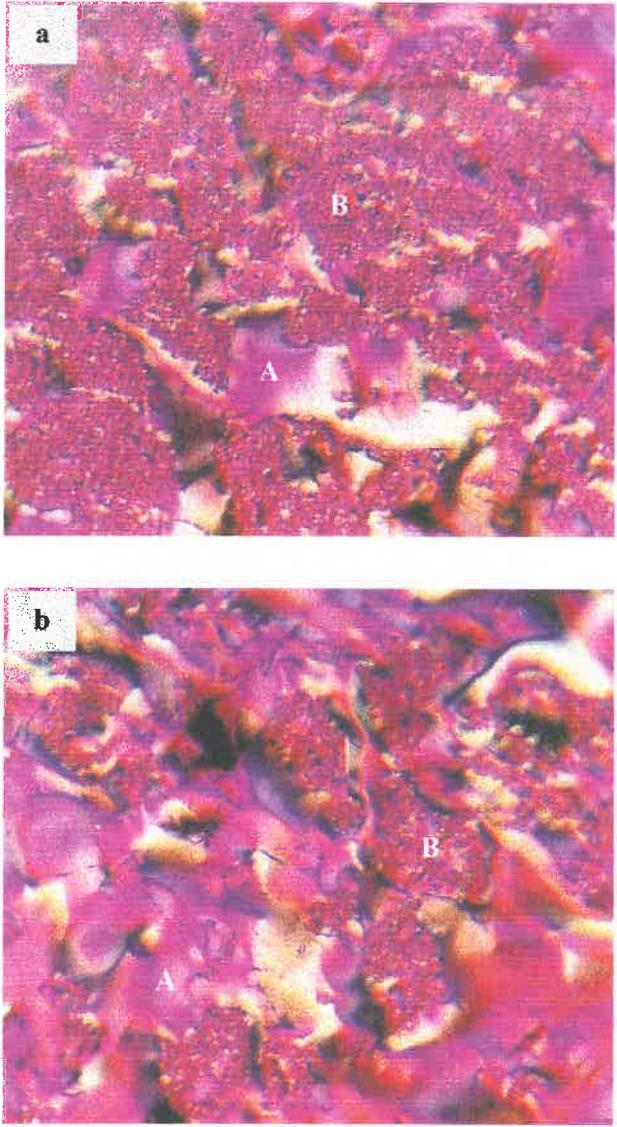


Figura 5.1.- Fotografías de los coques obtenidos a 1000 °C, a partir de: (a) CTPA, (b) CTPA1, (c) CTPA2, y (d) CTPA3. A: Dominios y B: Aglomerados. Microscopio óptico, luz incidente polarizada.

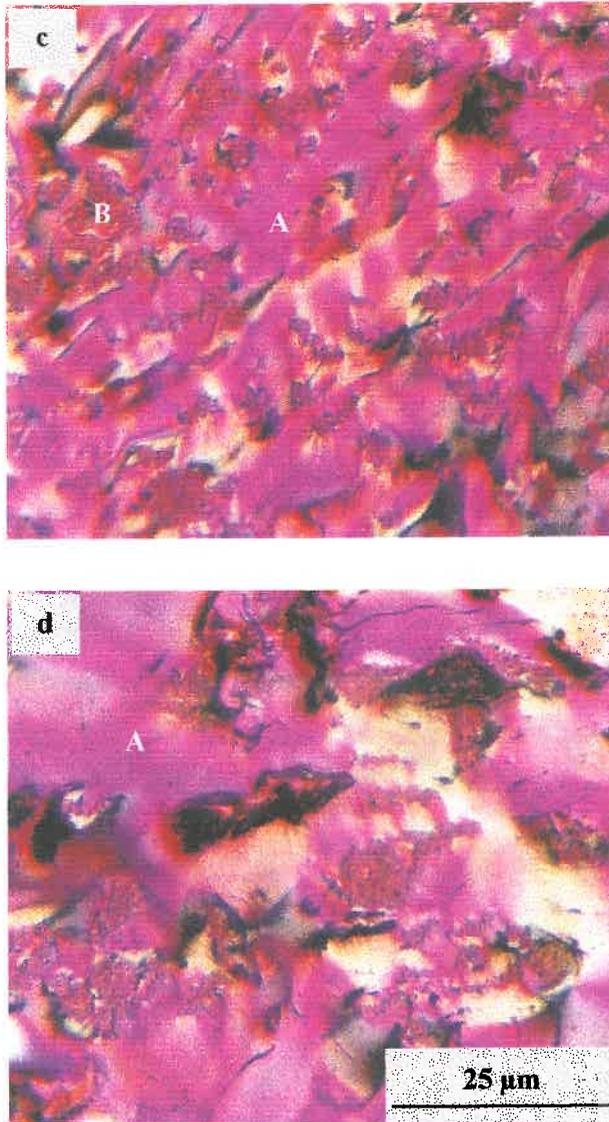


Figura 5.1.- Continuación

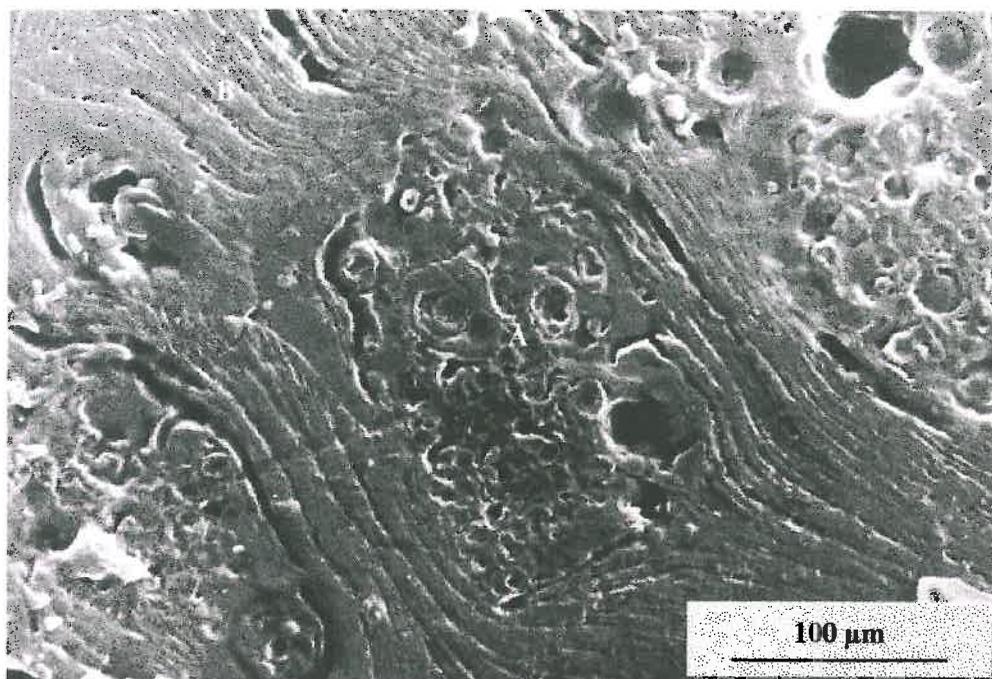


Figura 5.2.- Fotografía del coque obtenido a 1000 °C, a partir de CTPA2, mostrando la interfase IQ/coque. A: Aglomerados y B: Dominios. Microscopio electrónico de barrido, superficie atacada con ácido crómico.

Los coques obtenidos para la serie CTPB difieren completamente de los obtenidos para la serie CTPA. En primer lugar, la concentración en IQ es menor (Tabla 5.1), y tienen menor influencia en la textura óptica de los coques. Por lo tanto, las variaciones observadas a lo largo de la serie deberían estar relacionadas con los cambios físico-químicos derivados del propio tratamiento oxidativo en si mismo. A medida que aumenta la severidad del tratamiento, se observó un aumento de la contribución de mosaicos (Fig. 5.3, posición A) y un descenso de dominios (Fig. 5.3, posición B). Al

Tabla 5.1.- Contenido en IQ primarios de las breas y los coque resultantes.

Muestra	RC	Contenido en IQ (%)	
		Brea	Coque
CTPA	48.4	13.0	26.9
CTPA0	54.3	14.8	27.2
CTPA1	70.8	14.8	20.9
CTPA2	72.1	14.8	20.5
CTPA3	79.4	14.8	18.6
CTPB	35.2	3.0	8.5
CTPB0	37.8	3.5	9.2
CTPB1	62.4	3.5	5.6
CTPB2	64.4	3.5	5.4
CTPB3	67.9	3.5	5.1

mismo tiempo, también se observó una disminución del tamaño de los dominios, de 30-60 μm de longitud y >10 μm de ancho, para el coque de la CTPB, a 30-60 μm de longitud y 5-10 μm de ancho, para los coques de las breas oxidadas. De forma adicional, los mosaicos del coque CTPB3 son de menor tamaño que los obtenidos a partir de CTPB2, siendo de 0,5-1,5 μm y 0,5-10 μm de diámetro, respectivamente. El tipo de estructuras de pequeño

tamaño observadas para el coque CTPB y CTPB0 son similares a los aglomerados observados para el caso del coque CTPA (Fig. 5.3, posición C). Estas variaciones son una consecuencia de los importantes cambios estructurales introducidos en la brea en el tratamiento oxidativo [2]. Esta serie muestra una considerable proporción de estructuras poliméricas entrecruzadas que retrasan la formación de la mesofase. No existe una estructura preorientada y es necesario romper los enlaces entre moléculas para lograr su posterior reagrupamiento. Este proceso tiene lugar en un sistema de mayor viscosidad, lo que genera una disminución de la textura óptica de los coques, que se hace más acentuada con el aumento de la severidad del tratamiento oxidativo.

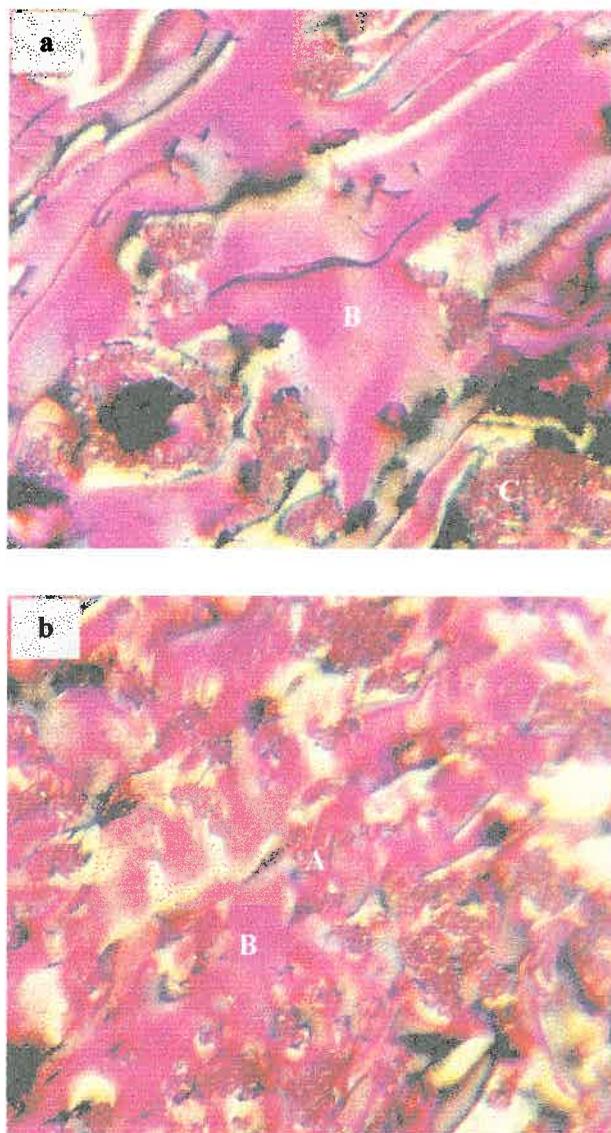


Figura 5.3.- Fotografías de los coques obtenidos a 1000 °C, a partir de: (a) CTPB, (b) CTPB1, (c) CTPB2, y (d) CTPB3. A: Mosaicos, B: Dominios y C: Aglomerados. Microscopio óptico, luz incidente polarizada.

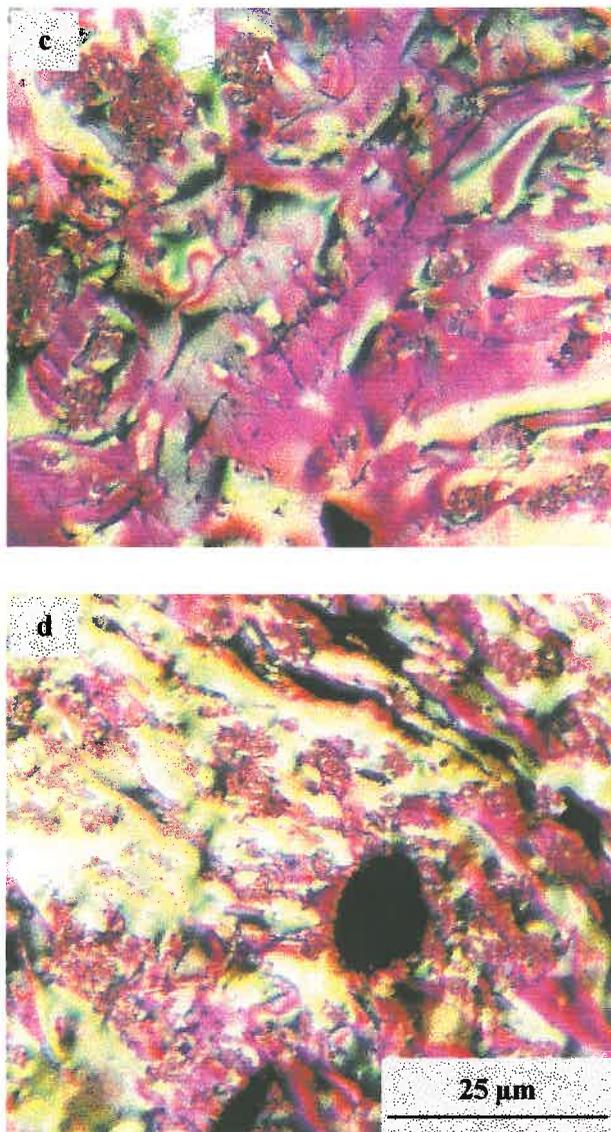


Figura 5.3.- Continuación

5.3.2.- Efecto del tratamiento oxidativo de la brea en la densidad y porosidad del coque

En el proceso de carbonización de una brea tiene lugar la formación de estructuras aromáticas policondensadas por polimerización térmica de sus constituyentes, la destilación de los componentes ligeros y la eliminación de los productos de descomposición producidos en la polimerización. La temperatura a la cual se eliminan los volátiles, respecto a la temperatura de formación del coque, es el factor determinante en la formación de porosidad. Las breas originales y tratadas térmicamente, principalmente la CTPB y CTPB0, hinchan considerablemente durante la carbonización debido a su gran contenido en volátiles. El resultado es un coque esponja, de paredes muy finas y una densidad global muy baja ($<0,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), el cual no posee la estructura más adecuada para su uso en composites carbono/carbono.

El tratamiento oxidativo de las breas elimina algunos de sus componentes ligeros y una parte de los mismos se polimeriza entrando a formar parte del coque. La generación de grandes macromoléculas derivada de la exhaustiva polimerización de los constituyentes de la brea evita el hinchamiento. La tabla 5.2 muestra la variación de la porosidad en los coques, así como la variación de la densidad global a lo largo de las dos series de oxidación.

El tratamiento térmico de las breas en atmósfera inerte a las temperaturas estudiadas, solamente produce un ligero aumento en la densidad global del coque. Por el contrario, el tratamiento oxidativo de la brea por burbujeo con aire a 250 °C mejora considerablemente la densidad del coque, para luego aumentar ésta ligeramente a temperaturas de tratamiento de 275 y 300 °C.

Tabla 5.2.- Densidad de las matrices carbonosas

Muestra	P (%vol)	d_r ($g \cdot cm^{-3}$)	d_g ($g \cdot cm^{-3}$)
CTPA	92.8	1.80	0.13
CTPA0	91.2	1.94	0.17
CTPA1	55.4	1.96	0.87
CTPA2	57.6	1.98	0.84
CTPA3	50.0	1.96	0.98
CTPB	97.2	1.92	0.05
CTPB0	95.6	1.96	0.09
CTPB1	56.5	2.00	0.87
CTPB2	52.7	2.02	0.95
CTPB3	46.8	1.99	1.06

P: Porosidad

 d_r : densidad real d_g : densidad global

Respecto a la densidad aparente (Tabla 5.3), la presencia de aglomerados de IQ tiene que ser tomada en consideración. El buen enlace existente entre las partículas IQ y el coque anisótropo podría favorecer la formación de pequeños poros ocluidos por esa masa de coque.

Debido a las características de las muestras usadas en este estudio, la porosimetría de mercurio no proporciona una información realista de su porosidad por dos razones principales: i) el uso de muestras en grano destruye parte de la porosidad en el proceso de molienda, pasando parte de la porosidad cerrada a abierta; ii) la técnica no reconoce poros con un tamaño superior a 73 μm . Sin embargo, desde un punto de vista comparativo y, tomando como referencia el volumen específico de porosidad total, calculado por microscopía óptica y densidad real por helio, puede obtenerse una información útil acerca de la estructura porosa en los granos. La tabla 5.3 muestra los

La variación de la densidad real es pequeña a lo largo de las dos series, manteniendo ambas un crecimiento regular (Tabla 5.2). Es interesante poner de manifiesto que las densidades reales de la serie CTPA son ligeramente inferiores a las correspondientes de la serie CTPB. Esto puede ser explicado por la diferente concentración en IQ primarios entre las dos series.

valores de la densidad aparente obtenida a presiones de mercurio de 0,1 y 200 MPa y los valores de los volúmenes específicos de porosidad abierta, cerrada y total.

Tabla 5.3.- Porosimetría de mercurio en los coques

Muestra	d_a^* (g·cm ⁻³)	d_a^+ (g·cm ⁻³)	V_{tp}	V_{op}	V_{cp}
CTPA	1.54	1.78	7.17	0.088	0.005
CTPA0	1.65	1.93	5.35	0.088	0.002
CTPA1	1.52	1.61	0.63	0.037	0.110
CTPA2	1.58	1.69	0.69	0.041	0.087
CTPA3	1.42	1.57	0.51	0.067	0.127
CTPB	1.78	1.88	18.08	0.030	0.011
CTPB0	1.71	1.77	11.09	0.020	0.055
CTPB1	1.78	1.83	0.65	0.015	0.046
CTPB2	1.70	1.76	0.55	0.020	0.073
CTPB3	1.49	1.59	0.44	0.042	0.126

d_a^* : densidad aparente a 0.1 MPa
 d_a^+ : densidad aparente a 200 MPa

V_{tp} : Volumen específico de porosidad total
 V_{op} : Volumen específico de porosidad abierta
 V_{cp} : Volumen específico de porosidad cerrada

Es necesario tener en cuenta que la suma de porosidad abierta y cerrada no es, en este caso, la porosidad total, ya que la total se calculó por microscopía óptica sobre la muestra en bloque. Los valores de porosidad abierta y cerrada se obtuvieron por porosimetría de mercurio sobre la muestra parcialmente molida a tamaños de partícula entre 1 y 3 mm, por lo tanto, parte de la porosidad se destruyó en el proceso de molienda.

La porosidad abierta en los coques de la serie CTPA disminuye en el estado inicial de oxidación (250 °C), aumentando posteriormente con la severidad del tratamiento. La disminución inicial es debida a la ausencia de hinchamiento durante la carbonización de las breas tratadas, efecto que se ve muy amortiguado por el proceso de molienda. Una tendencia similar, aunque en un rango menor, puede ser observada para la serie CTPB. La razón del incremento dentro de las series de oxidación, puede ser atribuida en parte al descenso de la proporción relativa de partículas IQ ya que, al quedar mejor cementadas por el coque anisótropo, los intersticios entre partículas ya no son accesibles al mercurio. Por otro lado, el aumento de la porosidad abierta dentro de la serie de oxidación puede ser debido al aumento de la viscosidad del sistema, dejando ocluidas pequeñas burbujas de volátiles o caminos de evolución de éstas.

El aumento de la porosidad cerrada (Tabla 5.3) en las dos series se explica en los mismos términos del aumento de viscosidad en el sistema que hace difícil la eliminación de los componentes volátiles en el punto de solidificación. La presencia de partículas IQ parece contribuir a este efecto (Tabla 5.1). En resumen, existen tres aspectos que explican el desarrollo de porosidad en los coques:

- i) Las breas tratadas no sufren hinchamiento durante la carbonización, disminuyendo así su porosidad abierta. Esta gran disminución se ve muy reducida por el proceso de molienda que rompe la estructura en esponja de los coques de las breas originales y tratadas térmicamente.
- ii) La disminución de la proporción relativa de partículas IQ en el coque favorece la disminución de la porosidad abierta para aumentar la cerrada. Los aglomerados de partículas IQ tienen intersticios entre ellas que, en matrices con bajo rendimiento en carbono, quedan accesibles, en parte, a la penetración

del mercurio. En matrices con alto rendimiento en carbono, en las breas tratadas, estas partículas IQ quedan mejor cementadas tanto interna como externamente en el aglomerado, imposibilitando o dificultando la entrada del mercurio. Esto favorecerá la disminución de la porosidad abierta, aumentando la cerrada.

- iii) La evolución de volátiles en un sistema de alta viscosidad favorece la formación de porosidad tanto abierta como cerrada, al quedar ocluidos los volátiles dentro de las brea.

No obstante, el efecto negativo que tiene el tratamiento oxidativo en la generación de porosidad (ii y iii) puede considerarse insignificante comparado con la gran disminución de porosidad al eliminar el hinchamiento en las breas tratadas.

