



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA

PREPARACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ EPÓXICA REFORZADOS CON TUNGSTATO DE ALUMINIO Y SU CARACTERIZACIÓN TÉRMICA Y MECÁNICA

TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE
INGENIERO MECÁNICO

ESPINOZA PRADO LUIS DANIEL

luis.espinoza@epn.edu.ec

GÁLVEZ PAZMIÑO GÉNESSIS ANAÍ

genesis.galvez@epn.edu.ec

DIRECTOR: ING. PONTÓN BRAVO PATRICIA ISABEL, PhD.

patricia.ponton@epn.edu.ec

CODIRECTOR: ING. GUERRERO BARRAGÁN VÍCTOR HUGO, PhD.

victor.querrero@epn.edu.ec

Quito, Mayo 2019

CERTIFICACIÓN

Certificamos que el presente trabajo fue desarrollado por LUIS DANIEL ESPINOZA PRADO y GÉNESSIS ANAÍ GÁLVEZ PAZMIÑO bajo nuestra supervisión.

ING. PONTÓN BRAVO PATRICIA ISABEL, PhD

DIRECTORA DEL PROYECTO

ING. GUERRERO BARRAGÁN VÍCTOR HUGO, PhD

CODIRECTOR DEL PROYECTO

DECLARACIÓN

Nosotros, **Luis Daniel Espinoza Prado** y **Génessis Anai Gálvez Pazmiño**, declaramos bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de nuestra autoría; que no ha sido previamente presentada para ningún grado o calificación profesional; y, que hemos consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración cedemos nuestros derechos de propiedad intelectual correspondiente a este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

Espinoza Prado Luis Daniel

Gálvez Pazmiño Génessis Anai

DEDICATORIA

El presente trabajo lo dedico principalmente a mis padres, Leonardo y Mercedes, que con su paciencia y sacrificio me han ayudado a cumplir hoy un sueño más, gracias a ustedes y sus enseñanzas he aprendido que cualquier tarea por difícil que sea se puede realizar con esfuerzo y dedicación, es un privilegio ser su hijo, son los mejores padres.

A mis hermanos Santiago y Gabriel por siempre estar presentes, han sido ese apoyo incondicional que me ha ayudado a sobrellevar de mejor manera esta etapa de mi vida.

A mi novia, Anaí Gálvez, que con tu paciencia y amor me has acompañado en este camino y me has ayudado a cumplir todas mis metas.

Luis Daniel Espinoza

A mis padres, Hugo y Oliva, que con su paciencia y amor infinito me han apoyado toda la vida en las buenas y malas circunstancias, enseñándome a levantarme hasta lograr mis objetivos y dándome las armas necesarias para salir adelante en el ámbito personal y profesional.

A mis hermanos, Andrea, Víctor y Mayte, quienes han sido la inspiración y el motor para alcanzar todas mis metas.

A mi pequeño sobrino Emiliano, quien llegó a alegrar cada espacio de mi vida. A mi abuelita Rosa que me cuida desde donde este y a Dios quien me permite compartir este logro con todas las personas que amo y admiro.

Anaí Gálvez

AGRADECIMIENTO

Me faltarán páginas para agradecer a todas las personas que me han apoyado a cumplir esta meta. A mi padre, le agradezco todo el esfuerzo y sacrificio que día tras día pone para que en casa nunca nos falte lo necesario, siendo así mi ejemplo a seguir y mi mayor inspiración. A mi madre que gracias a su ejemplo y a sus regaños me llevo por el camino correcto y me enseñó a ser una persona de bien.

También debo agradecer a mi hermano Santiago, que estuvo presente cada día conmigo respaldándome en cada decisión y ayudándome en cada problema. A Gabriel que con su sentido del humor me enseñó lo importante que es muchas veces reír y olvidarse de los problemas.

Agradezco a toda mi familia mis primos, mis abuelos, mis tíos y tías que a pesar de todos los problemas siempre estuvieron presentes para mí demostrando el cariño que me tienen con algún consejo o alguna broma. También agradezco a mis compañeros que hicieron más agradable mi paso por la universidad.

Agradezco a la Dra. Patricia Pontón por la ayuda y el apoyo brindado en la realización de este proyecto así como también por la paciencia que nos ha tenido en todo este proceso. Al Dr. Víctor Hugo Guerrero por haber aportado con valiosos conocimientos que fueron clave para finalizar este proyecto. De igual forma agradezco a la Ing. Karina Lagos, al Ing. Orlando Campaña y a la Ing. Salomé Galeas quienes siempre estuvieron presentes para resolver nuestras dudas en el laboratorio.

Finalmente agradezco de manera muy especial a Anaí Gálvez, que fue mi mayor soporte no solo para finalizar este proyecto sino a lo largo de mi carrera universitaria, gracias a su esfuerzo y su paciencia me ayudó a cumplir mis metas transformándose en una persona muy importante en mi vida.

Luis Daniel Espinoza

AGRADECIMIENTO

Este logro es el resultado del esfuerzo realizado por mis padres y el impulso que me han dado ambos para llegar hasta aquí, por lo que les agradezco infinitamente. A mi padre, Hugo, por cada uno de los días de trabajo que ha soportado para que mis hermanos y yo tengamos todo lo necesario. A mi mami, Oliva, quien me enseñó a ser una persona de bien con su ejemplo y su gran corazón.

De manera especial les agradezco a mis hermanos. A Andrea, por ser mi compañera de vida, por los hermosos recuerdos de niñez y muchos otros compartidos durante todos estos años. A Víctor por ser mi alegría y a Mayte por su ternura, pues sé muy bien que ambos siguen mis pasos.

A toda mi familia, mis tíos, primos y abuelitos, quienes me han demostrado que, con trabajo duro, dedicación y entrega se puede llegar muy lejos. A mi abuelita Melida quien con su amor y cariño me dio ánimos a lo largo de toda mi carrera. A mi tía Marivel que con sus palabras de aliento y consejos me supo guiar cuando fue necesario.

A la Dra. Patricia Pontón quien fue incondicional en su ayuda y su tiempo, gracias por su confianza y apoyo para culminar la carrera con éxito. Al Dr. Víctor Hugo Guerrero por haber aportado con valiosos conocimientos que fueron clave para finalizar este proyecto. Agradezco también a los docentes de la FIM que aportaron grandemente en todo mi trayecto estudiantil y a mis amigos, gracias a cada uno por estar siempre presentes, brindarme su amistad y ser parte de los buenos recuerdos que poseo de la mejor facultad del mundo.

A Daniel, quien puso todo su esfuerzo en el desarrollo de este proyecto, mil gracias por todos y cada uno de los momentos compartidos estos años.

Finalmente, un agradecimiento a cada persona que brindo su ayuda para terminar este proyecto. De manera especial, a la Ing. Karina Lagos, al Ing. Orlando Campaña y a la Ing. Salome Galeas por todo el interés y cooperación brindada durante este último peldaño de mi carrera.

Anaí Gálvez

ÍNDICE DE CONTENIDO

CERTIFICACIÓN.....	i
DECLARACIÓN.....	ii
DEDICATORIA.....	iii
AGRADECIMIENTO.....	iv
ÍNDICE DE CONTENIDO.....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
ÍNDICE DE TABLAS.....	x
RESUMEN.....	xi
ABSTRACT.....	xii
INTRODUCCIÓN.....	1
Objetivo general.....	2
Objetivos específicos.....	2
1. MARCO TEÓRICO.....	3
1.1. Materiales termomióticos.....	3
1.1.1. Generalidades de los materiales termomióticos.....	3
1.1.2. Métodos de síntesis.....	6
1.2. Materiales compuestos de matriz polimérica.....	7
1.2.1. Generalidades de los compuestos de matriz polimérica.....	7
1.2.2. Métodos de procesamiento de compuestos de matriz termoestable.....	9
1.3. Modelos de micromecánica para predicción del CET.....	10
1.4. Estudio de casos de materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con partículas termomióticas.....	12
2. METODOLOGÍA.....	16
2.1. Materiales.....	16
2.1.1. Selección del agente de curado.....	17
2.2. Métodos.....	18
2.2.1. Establecimiento de las condiciones de procesamiento de la matriz epóxica.....	18
2.2.1.1. Fabricación de moldes.....	19

2.2.1.2. Determinación de los parámetros de ultrasonido para la dispersión de partículas.....	21
2.2.1.3. Definición del método para eliminación de defectos en las probetas	23
2.2.2. Fabricación de probetas de compuestos reforzadas con diferentes cantidades de carga.....	24
2.2.3. Caracterización de las partículas de $Al_2W_3O_{12}$	30
2.2.4. Caracterización térmica, mecánica y termomecánica de la matriz y los materiales compuestos	31
2.2.4.1. Caracterización térmica.....	31
2.2.4.2. Caracterización mecánica	32
2.2.4.3. Caracterización termomecánica.....	33
3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	34
3.1. Probetas libres de defectos	34
3.2. Caracterización de las partículas molidas de $Al_2W_3O_{12}$	37
3.3. Propiedades mecánicas, térmicas y termomecánicas.....	41
3.3.1. Análisis termomecánico.....	41
3.3.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	47
3.3.3. Análisis Termogravimétrico (TGA).....	50
3.3.4. Ensayo de tracción	51
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	53
4.1. Conclusiones	53
4.2. RECOMENDACIONES.....	55
BIBLIOGRAFÍA.....	56
ANEXOS	59
ANEXO I. FICHA TÉCNICA DE RESINA EPÓXICA (EPON 828)	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
ANEXO 2. PLANOS DEL MOLDE DE ACRÍLICO.....	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
ANEXO 3. GRÁFICAS DE ANÁLISIS TMA	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
ANEXO 4. GRÁFICAS DE ANÁLISIS DSC	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
ANEXO 5. GRÁFICAS DE ANÁLISIS TGA	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