5.3.3.- Efecto del tratamiento oxidativo de la brea en la resistencia mecánica del coque

Uno de los criterios para la selección de un precursor de matriz para materiales compuestos carbono/carbono es la generación de un coque con alta resistencia mecánica. Esta resistencia mecánica está directamente relacionada con la textura óptica, densidad global y macroporosidad del coque.

La tabla 5.4 muestra los valores de los índices r_1 , r_2 y r_3 , así como la relación r_1/r_3 , calculados según se describe en el apartado experimental. El índice de micro-resistencia r_1/r_3 , además del r_1 , aumenta rápidamente en las breas tratadas. Como era de esperar este aumento sigue la misma tendencia que la variación en la densidad global debido a la fuerte disminución del hinchamiento durante la carbonización. El

hinchamiento produce unas paredes de poro irregulares y muy finas, por lo tanto, fáciles de romper. La resistencia mecánica aumenta con la severidad del tratamiento oxidativo en ambas series, teniendo la serie CTPA mayor resistencia. Sin embargo, establecer una relación directa entre resistencia y porosidad exigiría tener mayor detalle acerca de la distribución de tamaños, forma, espesor de pared, etc, que proporcionaría el mecanismo de rotura del coque.

Tabla 5.4.- Índices de micro-resistencia en los coques

Muestra	r₁	r₂	r₃	r₁/r₃
CTPA	3.26	43.79	52.95	0.06
CTPA0	29.35	42.20	28.50	1.03
CTPA1	54.50	31.51	13.99	3.90
CTPA2	67.52	17.62	14.86	4.54
CTPA3	71.38	18.31	10.31	6.92

CTPB	0.00	40.23	59.77	0.00
CTPB0	0.39	46.48	53.13	0.01
CTPB1	31.10	47.00	21.90	1.42
CTPB2	53.59	30.97	15.44	3.47
CTPB3	61.94	21.27	16.79	3.69

El descenso en el tamaño de la textura óptica del coque con el aumento de la severidad del tratamiento oxidativo, en el caso de la serie CTPB, también contribuye a la mejora de la resistencia, estando de acuerdo con Ragan y col. [14]. Sin embargo, no es apreciable en el caso de la serie CTPA, que muestra un aumento de las zonas de dominios con la severidad del tratamiento.

La mayor resistencia de la serie CTPA frente a la serie CTPB, podría estar de acuerdo con la presencia de aglomerados de partículas de IQ primarios y su distribución en la matriz carbonosa, los cuales se distribuyen más homogéneamente en los estadios finales del tratamiento. El fuerte enlace IQ/coque y el desarrollo de una textura óptica similar a la de mosaicos en la interfase, podría explicar la mayor resistencia de la serie CTPA, a pesar de su menor densidad global, densidad real y, su mayor porosidad.

5.3.4.- Efecto del tratamiento oxidativo de la brea en la reactividad del coque

Las reacciones sólido-gas de los materiales carbonosos están gobernadas por la naturaleza del material, que hace referencia a su orden estructural y la presencia de grupos funcionales y/o impurezas catalíticamente activas, y las características físicas de la matriz sólida (tamaño de partícula, área específica y porosidad). La importancia relativa de las características físicas y químicas depende del tipo de gas y la temperatura de reacción. Todo ello determina la forma en la que transcurre la reacción.

Las curvas DTG de la figura 5.4 muestran que la máxima velocidad de reacción en los coques de ambas series, en el intervalo 500-1000 °C y en aire, se desplaza a mayores temperaturas según aumenta la severidad del tratamiento en las breas.

La tabla 5.5, a su vez, muestra que al comienzo de la gasificación y al 50% de quemado, los coques de la serie CTPB muestran unos valores entre 20-30 °C por debajo de los valores dados para la serie CTPA. La menor reactividad de los coques de la serie CTPA puede ser atribuida a la mayor resistencia a la oxidación de la textura óptica encontrada en esa serie, que consistía en aglomerados de IQ/coque cementados

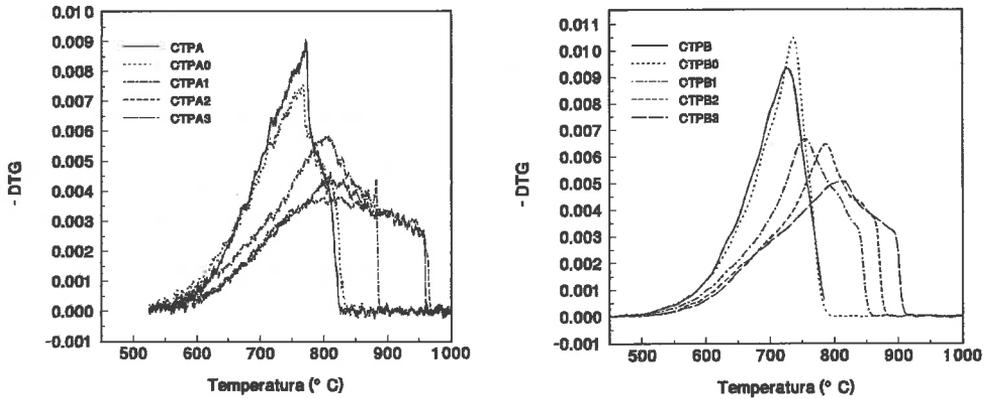


Figura 5.4. Análisis termogravimétrico (DTG) de las breas. (a) Serie CTPA y (b) serie CTPB. ($d\alpha = [m_0 - m] / [m_0 - m_f]$, donde m_0 es la masa inicial de la muestra y m_f la masa final.)

Tabla 5.5.- Temperaturas de pérdida de peso para los coques, determinadas por TGA

Muestra	T ₁₀ (°C) ^a	T ₅₀ (°C) ^b	T _{Rmax} (°C) ^c
CTPA	656	738	771
CTPA0	641	737	766
CTPA1	661	779	808
CTPA2	678	811	799
CTPA3	688	813	810
CTPB	624	705	725
CTPB0	625	710	737
CTPB1	640	747	755
CTPB2	654	769	787
CTPB3	660	781	812

^a Temperatura al 10% de pérdida de peso

^b Temperatura al 50% de pérdida de peso

^c Temperatura de máxima velocidad de pérdida de peso

con material anisótropo (Fig. 5.2, posición A), cementación que era más eficiente según aumentaba la severidad del tratamiento oxidativo. Por contrapartida, la serie CTPB presentaba estructuras laminares.

Por otro lado, el estudio de la variación de la energía de activación (E_a) con la temperatura (Fig. 5.5a y 5.5b), considerando una reacción de

primer orden, muestra que a 550-575 °C, las dos series de coques presentan valores similares, lo cual indica que poseen una reactividad inherente semejante. A mayores temperaturas, la variación en la reactividad de los coques debe ser ligada a aspectos de accesibilidad del aire a la estructura del coque, en definitiva efectos difusionales. La variación de E_a con la temperatura (Fig. 5.5) indica el paso de una reacción bajo control químico a una reacción bajo control difusional. En los coques de las breas originales, los cuales presentan una gran contribución de macroporos, la variación de E_a con la temperatura no es significativa. Sin embargo, para las breas tratadas, los aspectos difusionales cobran importancia y entonces E_a disminuye sustancialmente con la temperatura. Esta disminución de E_a llega hasta un punto en que la apertura de los poros por la pérdida de masa, minimiza el efecto. Los valores mínimos de E_a alcanzados en la serie CTPA, desplazados a temperaturas más altas respecto a los mínimos alcanzados para la serie CTPB, corrobora la menor reactividad encontrada para la serie CTPA.

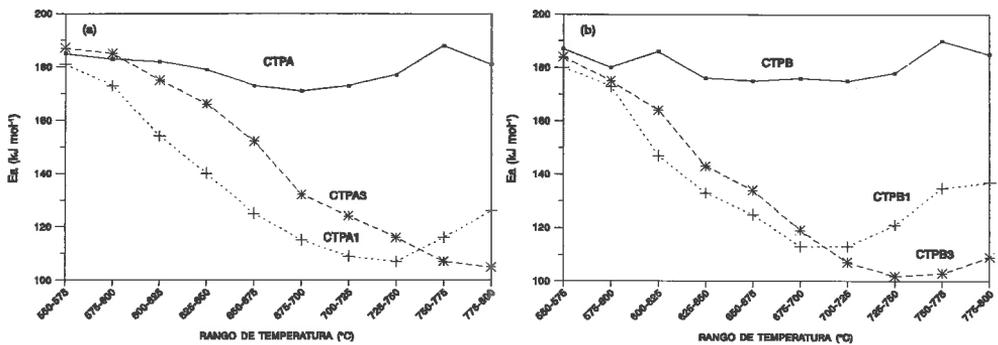


Figura 5.5.- Variación de la energía de activación con la temperatura, en la reacción de gasificación con aire de los coques obtenidos a 1000 °C. (a) Serie CTPA, (b) serie CTPB.

5.4.- CONCLUSIONES

Los sustanciales cambios estructurales introducidos en las breas por el tratamiento oxidativo, afectan a la textura óptica del coque de diferente forma dependiendo de la naturaleza de la brea de partida. Mientras que el tamaño de la textura óptica en la serie CTPB (brea de impregnación) disminuye con la severidad del tratamiento oxidativo, en el caso de la serie CTPA (brea ligante) aumenta ligeramente. Este efecto puede estar relacionado con los diferentes mecanismos de reacción encontrados para ambas series. Por otro lado, la disminución relativa de la concentración de partículas de IQ primarios dentro del coque, debida al aumento del rendimiento en carbono, contribuye a la formación de una textura óptica de mayor tamaño.

La polimerización de los componentes volátiles de la brea, inhibe el hinchamiento durante la carbonización, proporcionando estructuras menos porosas con un notable aumento de la densidad global, ya desde los estados iniciales de reacción a 250 °C. Las siguientes temperaturas de reacción, 275 y 300 °C, introducen solamente pequeñas mejoras adicionales. Este cambio de la estructura porosa de los coques produce un gran aumento en su resistencia mecánica y su resistencia a la oxidación.

El aumento de la resistencia mecánica de los coques con la severidad del tratamiento está asociado al aumento en la densidad real y la disminución del tamaño de la textura óptica para los coques de la serie CTPB. La mejora de la resistencia mecánica en la serie CTPA parece estar más relacionada con la presencia de aglomerados de IQ y su distribución/cementación en la matriz carbonosa.

El tratamiento oxidativo por burbujeo de aire, parece ser beneficioso desde el punto de vista de la utilización de breas de alquitrán de hulla como matrices de materiales

compuestos carbono/carbono, no sólo porque incrementa el rendimiento en carbono, si no también porque mejora las propiedades del coque resultante.

5.5.- REFERENCIAS

1. E. Fitzer, *Carbon* **25**, 163 (1987).
2. J.J. Fernández, A. Figueiras, M. Granda, J. Bermejo and R. Menéndez, *Carbon* **33**, 295 (1995)
3. I. Mochida, T. Inaba, Y. Korai, H. Fujitsu and K. Takeshita, *Carbon* **21**, 543 (1983).
4. J.B. Barr and I.C. Lewis, *Carbon* **16**, 439 (1978).
5. H. Marsh and P.L. Walker Jr. in '*Chemistry and Physics of Carbon*', vol. 15, Ed. P.L. Walker Jr. Marcel Dekker, New York, vol. 15, p. 230 (1979).
6. M. Hein, *Erdöl und Khole-Erdgas-Petrochemie-Hydrocarbon Technology* **43**, 354 (1990).
7. S.M. Zeng, T. Maeda, K. Tokumitsu, J. Mondori and I. Mochida, *Carbon* **31**, 413 (1993).
8. H. Marsh and C.S. Latham in '*Petroleum Derived Carbons*', ACS Symposium No. 303, Washington DC, USA, p.1 (1986).
9. S. Ragan and H. Marsh, *Fuel* **60**, 522 (1981).

10. O. Carp and E. Segal, *Thermochimica Acta* **185**, 111 (1991).
11. R. Menéndez, J. Bermejo, A. Figueiras, J.J. Fernández, M. Granda, J. Bonhomme and J. Belzunce, *Abstracts of the 8th CIMTEC, Forum on New Materials*, Florence SIII-2: L08, p. 153 (1994).
12. A. Figueiras, J.J. Fernández, M. Granda, J. Bermejo, E. Casal and R. Menéndez, *Journal of Microscopy* **177**, 218 (1994).
13. H. Marsh and P.L. Walker Jr. in *Chemistry and Physics of Carbon*, Ed. P.L. Walker and P.A. Thrower, Marcel Dekker, New York, vol. 15, p. 229 (1979).
14. S. Ragan, A. Grint and H. Marsh, *Fuel* **60**, 646 (1981).

CAPÍTULO 6

*MODIFICACIÓN DE BREAS DE ALQUITRÁN DE
HULLA POR TRATAMIENTO TÉRMICO EN
PRESENCIA DE NEGRO DE HUMO.
INFLUENCIA EN LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE
LA BREA Y ESTRUCTURA DEL COQUE.*



CAPÍTULO 6

MODIFICACIÓN DE BREAS DE ALQUITRÁN DE HULLA POR TRATAMIENTO TÉRMICO EN PRESENCIA DE NEGRO DE HUMO.

INFLUENCIA EN LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA BREA Y ESTRUCTURA DEL COQUE.

6.1.- INTRODUCCIÓN

El negro de humo o "carbon black" consiste en partículas de carbono sólido, 10-1000 nm de tamaño, de forma esférica, las cuales generalmente forman agregados. Su orden estructural varía con el método de preparación pero, generalmente, presentan un agrupamiento de planos paralelos a la superficie externa [1].

Las principales propiedades del negro de humo están relacionadas con su gran poder absorbente, alta conductividad eléctrica, propiedades antiestáticas, capacidad de actuar como refuerzo mecánico, gran pureza y homogeneidad [2]. Algunas de estas propiedades hacen al negro de humo un material adecuado para mejorar algunas propiedades de las breas. En el pasado, el uso principal del negro de humo en la industria de las breas, estuvo relacionado con las breas ligantes usadas en la preparación de ánodos en la industria del aluminio. Este aditivo se utilizó, por semejanza con las partículas de IQ primarios, para incrementar el contenido en resina α y disminuir problemas de exudación en el electrodo. Sin embargo, esta práctica está en la actualidad en desuso dado el alto coste del negro de humo, comparado con el precio de la brea y la pérdida de mojabilidad hacia el coque de petróleo. A pesar de

esto, el uso del negro de humo podría ser interesante como aditivo en las breas utilizadas en otras aplicaciones de mayor valor añadido.

En la actualidad no existe una idea clara del tipo de interacción existente entre los componentes de la brea y las partículas de negro de humo. Mientras para algunos es de naturaleza puramente física, para otros el componente químico es esencial. Sin embargo, la simultaneidad de ambos tipos de interacción parece lo más probable. Por un lado, las partículas de negro de humo provocan la eliminación rápida de volátiles y detienen el crecimiento y coalescencia de la mesofase, con la consiguiente reducción en la expansión volumétrica y textura óptica del coque [3-5]. Otros, dan mayor relevancia al hecho de que el negro de humo produce un aumento en la concentración de radicales libres durante la carbonización [6], cataliza el craqueo de moléculas orgánicas [7-8] y actúa como punto de nucleación de la polimerización [9].

El propósito de este estudio es el de obtener un mayor conocimiento acerca de la naturaleza de la interacción existente entre los constituyentes moleculares de la brea y las partículas de negro de humo durante la carbonización, así como estudiar los cambios estructurales en el coque resultante, desde el punto de vista de la utilización de las breas obtenidas como precursores de matrices para la fabricación de materiales compuestos carbono/carbono. Para ello, una mezcla de brea y un 3% de negro de humo (CB) se trataron térmicamente a temperaturas en el rango de 400-450 °C, por períodos de tiempo entre 5-10 h. Las breas resultantes se caracterizaron mediante extracción selectiva con disolventes, análisis elemental, punto de reblandecimiento y rendimiento en carbono. Algunas de las fracciones solubles en determinados disolventes, se caracterizaron por IRTF, CG y ¹H-RMN. Finalmente, los coques obtenidos se caracterizaron por microscopía óptica en términos de su textura óptica y porosidad.

Parte de los resultados presentados en este capítulo se obtuvieron en el Institute of Advanced Material Study, de la Universidad de Kyushu (Fukuoka, Japón), bajo la supervisión del Prof. Isao Mochida, durante una estancia de nueve meses del autor de esta memoria dentro de un programa de colaboración científica.

6.2.- *EXPERIMENTAL*

6.2.1.- *Materiales utilizados*

Para este estudio se utilizó la misma brea de impregnación, CTPB, que en el tratamiento oxidativo por burbujeo con aire y, tres tipos diferentes de negro de humo (CB). La tabla 6.1 muestra las principales características de los CB utilizados, y la tabla 6.2 resume algunas propiedades de la brea de partida y las obtenidas en el tratamiento.

Tabla 6.1.- Propiedades de los negros de humo utilizados

Negro de humo	Tamaño de Partícula (nm)	BET (m ² ·g ⁻¹)	DBP (ml·100g)	Volátiles (% en peso)	pH	ANÁLISIS ELEMENTAL (% en peso)				
						C	H	N	O+S ⁽¹⁾	C/H
CB1	18	150	130	1.0	7.5	94.87	0.45	0.17	4.53	17.76
CB2	30	800	360	0.5	9.0	98.32	0.21	0.08	1.40	39.97
CB3	30	1270	495	0.7	9.0	98.24	0.15	0.04	1.58	56.46

⁽¹⁾ *Por diferencia*

6.2.2.- *Carbonización de la brea en presencia de negro de humo*

Se prepararon mezclas de brea y negro de humo con concentraciones del 3 y 5%. Para ello, se utilizó una suspensión en acetona, dispersa homogéneamente con la

Tabla 6.2.- Propiedades de las breas

	PR ⁽¹⁾	CM (% vol)	RC ⁽²⁾	RCe ⁽³⁾	Solid_coque ⁽⁴⁾	CB_coque ⁽⁵⁾	Análisis elemental (% peso) ⁽⁶⁾			
							C	H	N	S+O ⁽⁷⁾
Original	50	0	35.2	35.2	8.5	0.0	92.35	4.53	0.98	2.14
400 °C-5h Sólo brea con 3% CB2	70	0	43.7	42.4	7.1	0.0	93.05	4.44	1.01	1.51
	58	0	46.1	44.0	12.8	6.4	92.99	4.48	1.00	1.53
425 °C-5h Sólo brea con 3% CB2	80	54	53.3	48.5	6.2	0.0	93.33	4.33	1.06	1.29
	67	43	54.3	51.2	11.1	5.5	93.31	4.27	0.95	1.47
430 °C-10h Sólo brea con 3% CB2	92	66	66.3	57.0	5.3	0.0	93.96	3.91	0.92	1.22
	100	60	71.1	64.4	8.9	4.5	94.05	3.97	1.02	0.95
450 °C-5h Sólo brea con 3% CB2	108	80	67.4	56.6	5.3	0.0	94.09	3.87	0.92	1.12
	167	82	72.3	64.8	8.9	4.4	93.98	3.77	0.95	1.29

CM: Contenido en mesofase

⁽¹⁾ Punto de reblandecimiento por TMA, °C

⁽²⁾ Rendimiento en carbono (% en peso) a 1000 °C, 1 °C·min⁻¹, corregido según la cantidad añadida de negro de humo.

⁽³⁾ Rendimiento en carbono (% en peso) a 1000 °C, referido a la brea original y corregido a partir de los datos del negro de humo.

⁽⁴⁾ Partículas sólidas en el coque (QI primarios + negro de humo), (% en peso)

⁽⁵⁾ Negro de humo en el coque, (% en peso)

⁽⁶⁾ Valores corregidos a partir de los datos del negro de humo

⁽⁷⁾ Valores obtenidos por diferencia

ayuda de un baño de ultrasonidos. Después de la eliminación del disolvente en un rotavapor, se hicieron pastillas de la mezcla de 20 mm de diámetro y dos gramos de peso, moldeándolas a 20 MPa y temperatura ambiente. La pastillas fueron carbonizadas a 600 °C en un tubo de vidrio pyrex de 25 mm de diámetro interno y 300 mm de altura, con una rampa de calentamiento de 1 °C·min⁻¹, bajo un flujo de nitrógeno de 60 ml·min⁻¹. El rendimiento en carbono (RC2) se obtuvo del peso del residuo carbonoso,

corrigiendo la cantidad añadida de negro de humo con el objeto de poder comparar este rendimiento con el obtenido sin la adición de negro de humo. Las muestras de coque se observaron en un microscopio Olympus B061 con luz polarizada.

Las diferentes mezclas se carbonizaron también en una termobalanza Seiko. 15 mg de muestra se trataron térmicamente a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, bajo un flujo de nitrógeno de $80\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. El rendimiento en carbono (RC1) se obtuvo de la diferencia en peso entre el residuo carbonoso y la muestra inicial, corrigiendo igualmente el contenido de negro de humo utilizado.

6.2.3.- Tratamiento térmico de la brea en presencia de negro de humo

Se añadieron 9 gramos del negro de humo seleccionado (CB2) a 300 gramos de brea (3% en peso) molida y tamizada a un tamaño de partícula inferior a 0.2 mm. Después de realizar la mezcla por procedimientos mecánicos, se introdujo ésta en un reactor de pyrex de 500 ml de capacidad y se trató térmicamente a $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta 400, 425, 430 y $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante cinco horas, con la excepción del tratamiento a $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ cuyo tiempo de residencia fue de 10 h. El tratamiento térmico se realizó en atmósfera inerte de nitrógeno ($60\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$), en condiciones de reflujo prácticamente total, utilizando una agitación de 600 r.p.m. Una vez finalizado el tratamiento, la muestra se enfrió en el propio reactor, manteniendo la agitación hasta el punto de solidificación para impedir la posible segregación del negro de humo.

Se aplicó el mismo tratamiento a la brea, sin negro de humo, para comprobar el efecto de la temperatura. El resultado fue la obtención de una serie de nueve breas compuesta por la brea sin tratar, cuatro breas tratadas térmicamente y cuatro breas

tratadas térmicamente en presencia de negro de humo. El rendimiento en brea en el tratamiento fue determinado por la diferencia en peso entre la muestra inicial y final, descontando el peso del negro de humo añadido.

6.2.4.- Caracterización de las breas

6.2.4.1.- Punto de reblandecimiento

El punto de reblandecimiento de las breas (Tabla 6.2) se determinó mediante un equipo termomecánico (TMA) Seiko Instruments. Se usaron 15 mg de brea inicialmente reblandecida en un crisol de aluminio. Se utilizó una probeta de 1 mm² con una carga de penetración de 10 g. El calentamiento se realizó a 5 °C·min⁻¹ bajo un flujo de nitrógeno de 60 ml·min⁻¹. El punto de reblandecimiento se determinó como el punto de corte de las tangentes antes y después de la penetración.

6.2.4.2.- Rendimiento en carbono

Para la determinación del rendimiento en carbono se trataron cuatro gramos de muestra en un horno tubular horizontal (110 mm diámetro interno) colocados en una navecilla cerámica de 42 mm de diámetro interno y 11 mm de altura. La muestra se calentó a 1 °C·min⁻¹ hasta 900 °C, durante 30 min y bajo un flujo de nitrógeno de 30 l·h⁻¹. El rendimiento en carbono (RC), se determinó por la diferencia en peso entre el coque resultante y la muestra original, descontando el contenido en negro de humo.

6.2.4.3.- Solubilidad de las breas

Las breas obtenidas se fraccionaron por extracción con disolventes, utilizando un equipo Soxhlet, con hexano, benceno y piridina. La parte insoluble en hexano (IH) se

secó a peso constante a 60 °C, se pesó y se procedió posteriormente a la extracción con benceno. La parte soluble, solubles en hexano (SH), se separó del disolvente en rotavapor secando el residuo a 60 °C hasta peso constante. El mismo procedimiento se utilizó para la obtención de la fracción soluble en benceno pero insoluble en hexano (IH-SB). La fracción insoluble en benceno se secó a 60 °C a peso constante, se pesó y se dispuso para su extracción con piridina. Se eliminó el disolvente de la parte soluble utilizando un rotavapor, secando a continuación el residuo hasta peso constante a 90 °C, obteniendo así la fracción soluble en piridina e insoluble en benceno (IB-SP). La fracción insoluble en piridina (IP) se secó a 100 °C hasta peso constante en una estufa a vacío.

6.2.4.4.- Espectroscopía de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un espectrómetro JEOL 5500, utilizando mezclas de las breas originales y tratadas con KBr (muestra/KBr = 1/100), utilizando la técnica de reflexión total. También se obtuvieron los espectros correspondientes a la fracción soluble en benceno (SB).

6.2.4.5.- Resonancia magnética nuclear

Las fracciones solubles en benceno se disolvieron en cloroformo deuterado, CDCl₃, y se analizaron en un equipo ¹H-RMN VARIAN, usando tetrametil-silano como referencia interna.

6.2.4.6.- Cromatografía de gases

La fracción soluble en hexano se caracterizó por cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo VARIAN STAR WORKSTATION, con un detector de ionización de

llama y una columna capilar SE-30 de 30 m de longitud. Se añadieron 4 mg de n-decano (patrón interno) a 140 mg de muestra, y se disolvieron en 0.2 ml de dicloro-metano, (CH_2Cl_2). El programa de temperatura utilizado fue de 80 a 300 °C a 5 °C·min⁻¹, la temperatura del inyector de 300 °C y la del detector de 250 °C. Se estimó la cantidad de compuestos con dos, tres, cuatro y cinco o más anillos, de acuerdo con Lee y col. [10], usando naftaleno, fenantreno, criseno y benzo[a]pireno como compuestos de referencia. Debido al efecto de la naturaleza química de los compuestos en la señal del detector FID, se utilizaron factores de corrección [11].

6.2.5.- Microscopía óptica de los coques

Los coques obtenidos tras la carbonización se embebieron en una resina epoxi, se pulieron por procedimientos habituales y se examinaron usando un microscopio Olympus B061 con luz polarizada y una placa de retardo de 1λ para analizar su textura óptica. Se tomaron una serie de fotografías para cada coque a 25x y 60x aumentos. La porosidad de los coques se evaluó por contaje sobre 500 puntos estadísticamente seleccionados, utilizando un objetivo de 60x aumentos.

6.3.- ***RESULTADOS Y DISCUSIÓN***

Teniendo en cuenta que la presencia de negro de humo a las temperaturas iniciales de la carbonización de la brea pudiera ser crítica, este estudio se llevó a cabo no por simple mezcla y posterior carbonización sino que, se realizó un tratamiento térmico en presencia de CB para detectar la posible naturaleza de la interacción. Por otro lado, es conocida la capacidad del CB para reducir el hinchamiento durante la carbonización,

estando relacionada esta capacidad con las características intrínsecas del CB, las cuales se correlacionan de alguna forma con el valor DBP que muestra su capacidad de absorción [3]. En este sentido, se llevó a cabo una selección preliminar del negro de humo a utilizar entre tres tipos, de características bien diferenciadas. El criterio de selección fue la modificación introducida durante la pirólisis, determinada por TGA, rendimiento en carbono y textura óptica del coque.

6.3.1.- Selección del negro de humo

La tabla 6.3 muestra la temperatura inicial y final de pérdida de peso, determinada por TGA, de las mezclas de brea/CB al 3 y 5% en peso, para los tres tipos diferentes de negro de humo utilizados. También se incluye en dicha tabla los rendimientos en carbono obtenidos en la termobalanza y en el horno.

Comparando el efecto de los tres tipos de negro de humo, se observa que CB2 y CB3 muestran un intervalo de pérdida de peso ligeramente menor que el CB1, como consecuencia de un retraso en el comienzo de pérdida de peso y una aceleración de la carbonización. Los rendimientos en carbono obtenidos con CB2 y CB3 son también ligeramente superiores al obtenido para el CB1.

La textura óptica de los coques, con la adición del 3% de CB disminuye de pequeños dominios, en el caso de CB1, a mosaicos muy finos para el CB3 (Fig 1a, 1c, 1e). En el caso de la adición del 5%, la textura óptica varía desde mosaicos, para el caso del CB1, hasta una anisotropía incipiente en el caso del CB3 (Fig. 1b, 1d, 1f). Sin embargo, cuando se añade un 5% de CB2 y CB3, se aprecia la aparición de porosidad cerrada con la formación de un coque que presenta problemas de aglomeración. Una

Tabla 6.3.- Datos de la pirólisis en termobalanza y horno horizontal

<i>Muestra</i>	<i>Temperatura inicial (°C)</i>		<i>Temperatura final (°C)</i>		<i>RC1 (% en peso)</i>		<i>RC2 (% en peso)</i>	
<i>Original</i>	239		518		30.5		52.9	
<i>Tipo de CB</i>	<i>3% en peso</i>	<i>5% en peso</i>	<i>3% en peso</i>	<i>5% en peso</i>	<i>3% en peso</i>	<i>5% en peso</i>	<i>3% en peso</i>	<i>5% en peso</i>
<i>CB1</i>	239	240	493	468	35.0	40.8	55.6	57.0
<i>CB2</i>	244	247	487	472	36.0	40.9	59.4	60.8
<i>CB3</i>	251	255	480	456	38.3	43.6	61.3	63.3

RC1: termobalanza, corregido según la cantidad añadida de negro de humo.

RC2: horno horizontal, corregido según la cantidad añadida de negro de humo.

estructura similar, si bien en menor extensión, se observa en el caso de la adición de un 3% de CB3. Por lo tanto, para el estudio de la interacción entre el negro de humo y la brea, se seleccionó el CB2, y una concentración del 3% en peso.

6.3.2.- Efecto del negro de humo en el rendimiento en brea y en sus propiedades

Se realizaron tratamientos térmicos, con y sin CB2, a 400, 425 y 450 °C, para determinar el efecto de la temperatura en la interacción CB/brea y consecuentemente en las propiedades de las breas resultantes. De forma adicional, la brea se trató a 430 °C durante 10 horas, con y sin CB2, para determinar el efecto del tiempo de residencia.

Se observaron diferencias en la composición de las breas para las diferentes temperaturas y tiempos de reacción, diferencias debidas al grado de polimerización y al grado de eliminación de volátiles. La tabla 6.2 muestra como las dos variables de

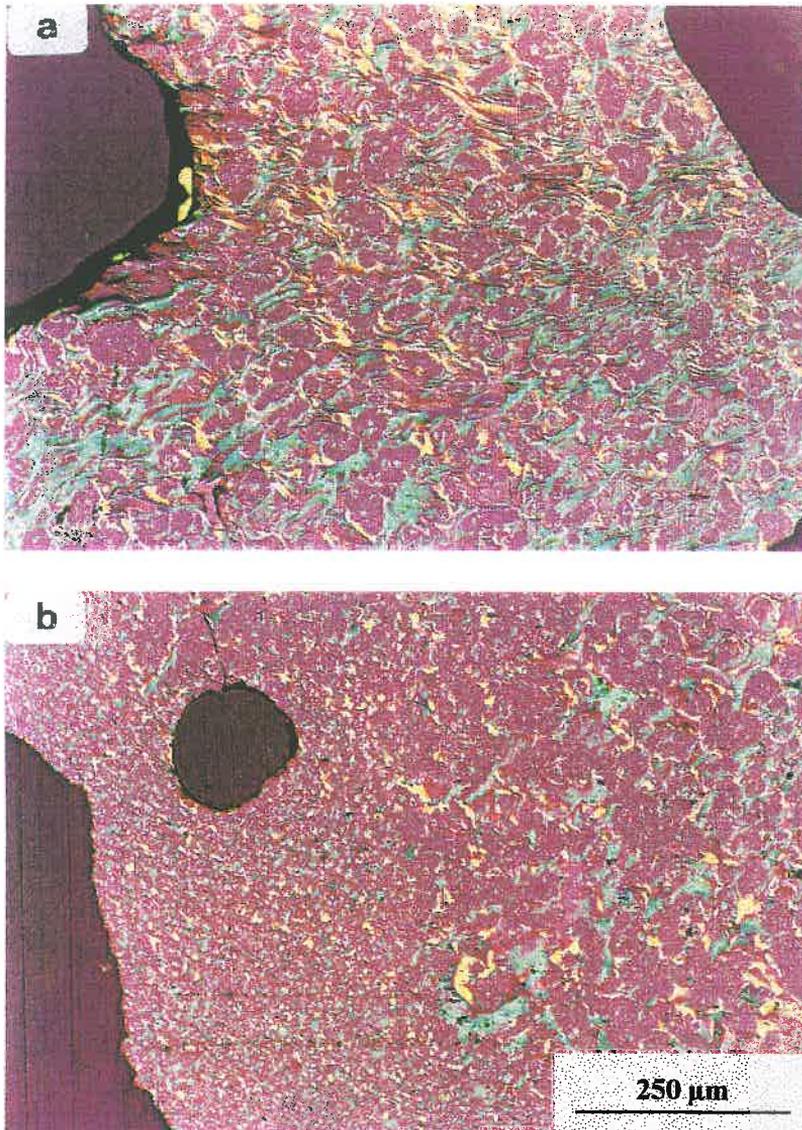


Figura 6.1.- *Fotografías de los coques obtenidos por pirólisis a 600 °C a partir de la brea CTP y (a) 3% de CB1, (b) 5% de CB1, (c) 3% de CB2, (d) 5% de CB2, (e) 3% de CB3, y (f) 5% de CB3. Microscopio óptico, luz incidente polarizada.*

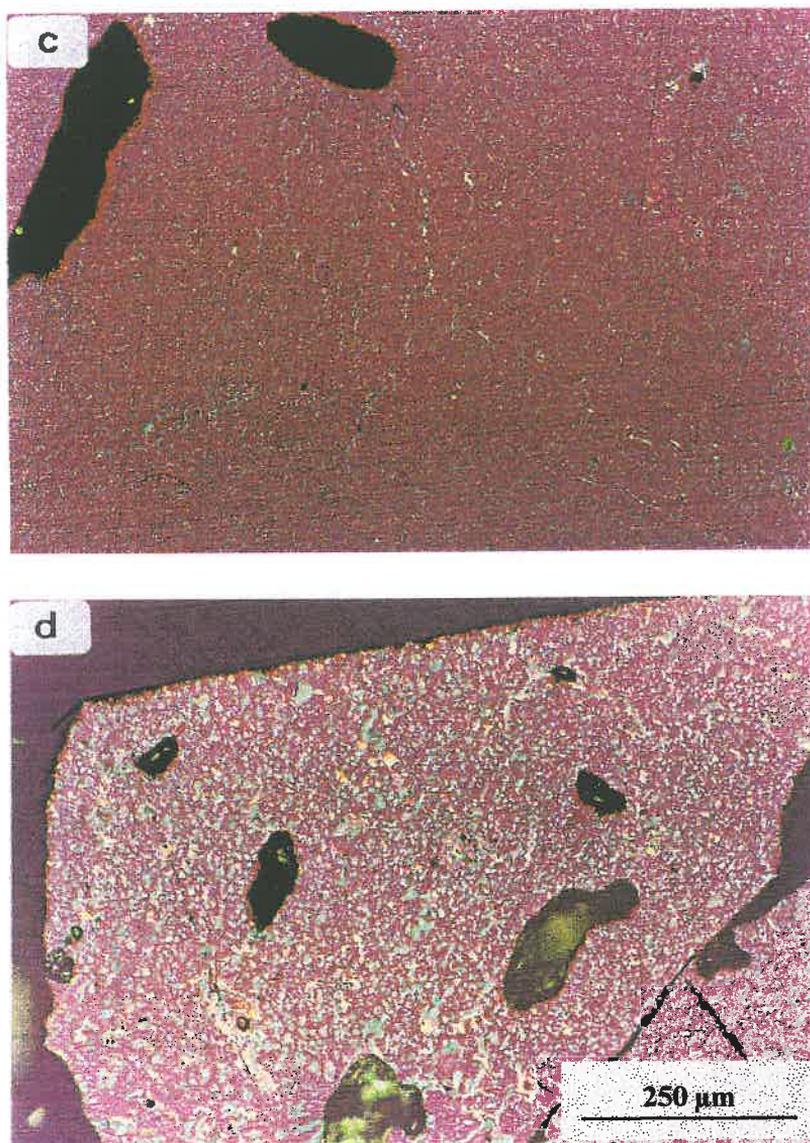


Figura 6.1.- Continuación.

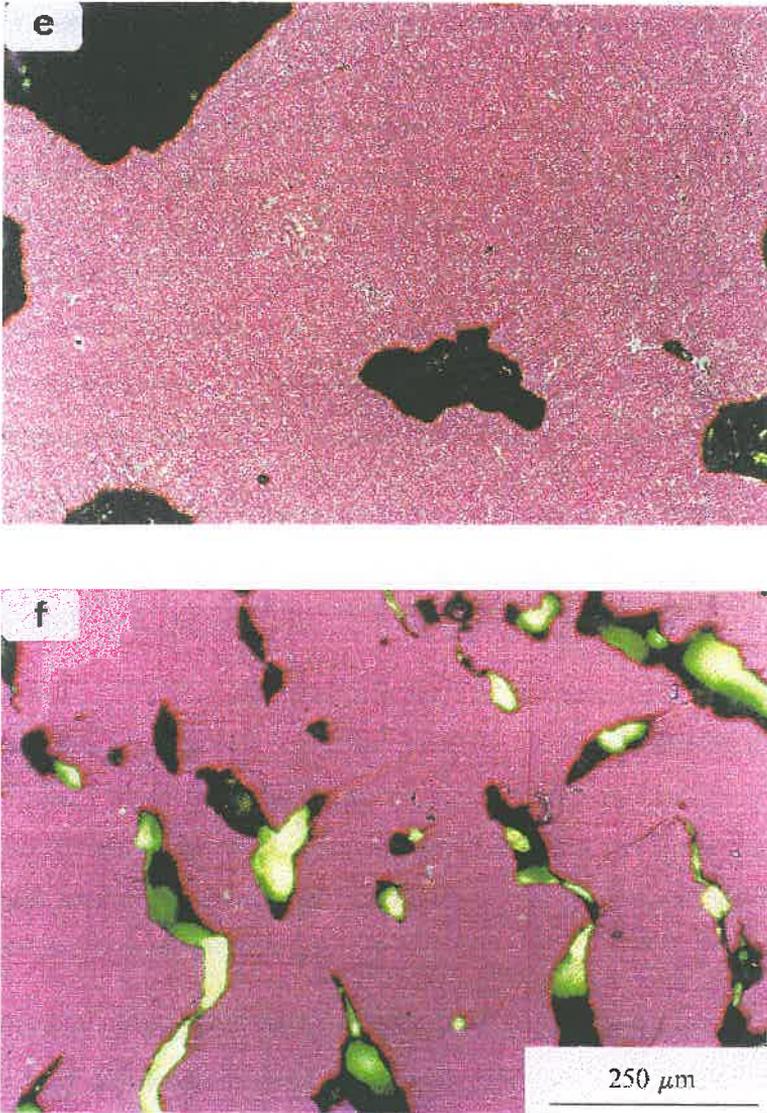
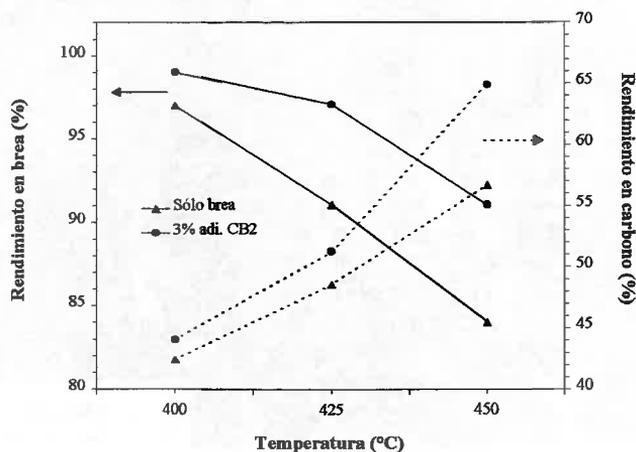


Figura 6.1.- *Continuación.*

reacción afectan a las propiedades de las breas. Las breas se han referido de acuerdo con la temperatura y tiempo de residencia, mencionando en cada caso la presencia o no de CB2.

El rendimiento en brea disminuye linealmente al aumentar la temperatura como consecuencia de la eliminación de volátiles (Fig. 6.2). En las mismas condiciones, la presencia de CB2, mejora considerablemente el rendimiento en brea disminuyendo ligeramente en el intervalo de temperaturas 400-425 °C y siendo paralela a la disminución de la brea tratada térmicamente sin CB2 en el intervalo de 425-450 °C.

Figura 6.2.- Variación del rendimiento en brea y del rendimiento en carbono (referido a la brea original) con la temperatura de tratamiento.



Mochida y col. [3], mostraron que la adición de un 5% de negro de humo retrasaba el inicio de la pérdida de peso a temperaturas más altas y mejoraba el rendimiento en

carbono, siendo ambos debidos a la interacción existente entre brea y negro de humo. En el presente estudio, la tendencia seguida por la variación del rendimiento en brea con la temperatura, en presencia de CB2, sugiere que la interacción es más importante a bajas temperaturas, lo que significa que podría ser una interacción de tipo físico más que químico y que, probablemente, estaría involucrada la adsorción de componentes ligeros por las partículas de negro de humo. Sin embargo, el rendimiento en carbono referido a la brea original, obtenido corrigiendo el valor con la pérdida en peso sufrida durante el tratamiento térmico y descontando el peso del negro de humo (RCc), aumenta linealmente con la temperatura sin CB2.

En presencia de CB2 el aumento es aún más pronunciado, especialmente a partir de 425 °C (Fig. 6.2). Esto sugiere que CB2 actúa como catalizador en la polimerización de la brea a temperaturas superiores a 425 °C.

La cantidad de IQ primarios y partículas de CB2 presentes en el coque, calculada a partir de la concentración de IQ en la brea original, la cantidad añadida de CB2 y el valor RCc, es, a temperaturas por encima 425 °C, sólo ligeramente superior al contenido en IQ en el coque para la brea original (Tabla 6.2). Por lo tanto, el aumento de partículas sólidas debido a la adición de CB2 se encuentra compensado por el aumento del rendimiento en carbono.

Respecto a la variación del punto de reblandecimiento determinado por TMA, es interesante poner de manifiesto los bajos valores encontrados para las breas resultantes del tratamiento a temperaturas inferiores a 430 °C en presencia de CB2, comparados con los correspondientes de las breas obtenidas sin añadir CB2 (tabla 6.2). Con el aumento de temperatura, entre 400 y 425 °C, el aumento del punto de reblandecimiento con la presencia de CB2 es relativamente pequeño (aprox. 5%). Sin embargo, por

encima de esta temperatura aumenta de forma espectacular, de 67 °C para el tratamiento a 425 °C, a 167 °C para el tratamiento a 450 °C, evidenciándose de nuevo la existencia de algún tipo de polimerización catalítica derivada de la presencia del CB.

6.3.3.- Efecto del negro de humo en la composición química de las breas

La solubilidad de las breas en hexano, benceno y piridina cambia substancialmente con la temperatura y duración del tratamiento, y más aún cuando CB2 está presente. Los resultados de las solubilidades se muestran en la tabla 6.4.