ANEXO 6. GRÁFICAS DE ENSAYO DE TRACCIÓN..... ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Vibraciones longitudinales y transversales para un enlace metal-oxígeno-metal (M-O-M). [4]	4
Figura 1.2. Estructura de $Y_2Mo_3O_{12}$ con octaedros YO_6 y tetraedros MoO_4 a 27 °C. [5].4	
Figura 1.3. Esquema de co-precipitación normal de partículas de $Al_2W_3O_{12}$ con $(NH_4)_6W_{12}O_{39}.xH_2O$ como fuente de tungsteno, $Al(NO_3)_3.9H_2O$ y NH_4HCO_3 como agente precipitante. [2]	7
Figura 1.4. Esquema de material compuesto: matriz y su refuerzo. [17]	7
Figura 1.5. Esquema de método de “casting”. [21].....	10
Figura 2.1. Resina epóxica EPON 828.	16
Figura 2.2. Partículas de $Al_2W_3O_{12}$	17
Figura 2.3. Agente de curado DETA.....	18
Figura 2.4. Matriz de aluminio sobre la que descansa la probeta impresa en acrílico.	19
Figura 2.5. Moldes de silicona y maicena tipo I para la norma ASTM D-638-14.	20
Figura 2.6. Molde de acrílico.....	21
Figura 2.7. Procesador ultrasónico Misonix Sonicator 4000 Vibracell.	22
Figura 2.9. Resultado final de la molienda antes de ser retirada del equipo.	25
Figura 2.10 Mezcla de matriz epóxica con partículas en vaso de precipitación.	25
Figura 2.11. Proceso de sonicación de la mezcla en el equipo de ultrasonido con baño de hielo y sal.	26
Figura 2.12. Adición del agente de curado a la resina epóxica.	27
Figura 2.13. Vertido del compuesto en los moldes de silicona.	27
Figura 2.14. Eliminación de burbujas mediante pistola de calor.....	28
Figura 2.15. Equipo para el pulido de las superficies del material compuesto.	29
Figura 2.16. Pulido de las superficies del material compuesto.	29
Figura 2.17. Esquema de la metodología final para la preparación de probetas de compuestos de matriz epóxica/ $Al_2W_3O_{12}$	30
Figura 3.1. Sedimentación de partículas de $Al_2W_3O_{12}$ no molidas en las probetas EP-AIW-2% [Fuente: Propia].....	34
Figura 3.2 Probetas de compuesto EP-AIW-2% con gran número de burbujas.....	35
Figura 3.3. Probetas Tipo V de compuesto EP-AIW-4% para ensayos térmicos y termomecánicos. [Fuente: Propia]	36
Figura 3.4. Probetas tipo I de resina epóxica pura para ensayos de tracción.	36
Figura 3.5. a) Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo con aumento de X23,000 b) Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo con aumento de X40,000 de las partículas de $Al_2W_3O_{12}$ no molidas [2].....	37
Figura 3.6. Análisis DLS de las partículas de $Al_2W_3O_{12}$ después de la molienda.	38
Figura 3.7. Partículas de $Al_2W_3O_{12}$ molidas.....	40
Figura 3.8. Comparación de difractogramas antes [2] y después de la molienda de las partículas de $Al_2W_3O_{12}$	41
Figura 3.9 Curvas de expansión longitudinal en función de la temperatura obtenidas del TMA de los compuestos elaborados.	42
Figura 3.10 Temperatura de transición vítrea para cada compuesto.	44

Figura 3.11 Modelos micromecánicos aplicados a los compuestos EP-AIW.....	45
Figura 3.13. Curva obtenida del análisis DSC para el compuesto EP-AIW-6%.....	49
Figura 3.14 Gráfica resultante del análisis TGA en una muestra de resina epóxica pura.....	50
Figura C.1 Análisis TMA de la Muestra 1 para EP-AIW-2%. ¡Error! Marcador no definido.	
Figura C.2 Análisis TMA de la Muestra 2 para EP-AIW-2%. ¡Error! Marcador no definido.	
Figura C.3 Análisis TMA de la Muestra 3 para EP-AIW-2%. ¡Error! Marcador no definido.	
Figura C.4 Análisis TMA de la Muestra 1 para EP-AIW-3%. ¡Error! Marcador no definido.	
Figura C.5 Análisis TMA de la Muestra 2 para EP-AIW-3%. ¡Error! Marcador no definido.	
Figura C.6 Análisis TMA de la Muestra 3 para EP-AIW-3%. ¡Error! Marcador no definido.	
Figura C.7 Análisis TMA de la Muestra 1 para EP-AIW-4%. ¡Error! Marcador no definido.	
Figura C.8 Análisis TMA de la Muestra 2 para EP-AIW-4%. ¡Error! Marcador no definido.	
Figura C.9 Análisis TMA de la Muestra 3 para EP-AIW-4%. ¡Error! Marcador no definido.	
Figura C.10 Análisis TMA de la Muestra 1 para EP-AIW-5%¡Error! Marcador no definido.	
Figura C.11 Análisis TMA de la Muestra 2 para EP-AIW-5%¡Error! Marcador no definido.	
Figura C.12 Análisis TMA de la Muestra 3 para EP-AIW-5%¡Error! Marcador no definido.	
Figura C.13 Análisis TMA de la Muestra 1 para EP-AIW-6%¡Error! Marcador no definido.	
Figura C.14 Análisis TMA de la Muestra 2 para EP-AIW-6%¡Error! Marcador no definido.	
Figura C.15 Análisis TMA de la Muestra 3 para EP-AIW-6%¡Error! Marcador no definido.	
Figura D.1 Análisis DSC para EP-NEAT.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura D.2 Análisis DSC para EP-AIW-2%.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura D.3 Análisis DSC para EP-AIW-3%.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura D.4 Análisis DSC para EP-AIW-3%.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura D.5 Análisis DSC para EP-AIW-5%.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura D.6 Análisis DSC para EP-AIW-6%.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura E.1 Análisis TGA para EP-NEAT.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura E.2 Análisis TGA para EP-AIW-2%.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura E.3 Análisis TGA para EP-AIW-3%.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura E.4 Análisis TGA para EP-AIW-4%.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura E.5 Análisis TGA para EP-AIW-5%.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura E.6 Análisis TGA para EP-AIW-6%.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura F.1 Ensayo de tracción para EP-NEAT. a) Muestra 1, b) Muestra 2, c) Muestra 3.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura F.2 Ensayo de tracción para EP-AIW-4%. a) Muestra 1, b) Muestra 2, c) Muestra 3.....	¡Error! Marcador no definido.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Modelos de micromecánica para la predicción del CET de compuesto.	11
Tabla 1.2. Compuestos poliméricos reforzados con partículas termomióticas.	13
Tabla 1.3. Compuestos de matriz epóxica reforzados con partículas termomióticas. .	14
Tabla 2.1. Parámetros de ultrasonido definidos para dispersar las partículas en el compuesto.	21
Tabla 2.2. Parámetros de la pistola de calor definidos para eliminar burbujas.	23
Tabla 2.3. Nomenclatura de probetas según el porcentaje de refuerzo usado.	24
Tabla 2.4. Parámetros utilizados en el análisis de DRX de las partículas de $Al_2W_3O_{12}$ molidas.	30
Tabla 3.1. Resultados de diámetro efectivo y diámetro promedio obtenidos de análisis DLS a las partículas de $Al_2W_3O_{12}$ molidas.	39
Tabla 3.2. Resultados del CET de los compuestos preparados tanto en su estado vítreo y como en su estado gomoso.	43
Tabla 3.3. Temperatura de transición vítrea obtenida mediante análisis termomecánico TMA.	44
Tabla 3.4. Propiedades utilizadas en el cálculo de modelos micromecánicos.	46
Tabla 3.4. Valores de la Tg obtenidos del análisis DSC para cada compuesto.	49
Tabla 3.5. Valores de temperatura obtenidos de los análisis TGA realizados a los compuestos.	51

RESUMEN

Este proyecto plantea el uso de partículas de tungstato de aluminio ($\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$), que exhiben una expansión térmica baja, para reducir y controlar el coeficiente de expansión térmica (CET) de una resina epóxica (Epon 828). El compuesto obtenido puede ser usado como aislante en diferentes componentes de la industria, los mismos que se encuentran sometidos a cambios considerables de temperatura. Para este fin, se desarrolló una metodología que permitió dispersar las partículas de $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ dentro de la matriz con una sonda ultrasónica, y obtener probetas libres de defectos. Además, fue fundamental reducir el tamaño de las partículas de $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ en un molino planetario de bolas, pues este proceso disminuyó el tamaño de los aglomerados a dimensiones submicrónicas (~ 312 nm), sin alterar su fase cristalina, lo que promovió su dispersión y evitó su sedimentación dentro de la matriz. Posteriormente, fueron preparados compuestos reforzados con 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 y 6,0 % en masa de $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, que corresponden a porcentajes en volumen aproximados del 0,5; 0,7; 1,0; 1,2; 1,4, respectivamente. Los CETs de los compuestos fueron determinados por análisis termomecánico, alcanzándose reducciones de hasta el 9 % en esta propiedad para los compuestos reforzados con 4,0 % en masa de $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, en un rango de temperaturas de 30 a 90 °C. Estos últimos fueron caracterizados por ensayos de tracción que demostraron que tanto el módulo de Young como la resistencia última y ductilidad no fueron alterados por la incorporación de las partículas de $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$. Asimismo, las propiedades térmicas (temperatura de inicio de la degradación y temperatura de transición vítrea) de la resina epóxica no fueron afectadas, como fue verificado a través de análisis de termogravimetría y de calorimetría diferencial de barrido, para todos los porcentajes estudiados de esta carga cerámica.

Palabras clave: Coeficiente de expansión térmica (CET), matriz epóxica, sonda ultrasónica, tungstato de aluminio.

ABSTRACT

This work is intended to use aluminum tungstate nanoparticles ($\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$), that exhibit a low positive thermal expansion, aiming to reduce and control the coefficient of thermal expansion (CTE) of the epoxy resin. In order to achieve this goal, a methodology was developed to disperse $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ filler into the matrix using an ultrasonic probe and obtain composite specimens without defects. Moreover, the reduction of the particle size of $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ in a planetary ball mill played an important role, because this process decreased the diameter of the agglomerates to submicronic dimensions (~ 312 nm), with no alterations in its crystalline phase. This promoted a better dispersion of particles and avoided the sedimentation thereof inside the matrix. Afterwards, the composites were prepared using 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 and 6,0 mass % of the filler that correspond to 0,5; 0,7; 1,0; 1,2; 1,4 vol. %, respectively. The CTE of each composite was determined by thermomechanical analysis, reaching reductions up to 9 % on this property for the composite reinforced with 4,0 mass % of $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$. The last one was characterized by tensile test, revealing that the Young modulus, ultimate tensile strength and ductility were not changed by the incorporation of the $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ particles. Likewise, the thermal properties (onset degradation temperature and glass transition temperature) of the epoxy resin were not affected, as verified by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry, for all the ceramic loadings.

Keywords: Aluminum tungstate, coefficient of thermal expansion, epoxy resin, ultrasonic probe.

PREPARACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ EPÓXICA REFORZADOS CON TUNGSTATO DE ALUMINIO Y SU CARACTERIZACIÓN TÉRMICA Y MECÁNICA

INTRODUCCIÓN

Este proyecto de titulación presenta la caracterización térmica y mecánica de materiales compuestos, donde la resina epóxica es su matriz o la fase continua y las partículas submicrónicas de $Al_2W_3O_{12}$ son su refuerzo o fase dispersa. Este material es una resina termoestable con importante aplicación a nivel industrial, debido a su fácil procesamiento, bajo costo, excelente resistencia química y propiedades mecánicas, por lo que es considerada como un polímero de ingeniería. Sin embargo, posee una baja estabilidad dimensional con el aumento de la temperatura, y de hecho su alta expansión térmica puede limitar su uso en aquellas aplicaciones en donde está en contacto con sustratos o componentes metálicos y cerámicos, que presentan menores coeficientes de expansión térmica. Esfuerzos térmicos residuales en las interfaces entre estos distintos tipos de materiales pueden llevar a fallas de dispositivos electrónicos o componentes mecánicos. Los compuestos preparados tienen como finalidad presentar una expansión térmica más baja que la de la matriz termoestable virgen, sin deteriorar o alterar otras propiedades térmicas y mecánicas de la matriz.