En el caso de las breas tratadas sin negro de humo, se observa un descenso de la solubilidad en todos los disolventes, con la excepción de la piridina, a medida que

Tabla 6.4.- Solubilidad de las breas en distintos disolventes ⁽¹⁾

		SH (% peso)	IH-SB (% peso)	SB (% peso)	IB-SP (% peso)	IP (% peso)
<i>Original</i>		31.8	44.2	76.0	13.6	10.4
<i>400 °C-5h</i>	<i>Sólo brea</i>	30.5	39.7	70.2	9.3	20.5
	<i>Con 3% de CB2</i>	45.1	25.4	70.5	9.6	20.0
<i>425 °C-5h</i>	<i>Sólo brea</i>	23.4	37.5	60.9	8.2	30.9
	<i>Con 3% de CB2</i>	35.0	26.8	61.8	8.4	29.8
<i>430 °C-10h</i>	<i>Sólo brea</i>	22.8	24.0	46.8	6.6	46.6
	<i>Con 3% de CB2</i>	27.2	18.0	45.2	6.1	48.8
<i>450 °C-5h</i>	<i>Sólo brea</i>	---	---	43.0	6.1	50.8
	<i>Con 3% de CB2</i>	---	---	35.0	5.6	59.4

⁽¹⁾ Valores corregidos a partir de los datos del negro de humo

aumenta la temperatura. El descenso significativo en la fracción SH, que varía desde un 32% para la brea original, hasta un 23% para las breas 425 °C-5h y 430 °C-10h, está relacionado con la pérdida de volátiles durante el tratamiento, volátiles que se supone sean solubles en hexano.

La adición de un 3% de CB2 a la brea y su posterior tratamiento térmico a 400 °C-5h produce un fuerte aumento de la fracción SH, del 30 al 45%, y un descenso de la fracción IH-SB, del 40 al 25%. Esta variación disminuye según aumenta la temperatura de tratamiento (Tabla 6.4). Sin embargo, la adición de CB2 tiene una menor influencia en la fracción IB-SP. En la fracción IP, la adición de CB2 solamente tiene un efecto claro a temperaturas por encima de 425 °C y principalmente a 450 °C, donde el aumento de la fracción IP, comparado con la brea homóloga sin CB2, fue del 17%.

Estos resultados sugieren que durante el tratamiento térmico, en presencia de CB2, existen dos efectos contrapuestos. De un lado, una polimerización deshidrogenativa que depende puramente de la temperatura y que sólo se ve afectada por la presencia de CB2 a temperaturas superiores a 425 °C y, especialmente, a 450 °C. Por otro lado, a temperaturas por debajo de 425 °C, la presencia de CB2 favorece la disolución en hexano de algunos de los componentes de la brea que inicialmente no lo eran.

El descenso en la fracción SB (SH + IH-SB) y el aumento de la fracción IP, con la temperatura, ocurren en paralelo con y sin la adición de CB2. Además, en ambos casos existe una pequeña, pero similar, variación en la fracción IB-SP. A partir de estos datos se puede decir que, el aumento en la fracción SH a temperaturas inferiores a 425 °C tiene lugar principalmente a partir de la fracción IH-SB. La cantidad de SB en las breas tratadas, con y sin CB2, es similar.

En un intento de aclarar el efecto del CB2 en el aumento de solubilidad de la brea en hexano, las fracciones SB y IP fueron caracterizadas por análisis elemental, IRTF y ¹H-RMN. Los datos obtenidos en el análisis elemental, corregidos siempre por la cantidad y composición del negro de humo, se muestran en la tabla 6.5.

Tabla 6.5.- Análisis elemental (cp, %) de las fracciones SB e IP

	SB					IP ⁽¹⁾				
	C	H	N	S+O ⁽²⁾	C/H	C	H	N	S+O ⁽²⁾	C/H
Original	90.22	4.69	1.06	4.03	1.60	91.93	3.05	0.96	4.06	2.51
400 °C-5h <i>Sólo brea</i> <i>Con 3% de CB2</i>	90.31	4.63	0.97	4.09	1.63	91.90	3.12	1.04	3.94	2.45
	90.69	5.13	0.92	3.26	1.47	92.52	3.15	1.02	3.30	2.45
425 °C-5h <i>Sólo brea</i> <i>Con 3% de CB2</i>	91.89	4.68	0.98	2.45	1.64	91.37	3.08	1.08	4.48	2.47
	91.63	4.96	0.93	2.48	1.54	92.76	3.15	1.03	3.07	2.45
430 °C-10h <i>Sólo brea</i> <i>Con 3% de CB2</i>	92.85	4.62	0.87	1.66	1.67	93.38	3.05	0.92	2.66	2.55
	92.86	4.67	0.90	1.56	1.66	93.35	3.06	1.05	2.54	2.54
450 °C-5h <i>Sólo brea</i> <i>Con 3% de CB2</i>	93.03	4.57	0.93	1.47	1.70	93.00	3.22	0.98	2.80	2.41
	92.89	4.65	0.93	1.54	1.66	93.64	3.05	1.03	2.28	2.56

⁽¹⁾ Valores corregidos a partir de los datos del negro de humo

⁽²⁾ Valores obtenidos por diferencia

C/H, relación atómica carbono-hidrógeno
cp, combustible puro

Los datos analíticos de la fracción SB muestran que la relación C/H aumenta con la temperatura, siendo una consecuencia de la eliminación de volátiles, ricos en hidrógeno, durante el tratamiento térmico. A pesar de esto, el contenido en hidrógeno es prácticamente constante en las breas tratadas térmicamente y aumenta en presencia

de CB2 a 400 y 425 °C. Este aumento puede ser explicado bien por reacciones de transferencia intermolecular de hidrógeno, catalizadas por la presencia del CB2, o bien por hidrogenación de las moléculas más reactivas por el hidrógeno producido durante la polimerización deshidrogenativa de la brea.

El análisis por infrarrojos de la fracción SB confirma el aumento de hidrógeno alifático (H_{al}), especialmente en la brea obtenida con CB2 a 400 °C. La figura 6.3 muestra los espectros de infrarrojo de la fracción SB de la brea original y la tratada a 400 °C-5h; con y sin CB2. El aumento de H_{al} en presencia de CB2 se debe principalmente a la aparición de grupos $-CH_2-$, confirmado por el aumento de tamaño de las bandas a 2800-3000 cm^{-1} , permaneciendo la banda a 1380 cm^{-1} prácticamente constante. Se observa también la presencia de nuevas bandas a 1725 cm^{-1} (C=O), 1280 cm^{-1} (C-O), 1120 cm^{-1} (O-CH₂) y 1080 cm^{-1} (arilésteres, cetonas de seis anillos o lactonas de seis anillos).

La distribución de los diferentes tipos de hidrógeno, determinada por 1H -RMN, indica claramente que a temperaturas por debajo de 425 °C, especialmente a 400 °C, la presencia de CB2 favorece considerablemente la hidrogenación de la fracción SB, confirmado por el aumento del H_{β} y H_{γ} (tabla 6.6).

Ha sido ya demostrado que materiales de pequeño tamaño de partícula y alta área superficial pueden capturar radicales, impidiendo su recombinación y favoreciendo consecuentemente su estabilización por el hidrógeno presente en el medio [12]. De esta forma, CB2 podría contribuir a la despolimerización de la fracción IH-SB, absorbiendo los radicales producidos por el tratamiento térmico y aumentando en consecuencia la

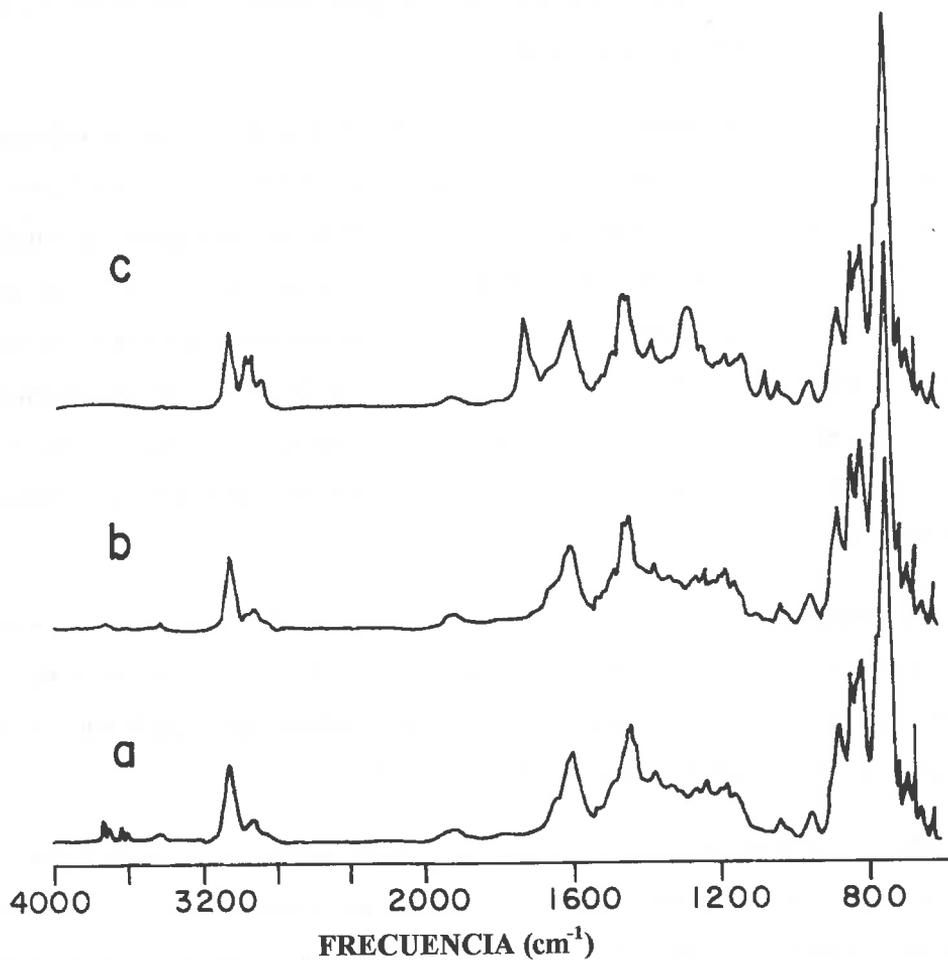


Figura 6.3.- Espectros IRTF de la fracción SB de (a) CTP, (b) CTP tratada a 400 °C, 5h, y (c) CTP tratada a 400 °C, 5h, con un 3% de CB2.

Tabla 6.6.- Distribución de hidrógeno (%) en la fracción SB, obtenida por ¹H-RMN

	SB ⁽¹⁾ (% peso)	H _{ar} ⁽²⁾	H _α	H _β	H _γ	H _{ar} / H _{al} ⁽³⁾
Original	76.0	84.9	13.3	1.6	0.3	5.6
400 °C-5h Sólo brea Con 3% de CB2	70.2	85.0	12.6	1.9	0.5	5.7
	70.5	76.1	11.4	9.2	3.2	3.2
425 °C-5h Sólo brea Con 3% de CB2	60.9	86.3	10.0	3.1	0.6	6.3
	61.8	82.7	10.8	4.9	1.6	4.8
430 °C-10h Sólo brea Con 3% de CB2	46.8	89.9	8.0	2.1	0.0	8.9
	45.2	88.9	9.7	1.1	0.3	8.0
450 °C-5h Sólo brea Con 3% de CB2	—	90.4	8.4	1.2	0.0	9.4
	—	91.8	7.5	0.7	0.0	11.2

⁽¹⁾ Valores corregidos por los datos del negro de humo

⁽²⁾ H_{ar} : Hidrógeno aromático

⁽³⁾ H_{al} : Hidrógeno alifático

fracción soluble en hexano. Por otro lado, la capacidad del negro de humo para actuar como catalizador en procesos de hidrogenación [7-8] es conocida. En el caso que nos ocupa, la fracción SH debería aumentar en ambos casos.

Para diferenciar entre los dos tipos de mecanismos, la fracción SH de las breas tratadas a 400 y 425 °C, con y sin CB2, se caracterizó por cromatografía de gases para obtener la composición relativa de los compuestos con dos, tres, cuatro y cinco o más anillos aromáticos (tabla 6.7). El efecto de la temperatura sobre la polimerización está confirmado por el descenso en la concentración de componentes de tres y cuatro anillos y el aumento de los de cinco o más anillos, cuando la temperatura pasa de 400

Tabla 6.7.- Porcentaje de componentes con 2, 3, 4 y, 5 o más anillos aromáticos en la fracción SH, obtenido por CG. ⁽¹⁾

	2 anillos (%)	3 anillos (%)	4 anillos (%)	≥ 5 anillos (%)
<i>Original</i>	0.0	9.1	14.1	8.5
<i>400 °C-5h Sólo brea</i>	0.0	13.3	14.0	3.2
	<i>3% adi. CB2</i>	0.0	14.0	17.3
<i>425 °C-5h Sólo brea</i>	0.0	8.4	9.6	5.4
	<i>3% adi. CB2</i>	0.0	14.5	8.2

⁽¹⁾ Valores referidos a 100 g de brea

anillos y el aumento de los de cinco o más anillos, cuando la temperatura pasa de 400 a 425 °C. Sin embargo, el pequeño aumento de los componentes de cinco o más anillos, comparado con el descenso en los componentes de tres y cuatro anillos, indica que la polimerización produce principalmente compuestos insolubles en hexano. La comparación de la distribución de componentes a 400 °C, con y sin CB2, muestra un gran incremento en los compuestos con cinco o más anillos, cuando CB2 está presente. Teniendo en cuenta que estos compuestos no pueden ser originados a partir de los compuestos de tres y cuatro anillos pues permanecen constantes, han de ser compuestos de cinco o más anillos hidrogenados, insolubles en hexano antes de la hidrogenación. La distribución de componentes a 425 °C (tabla 6.7), con y sin CB2, sugiere que a esta temperatura CB2 impide la polimerización de los componentes con tres y cuatro anillos. De forma similar a la reacción a 400 °C, pero en menor extensión, los componentes de la fracción IH-SB se disuelven en hexano debido a su hidrogenación. La ausencia de componentes con dos anillos y, el hecho de que la cantidad de componentes con tres y cuatro anillos nunca supera el contenido de la brea

tratada a 400 °C, se opone a la posibilidad de una despolimerización favorecida por la estabilización de radicales.

Parece ser que CB2 tiene un doble efecto dependiendo de la temperatura aplicada. Por debajo de 425 °C, CB2 favorece la hidrogenación de las estructuras hidroaromáticas con grupos funcionales (lactonas, quinonas, furanos y piranos), produciendo naftenos, aril-ésteres, cetonas y éteres cíclicos (Fig. 6.3). A temperaturas por encima de 425 °C y, principalmente a 450 °C, CB2 contribuye a la polimerización de las estructuras moleculares de la brea potenciando la polimerización térmica (tablas 6.4 y 6.5). Por otro lado, no son sorprendentes si se tiene en consideración que a partir de 400 °C, la velocidad de formación de radicales libres aumenta fuertemente con la temperatura y, consecuentemente, la polimerización es siempre dominante. Estos resultados están de acuerdo con la variación sufrida por las breas en el punto de reblandecimiento con la temperatura de tratamiento. Los compuestos hidrogenados producidos a 400 y 425 °C (en menor proporción en este último caso), con la presencia de CB2, disminuye el PR (Fig. 6.4), sin que exista una variación apreciable en el contenido en SB. Por otro lado, a pesar que el PR disminuye, el rendimiento en carbono aumenta ligeramente. A causa de este efecto, estas breas muestran valores más altos en su relación $\Delta RC/\Delta PR$ que aquellas obtenidas sin CB2 (Fig. 6.5). A temperaturas por encima de 425 °C, CB2 produce un gran incremento en el PR disminuyendo bruscamente la relación $\Delta RC/\Delta PR$. De esta forma, desde el punto de vista de la utilización de estas breas como precursoras de matrices en materiales compuestos carbono-carbono, el tratamiento térmico por debajo de 425 °C en presencia de un 3% de CB2 podría ser beneficioso a causa de la mejora en el rendimiento en carbono sin afectar a la fluidez de la brea.

Figura 6.4.- Variación de la fracción SB y del punto de reblandecimiento con el tratamiento

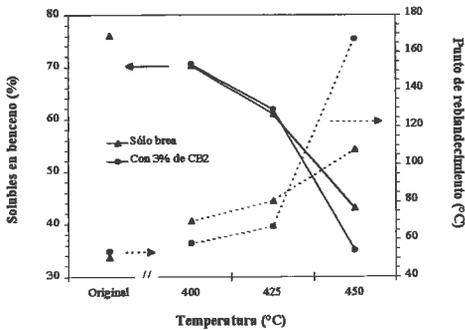
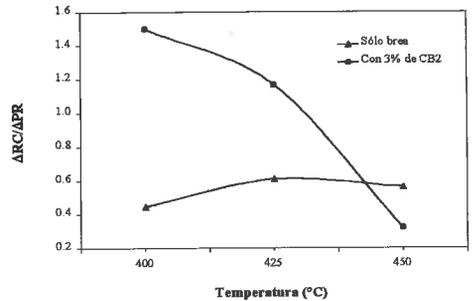


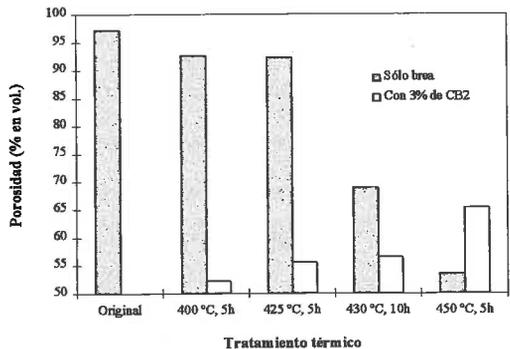
Figura 6.5.- Variación en la relación $\Delta RC/\Delta PR$ de las breas con el tratamiento.



6.3.4.- Efecto del tratamiento de la brea con negro de humo en la estructura del coque

La figura 6.6 muestra la variación en la porosidad del coque, determinada por microscopía óptica, con la temperatura del tratamiento térmico, con y sin la adición de CB2. Los resultados indican que la adición de negro de humo a 400 °C produce un marcado descenso en la porosidad del 98% en volumen (brea sin tratar) al 53%. Para las temperaturas de 425 y 450 °C, la porosidad del coque aumenta ligeramente respecto al valor obtenido para el coque de la brea tratada a 400 °C. Este ligero aumento es consecuencia del

Figura 6.6.- Variación de la porosidad de los coques con el tratamiento térmico de la brea, con y sin CB2.



desarrollo de porosidad cerrada debido al aumento de la viscosidad del sistema. El tratamiento térmico de la brea a 400 y 425 °C, en ausencia de CB2, produce sólo un pequeño descenso de la porosidad. Sin embargo, el tratamiento térmico a 450 °C disminuye la porosidad del 98% en volumen al 54%. Esto confirma la influencia de los volátiles sobre la porosidad y el efecto positivo del CB en la eliminación de volátiles a temperaturas más bajas [4].

Como era de esperar, la textura óptica de los coques varía desde dominios, para el coque obtenido en la brea original, a mosaicos para las breas tratadas con CB2 (figura 6.7). No se encontraron variaciones apreciables con el uso de temperaturas diferentes, con o sin la adición de CB2.

6.4.- CONCLUSIONES

El tratamiento térmico de una brea de impregnación de alquitrán de hulla con un 3% en peso de CB2, en el intervalo de temperaturas entre 400 y 450 °C durante 5-10 h, proporciona un notable incremento en el rendimiento en carbono de la brea.

Existen dos diferentes mecanismos de interacción entre la brea y el CB, los cuales, dependen de la temperatura de reacción: a temperaturas por encima de 425 °C, CB2 favorece la polimerización térmica de la brea mientras que, a temperaturas ≤ 425 °C, CB2 favorece la disolución de la brea en hexano a causa de la hidrogenación de parte de las estructuras aromáticas que poseen grupos reactivos.

El tratamiento de la brea con un 3% de CB2 a temperaturas ≤ 425 °C, durante 5h, no sólo mejora su rendimiento en carbono, sino que también mantiene su fluidez, y

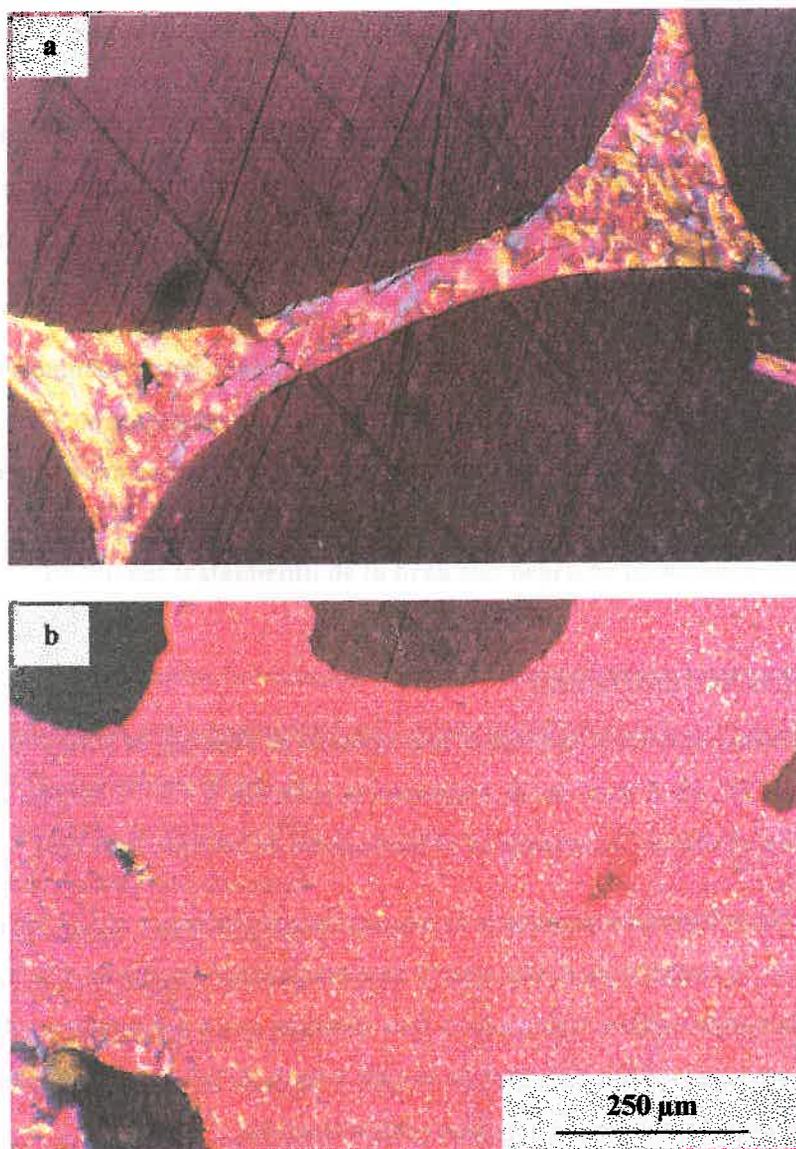


Figura 6.7.- Fotografías de los coques obtenidos a 900 °C a partir de (a) CTP, y (b) CTP tratada a 400 °C, 5 h, añadiendo un 3% de CB2. Microscopio óptico, luz incidente polarizada.

genera un coque muy denso. Estos parámetros indican que éste podría ser un material óptimo para su utilización como precursor de matrices para materiales compuestos carbono/carbono.

La presencia de negro de humo en el coque disminuye la textura óptica desde dominios, en el coque obtenido a partir de la brea original, a mosaicos para las breas tratadas con negro de humo, sin encontrarse una variación significativa con el tratamiento térmico.

6.5.- REFERENCIAS

1. I.A.S. Edwards. En 'Introduction to Carbon Science', (Ed. H. Marsh), Butterworths, 1989, pp. 1.
2. Y. Schwob, En *Chemistry and Physics of Carbon* (Edited by P.L. Walker, Jr.), Vol 15, pp. 109-207. Marcel Dekker, New York (1979).
3. K. Kanno, K.E. Yoon, J.J. Fernández, I. Mochida, F. Fortin, and Y. Korai, *Carbon* **32**, 801 (1994).
4. M. Forrest, and H. Marsh, *Fuel* **62**, 612 (1987).
5. K. Kuo, H. Marsh, and D. Broughton, *Fuel* **66**, 1544 (1987).
6. K. Murakami, T. Yokono, Y. Sanada, and H. Marsh, *Extended Abstracts 18th Biennial Conference on Carbon*, Worcester, MA (1987), p. 207.
7. M. Farcasiu, and C. Smith, *Energy & Fuels* **5**, 83 (1991).

8. M. Farcasiu, S.C. Petrosins, P.A. Eldredge, R.R. Anderson, and E.P. Ladner, *Energy & Fuels* **8**, 920 (1994).
9. K.J. Hüttinger, *Proceedings Carbon '72*, Baden-Baden, Alemania, Deutschen Keramischen Gesellschaft (1972), p. 5.
10. M. Lee, and D.L. Vassilaros, *Anal. Chem.* **51**, 768 (1979).
11. V.L. Cebolla, M. Diack, D. Cagniant, M. Oberson, R. Bacaud, and B. Nickel, *Energy & Fuels* **8**, 77 (1994).
12. T. Obara, T. Yokono, Y. Sanada, and H. Marsh, *Fuel* **64**, 995 (1983).

CAPÍTULO 7

*MATERIALES COMPUESTOS C/C A PARTIR DE
BREAS DE ALQUITRÁN DE HULLA MODIFICADAS
MEDIANTE TRATAMIENTOS PREVIOS*

CAPÍTULO 7

MATERIALES COMPUESTOS C/C

A PARTIR DE BREAS DE ALQUITRÁN DE HULLA MODIFICADAS MEDIANTE TRATAMIENTOS PREVIOS

7.1.- INTRODUCCIÓN

La fabricación de materiales compuestos carbono/carbono es de gran interés dadas las importantes aplicaciones industriales resultantes de sus propiedades únicas, dentro de los materiales refractarios y estructurales. Las propiedades de estos materiales no sólo dependen de las propiedades de las fibras sino más bien, de la eficacia de su utilización por una matriz adecuada que le proporcione rigidez estructural, y que sea capaz de distribuir las tensiones homogéneamente a lo largo del material.

Para lograr introducir los composites carbono/carbono en un rango más amplio de aplicaciones industriales (frenos para vehículos convencionales y refractario de alta resistencia mecánica en procesos no necesariamente de alta tecnología), es necesario conseguir matrices a partir de materias primas baratas, con buena fluidez y mojabilidad, con alto rendimiento en carbono y que generen materiales de baja porosidad, altas propiedades mecánicas y resistentes al ataque químico y la oxidación a altas temperaturas [1]. La aplicación de un precursor con las citadas características proporcionaría un composite susceptible de ser utilizado sin costosos ciclos de densificación, actualmente inevitables.

Sin embargo, las breas comerciales quedan muy lejos de poseer los citados requisitos. Las breas de petróleo, si bien pueden tener un alto rendimiento en carbono, dejan mucho que desear respecto al enlace con las fibras de carbono (poseen una alta contracción volumétrica durante el proceso de carbonización) y propiedades mecánicas

(debido al hinchamiento en las etapas previas a la carbonización). Las breas sintéticas, producidas por catálisis ácida a partir de compuestos aromáticos puros, tienen unas ventajas e inconvenientes semejantes a las breas de petróleo, y son excesivamente caras. Por otro lado, las breas de alquitrán de hulla, baratas y buenas como ligantes, poseen un rendimiento en carbono excesivamente bajo para su utilización en estos materiales, generando composites de baja densidad. Otro tipo de precursor tradicionalmente utilizado son las resinas termoplásticas y termoestables, que no solucionan completamente los problemas, teniendo además una baja grafitizabilidad.

El tratamiento de las breas por burbujeo de aire demostró ser efectivo [2, 3] e industrialmente económico (Capítulos 4-5). La polimerización inducida por los grupos funcionales oxigenados [4-6], incrementaba el peso molecular de los componentes ligeros, disminuyendo su volatilidad e impidiendo su destilación durante la carbonización. Por otro lado, las breas así tratadas producían coques con unas propiedades mecánicas y resistencia a la oxidación mejoradas.

La adición de negro de humo [7, 8], seguida de un tratamiento térmico, era capaz de reducir la expansión volumétrica durante la carbonización al proporcionar una vía fácil y preferente para la eliminación de volátiles y retener parte de los componentes ligeros, aumentando el rendimiento en carbono. El tratamiento térmico con negro de humo hacía disminuir considerablemente la textura óptica, dando lugar a una microestructura más favorable, "a priori", para la preparación de materiales compuestos carbono/carbono.

El propósito del presente capítulo es comprobar si las modificaciones en la estructura molecular de las breas, potencialmente favorables, resultan en una mejora de las propiedades reales de los composites fabricados a partir de ellas. Con este

objetivo, se fabricaron composites unidireccionales según el procedimiento descrito en el Capítulo 3. La mejora de las propiedades se estudió a partir de la microestructura desarrollada, resistencia y módulo de flexión, y resistencia a la cortadura interlaminar.

7.2.- EXPERIMENTAL

7.2.1.- Materiales utilizados

Se utilizaron como base dos breas comerciales de alquitrán de hulla diferentes, una ligante (CTPA) y otra de impregnación (CTPB), proporcionadas por Industrial Química del Nalón, S.A. Por otro lado, se utilizaron las mismas breas tratadas por burbujeo de aire (CTPA y CTPB), y las obtenidas por tratamiento térmico de CTPB con y sin negro de humo. Las tablas 4.1, 6.2 y 6.4 muestran sus principales características.

La fibra de carbono utilizada (AS4-12K), basada en poliacrilo-nitrilo (PAN), ha sido facilitada por Hercules Aerospace, y se define como continua, de alta resistencia y alta elongación a fractura. La tabla 7.1 muestra algunas de sus propiedades típicas, las cuales han sido tomadas de la información suministrada por el fabricante.

7.2.2.- Preparación de los composites

En la figura 7.1 se muestra un diagrama de flujo del procedimiento seguido para la preparación de los composites unidireccionales.

En un primer paso se prepararon preimpregnados laminares por impregnación líquida de las fibras con una disolución de las breas en THF al 50% en peso. La figura 7.2 muestra un esquema de la máquina devanadora utilizada para la preparación de los preimpregnados.

Tabla 7.1.- Propiedades de la fibra PAN, Hercules AS4

Propiedades típicas de las fibras	Unidades SI
Resistencia a la tensión	4.071 MPa
Módulo de tensión	248 GPa
Elongación a fractura	1,65 %
Contenido en carbono	94,0 %
Densidad	1,80 g·cm ⁻³
Diámetro del filamento	17 μm
Superficie tratada	Si
Recubrimiento con resina epoxi	Si

Para la eliminación del disolvente, el preimpregnado se calentó a 60 °C a vacío y, posteriormente se calentó, por un periodo de 10 h, ligeramente por encima de su punto de reblandecimiento en atmósfera de nitrógeno. De esta forma se logra la eliminación completa del disolvente y el conformado del preimpregnado. Esta etapa de secado se llevó a cabo colocando el preimpregnado entre dos láminas pesadas de acero (aproximadamente 2 Kg) para favorecer el conformado y evitar posibles deformaciones. Una vez secado y frío, se cortaron láminas de 170 x 70 y aproximadamente 40 mm de grosor. Las placas se montaron en un molde metálico

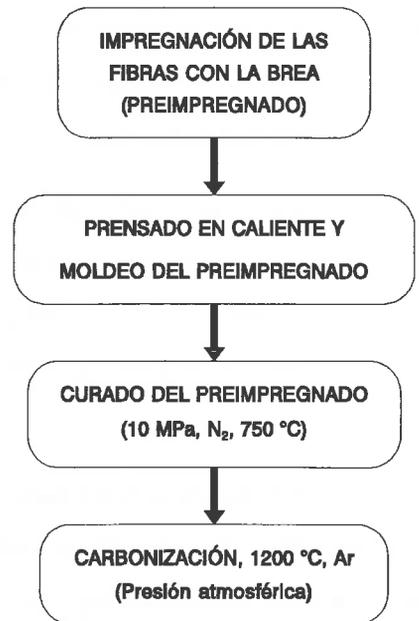


Figura 7.1.- Diagrama de flujo del método de preparación en el laboratorio de composites c/c unidireccionales.

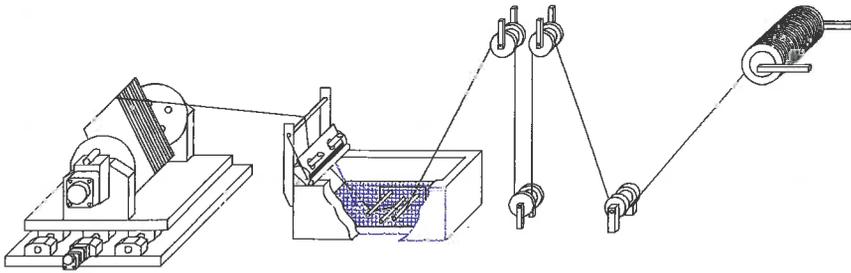


Figura 7.2.- Esquema del equipo utilizado para la impregnación de fibras unidireccionales en la fabricación de composites carbono/carbono,

y se colocaron en el interior de la prensa de platos calientes descrita en el capítulo 3 (ver esquema en la figura 7.3). Las muestras se trataron inicialmente a $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura que se mantuvo durante 45 min. Una vez llegado a ese punto se inició simultáneamente la aplicación de presión de nitrógeno ($40\text{ MPa}\cdot\text{h}^{-1}$ hasta 10

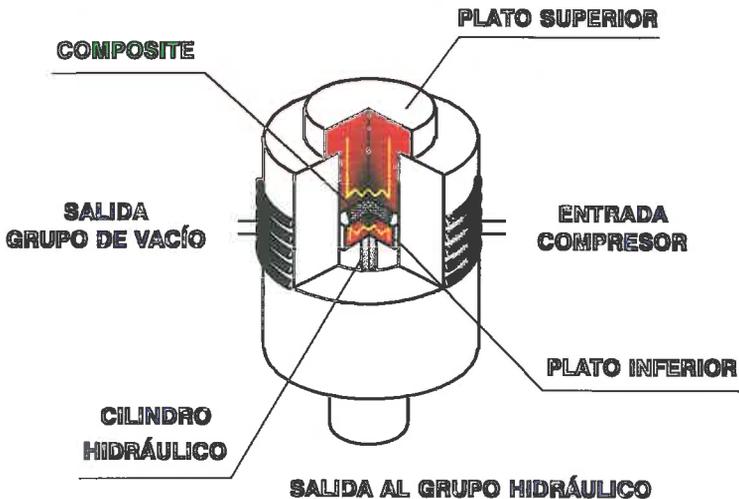


Figura 7.3.- Esquema del equipo utilizado para el moldeo/curado de preimpregnados.

MPa) y presión de moldeo (18 MPa·h⁻¹ hasta 4,5 MPa), manteniendo la temperatura de 450 °C. Alcanzado este punto se inició un calentamiento a 30 °C·h⁻¹ hasta 750 °C, durante 5 horas. Al ser la prensa un sistema cerrado, la presión de nitrógeno se ve influenciada por la temperatura. Esto hace que aumente ligeramente y que, una vez frío, la presión final sea inferior a 10 MPa. Posteriormente se enfriaron con temperatura programada 60 °C·h⁻¹ hasta temperatura ambiente (Figura 7.4). Terminado el proceso de moldeo/curado del preimpregnado, el resultado es el composite verde que por las temperaturas de proceso ya había alcanzado un elevado estado de carbonización. Se extrajo la placa del interior de la prensa y se mecanizó con una sierra de diamante a un tamaño de 150 x 45 mm, eliminando las imperfecciones de los bordes. Finalmente el composite verde se trató térmicamente, bajo un flujo de Argón 20 l·h⁻¹, a 30 °C·h⁻¹ hasta 1200 °C, manteniéndolo a esa temperatura durante 5 h y enfriándolo posteriormente a 60 °C·h⁻¹ hasta temperatura ambiente (Figura 7.5). Dada la inercia térmica de los equipos utilizados, durante el enfriado la temperatura de la muestra fue siempre superior a la programada a partir de una determinada temperatura. En las otras etapas del ciclo, la diferencia térmica fue siempre inferior a 1 °C.

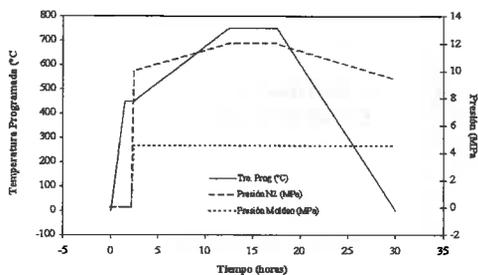


Figura 7.4.- Curvas temperatura/presión en la etapa de moldeo/curado de composites unidireccionales.

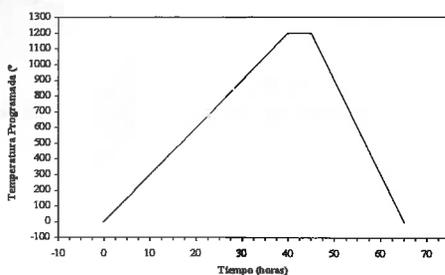


Figura 7.5.- Ciclo de temperatura en la etapa de carbonización de composites unidireccionales.

7.2.3.- Caracterización microestructural de los composites

Los composites tratados a 1200 °C se caracterizaron por microscopía óptica preparando las muestras según se ha descrito previamente en el Capítulo 2 [9]. El análisis microscópico se realizó en un microscopio Leitz Laborlux 12 Pol con un objetivo de 100 aumentos, y un contador de puntos Swift conectado al microscopio. Se incorporó al microscopio una placa de retardo de 1λ para facilitar la observación de la textura óptica de la matriz. En el análisis del composite se determinó el porcentaje de fibras, matriz y poros (huecos, grietas dentro de la matriz y grietas en la interfase fibra/matriz). La cuantificación se realizó sobre 500 puntos estadísticamente seleccionados usando una distancia entre puntos y entre líneas de 0,5 mm.

La orientación de las estructuras cristalinas de la matriz respecto de las fibras, se determinó cualitativamente por microscopía electrónica de barrido, SEM, después de ser grabada la superficie mediante ataque químico con una disolución de ácido crómico durante 4 h [10].

7.2.4.- Propiedades mecánicas de los composites

La resistencia a la cortadura interlaminar (ILSS) y la resistencia y módulo de flexión (FS y FM) se determinaron sobre los composites siguiendo las normas ISO 4585 y ASTM D2344-84, respectivamente, y según se ha descrito en el Capítulo 2.

7.3.- RESULTADOS

7.3.1.- Influencia del tratamiento oxidativo de las breas en la estructura y propiedades de los composites

7.3.1.1.- Influencia en la microestructura de la matriz

En la figuras 7.6 y 7.7 se muestran algunas fotografías obtenidas al microscopio óptico de la sección transversal de los composites de las series CTPA y CTPB, original

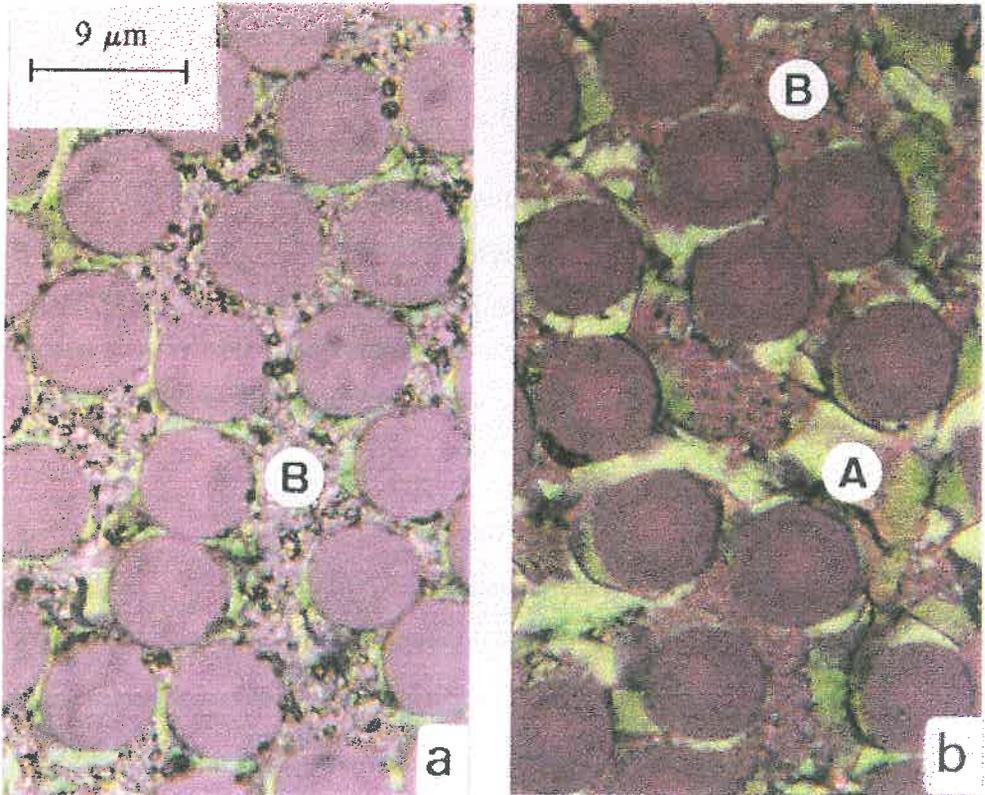


Figura 7.6.- Fotografías de los composites obtenidos a partir de las breas (a) CTPA, (b) CTPA2.
A: Dominios y B: Mosaicos. Microscopio óptico, luz incidente polarizada.