La adición de las partículas cerámicas de naturaleza termomiotica (expansión térmica negativa) permite disminuir el coeficiente de expansión térmico (CET) de la resina epóxica y mantener su estabilidad dimensional, para así darle distintos usos en la industria de la microelectrónica, de la construcción, entre otros, pues al mantener sus dimensiones puede ser utilizada como aislante de materiales que se expanden en menor medida. Para ello, se prepararon materiales compuestos con diferentes concentraciones en masa de tungstato de aluminio ($Al_2W_3O_{12}$) dispersas en la matriz termoestable y se evaluaron sus propiedades térmicas, y mecánicas. Las propiedades obtenidas por medio de distintas caracterizaciones térmicas y mecánicas permitieron realizar una comparación entre los compuestos y la resina virgen, verificándose que las propiedades mecánicas no fueron deterioradas por la adición de las partículas de $Al_2W_3O_{12}$ y verificándose la disminución de dicho coeficiente. Es importante recalcar la falta de estudios previos en la literatura, donde se preparen compuestos de matrices termoestables con materiales cerámicos de naturaleza termomiotica, expansión térmica próxima a cero y expansión térmica baja ($Al_2W_3O_{12}$), incluso se puede apreciar que la literatura presenta muy pocas investigaciones sobre

compuestos de matrices termoplásticas reforzadas con este tipo de cerámicos, por lo que también se busca reducir esta brecha en el conocimiento científico con el presente trabajo.

Este proyecto de titulación fue desarrollado dentro del marco del proyecto interno de la Facultad de Ingeniería Mecánica, PII-DMT-02-2018 “Desarrollo de compuestos poliméricos con expansión térmica controlada mediante la incorporación de nanomateriales termomióticos”.

Objetivo general

Preparar compuestos de matriz epóxica reforzados con partículas de $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ y caracterizarlos a través de ensayos térmicos y mecánicos.

Objetivos específicos

- Establecer las condiciones de procesamiento de la matriz epóxica y de los compuestos para la obtención de probetas libres de defectos.
- Preparar probetas de matriz epóxica reforzadas con diferentes porcentajes en masa de $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$.
- Caracterizar térmica y mecánicamente la matriz epóxica y los materiales compuestos mediante distintas técnicas experimentales para establecer el efecto de la adición de las partículas de $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ en las propiedades de la resina epóxica.
- Comparar los valores del coeficiente de expansión térmica (CET) de los materiales compuestos obtenidos experimentalmente con aquellos predichos por modelos micromecánicos.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Materiales termomióticos

1.1.1. Generalidades de los materiales termomióticos

Se conoce que la mayoría de materiales sólidos tienden a aumentar sus dimensiones conforme incrementa la temperatura. Sin embargo, existe un pequeño grupo de cerámicos con los que ocurre lo contrario, ya que presentan contracción térmica o un aumento dimensional casi imperceptible cuando son calentados. A estos se los llama "termomióticos", palabra que proviene del griego "thermos" que significa caliente y "mio", contracción [1]. En otras palabras, en principio, los materiales termomióticos son cerámicos con expansión térmica negativa, aunque dentro de este grupo también se encuentran materiales con expansión positiva baja o expansión cercana a cero.

La expansión térmica negativa puede explicarse gracias al estudio de mecanismos de oscilación de átomos. Comúnmente al aplicar calor, los enlaces químicos de la mayoría de materiales tienden a alargarse, lo que se conoce como expansión térmica positiva. La expansión térmica negativa surge generalmente de otros mecanismos, los cuales pueden sobrepasar a la expansión térmica positiva de los enlaces interatómicos. Estos mecanismos pueden ser vibracionales (expansión térmica negativa debida a vibraciones transversales) o no-vibracionales debidos a efectos ferroeléctricos, magnéticos, o a transiciones de fases [3].

El material de refuerzo usado en la presente investigación ($Al_2W_3O_{12}$) posee un mecanismo de vibraciones transversales, responsable por su bajo coeficiente de expansión térmica (CET) de aproximadamente $1,75 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [2]. En la Figura 1.1, donde está representado un enlace metal-oxígeno-metal (M-O-M), se puede observar que, con el incremento de la temperatura, los modos de vibración longitudinales tienden a aumentar la longitud del enlace M-O. Esto a su vez, promueve un incremento en las distancias atómicas M----M. Sin embargo, la distancia promedio M----M puede ser reducida debido a las vibraciones transversales del oxígeno en el enlace **M-O-M**.

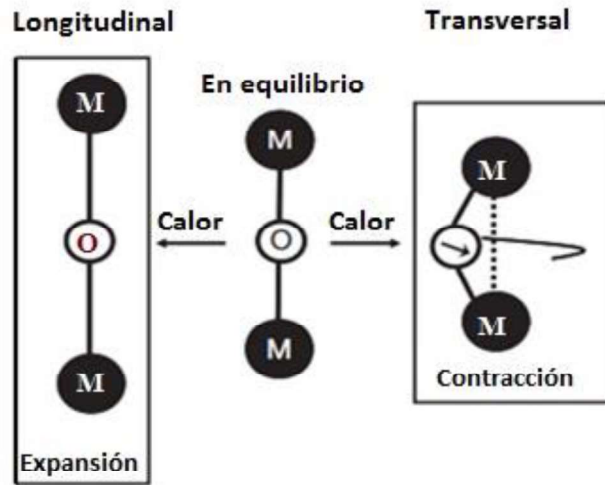


Figura 1.1. Vibraciones longitudinales y transversales para un enlace metal-oxígeno-metal (M-O-M). [4]

En determinados óxidos metálicos como en el caso del $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, las estructuras pueden ser vistas como una red de poliedros (tetraedros y octaedros), los cuales están unidos por los vértices a través de átomos de oxígeno (ver Figura 1.2). El oxígeno localizado en estos vértices participa de los enlaces M-O-M, formando estructuras cristalinas abiertas.

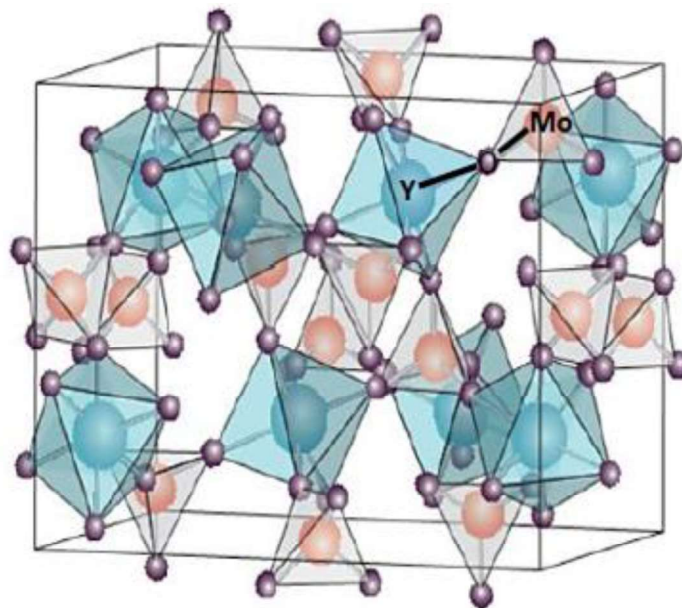


Figura 1.2. Estructura de $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ con octaedros YO_6 y tetraedros MoO_4 a 27°C . [5]

Los materiales cerámicos termomióticos se clasifican según el tipo de conectividad atómica de los diferentes poliedros que los componen, por lo que se encuentran agrupados en las seis familias: AO_3 , AM_2O_7 , AMO_5 , M_2O , AM_2O_8 y $A_2M_3O_{12}$ [5], en donde 'A' representa un metal de transición trivalente o un lantánido, mientras 'M' es un catión hexavalente [4]. La estructura cristalina de la familia $A_2M_3O_{12}$ se construye a partir de octaedros AO_6 y tetraedros MO_4 , como se muestra en la Figura 1.2. De manera general, este tipo de compuestos presentan flexibilidad química debido a que los octaedros compuestos por molibdeno o tungsteno pueden enlazarse con cualquier catión trivalente. Existen 16 elementos de este tipo (desde aluminio hasta el gadolinio) que pueden formar dichos octaedros y tetraedros [6].

Una peculiaridad de la familia $A_2M_3O_{12}$ es que en su fase monoclinica generalmente presentan expansión térmica positiva. Sin embargo, cuando alcanzan la temperatura de cambio de fase y su red llega a tener una estructura ortorrómbica presentan expansión térmica baja positiva, cercana a cero o negativa. Los CETs de los cerámicos pertenecientes a esta familia oscilan desde -12×10^{-6} a $2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [5] que claramente son coeficientes muy bajos [7].

En el caso del $Al_2W_3O_{12}$ la transformación de fase monoclinica a ortorrómbica ocurre a -6 $^\circ\text{C}$. La fase ortorrómbica existe hasta temperaturas tan altas cuanto 1075 $^\circ\text{C}$, sobre las cuales el existe una descomposición térmica del material. De esta forma, el $Al_2W_3O_{12}$ tiene un gran potencial para ser utilizado como refuerzo de materiales poliméricos, ya que las temperaturas de procesamiento y de operación son menores a 200 $^\circ\text{C}$, rango en el que este cerámico se encuentra en su fase ortorrómbica presentando una baja expansión térmica [2].

En la actualidad, la principal aplicación de los cerámicos termomióticos tiene dos enfoques. El primero para el desarrollo de materiales cerámicos avanzados que tengan coeficiente de expansión térmica (CET) cercano a cero para mejorar la resistencia al choque térmico; y el segundo como material de refuerzo en matrices metálicas, cerámicas o poliméricas para controlar su coeficiente de expansión térmica (CET).

Dentro de esta familia se encuentran cerámicos como el $Al_2Mo_3O_{12}$ y el $Y_2Mo_3O_{12}$ que han sido utilizados como refuerzos en compuestos de matriz polimérica para reducir el CET del polietileno de media densidad y de resina de silicona en el que se dispersan y han demostrado ser muy eficientes, permitiendo obtener reducciones de hasta el 46% y 45%, respectivamente añadiendo 4% y 20% en masa de estos cerámicos, respectivamente. [8,9]. Sin embargo, el refuerzo termomiótico más utilizado para la reducción de CET de

compuestos poliméricos es el ZrW_2O_8 , pues tiene una expansión altamente negativa, ya que su CET es de aproximadamente $-9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, uno de los valores más bajos de todos los cerámicos termomioticos existentes [10]. De esta manera es considerado como material de referencia “*benchmark material*”.