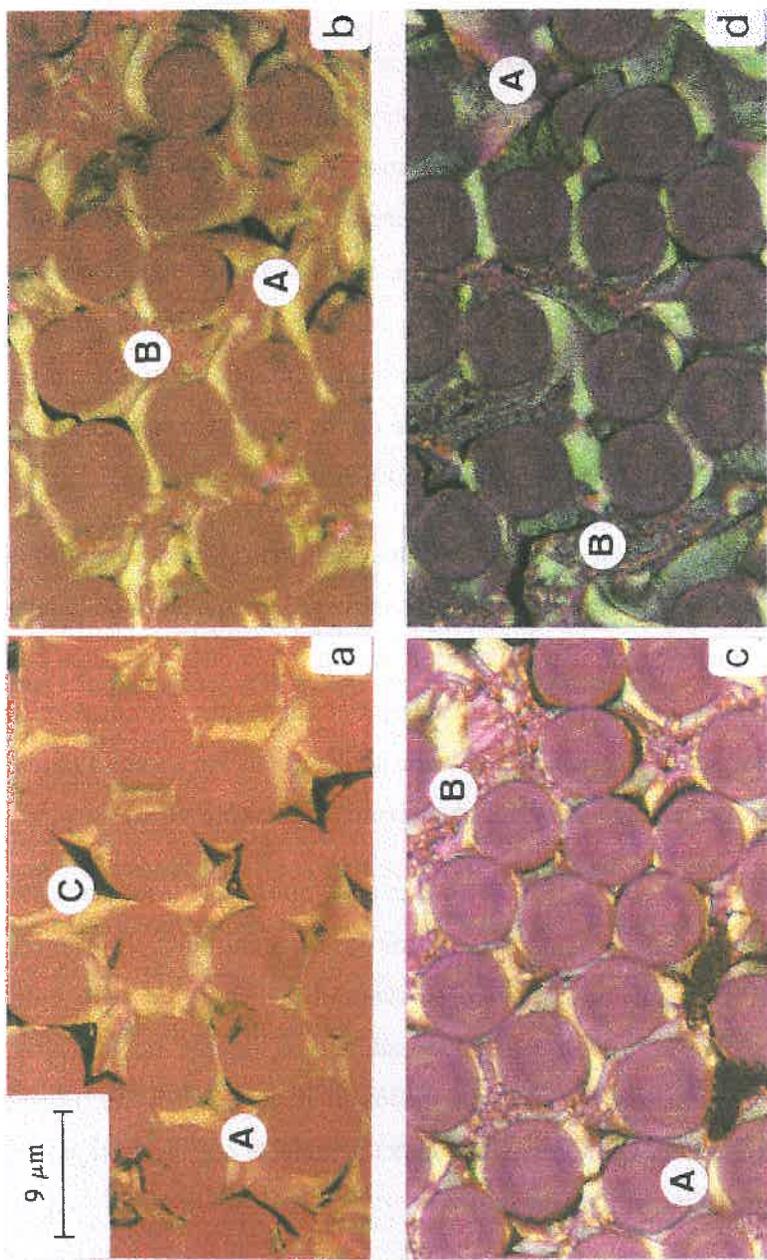


Figura 7.7.- Fotografías de los composites obtenidos a partir de las breas (a) CTPB, (b) CTPB1, (c) CTPB2 y (d) CTPB3. Microscopio óptico, luz incidente polarizada

y tratadas con aire. Los composites de la serie CTPA, en especial los obtenidos a partir de las breas tratadas a 275 y 300 °C, fueron difíciles de preparar dado el excesivo grado de polimerización causado por el tratamiento oxidativo. Durante la preparación de los preimpregnados, buena parte de la brea no era soluble en THF y, consecuentemente, no se conseguía un mojado homogéneo de las fibras. Los composites preparados para esta serie presentan defectos de fabricación y por lo tanto sus propiedades no son comparables con los obtenidos a partir de la brea original que no da problemas de preparación. Por esta razón, la principal discusión de los resultados se centrará en aquellos composites preparados a partir de la serie CTPB.

En cualquier caso, la variación de la textura óptica de la matriz en los composites de las breas CTPA1 y CTPA2, comparada con la matriz generada a partir de la brea original, sigue una tendencia similar a la observada en los coques formados por carbonización de las breas. El tratamiento oxidativo proporciona un mayor desarrollo de los dominios, los cuales se orientan alrededor de las fibras. No se observa una variación significativa con la severidad del tratamiento (Figuras 5.1 y 7.6).

En los composites de la serie CTPB, se encuentra de nuevo que las variaciones siguen la misma tendencia que las observadas a partir de la carbonización de las breas por separado. Con el tratamiento oxidativo aumenta el contenido de estructuras cristalinas de menor tamaño (mosaicos), localizados en el interior de la matriz, acompañados por la presencia de dominios orientados alrededor de las fibras (Figura 7.7, posición A). El porcentaje de mosaicos aumenta ligeramente con la severidad del tratamiento oxidativo (Figuras 5.3 y 7.7).

Los valores de porosidad (% vol.), obtenidos por microscopía óptica, son similares para todos los composites obtenidos a partir de la serie CTPB (13-18 %), lo que

significa que la variación observada en los coques se ve minimizada en el composite por la presencia de las fibras y posiblemente por las condiciones de operación. Sin embargo, es importante poner de manifiesto que las breas tratadas generan composites con menor proporción de grietas (dentro de la matriz, Figura 7.7 posición B, y en la interfase, Figura 7.7 posición C), lo que proporcionaría una mayor resistencia mecánica.

7.3.1.2.- Influencia en las propiedades del composite

De la modificación introducida en la composición de las breas y como consecuencia en las propiedades de los coques resultantes, sería de esperar una mejora en las propiedades mecánicas y en la densidad de los composites. La tabla 7.2 muestra los resultados obtenidos en las propiedades mecánicas, densidad y contenido en fibra de los composites.

A pesar del aumento de la densidad y resistencia, observado para los coques de los composites obtenidos a partir de la serie CTPA, los valores de la resistencia a la flexión disminuyen sustancialmente de 820 MPa (brea sin tratar) a 624 MPa (250 °C/aire) y 618 MPa (275 °C/aire). Aparte de los defectos de fabricación mencionados anteriormente, la disminución de sus propiedades mecánicas se debe fundamentalmente a la disminución del contenido en fibras. En el proceso de fabricación se utilizó la misma presión de moldeo para todos los composites (4,5 MPa). Breas altamente polimerizadas, como es el caso de las breas obtenidas por tratamientos oxidativos a partir de la serie CTPA, poseen una viscosidad capaz de soportar la presión de moldeo. Este efecto puede ser observado a partir de la disminución de la

Tabla 7.2.- Propiedades de los composites obtenidos a partir de las breas modificadas por tratamientos oxidativos

Composite	CF ¹	d ²	ILSS ³	FS ⁴	fs ⁵
C-CTPA	55	1.66	27	820	14.9
C-CTPA1	43	1.70	34	624	14.5
C-CTPA2	36	1.73	37	618	17.2
C-CTPB	54	1.53	19	486	9.0
C-CTPB1	57	1.59	36	624	10.9
C-CTPB2	56	1.58	---	609	10.9
C-CTPB3	42	1.57	32	432	10.3

¹ Contenido en fibra (% vol)

² Densidad (g·cm⁻³)

³ Resistencia a la cortadura interlaminar (MPa)

⁴ Resistencia a la flexión (MPa)

⁵ Resistencia a la flexión por unidad en volumen de fibra (MPa)

fracción en volumen de fibras y es debido al aumento del espesor del composite (se utiliza una cantidad de fibra equivalente). Por otro lado, dado el alto rendimiento en carbono de las breas tratadas, la densidad de los composites aumenta con la severidad del tratamiento oxidativo, debido a la mayor participación de la matriz. Sin embargo, el elemento reforzante es la fibra, por lo que al disminuir su participación se produce una caída apreciable en las propiedades mecánicas de los composites. No obstante, la eficacia en la utilización de las propiedades de las fibras no se ha visto disminuida, e incluso aumenta para el último caso, a pesar de los defectos de fabricación. Esto puede ser observado a partir de los valores normalizados a la unidad de fracción volumétrica en fibra (Tabla 7.2). Además, el tratamiento oxidativo mejoró la fortaleza de la unión fibra/matriz, confirmado por el aumento de los valores de cortadura interlaminar de 27 MPa (composite C-CTPA) a 37 MPa (C-CTPA2).

En el caso de la serie CTPB, el composite obtenido a partir de la brea tratada a 250 °C/aire (C-CTPB1), muestra un considerable aumento en su resistencia a la flexión (624 MPa) respecto al valor obtenido para la brea original (486 MPa). Este aumento se explica por la ausencia de grietas de contracción, localizadas en la interfase y presentes en el composite C-CTPB, y el aumento en la participación de mosaicos en la textura óptica de la zona interna de la matriz, proporcionados por el tratamiento oxidativo (Fig. 7.7). Sin embargo, la resistencia a la flexión disminuye a 609 y 432 MPa para los tratamientos realizados a 275 °C/aire y 300 °C/aire, respectivamente. Aunque los tres composites obtenidos a partir de las breas tratadas tienen valores semejantes de porosidad (13-18 %) y una microestructura de la matriz similar, la gran caída en las propiedades en el último caso se explica de la misma forma que para los composites obtenidos a partir de la serie CTPA, disminuye la fracción en volumen de fibras, obteniéndose valores semejantes de su resistencia normalizada. Para esta serie, se confirma el beneficio obtenido por el tratamiento oxidativo en los valores de cortadura interlaminar, proporcionando una mayor unión fibra/matriz.

Las figuras 7.8 y 7.9 muestran las curvas ILSS y FS, respectivamente, para los composites de la serie CTPB, observándose un mecanismo de fractura similar en la resistencia a la cortadura interlaminar y un cambio del principal mecanismo de rotura en el caso de la flexión; en el composite C-CTPB fue por delaminación, mientras que los obtenidos a partir de las breas tratadas, principalmente en los casos de los composites C-CTPB1 y C-CTPB2, el mecanismo fue por rotura de fibras.

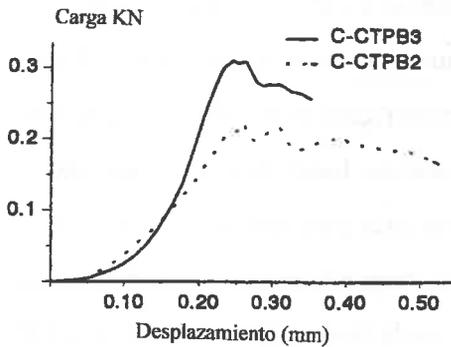


Figura 7.8.- Curvas ILSS de los composites obtenidos a partir de las breas de la serie CTPB.

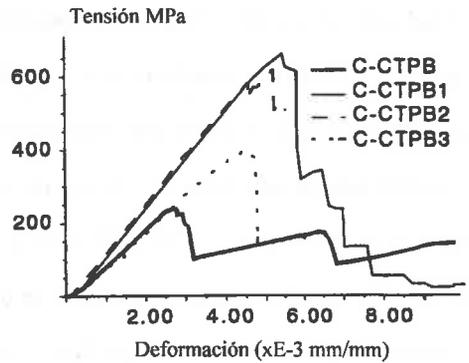


Figura 7.9.- Curvas FS de los composites obtenidos a partir de las breas de la serie CTPB.

7.3.2.- Influencia del tratamiento térmico con y sin negro de humo en la estructura y propiedades de los composites

7.3.2.1.- Influencia en la microestructura de la matriz

La figura 7.10 muestra algunas fotografías obtenidas al microscopio óptico de la sección transversal de los composites preparados a partir de las breas tratadas con y sin negro de humo. La variación de la textura óptica de los composites, para las breas tratadas térmicamente, sin la adición de negro de humo, es similar a la variación en los coques obtenidos por carbonización de la brea de forma independiente. Se encuentra un aumento del tamaño de los dominios con la severidad de tratamiento, estando estos dominios orientados alrededor de las fibras (Figura 7.10b, posición A).

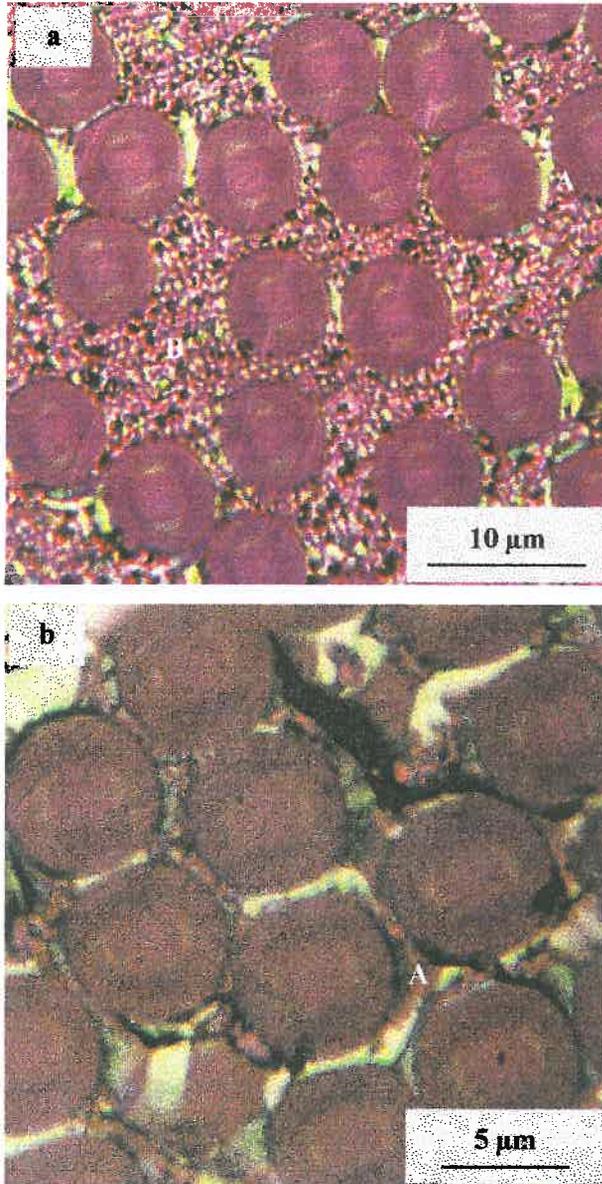


Figura 7.10.- Fotografías de los composites obtenidos a partir de las breas (a) 425 °C-5h CB2 y (b) 425 °C-5h. Microscopio óptico, luz incidente polarizada.

Los composites obtenidos a partir de las breas tratadas con negro de humo muestran asimismo una variación en la textura óptica similar a los coques. Como puede ser observado en la figuras 7.10 y 7.7, se produce una disminución del tamaño de la textura óptica de dominios fluidos (brea original, Figura 7.10a posición A) a mosaicos (Figura 7.10a, posición B), con alguna participación de dominios en las breas tratadas (Figura 7.10a, posición A). La porosidad (% vol) obtenida por microscopía óptica, disminuye en los primeros tratamientos con negro de humo de 13%, para el composite obtenido con la brea original, a 11% para el composite obtenido a partir de la brea 400 °C-5h CB, y luego aumenta hasta 18% para el composite obtenido a partir de la brea 430 °C-10h CB. Esta tendencia es similar a la observada en los coques.

7.3.2.2.- Influencia en las propiedades de los composites

La tabla 7.3 muestra los valores de densidad, contenido en fibra y los resultados obtenidos de los ensayos mecánicos.

La resistencia a la cortadura interlaminar de los composites es considerablemente superior para los composites obtenidos a partir de las breas tratadas, con o sin negro de humo, comparada con la resistencia del composite obtenido a partir de la brea original, aumentando con la severidad el tratamiento. Este resultado se debe a una unión fibra/matriz más fuerte. Las grietas en la interfase presentes en el composite obtenido a partir de la brea original (Fig. 7.7a), desaparecen en los composites obtenidos a partir de las breas tratadas con negro de humo (Fig. 7.10a). La disminución de la textura óptica para estos composites podría ser la causa de la desaparición.

A pesar de observarse valores ligeramente superiores de resistencia a la cortadura interlaminar para los composites obtenidos con las breas tratadas con negro de humo

Tabla 7.3.- Propiedades de los composites obtenidos a partir de las breas modificadas por tratamientos térmicos con y sin negro de humo.

		FC ¹	ILLS ²	FS ³	fs ⁴	FM ⁵	d ⁶
Original		57	14	486	8.53	148	1.53
400 °C, 5h	Sólo brea	57	22	944	16.56	179	1.59
	Con 3% de CB2	53	25	736	13.89	162	1.52
425 °C, 5h	Sólo brea	50	25	783	15.66	169	1.58
	Con 3% de CB2	50	26	676	13.52	127	1.59
430 °C, 10h	Sólo brea	44	34	679	15.43	120	1.59
	Con 3% de CB2	41	38	484	11.80	99	1.59

¹ Contenido en Fibra (% vol)

² Resistencia a la Cortadura Interlaminar (MPa)

³ Resistencia a la Flexión (MPa)

⁴ Resistencia a la Flexión por unidad en volumen de fibra (MPa)

⁵ Módulo de Flexión (GPa)

⁶ Densidad (g·cm⁻³)

frente a las tratadas sin negro de humo, los valores de resistencia a la flexión son siempre superiores para las segundas. Este hecho se debe principalmente a dos motivos:

- ▶ La distribución del negro de humo no es homogénea (Figura 7.11a) provocando tensiones diferenciales a lo largo del composite que causan su rotura anticipada. En el ensayo de cortadura interlaminar tiene más importancia la resistencia puntual, no poniéndose de manifiesto estas discontinuidades.
- ▶ Los composites obtenidos a partir de las breas tratadas con negro de humo presentan grandes oquedades en el interior del material (Figura 7.11b). Estos

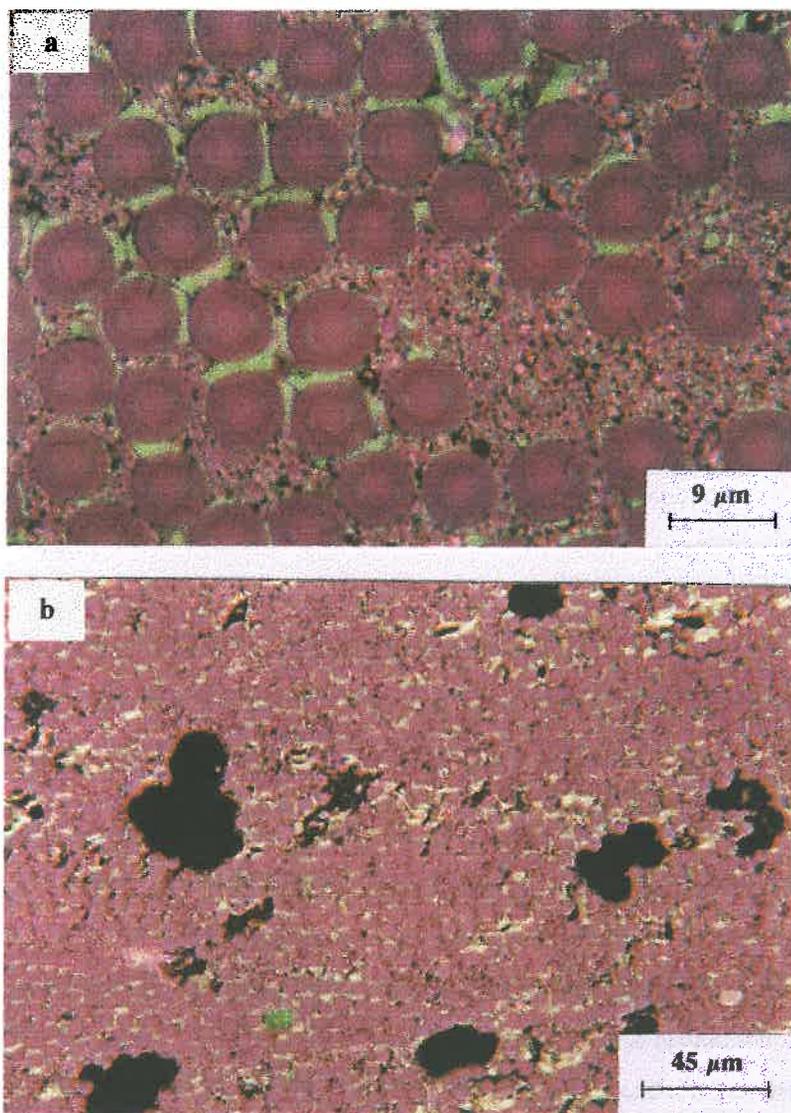


Figura 7.11.- Fotografías de los composites obtenidos a partir de la brea 425 °C-5h CB2 donde se muestra: (a) la distribución del negro de humo y (b) las oquedades generadas. Microscopio óptico, luz incidente polarizada.

macroporos son precursores de grietas por concentrar en ellos las tensiones, provocando la rotura del material. Esto traería consigo una disminución de la resistencia a la flexión pero no en la cortadura interlaminar.

- El negro de humo podría provocar falta de mojabilidad, compensado para el ensayo de resistencia a la cortadura interlaminar por la ausencia de grietas en la interfase. Esto se demuestra por los mayores valores del módulo de flexión en los composites obtenidos con las breas tratadas sin negro de humo. El módulo de flexión es un parámetro que da información de la rigidez del composite, de la rigidez o fortaleza de la unión fibra/matriz. En los resultados obtenidos en la resistencia, tanto a la cortadura interlaminar como a la flexión, juegan un papel muy importante los mecanismos de fractura. En definitiva, la unión fibra/matriz es más rígida en los composites obtenidos a partir de las breas tratadas sin negro de humo que con negro de humo pero se rompe antes por la presencia de grietas en la interfase. No obstante, los composites obtenidos a partir de las breas tratadas con negro de humo concentran la carga en zonas concretas del material, que al romperse, y estar unidos completamente a las fibras, hacen fracasar al material en su conjunto, anticipadamente.

Es importante poner de manifiesto el bajo valor de la densidad del composite obtenido a partir de la brea tratada a 400 °C-5h con negro de humo. Es precisamente en esta brea donde era más significativo el efecto del negro de humo en términos de polimerización con hidrogenación parcial de la estructura de la brea. Este efecto podría ser negativo. Estas estructuras moleculares podrían producir coques con defectos estructurales y por lo tanto con menor densidad.

Los valores normalizados de resistencia a la flexión por unidad en volumen de fibra son muy superiores, en ambos casos, a los valores obtenidos para la serie CTPB en el tratamiento oxidativo por burbujeo con aire. Esto muestra la eficacia del tratamiento, donde se consigue aumentar el rendimiento en carbono sin una excesiva polimerización de la brea.

Teniendo en cuenta la resistencia a la tensión de la fibra, 4071 MPa, se puede decir que el valor de la resistencia a la flexión encontrado para el composite obtenido a partir de la brea tratada a 400 °C-5h sin negro de humo, está muy cerca de los valores óptimos. Extrapolando el valor obtenido al 100% en volumen de fibra obtenemos un valor de 1656 MPa, donde se consigue una utilización de las propiedades de la fibra del 41%. A pesar de que aparentemente este valor podría considerarse bajo, es necesario poner de manifiesto que durante el ensayo a flexión la primera mitad del espesor del composite trabaja a compresión, siendo la segunda mitad la que soporta realmente la tensión introducida. Por lo tanto, la eficacia de la utilización de las propiedades de la fibra podría estar alrededor del 80%.