1.1.2. Métodos de síntesis

Existen diversas maneras de sintetizar materiales cerámicos termomioticos. Sin embargo dos métodos son los más utilizados. El primero consiste en una síntesis en el estado sólido, la misma que es realizada a partir de óxidos metálicos y en altas temperaturas, lo cual conlleva a la obtención de partículas cerámicas altamente aglomeradas y de tamaños micrométricos. El segundo método involucra bajas temperaturas, razón por la cual, se le conoce en inglés como “*soft chemistry route*” y comprende reacciones de sol-gel, método hidrotérmico, síntesis por combustión, evaporación total y co-precipitación [1].

Las partículas de $Al_2W_3O_{12}$ utilizadas en el presente proyecto fueron sintetizadas por co-precipitación, una técnica sencilla y económica usada para obtener partículas de tamaño nanométrico y submicrónico [9, 11, 12]. La ventaja de utilizar el método de co-precipitación frente a los otros, es que se obtienen partículas nanométricas primarias mucho más pequeñas. Uno de sus inconvenientes radica en que es necesaria una calcinación para obtener la cristalización deseada, lo cual provoca la formación de aglomerados duros, lo que constituye uno de los principales desafíos para aplicaciones ingenieriles de estos materiales [13].

Solamente algunos miembros de la familia $A_2M_3O_{12}$ pueden ser sintetizados a partir de la técnica de co-precipitación como es el caso de $Al_2W_3O_{12}$ [14]. Las partículas de $Al_2W_3O_{12}$ utilizadas en el presente trabajo fueron sintetizadas previamente en la Pontificia Universidad de Río de Janeiro (PUC-Río), en Brasil. El método que se utilizó fue el de co-precipitación normal de reactivos dando como resultado partículas submicrónicas con un tamaño que oscila entre los 500 y 800 nm [2]. Los pasos para la síntesis de las partículas de $Al_2W_3O_{12}$ son detallados en la Figura 1.3.

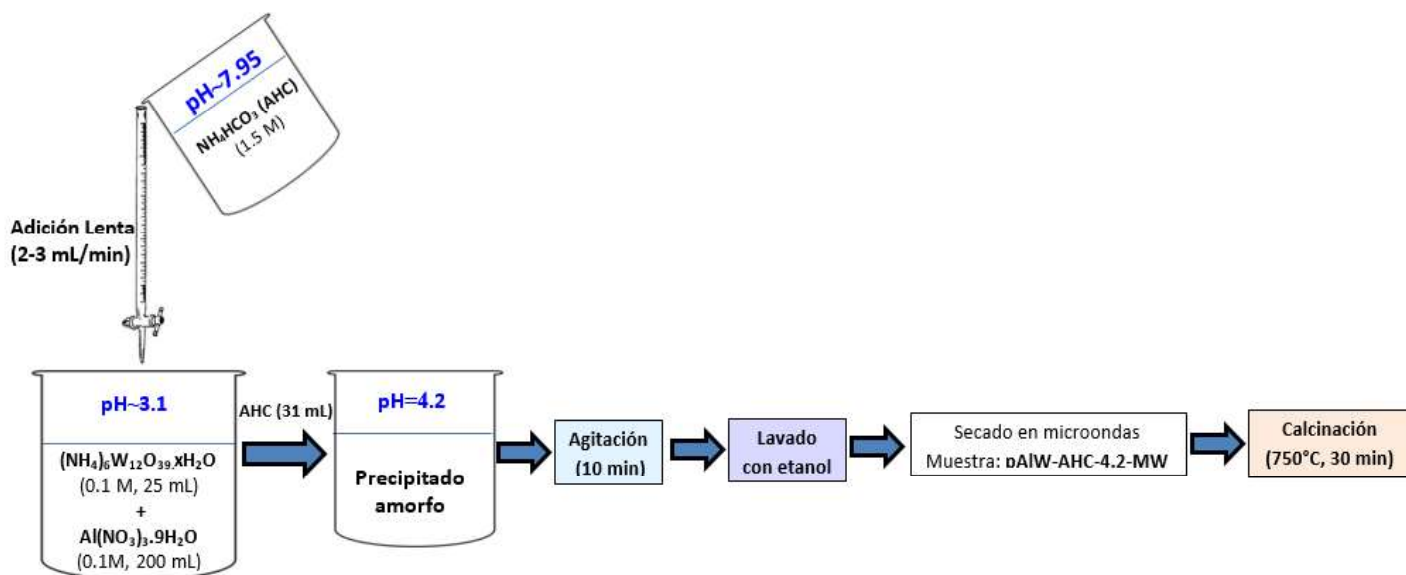


Figura 1.3. Esquema de co-precipitación normal de partículas de $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ con $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ como fuente de tungsteno, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y NH_4HCO_3 como agente precipitante. [2]

1.2. Materiales compuestos de matriz polimérica

1.2.1. Generalidades de los compuestos de matriz polimérica

Los materiales compuestos se definen como sistemas integrados por una combinación de dos o más macro o microconstituyentes insolubles entre sí [15]. Estos materiales están formados generalmente por una matriz (fase continua) que rodea a los refuerzos (fases dispersas), como se observa en la Figura 1.4 [16]. Existen también materiales compuestos conformados por dos fases continuas donde sus componentes se encuentran “interpenetrados”.

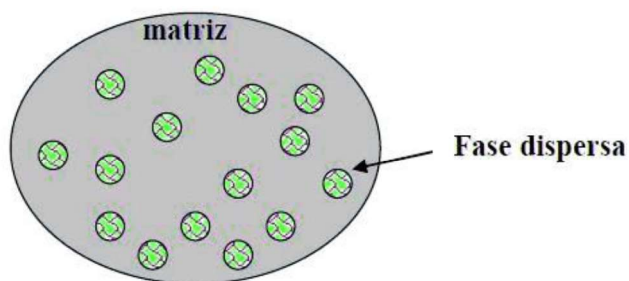


Figura 1.4. Esquema de material compuesto: matriz y su refuerzo. [17]

Cuando la matriz se asocia con un refuerzo, puede dar como resultado un material con cualidades superiores a los de sus constituyentes. Habitualmente, se busca obtener una combinación de materiales y propiedades que no se encuentran entre los convencionales. En el compuesto, la matriz determina la conformabilidad y el acabado superficial de este, a la vez que protege al refuerzo del medio ambiente externo [16].

Los materiales compuestos pueden clasificarse según la matriz empleada, ya sea polimérica, metálica o cerámica. Las matrices poliméricas son las más utilizadas, debido a que son baratas y se encuentran fácilmente en el mercado, a estas, se les puede añadir cargas como partículas, nanopartículas o fibras para obtener compuestos [15]. Además, existen en una gran variedad pues pueden ser de naturaleza termoplástica o termoestable. Dentro del grupo de materiales termoestables se encuentran las resinas epóxicas, que son consideradas polímeros de ingeniería, debido a sus excelentes propiedades mecánicas y eléctricas. Las características que más sobresalen son su alto módulo de elasticidad, baja densidad y facilidad de procesamiento además de ser un aislante eléctrico sumamente utilizado [18]. Por otro lado, el papel de los refuerzos es incrementar la rigidez de la matriz, así como impartir propiedades especiales, tales como conductividades térmicas y eléctricas mejoradas en ciertos casos, propiedades de barrera, o reducir la expansión térmica de la matriz [16].

Otra clasificación de los materiales compuestos se relaciona con la microestructura de la fase dispersa que incluye forma, tamaño, distribución y orientación del refuerzo [15], se han establecido tres grupos: compuestos reforzados con partículas, compuestos reforzados con fibras y compuestos estructurales. Los compuestos reforzados con partículas son el objeto de estudio del presente proyecto de titulación. Las partículas tienen gran variedad de geometrías, pero suelen tener las mismas dimensiones en todas sus direcciones (equiaxiales), se debe recalcar que cuanto menor tamaño tengan las partículas y más homogéneamente estén distribuidas en la matriz, mejores serán las propiedades obtenidas. De allí nace la regla general de los compuestos que dice: "Un refuerzo cumple con su objetivo cuanto menor sea el tamaño de sus partículas y cuanto mejor estén distribuidas en la matriz". Por lo tanto, las propiedades mecánicas del material compuesto dependerán de las propiedades de sus componentes, de la geometría y tamaño de la carga, de su distribución (dispersión en la matriz) y de la cantidad de carga [15, 22].

Además, es importante que el compuesto tenga una interfaz fuerte entre ambos componentes. La interfaz es la región de contacto entre la fase continua y la fase dispersa. Si esta es débil los esfuerzos no se distribuirán de manera eficiente y solamente la matriz soportará dichos esfuerzos. Un caso común es la aparición de vacíos entre la fase continua

y su refuerzo, lo cual lleva a la generación de grietas y posterior a la rotura del componente o pieza. Lograr la dispersión y adhesión correcta en las superficies de contacto son factores clave en el proceso de manufactura de este tipo de materiales, por ello es fundamental definir los parámetros correctos para que el resultado sea favorable y se obtengan excelentes propiedades en el compuesto final.

En el caso de los compuestos reforzados con cargas termomiméticas, los estudios realizados usan generalmente matrices poliméricas con el fin de obtener materiales con características de expansión térmica especiales, pues la mayoría de polímeros tienen una alta expansión térmica que restringe su uso, debido a su inestabilidad dimensional al elevar la temperatura [11]. Los efectos de expansión y contracción deben solucionarse adecuadamente para evitar que los esfuerzos térmicos residuales comprometan la integridad estructural de los componentes mecánicos y electrónicos [10]. Estos nuevos materiales termomiméticos reducen el CET de las matrices poliméricas, de modo que su expansión térmica se controla dependiendo de la cantidad de material termomimético adicionado.

1.2.2. Métodos de procesamiento de compuestos de matriz termoestable

La matriz epóxica tiene la capacidad de adaptarse a muchas formas geométricas complejas. Por esta razón, los métodos de moldeo también son variados pero todos ellos se pueden clasificar en dos grandes grupos: procesos de fabricación por molde abierto y por molde cerrado. En los procesos de fabricación de compuestos por molde cerrado los compuestos curan dentro de bolsas de vacío o en matrices hechas con el fin de evitar el contacto con el ambiente, son reconocidos por su excelente acabado y generalmente son automatizados. Existen métodos de moldeo en ambiente cerrado tales como: bolsa de vacío, proceso de infusión de vacío (VIP, por sus siglas en inglés), moldeo por transferencia de resina (RTM, por sus siglas en inglés), moldeo por compresión, pultrusión, moldeo por inyección de reacción reforzada, laminación continua y centrifugación [17].

Por otro lado, los métodos de procesamiento por molde abierto son “hand lay up” o método de colocación manual, o también llamado estratificación manual; “spray up” o aspersión; enrollamientos de filamento y “casting” o vertido en molde [19]. El moldeo por “casting” es el método más sencillo para la fabricación de materiales compuestos, ya que no necesita de ningún tipo de equipo especializado. Este procedimiento es muy flexible y barato, puesto que las probetas se moldean manualmente con tan solo verter el material en el molde. Sin

embargo, en el proceso de manufactura se pueden generar defectos como burbujas atrapadas, superficiales vacías, picaduras o inclusive grietas internas [17].



Figura 1.5. Esquema de método de “casting”. [21]

La principal característica de este método es que no se aplica presión en el proceso de curado. Generalmente, es utilizado en la industria aeronáutica, automovilística, náutica, y en la producción de diversos objetos de matriz termoestable [20]. La Figura 1.5 ilustra el método de “casting”.

1.3. Modelos de micromecánica para predicción del CET

Los modelos de micromecánica permiten obtener resultados teóricos del CET de un compuesto mediante ecuaciones que relacionan las propiedades mecánicas de la matriz y su refuerzo con sus respectivas proporciones dentro del compuesto. Los modelos más utilizados son la regla de las mezclas, el modelo Turner [22] y el modelo de Schapery [23]. Las ecuaciones de estos modelos se encuentran descritas en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Modelos de micromecánica para la predicción del CET de compuesto. [2]

Modelo	Predicción	Eq.	Variables y parámetros
Regla de las mezclas	$\alpha_c = \alpha_m(1 - \phi) + \alpha_f \phi$	(1.1)	α_c = CET del compuesto α_m = CET de la matriz α_f = CET del refuerzo ϕ = Fracción volumétrica del refuerzo
Modelo de Turner	$\alpha_c = \frac{\alpha_m(1 - \phi)K_m \alpha_m + K_f \alpha_f \phi}{(1 - \phi)K_m + K_f \phi}$	(1.2)	K_m = Módulo volumétrico de la matriz, calculado con la Eq. (1.3) E_m = Módulo de Young de la matriz.
	$K_m = \frac{E_m G_m}{3(3G_m - E_m)}$	(1.3)	G_m = Módulo cortante de la matriz, calculado con la Eq. (1.4)
	$G_m \sim \frac{3}{8} E_m$	(1.4)	K_f = Módulo volumétrico del refuerzo
Modelo de Schapery	$\alpha_c^l = \alpha_m + \frac{K_f (K_m - K_c^u)(\alpha_f + \alpha_m)}{K_c^u(K_m - K_f)}$	(1.5)	α_c^l, α_c^u = Límite superior e inferior del CET del compuesto
	$\alpha_c^u = \alpha_m + \frac{K_f (K_m - K_c^l)(\alpha_f + \alpha_m)}{K_c^l(K_m - K_f)}$	(1.6)	K_c^l, K_c^u = Límite superior e inferior del módulo volumétrico del compuesto
	Donde: $K_c^l = K_m + \frac{\phi}{\frac{1}{(K_f - K_m)} + \frac{3(1 - \phi)}{3K_m + 4G_m}}$	(1.7)	G_m = Módulo cortante de la matriz G_f = Módulo cortante del refuerzo.
	$K_c^u = K_m + \frac{1 - \phi}{\frac{1}{(K_m - K_f)} + \frac{3(1 - \phi)}{3K_f + 4G_f}}$	(1.8)	

De las ecuaciones presentadas se puede observar que estos modelos consideran las propiedades mecánicas de la matriz como del refuerzo mediante el módulo volumétrico K, esta propiedad es importante ya que en el caso de la matriz al ser mayor dificulta la reducción del CET y en el caso del refuerzo ayuda a que este coeficiente disminuya.

La regla de las mezclas es el modelo más simple. Es considerado como la primera aproximación para obtener el CET de un compuesto, ya que al solo considerar la influencia de las fracciones volumétricas de ambos componentes del compuesto y así como sus coeficientes de expansión térmica, supone que tanto las propiedades físicas de la matriz como el refuerzo no influyen en el cálculo del CET.

Por otra parte, el modelo de Turner toma en cuenta las interacciones mecánicas existentes entre los constituyentes del compuesto, ya que considera el módulo volumétrico "K", (Ecuación 1.3) [22]. El modelo de Schapery permite predecir el límite superior e inferior del CET de un compuesto mediante la aplicación de sus dos ecuaciones [23] y también considera el módulo volumétrico en sus cálculos, así como fracciones volumétricas y

coeficientes de expansión térmica de la matriz y del refuerzo. Vale la pena indicar que de hecho estos dos modelos consideran que la rigidez (módulo de elasticidad) de ambos componentes del compuesto tiene un efecto en la expansión térmica, ya que el módulo volumétrico al ser una constante elástica depende del módulo de elasticidad y del módulo cortante para materiales isotrópicos. Estos tres modelos asumen que las interfaces matriz-refuerzo son perfectas y que el refuerzo está distribuido homogéneamente en la matriz, lo cual no siempre es posible en la práctica. Sin embargo, los resultados obtenidos a través de estos modelos constituyen aproximaciones válidas en el caso de compuestos de matriz polimérica [23].

1.4. Estudio de casos de materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con partículas termomióticas

Existen varios estudios relacionados con la reducción del CET de polímeros mediante la adición de partículas termomióticas. La expansión de los termoplásticos depende de las fuerzas intermoleculares dentro de la red cristalina o semicristalina. El empaquetamiento de la red debajo de la temperatura de transición vítrea es más compacta por lo que la expansión es casi insignificante. Entonces, al aumentar la temperatura también crece el CET debido a la libertad de movimiento de las moléculas debido al relajamiento de la red.

En la Tabla 1.2 se han recopilado varios valores del CET de diferentes compuestos de matrices poliméricas reforzados con partículas termomióticas. Gracias a la recopilación de datos en la literatura se corroboró que el refuerzo más utilizado es ZrW_2O_8 . Sin embargo, porcentajes en volumen sumamente altos de este cerámico, de hasta 50 % vol., se han incorporado en matrices termoestables para lograr reducciones de CET entre el 15 al 70%. Estos porcentajes dependen de la matriz, del tamaño de las partículas y de la modificación superficial de las mismas [4]. También vale la pena mencionar que el uso de los materiales termomióticos en compuestos poliméricos está recientemente en vigencia, por lo que hasta el momento son pocos los cerámicos que han sido usados como refuerzos de diferentes matrices, pero hasta el momento los resultados reportados en la literatura han sido prometedores.

La Tabla 1.2 muestra varios miembros de la familia $A_2M_3O_{12}$, entre los cuales el $Al_2Mo_3O_{12}$ fue utilizado como refuerzo de polietileno de media densidad o 'PEAD' funcionalizado previamente con viniltrimetoxisilano (VTMS). Los compuestos con 1,1 % en volumen de partículas primarias de $Al_2Mo_3O_{12}$ llegaron a tener una reducción de su CET del 46 % [2].

Este porcentaje de refuerzo es claramente bajo y su reducción fue significativa, pues la matriz tenía un coeficiente de $229 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ y el compuesto de $123 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. También es importante indicar que sus propiedades mecánicas mejoraron, pues el módulo de Young y el límite de fluencia del compuesto aumentaron un 19 y 6% con esta cantidad de refuerzo, respectivamente [30]. Sin embargo, cabe recalcar que el material cerámico utilizado se encuentra en su fase monoclinica con un CET de $9,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, ya que su fase ortorrómbica alcanza estabilidad a una temperatura de 200°C , por lo que sus aplicaciones son limitadas [7]. El reducir la expansión térmica de matrices termoestables como la resina epóxica es un desafío mayor que en el caso de las matrices termoplásticas, que presentan una menor rigidez. Por lo que, el efecto de adición del refuerzo es más influyente.

Tabla 1.2. Compuestos poliméricos reforzados con partículas termomióticas.

Refuerzo	Tamaño del refuerzo	Modificación Superficial del refuerzo	Matriz polimérica	Porcentaje de refuerzo (Fracción en vol. [fracción en masa])	CET ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	Reducción del CET (%)	Rango de temperatura ($^\circ\text{C}$)	Ref.
ZrW ₂ O ₈	18 μm	-	Poliéster	0,0 [0,0]	94,0	40	25-85	[24]
				0,3 [0,6]	56,0			
			Resina epóxica	0,0 [0,0]	54,0	67		
				0,3 [0,6]	18,0			
ZrW ₂ O ₈	500 nm a 1 μm (Partículas primarias)	APTMS	Poliamida	0,0 [0,0]	33,0	30	65-100	[10]
				0,22 [0,5]	23,0			
ZrW ₂ O ₈	3,2 μm (aglomeradas)	-	Resina fenólica	0,0 [0,0]	46,0	70	20-90	[25]
				0,5 [0,78]	14,0			
ZrW ₂ O ₈	100 nm a 20 μm (aglomeradas)	Poli(ácido acrílico)	Resina epóxica	0,0 [0,0]	45,5	15	-203-27	[26]
				0,4 [0,7]	38,7			
ZrW ₂ O ₈	80-100 nm ancho, 500 nm largo (aglomeradas)	APTES y oligomero poliamida	Poliamida	0,0 [0,0]	64,5	22	60-200	[27]
				0,15 [0,38]	50,0			
ZrW ₂ O ₈	0,5 a 4 μm (aglomeradas)	-	Caucho de nitrilo butadieno hidrogenado	0,0 [0,0]	80,0	54	25-130	[28]
				0,40 [0,7]	36,8			
Al ₂ Mo ₃ O ₁₂	10 nm y 50-200 nm (Partículas primarias)	VTMS	Polietileno de mediana densidad	0,0 [0,0]	229,0	46	25-100	[29]
				0,011 [0,04]	123,0			
Y ₂ Mo ₃ O ₁₂	1 to 5 μm (aglomeradas)	-	Polietileno de mediana densidad	[0,0]	110,0	45	25-350	[5]
				0,7 [0,2]	60,0			
Al ₂ W ₃ O ₁₂	500-800 nm (aglomeradas)	-	Polietileno de alta densidad	0,0 [0,0]	172	8%	25-70	[2]
				0,3 [1,5]	161			
Y ₂ W ₃ O ₁₂	0,60-0,70 μm (aglomeradas)	-	Polietileno de alta densidad	0,0 [0,0]	172	25%	25-70	[2]
				1,1 [5,6]	131			

[Fuente: Propia]

En la Tabla 1.3 se han recopilado las reducciones del CET de compuestos de matriz epóxica reforzados con partículas termomióticas de diferente naturaleza, todos buscando la reducción del CET de esta matriz, ya que la estabilidad dimensional de la misma otorga un sinfín de aplicaciones industriales. Sin embargo, en la mayoría de casos, las cantidades de carga son superiores a 10 % en masa, lo cual da como resultado compuestos altamente rígidos y frágiles, limitando sus aplicaciones [31].