7.4.- CONCLUSIONES

La polimerización de la brea de forma controlada aumenta el rendimiento en carbono de la misma, proporcionando unos precursores de matriz adecuados para la preparación de materiales compuestos carbono/carbono.

Las breas de impregnación parecen ser las potencialmente más aptas para su modificación y mejora de las propiedades. En el caso de las breas ligantes, un método de fabricación adecuado permite, sin ninguna modificación, obtener composites con

valores de resistencia adecuados. Una polimerización ulterior de la brea ligante proporciona una brea excesivamente polimerizada para lograr una correcta impregnación y distribución de la matriz a lo largo del composite. Una polimerización más suave, junto con un método de fabricación del composite adecuado (mayores presiones de moldeo y mayor dilución de la brea en la suspensión con THF) proporcionaría una mejora considerable.

El tratamiento oxidativo moderado en la brea de impregnación (CTPB), proporciona una brea con mejores propiedades para la fabricación de materiales compuestos carbono/carbono. Para el composite obtenido a partir de la brea CTPB3 se obtienen peores propiedades debido a la excesiva polimerización de la brea, a semejanza con la serie CTPA.

El tratamiento térmico de las breas a temperaturas entre 400-425 °C-5h, con o sin negro de humo, resulta beneficioso para mejorar las propiedades de las breas para su utilización como precursoras de matriz para materiales compuestos carbono/carbono. Sin embargo, un tratamiento térmico excesivo (superior a 425 °C), afecta negativamente a las propiedades mecánicas excepto la cortadura interlaminar.

El tratamiento con negro de humo disminuye el tamaño de la textura óptica de la matriz y elimina grietas en la interfase, lo que provoca un aumento en la resistencia a la cortadura interlaminar. No obstante, a pesar de favorecer esta resistencia, la falta de homogeneidad del material, la aparición de oquedades en el interior del composite y probablemente la falta de mojabilidad, proporcionan menores valores a la resistencia a la flexión si se compara con el mismo tratamiento sin negro de humo.

El alto valor encontrado para la resistencia a la flexión del composite obtenido a partir de la brea tratada a 400 °C-5h, sin la adición de negro de humo, hace sospechar

que el tratamiento térmico controlado es un procedimiento efectivo y económico para la modificación de breas de impregnación comerciales de alquitrán de hulla para la preparación de materiales compuestos carbono/carbono.

El hecho de haber conseguido los mejores resultados en breas menos maduras (breas de impregnación), y con tratamientos térmicos, hace sospechar que el mejor procedimiento para conseguir los mejores resultados sería partir directamente del alquitrán o de aceites altamente aromáticos procedentes de su destilación.

7.5.- REFERENCIAS

- 1.- E. Fitzer, *Carbon* **25**, 163 (1987)
- 2.- J.J. Fernández, A. Figueiras, M. Granda, J. Bermejo and R. Menéndez. *Carbon* **33**, 295 (1995)
- 3.- J.J. Fernández, A. Figueiras, M. Granda, J. Bermejo, J.B. Parra and R. Menéndez. *Carbon* **33**, 1235 (1995)
- 4.- S.B. Barr and I.C. Lewis, *Carbon* **16**, 439 (1978)
- 5.- M. Hein, *Erdöl und Kohle. Ergas-Petrochemie-Hydrocarbon Technology* **43**, 354 (1990).
- 6.- K. Yanagisawa and T. Suzuki. *Fuel* **72**, 25 (1993).
- 7.- K. Kanno, K.E. Yoon, J.J. Fernández, I. Mochida, F. Fortin and Y. Korai. *Carbon* **32**, 801 (1994).

- 8.- R. Menéndez, J.J. Fernández, J. Bermejo, V. Cebolla, I. Mochida and Y. Korai. *Carbon* **34**, 895 (1996).
- 9.- A. Figueiras, J.J. Fernández, M. Granda, J. Bermejo, E. Casal and R. Menéndez. *Journal of microscopy* **177**, 218 (1995)
- 10.- M.A. Forrest and H. Marsh. *Journal of Materials Science* **18**, 973 (1983)

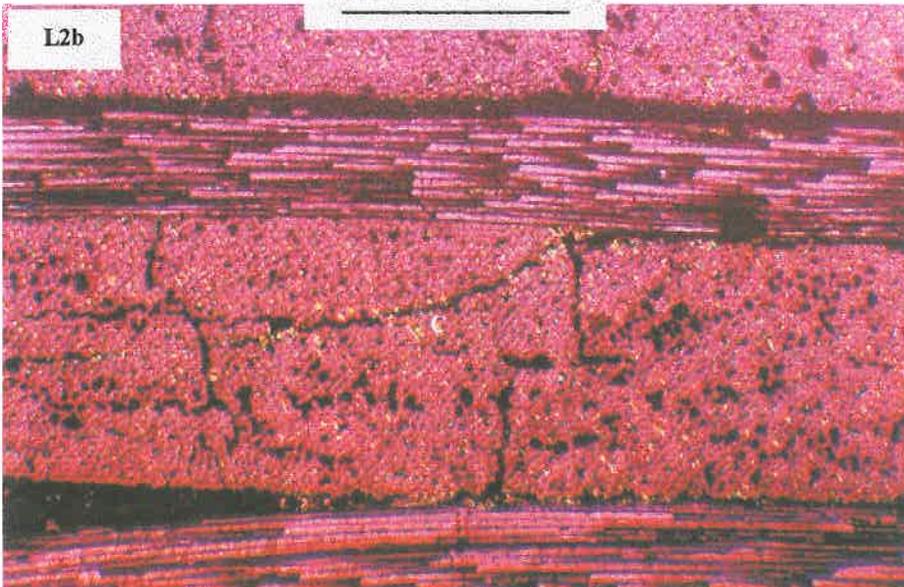
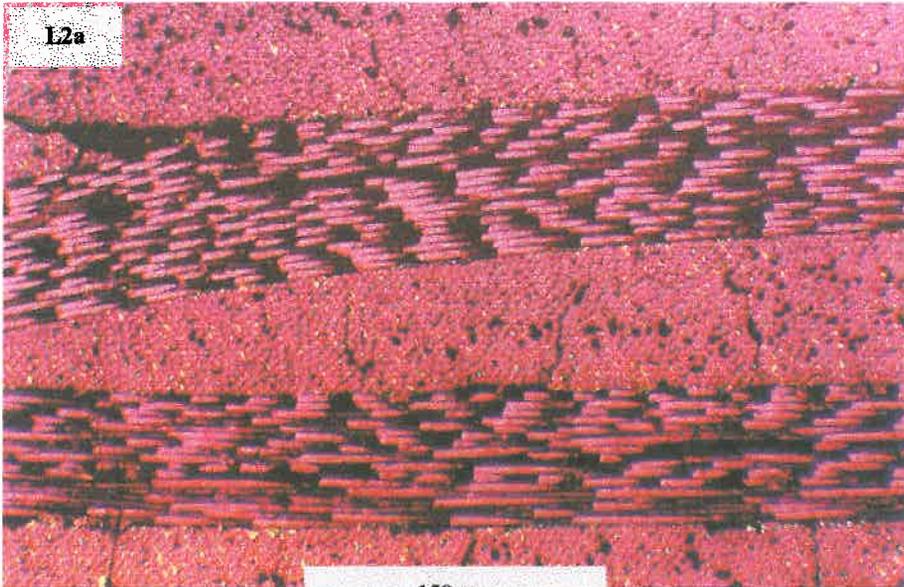
APÉNDICE I

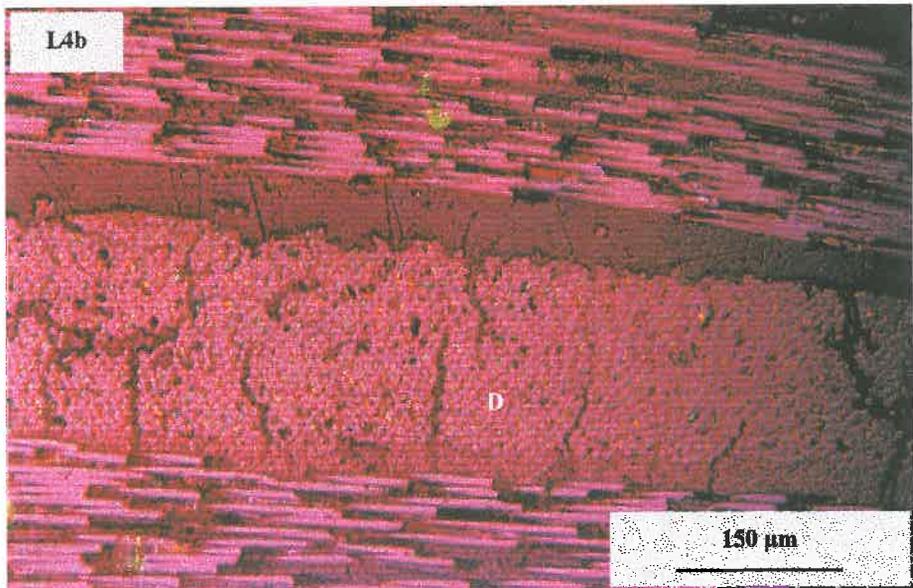
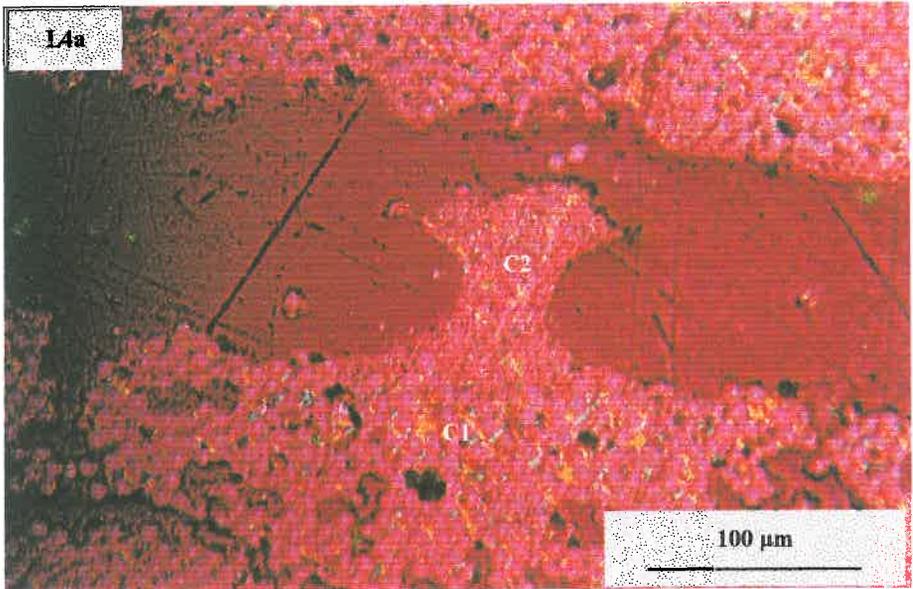
FOTOGRAFÍAS

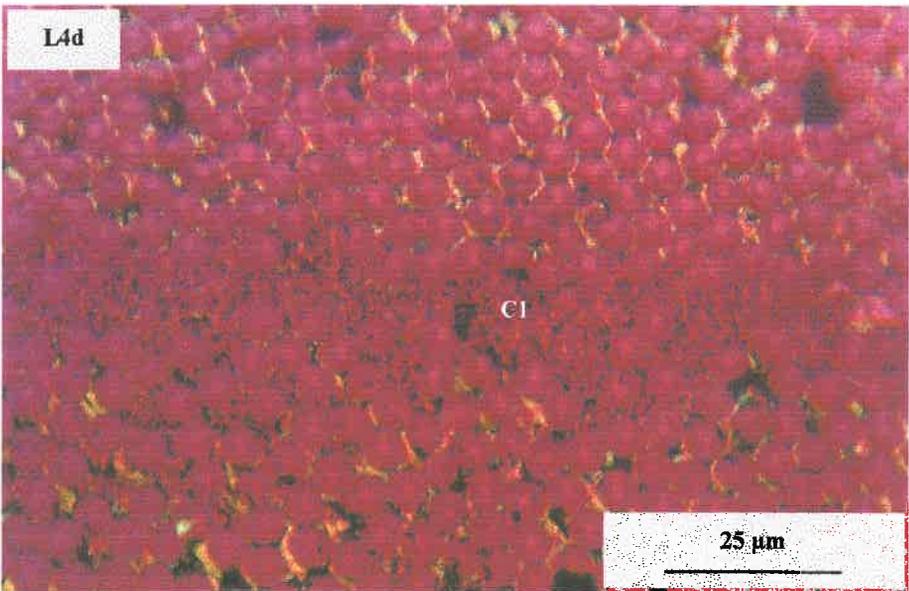
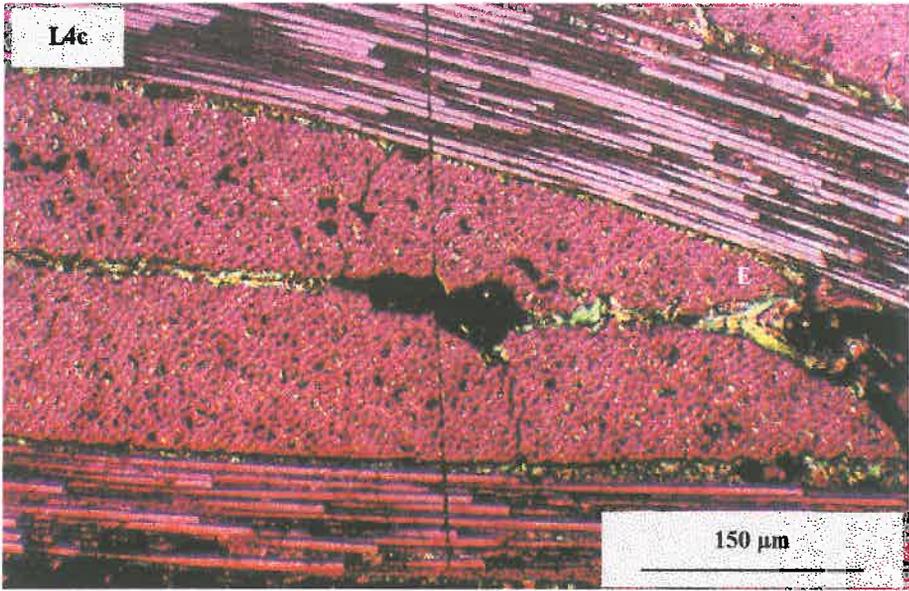
DE LOS COMPOSITOS OBTENIDOS

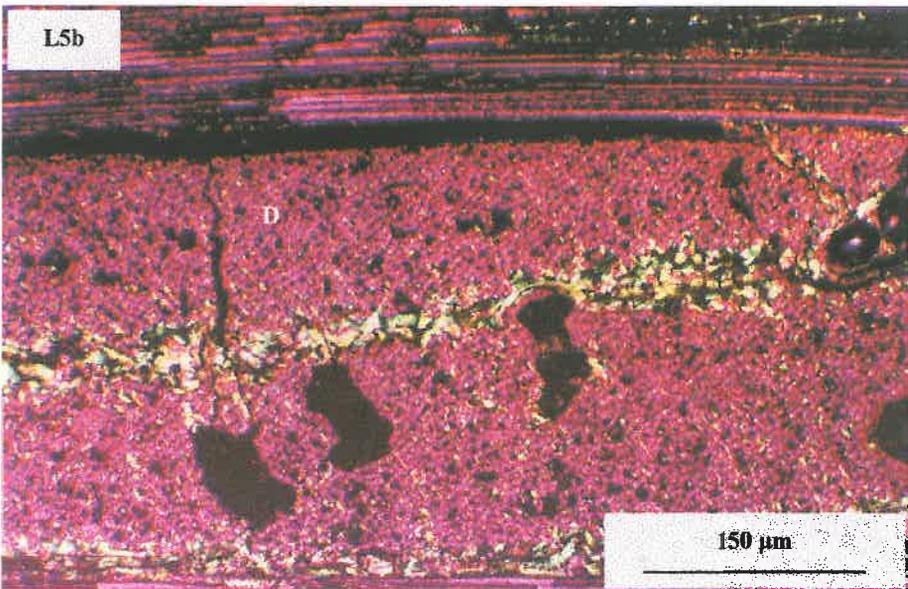
EN EL CAPÍTULO 2

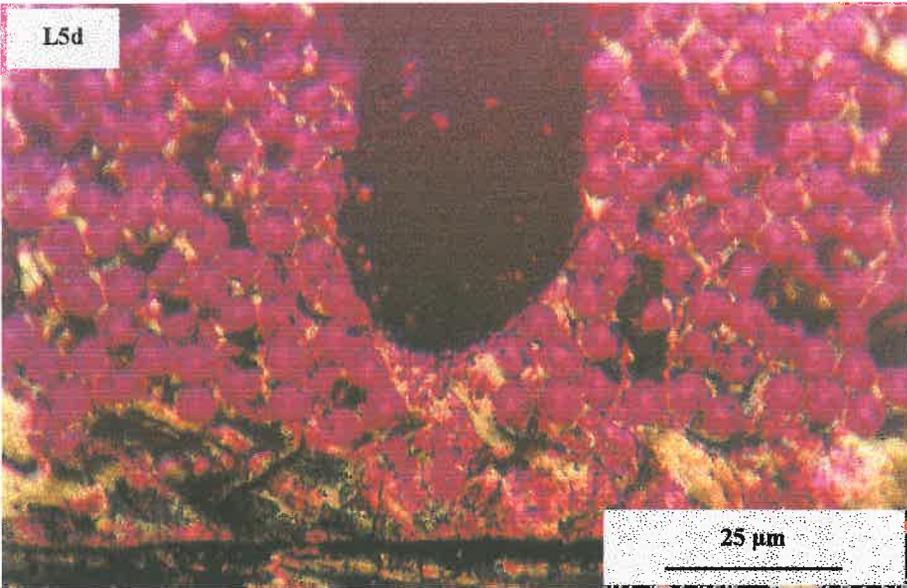
Composite L2:	L2a: Muestra carbonizada. L2b: Muestra densificada..
Composites L4:	L4a-L4b: Muestra carbonizada. L4c-L4d: Muestra densificada.
Composites L5:	L5a: Muestra carbonizada. L5b-L5d: Muestra densificada.
Composites L6:	L6a: Muestra carbonizada. L6b-L6d: Muestra densificada.
Composites L7:	L7a-L7b: Muestra carbonizada. L7c-L7d: Muestra densificada.
Composites L8:	L8a-L8b: Muestra carbonizada. L8c-L8d: Muestra densificada.