Tabla 1.3. Compuestos de matriz epóxica reforzados con partículas termomióticas.

Refuerzo	Tamaño del refuerzo	Modificación superficial (refuerzo)	Porcentaje refuerzo (Fracción en vol. [fracción en masa])	CET ($\times 10^{-6} \text{C}^{-1}$)	Reducción del CET (%)	CTE Refuerzo ($\times 10^{-6} \text{C}^{-1}$)	Rango Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Ref.
ZrW ₂ O ₈	Ancho: 20-40 nm Largo: 600-800 nm (Nanofibras)	-	0,0 [0,0] [0,54]	35,87 25,9	27,5	-	-269-27	[31]
ZrW ₂ O ₈	Ancho:100-20 nm Largo: 0,4-1 μm (Nanopartículas)	-	0,0 [0,0] 0,1 [0,38]	71,4 61	14,5	-8,7	28-50	[32]
		-	0,0 [0,0] 0,2 [0,54]	71,4 48	33			
ZrW ₂ O ₈	Ancho:100-20 nm Largo: 0,4-1 μm (Nanopartículas)	Aminas	0,0 [0,0] 0,1 [0,38]	71,4 62	13	-8,7	28-50	[32]
			0,0 [0,0] 0,2 [0,54]	71,4 51	29			
ZrW ₂ O ₈	Ancho:100-20 nm Largo: 0,4-1 μm (Nanopartículas)	Silano	0,0 [0,0] 0,1 [0,36]	71,4 68	5	-8,7	28-50	[32]
			0,0 [0,0] 0,2 [0,53]	71,4 58	18,8			
ZrW ₂ O ₈	Ancho: 80-130 nm Largo: 900-1400 nm (Nanovarillas)	-	0,0 [0,0] 0,2 [0,5]	87,8 62	29	-11,4	35-125	[33]
ZrW ₂ O ₈	Ancho: 70-120 nm Largo: 600-1200 nm (Nanovarillas rectangulares)	-	0,0 [0,0] 0,2 [0,5]	87,8 64	27	-11,2	35-125	[33]
ZrW ₂ O ₈	Ancho: 40-60 nm Largo: 100-400 nm (Naovarillas cortas)	-	0,0 [0,0] 0,2 [0,5]	87,8 66	23	-9,3	35-125	[33]
ZrW ₂ O ₈	18 μm	-	0,0 [0,0] 0,3[0,6]	54 18	67	-9	25-85	[24]
			0,0 [0,0] 0,08 [0,31]	44,5 42,4	4,7			
Mn ₂ (Cu _{0,6} Si _{0,15} Ge _{0,25})N	Menores a 20 μm (Partículas micrométricas)	Películas finas de pirrol	0,0 [0,0] 0,17 [0,51]	44,5 36,7	17,5	-16	-119-27	[34]
			0,0 [0,0] 0,32 [0,7]	44,5 28,1	37			

[Fuente: Propia]

El proceso de obtención de un material compuesto ingenieril es exitoso cuando se evita el deterioro de las propiedades mecánicas y se produce una reducción eficaz del CET. Esto se logra cuando las cargas se encuentran desaglomeradas, en una proporción idónea y se dispersan de forma homogénea en la matriz. Sin embargo, la interfase entre el refuerzo y su matriz, también cumple un rol esencial, como se mostró en el apartado 1.2.1. Esto es difícil de lograr con la adición de refuerzos cerámicos, puesto que tienen una naturaleza inorgánica hidrofílica mientras los polímeros son hidrófobos, lo que los hace incompatibles. Por lo tanto, se necesita modificar las partículas superficialmente con agentes como el silano o el pirrol que ayudan a mejorar la interacción interfacial y también contribuyen a mejorar la dispersión de la carga en matrices poliméricas [32].

Cuando las partículas no son modificadas superficialmente, una adhesión mecánica puede surgir como resultado de la rugosidad superficial de las partículas cerámicas, y constituye la primera aproximación que se realiza a nivel de laboratorio en el desarrollo de nuevos compuestos poliméricos, para posteriormente estudiar el efecto de los tratamientos superficiales en las propiedades mecánicas y térmicas.

Para adicionar las películas finas de pirrol a las nanopartículas de $Mn_3(Cu_{0.6}Si_{0.15}Ge_{0.25})N$ se debe realizar un tratamiento de plasma, cuyo principio fundamental es la polimerización gracias a moléculas monoméricas ionizadas creadas por un campo eléctrico que, al estar excitadas bombardean y reaccionan en la superficie del refuerzo dejando una película delgada de polímero sobre las mismas. Es debido a este proceso que las partículas tienen una fuerte adhesión con su matriz, que es lo que se busca con las modificaciones superficiales [34].

2. METODOLOGÍA

2.1. Materiales

La matriz epóxica utilizada para la preparación de los compuestos es una resina EPON 828 no diluida, constituida por bisfenol A y epiclorhidrina, EPON 828 (donada por la empresa Hexion USA) mostrada en la Figura 2.1. Se seleccionó esta resina por su amplio campo de aplicación en diferentes ramas de la industria tales como recubrimientos, y aislantes electrónicos. Además, la resina EPON 828 también ha sido utilizada en varias investigaciones científicas para la fabricación de materiales compuestos. Como refuerzo se utilizó partículas de tungstato de aluminio (donadas por la Pontificia Universidad de Río de Janeiro (PUC-Río)), las mismas que se presentan en la Figura 2.2.



Figura 2.1. Resina epóxica EPON 828.
[Fuente: Propia]



Figura 2.2. Partículas de $Al_2W_3O_{12}$.
[Fuente: Propia]

Para la fabricación de compuestos se utilizaron inicialmente moldes de silicona reforzados con maicena casera, y posteriormente moldes de acrílico.

2.1.1. Selección del agente de curado

El agente de curado es de vital importancia en las resinas epóxicas como en cualquier polímero termoestable, ya que este influye directamente en las propiedades térmicas y mecánicas de la matriz. Por esta razón es fundamental la correcta selección del endurecedor.

Existe una gran variedad de agentes de curado para resinas epóxicas. La selección de este dependerá de la aplicación final de dicho material. En el presente proyecto se escogió un endurecedor apropiado para aplicaciones eléctricas que proporcione también una excelente resistencia mecánica a la matriz para su uso en adhesivos, recubrimientos y microelectrónica. De esta forma, se optó por el agente de curado dietilentriamina, bajo el nombre comercial Epikure 3223 o "DETA" (donado por Hexion USA), cuyo envase se muestra en la Figura 2.3. Las propiedades de la combinación EPON 828-Epikure 3223 se muestran en la ficha técnica de la resina EPON 828 (Anexo 1). Otro factor importante para considerar este endurecedor, es la cantidad de estudios en los que se ha utilizado, lo cual permite establecer una mejor comparación entre los resultados obtenidos en el presente estudio y los descritos en la literatura.

Fueron utilizadas 12 partes de endurecedor por cada 100 partes de resina en masa. Esta relación fue obtenida de la ficha técnica del material. Otros trabajos relacionados también usan dicha relación en masa.

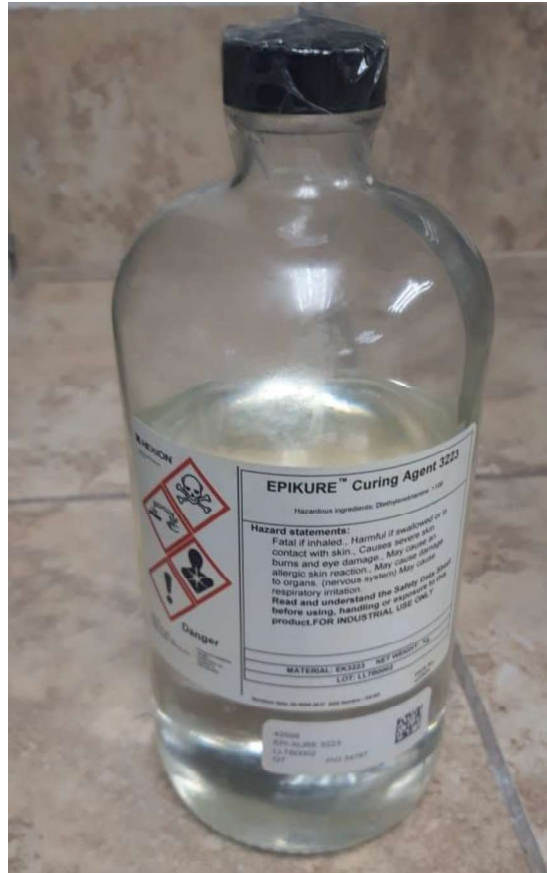


Figura 2.3. Agente de curado DETA.
[Fuente: Propia]

2.2. Métodos

2.2.1. Establecimiento de las condiciones de procesamiento de la matriz epóxica

Para la obtención de probetas libres de defectos se utilizó el método de “casting” o moldeo por vertido manual, descrito en el apartado 1.2.2. Esta técnica fue seleccionada debido a que no requiere de elevadas inversiones, es sencilla y fácil de implementar, así como también permite obtener diversas geometrías como la probeta con forma de mancuerna descrita en la norma ASTM D-638-14 [35] necesaria para los ensayos de tracción de este

proyecto. En los siguientes apartados se explican detalladamente las etapas de la preparación de probetas de resina epóxica y de los materiales compuestos.

2.2.1.1. Fabricación de moldes

Para la obtención de probetas se propusieron dos tipos moldes, el primero de silicona y el segundo de acrílico. Para la primera propuesta se fabricó un contenedor de aluminio en el cual se colocó una probeta cortada en acrílico con las dimensiones especificadas en la norma ASTM D-638-14 para probetas tipo I y V [35]. Las primeras probetas fueron preparadas para realizar ensayos de tracción, mientras que las segundas para extraer las muestras para los ensayos térmicos. En la Figura 2.4 se muestra el contenedor que permitió fabricar los moldes de silicona.



Figura 2.4. Matriz de aluminio sobre la que descansa la probeta impresa en acrílico.
[Fuente: Propia]

El material con el que se prepararon los moldes consistió en una mezcla de silicona transparente y maicena. Se utilizó una relación en masa de 5,3 gramos de silicona por cada gramo de maicena. Esta proporción se obtuvo mediante un proceso de prueba y error hasta conseguir moldes con suficiente rigidez, que no se deformen fácilmente y que permitan mantener la tolerancia dimensional requerida para las probetas. Es importante mencionar que la mezcla de silicona se endurece rápidamente lo cual imposibilitaba su manipulación por tiempos prolongados. Por lo tanto, el moldeo en el contenedor de aluminio se lo realizó en un tiempo estimado de 15 minutos. Para ello, se vertió la mezcla lentamente en el contenedor, observando que ocupe todos los espacios para evitar defectos en los moldes que podrían trasladarse a las probetas. Finalmente, el secado fue realizado por un día a temperatura ambiente antes de realizar el desmoldeo. Con el fin de asegurar el curado de

los moldes se dejó transcurrir 10 días antes de su uso para garantizar el completo curado de la silicona. Los moldes obtenidos se muestran en la Figura 2.5.



Figura 2.5. Moldes de silicona y maicena tipo I para la norma ASTM D-638-14.
[Fuente: Propia]

La propuesta de moldes a partir de acrílico se realizó mediante un proceso de corte por láser. El diseño fue realizado en SolidWorks con una pequeña sobredimensión que compensaba la pérdida de material producida por el corte láser. Este molde poseía mayor rigidez, evitó defectos superficiales y mantuvo las dimensiones requeridas de las probetas como se muestra en la siguiente figura.

En el Anexo 2 se presentan los planos del diseño para la elaboración de los moldes que se muestran en la Figura 2.6. Debido a la baja rigidez brindada por la silicona se decidió utilizar los moldes de acrílico para la elaboración de probetas de tracción. Para esto se consideró que en este ensayo las tolerancias dimensionales y geométricas son más estrictas.



Figura 2.6. Molde de acrílico.
[Fuente: Propia]

2.2.1.2. Determinación de los parámetros de ultrasonido para la dispersión de partículas

Para dispersar las partículas de $Al_2W_3O_{12}$ en la matriz epóxica se utilizó un equipo de ultrasonido Misonix Sonicator 4000 Vibracell con una sonda de titanio de 12,5 mm de diámetro. Mediante esta técnica se reduce la formación de aglomerados ya que se promueve una distribución más uniforme de las partículas en la matriz. La potencia utilizada fue de 750 W.

La amplitud del ultrasonido fue seleccionada con base en la literatura relacionada [36]. Los parámetros de tiempo de pulso y tiempo entre pulsos se establecieron experimentalmente de manera que la temperatura de la resina epóxica y de la dispersión resina-partículas se mantuviera por debajo de los 60 °C, ya que durante el proceso de sonicación la energía que el ultrasonido genera por el fenómeno de vibración eleva la temperatura.

Tabla 2.1. Parámetros de ultrasonido definidos para dispersar las partículas en el compuesto.

Parámetro	Valor
Tiempo total de ultrasonido (min.)	15
Tiempo de pulso de ultrasonido (s.)	5
Pausa entre pulsos de ultrasonido (s.)	20
Amplitud (%)	60

[Fuente: Propia]

Es fundamental evitar el calentamiento excesivo de la matriz puesto que las propiedades de la misma pueden alterarse. Para contrarrestar este efecto se utilizó un baño de hielo y sal. Los parámetros de ultrasonido utilizados se muestran en la Tabla 2.1



Figura 2.7. Procesador ultrasónico Misonix Sonicator 4000 Vibracell.
[Fuente: Propia]

Este proceso de sonicado se realizó en tres etapas de 5 minutos cada una. Durante cada etapa, se realizó una agitación manual de la dispersión resina-partículas con el fin de permitir que la sonda de ultrasonido estuviera en contacto con todo el volumen procesado.

2.2.1.3. Definición del método para eliminación de defectos en las probetas

De todos los métodos de procesamiento de compuestos para matrices termoestables, mencionados en la sección 1.2.2, en este proyecto se utilizó el “casting” debido a que es el más económico y se adecúa perfectamente a los recursos otorgados por el Laboratorio de Nuevos Materiales (LANUM), donde se desarrolló la parte experimental de esta investigación. Sin embargo, uno de los mayores problemas que este método presenta es la formación de defectos provocados durante el procesamiento manual de la resina.

El primer factor que se tomó en cuenta para la eliminación de estos defectos fue el acabado superficial de los moldes y sus dimensiones. Para esto como ya se mencionó en la sección 2.2.1.1, se ajustó el diseño para obtener medidas dentro del rango de tolerancia. Además, se procuró que las paredes de los moldes sean superficies lisas libres de porosidades que puedan trasladarse las probetas de resina epóxica.

Al adicionar el endurecedor a la resina y realizar una agitación manual para su homogenización, previo al proceso de vertido en el molde, se generan burbujas, lo cual es un problema, porque estas se comportan como concentradores de esfuerzo en las probetas. Con el fin de eliminar dichas burbujas se optó por utilizar una pistola de calor, con la que se calentó la superficie del compuesto una vez vertido en el molde. Dicha pistola de calor obliga a las burbujas a salir a la superficie donde finalmente explotan. Se evitó el uso excesivo de este equipo, debido a que un aumento considerable de la temperatura de la resina o de los materiales compuestos una vez colocados en el molde, puede llevar a que la resina cure de forma abrupta y no de manera paulatina y uniforme. Por este motivo, se determinaron las condiciones para un uso apropiado de la pistola de calor, las mismas que se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Parámetros de la pistola de calor definidos para eliminar burbujas.

Parámetro	Valor
Temperatura (°C)	300
Flujo de calor (l/min)	280
Número de pasadas	3
Distancia a la probeta (cm)	20

[Fuente: Propia]

Además, se vertió un exceso de material en los moldes para permitir la formación de un pequeño sobre-spesor. Así, las probetas una vez curadas fueron lijadas utilizando 3 lijas

de 360, 600 y 1000, para de esta forma eliminar las discontinuidades producidas en la cara que se encuentra expuesta al ambiente.

2.2.2. Fabricación de probetas de compuestos reforzadas con diferentes cantidades de carga

Se prepararon compuestos con diferentes cantidades de $Al_2W_3O_{12}$. Los porcentajes de refuerzo utilizados fueron de 2%, 3%, 4%, 5% y 6% en masa que corresponden a porcentajes en volumen de 0,5; 0,7; 1,0; 1,2; 1,4, respectivamente, los valores seleccionados son claramente bajos pues grandes cantidades de refuerzo cerámico dentro de una matriz termoestable puede reducir su ductilidad de manera significativa. Además, se realizaron probetas de resina epóxica pura para verificar las propiedades de la matriz. Se utilizó la siguiente nomenclatura para identificar a la matriz y a los compuestos preparados.

Tabla 2.3. Nomenclatura de probetas según el porcentaje de refuerzo usado.

Porcentaje en volumen (%)	Porcentaje en masa (%)	Nomenclatura
0,0	0,0	EP-NEAT
0,5	2,0	EP-AIW-2%
0,7	3,0	EP-AIW-3%
1,0	4,0	EP-AIW-4%
1,2	5,0	EP-AIW-5%
1,4	6,0	EP-AIW-6%

[Fuente: Propia]

Antes de ser utilizadas las partículas de $Al_2W_3O_{12}$ pasaron por un proceso de molienda con el fin de reducir el tamaño de los aglomerados y con ello, reducir la sedimentación de las mismas durante el proceso de curado. De esta forma, se empleó un molino planetario de bolas PM400 de marca RETSCH mostrado en la Figura 2.8, operando a una velocidad de 300 rpm durante nueve minutos. El número de bolas necesarias para el proceso de molienda fue determinado en función de la cantidad de partículas que se va a procesar, empleando una relación másica bolas:partículas de 20:1, respectivamente. Además la relación entre el diámetro de las bolas y las partículas antes de ser molidas es de 20000 $\left(\frac{d_p}{d_{p_i}} = 20000\right)$. En la Figura 2.8 se muestra el recipiente del molino al final del proceso, donde se colocaron las partículas, así como las esferas de acero inoxidable utilizadas.



Figura 2.8. Resultado final de la molienda antes de ser retirada del equipo.
[Fuente: Propia]

Durante la preparación del compuesto, con el fin de evitar que la resina reaccione con el recipiente que la contiene, se utilizaron vasos de precipitación, como se observa en la Figura 2.9. Una vez adicionadas las partículas de $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, el vaso de precipitación fue colocado en el equipo de ultrasonido descrito anteriormente. Este proceso fue realizado con los parámetros ya mencionados en la sección 2.2.1.3.

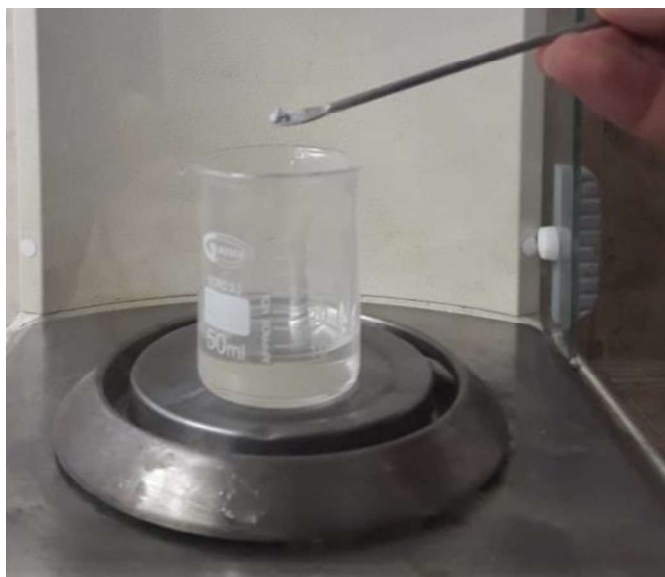


Figura 2.9. Mezcla de matriz epóxica con partículas en vaso de precipitación.
[Fuente: Propia]



Figura 2.10. Proceso de sonicación de la mezcla en el equipo de ultrasonido con baño de hielo y sal.

[Fuente: Propia]

La cantidad mínima a procesar en el ultrasonido era de 15 g, con la cual se obtenía una probeta con las dimensiones adecuadas para realizar el ensayo de tracción (tipo I de la norma ASTM D-638-14) y una de menor tamaño para realizar los ensayos térmicos y termomecánicos (tipo V de la norma ASTM D-638-14).

A continuación, se adicionó el agente de curado a los componentes en una proporción de 12 partes de endurecedor por cada 100 partes de matriz, como se indicó anteriormente (ver Figura 2.12). En este proceso se tuvo especial cuidado en seleccionar el peso de la resina sola sin su refuerzo para determinar la cantidad de agente de curado a utilizar.

Luego de adicionar el endurecedor a la dispersión resina-partículas, ésta se agitó rápidamente durante 5 minutos, evitando así que aumente su viscosidad al momento de verterla en los moldes, ya que una dispersión muy viscosa impide la eliminación de las burbujas internas en las probetas.