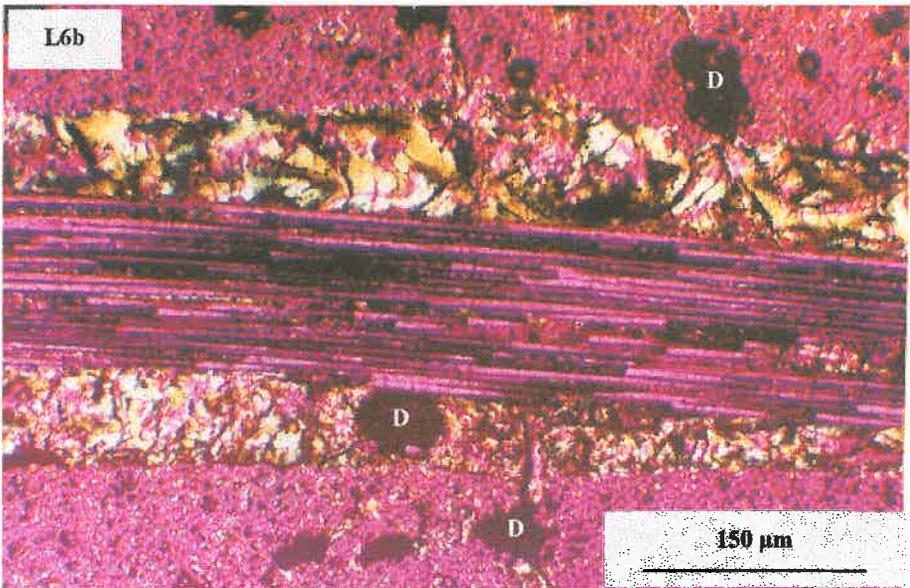
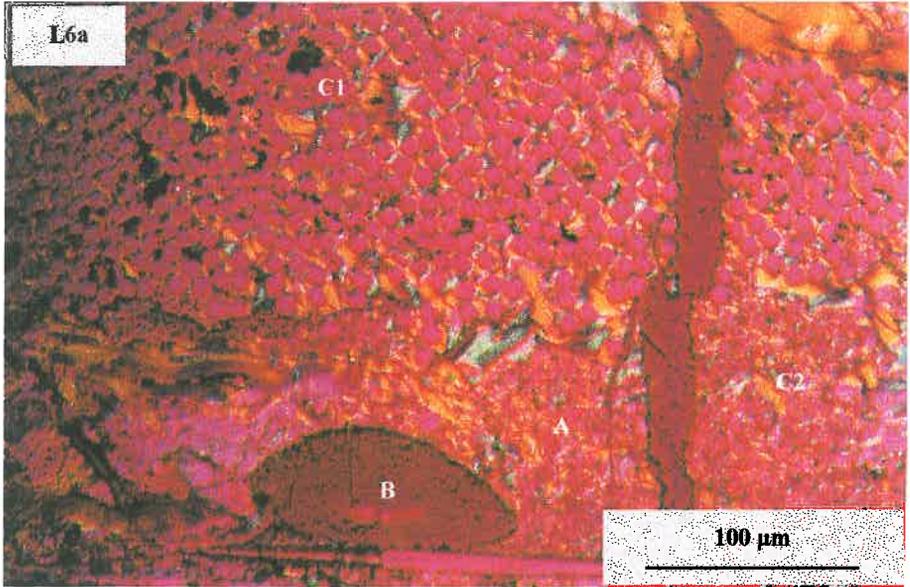


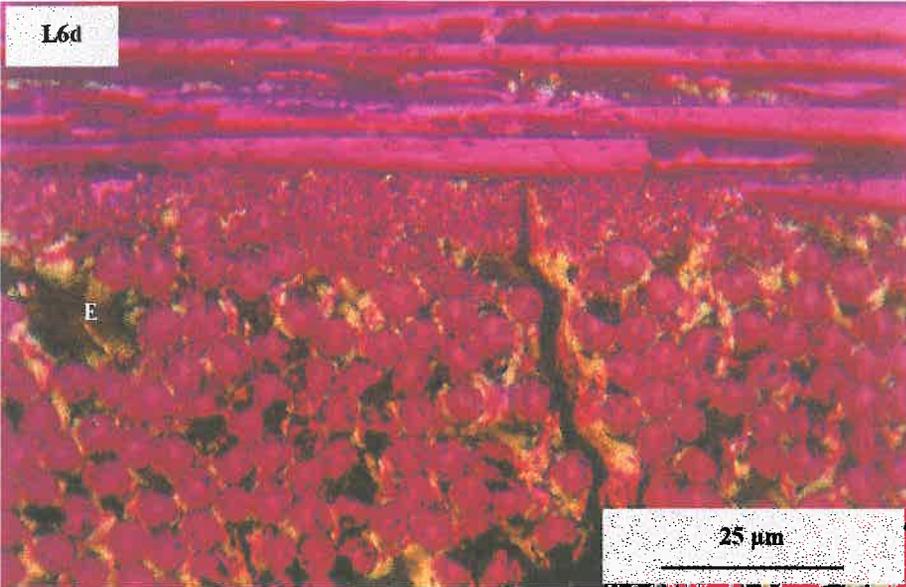
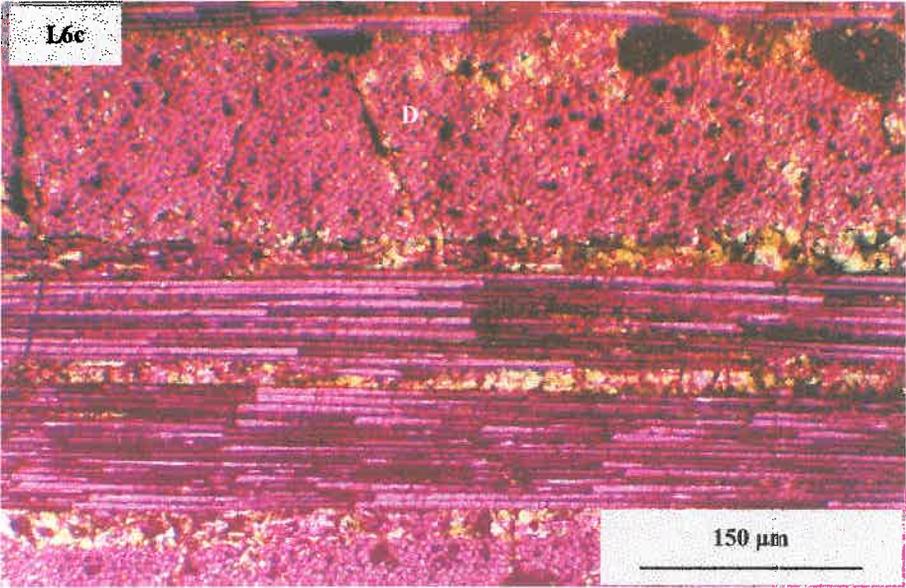


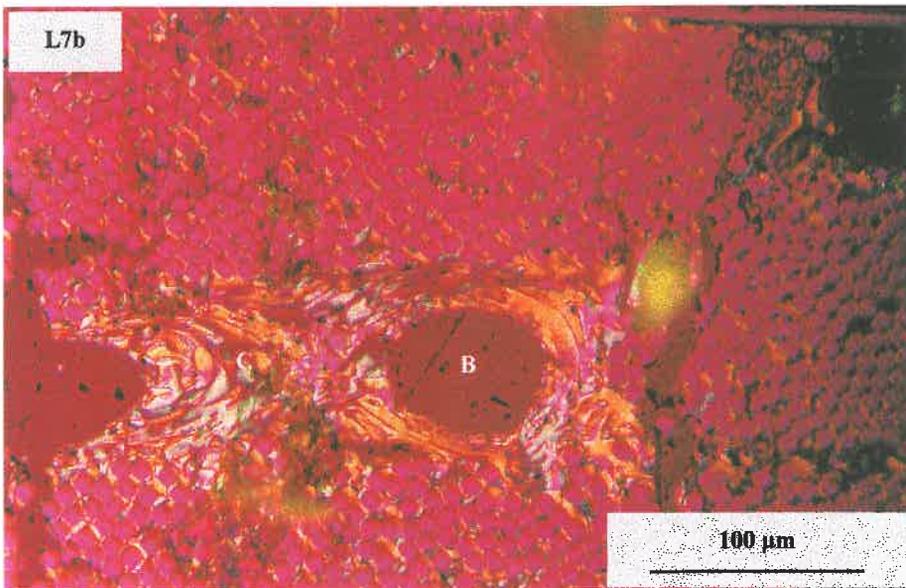
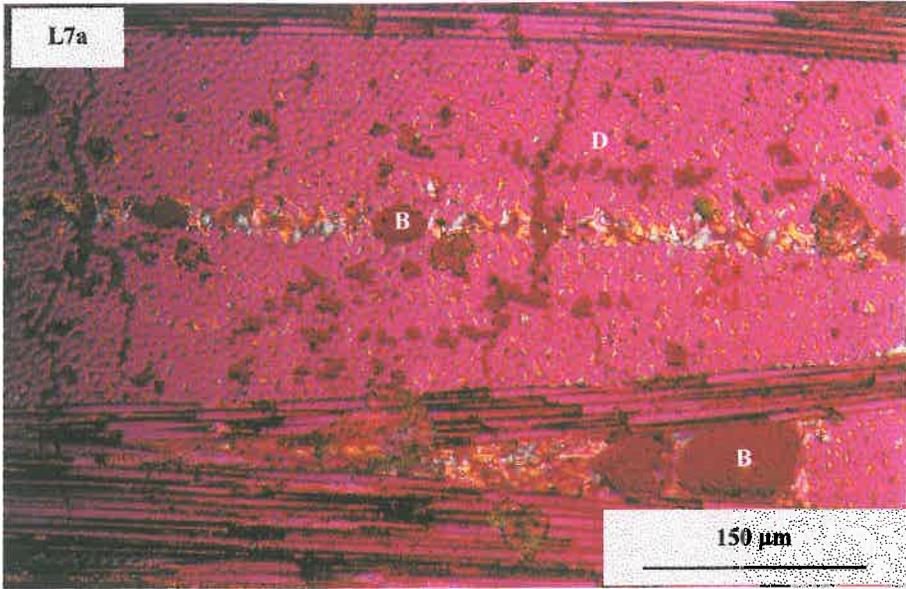


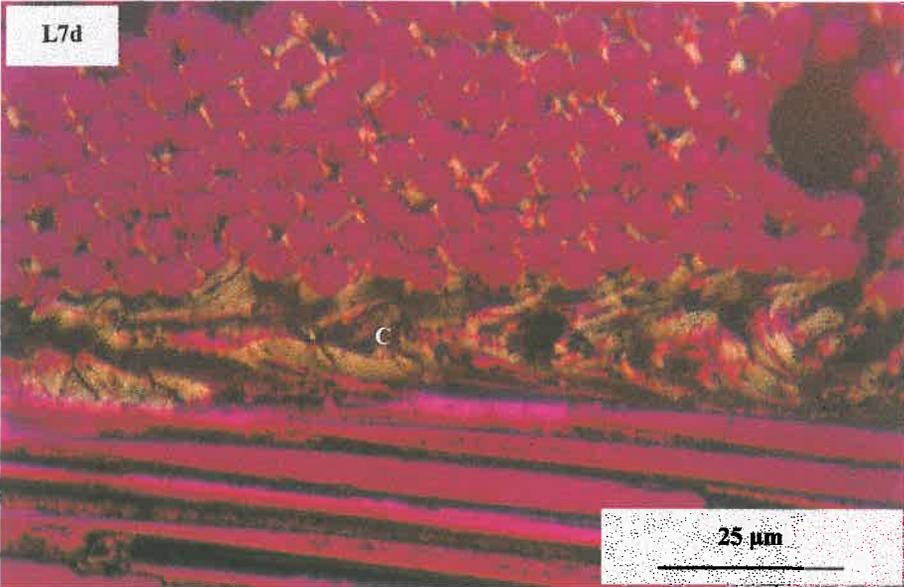
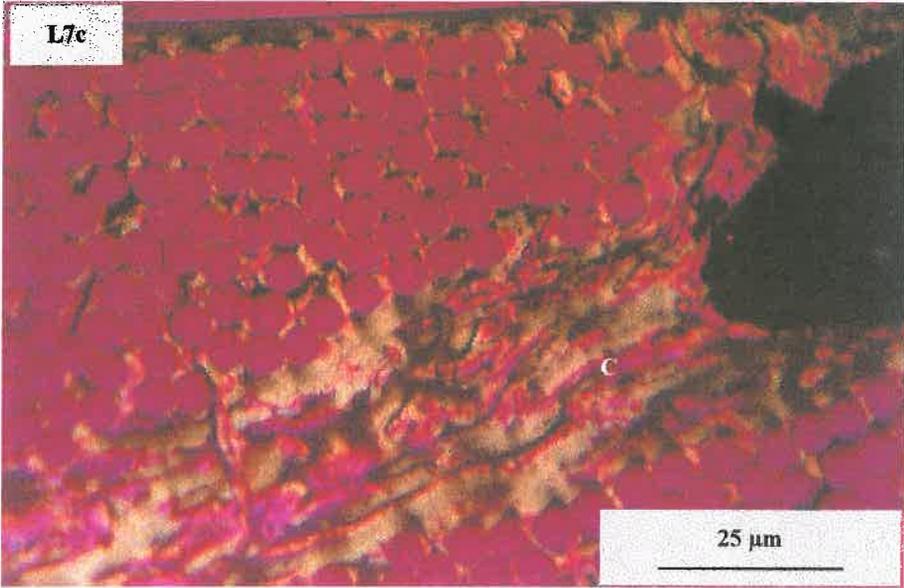


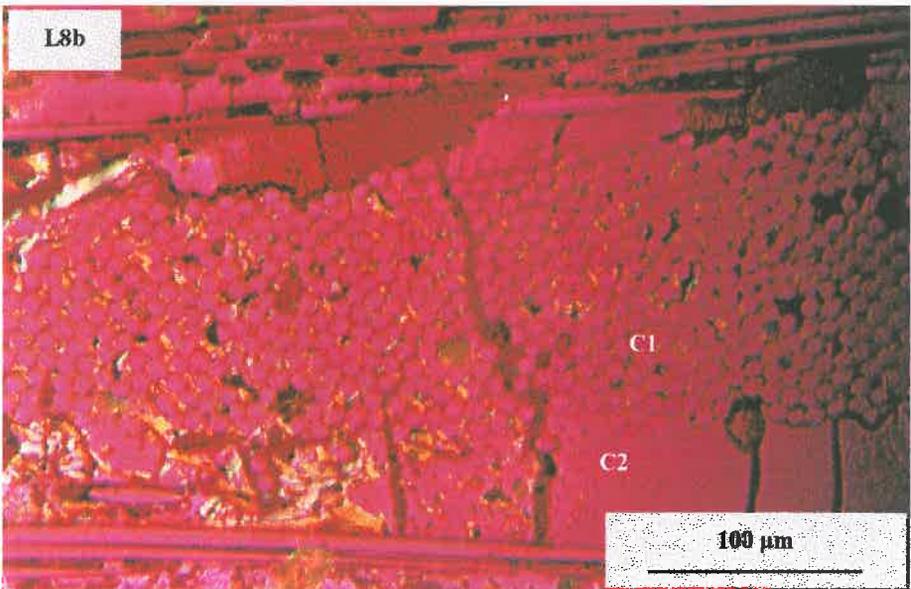
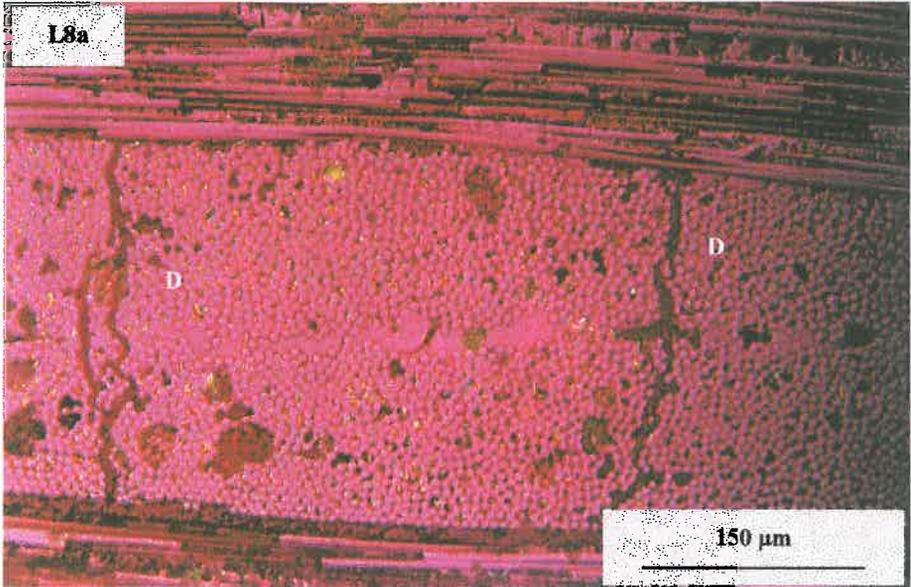


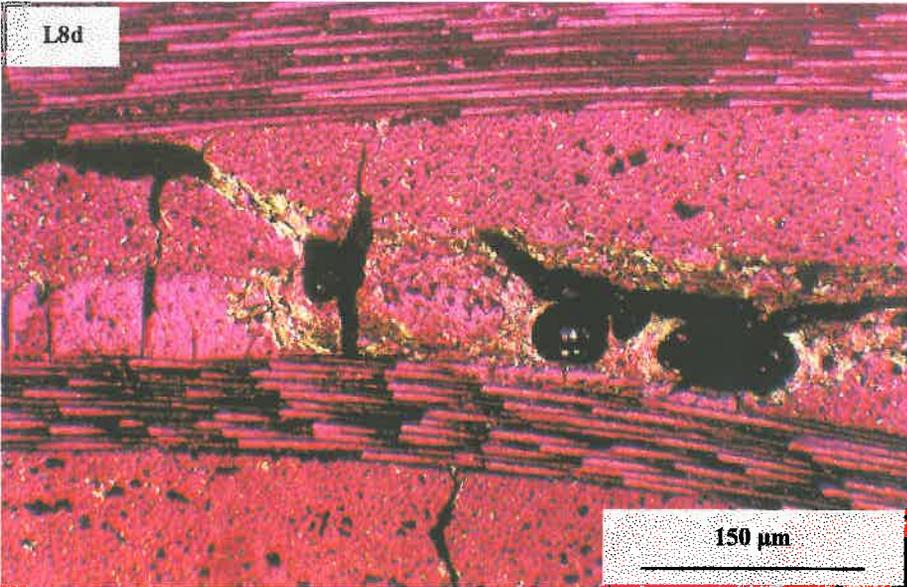
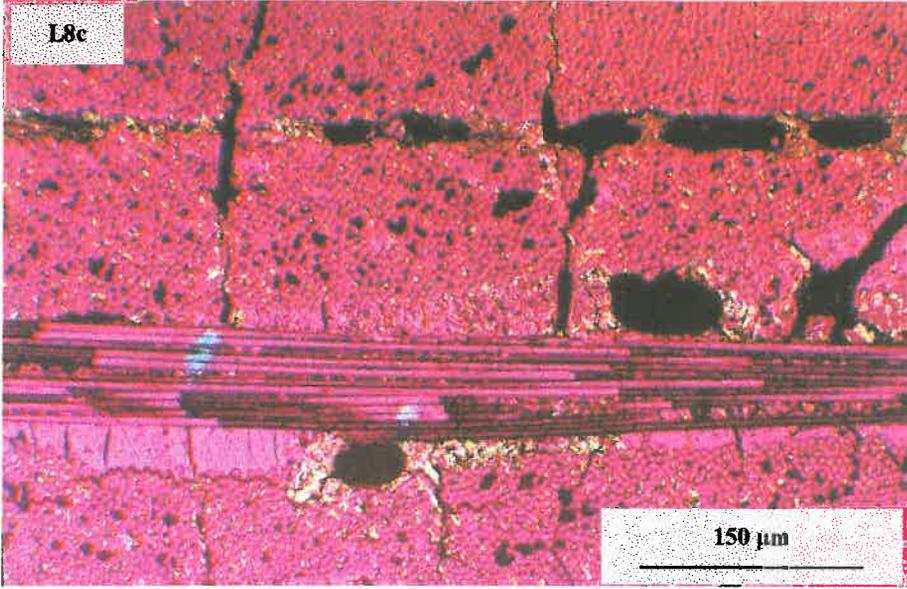












APÉNDICE II

PUBLICACIONES

RELACIONADAS CON ESTA MEMORIA

PUBLICACIONES RELACIONADAS CON ESTA MEMORIA**Publicaciones en revistas internacionales**

- 1.- K. Kanno, K. E. Yoon, J. J. Fernández, I. Mochida, F. Fortin and Y. Korai. "Effects of carbon black addition on the carbonization of mesophase pitch". Carbon **32** (5), 801-807 (1994).
- 2.- J. J. Fernández, A. Figueiras, M. Granda, J. Bermejo and R. Menéndez. "Modification of coal-tar pitch by air-blowing - I. Variation of pitch composition and properties". Carbon **33** (3), 295-307 (1995).
- 3.- J. J. Fernández, A. Figueiras, M. Granda, J. Bermejo, J. B. Parra and R. Menéndez. "Modification of coal-tar pitch by air-blowing. II. Influence on coke structure and properties". Carbon **33** (9), 1235-1245 (1995).
- 4.- R. Menéndez, J. J. Fernández, J. Bermejo, V. Cebolla, I. Mochida and Y. Korai. "The role of carbon black/coal-tar pitch interactions in the early stage of carbonization". Carbon **34** (7), 895-902 (1996).
- 5.- R. Menéndez, M. Granda, J. J. Fernández, A. Figueiras, J. Bermejo, J. Bonhomme and J. Belzunce. "Influence of pitch air-blowing and thermal treatment on the microstructure and mechanical properties of carbon/carbon composites". Journal of Microscopy, en prensa.

Comunicaciones a congresos

- 1.- J. J. Fernández, J. Bermejo, E. Fuente, E. Romero and R. Menéndez. "The influence of chemical composition of precursors on the structure and properties of carbon materials in carbon-carbon composites". Extended Abstracts of the Twentieth Biennial Conference on Carbon, pp 346-347, University of California, Santa Bárbara (1991).
- 2.- Isao Mochida, K. Kanno, K.M. Yoon, J.J. Fernández, F. Fortin and Y. Korai. "Activity of carbon blacks to modify the carbonization of mesophase pitch as a composite binder". Extended Abstracts of the Second International Conference on Carbon Black, pp 129-131, Société Française de Chimie - Centre de Recherches sur la Physico-Chimie des Surfaces Solides / CNRS- Université de Haute Alsace - ENSCMu - Société Industrielle de Mulhouse, Mulhouse (FRANCIA) (1993)
- 3.- J. J. Fernández, R. Menéndez, J. Bermejo, I. Mochida and Y. Korai. "The role of carbon black/coal tar pitch interactions in the early stages of carbonization". Extended Abstracts of CARBON'94, Spanish Carbon Group and University of Granada, pp 20-21, Granada (1994).
- 4.- K. Kanno, J. J. Fernández, F. Fortin, I. Mochida, Y. Korai, T. Kojima and M. Komatsu. "Effects of carbon black structure on carbonization properties of mesophase pitch with carbon black". Extended Abstracts of CARBON'94, Spanish Carbon Group and University of Granada, pp 32-33, Granada (1994).

-
- 5.- K. Kanno, J. J. Fernández, F. Fortin, Y. Korai, I. Mochida, M. Komatsu, J. Bermejo and R. Menéndez. "Activation of carbon black by air and CO₂ to modify the carbonization properties of mesophase pitch". Extended Abstracts of CARBON'94, Spanish Carbon Group and University of Granada, pp 34-35, Granada, 1994.
 - 6.- R. Menéndez, J. J. Fernández, A. Figueiras, M. Granda, J. Bermejo, J. Bonhomme, J. Belzunce. "Mejora de las propiedades de las breas como precursores de matrices de materiales compuestos mediante tratamientos previos". En *Materiales Compuestos 95*, Ed. Federico París Carballo, José Cañas Delgado, pp 29-34, Sevilla (1995).
 - 7.- R. Menéndez, J. J. Fernández, A. Figueiras, C. Blanco, J. Bermejo, J. Bonhomme and J. Belzunce. "The effect of pitch air-blowing on the microstructure and properties of C/C composites". Extended Abstracts of the 22nd Biennial Conference on Carbon, American Carbon Society, pp 70-71, University of California, San Diego (1995).
 - 8.- R. Menéndez, J. J. Fernández, A. Figueiras, C. Blanco, J. Bermejo, J. Bonhomme and J. Belzunce. "Structure and properties of carbon black/pitch based matrices in C/C composites". Extended Abstracts of the 22nd Biennial Conference on Carbon, American Carbon Society, pp 78-79, University of California, San Diego (1995).