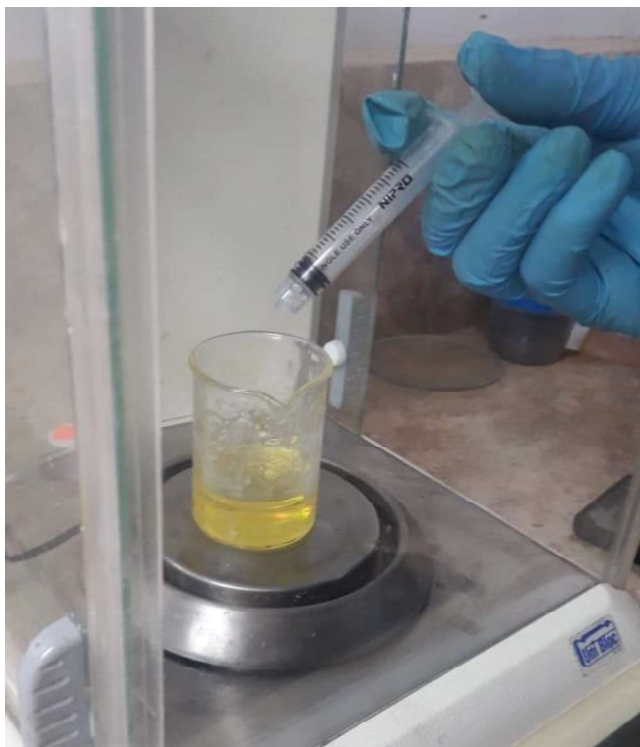


Figura 2.11. Adición del agente de curado a la resina epóxica.
[Fuente: Propia]

Luego de añadir el agente de curado, el compuesto fue vertido en los moldes de forma que este ocupe todos los espacios y para esto se tomó en cuenta el pequeño exceso necesario para pulir la probeta final y evitar discontinuidades superficiales.



Figura 2.12. Vertido del compuesto en los moldes de silicona.
[Fuente: Propia]

Posteriormente, se realizó la aplicación de calor utilizando una pistola, para la eliminación de burbujas como se muestra en la Figura 2.13. El proceso se llevó a cabo con los parámetros detallados en el apartado 2.2.1.4.



Figura 2.13. Eliminación de burbujas mediante pistola de calor.
[Fuente: Propia]

El compuesto se curó después de un día entero a temperatura ambiente para después ser desmoldado y sometido a un postcurado en un horno a 80 °C por 24 horas, parámetros que se seleccionaron mediante la revisión bibliográfica y los análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) realizados posteriormente, los mismos que demostraron que bajo estas condiciones la resina estaba completamente curada. Terminado el curado del compuesto se realizó el pulido de las probetas hasta tener las superficies completamente planas, paralelas y sin defectos, dejándolas con un espesor de 4 mm como indica la norma ASTM D638-14 [35]. Este proceso se realizó en el equipo FORCIPOL IV de marca Metkon mostrada en la Figura 2.14, y consistió en lijar la superficie expuesta al ambiente de cada probeta (ver Figura 2.15), usando una velocidad de 200 rpm con tres lijas (No. 180, 600 y 1000).



Figura 2.14. Equipo para el pulido de las superficies del material compuesto.
[Fuente: Propia]



Figura 2.15. Pulido de las superficies del material compuesto.
[Fuente: Propia]

Para mayor comprensión de la metodología final se realizó un esquema que muestra el proceso completo y los parámetros utilizados, el mismo que se muestra en la Figura 2.16.

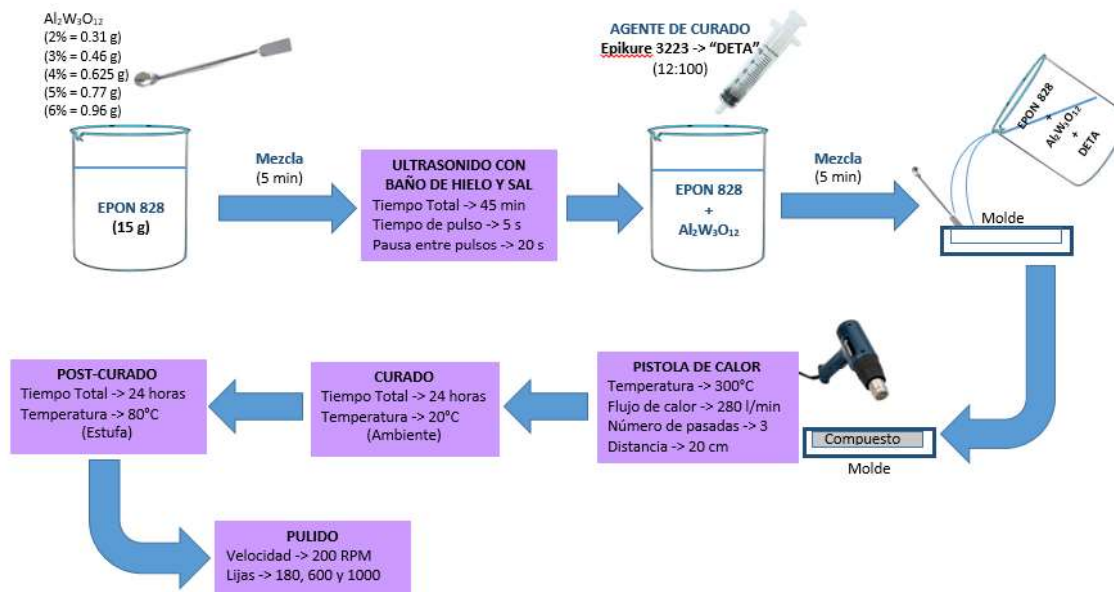


Figura 2.16. Esquema de la metodología final para la preparación de probetas de compuestos de matriz epóxica/ $Al_2W_3O_{12}$.
[Fuente: Propia]

2.2.3. Caracterización de las partículas de $Al_2W_3O_{12}$

Las partículas $Al_2W_3O_{12}$ molidas fueron analizadas por difracción de rayos X (DRX) con el fin de corroborar que no hubo ninguna transformación de fase durante el proceso de molienda, ya que inicialmente eran blancas y posteriormente, cambiaron a color gris. Este análisis se realizó en una máquina D2 Phaser marca Bruker del Laboratorio de Física ubicado en la Facultad de Ingeniería Civil y Ambiental (FICA). Los parámetros que se utilizaron se muestran en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Parámetros utilizados en el análisis de DRX de las partículas de $Al_2W_3O_{12}$ molidas

Parámetro	Valor
Paso (°)	0.255
Radiación	CuK α
Rango (2 θ)	10°-80°
Voltaje (kW)	30
Intensidad (mA)	10

[Fuente: Propia]

Además, se empleó la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS) con la cual se determinó el tamaño de las partículas ya molidas. Para ello, se empleó un índice de refracción de 1,8 durante el análisis y el medio de dispersión usado fue agua destilada. Las partículas fueron previamente dispersadas en agua, empleando para ello un baño de ultrasonido y posteriormente, fueron colocadas en la celda del equipo Brookhaven 90 plus. Los resultados se reportan en el apartado 3.2.

2.2.4. Caracterización térmica, mecánica y termomecánica de la matriz y los materiales compuestos

2.2.4.1. Caracterización térmica

Existen dos análisis necesarios para caracterizar los compuestos térmicamente, el análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) y el análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés). Para el análisis TGA se utilizó una muestra circular de 5 a 20 mg y un diámetro menor a 5 mm, mostrada en la Figura 2.17.

Este análisis fue realizado en el equipo TGA Pyrus 1TGA de marca Perkin Elmer del Laboratorio de Caracterización Térmica de Materiales de la Facultad de Ingeniería Civil y Ambiental. El análisis se efectuó con un calentamiento desde temperatura ambiente hasta 700°C, dentro de una atmósfera de nitrógeno y mediante una rampa de 10 °C/min.

Para el análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC), se realizaron dos ciclos de calentamiento. El primero desde 30 °C hasta 150 °C para borrar la historia térmica de las muestras resultantes del procesamiento del material, y el segundo desde 30 °C a 300 °C para obtener las curvas requeridas para determinar la temperatura de transición vítrea. En ambos casos, se utilizó una rampa de calentamiento de 10 °C/min y atmósfera de nitrógeno. Este análisis requiere de una muestra de masa menor a 10 mg (ver Figura 2.17), igual a la utilizada para el ensayo TGA.

Este análisis se llevó a cabo en el equipo DSC Q2000 (TA Instruments) del LANUM. Se calentó la muestra mientras el equipo determinó el flujo de calor que sale o entra del compuesto así como su temperatura proporcionando la curva flujo de calor vs. Temperatura.

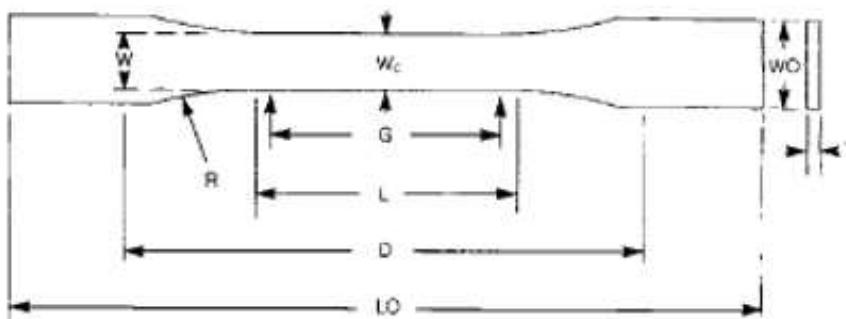


Figura 2.17. A la izquierda reposa la muestra del compuesto y a la derecha la muestra de resina epóxica pura para realizar análisis DSC y TGA.

[Fuente: Propia]

2.2.4.2. Caracterización mecánica

El ensayo de tracción se realizó bajo la norma ASTM D-638-14, de donde se obtuvieron las dimensiones de la probeta a utilizar, las cuales se muestran en la Figura 2.18.



Dimensiones	Tipo I
W — Ancho de la sección estrecha	13 (0,50)
L — Longitud de la sección estrecha	57 (25,00)
WO — Ancho total, mínimo	19 (0,75)
LO — Longitud total, mínima	165 (6,50)
D — Distancia entre mordazas	115 (4,50)
G — Longitud para el extensómetro	50 (2,00)
R — Radio de curvatura	76 (3,00)
T — Espesor general	3 a 7 mm

Figura 2.18. Dimensiones de la probeta a utilizada. [41]

Para el ensayo de tracción se utilizó la máquina universal de ensayos de la marca Tinius Olsen del LANUM. Los parámetros utilizados fueron los establecidos por la norma utilizando 1 mm por segundo como velocidad de ensayo. Además, se incorporaron bandas

de caucho a los extremos de las probetas para mejorar la sujeción a las mordazas del equipo.

2.2.4.3. Caracterización termomecánica

Para el análisis termomecánico (TMA) se utilizó una probeta cúbica, como se observa en la Figura 2.19, de dimensiones 3x3x3 mm, donde por lo menos dos caras eran completamente paralelas entre sí, para que mediante estas se pueda medir el cambio de dimensión del material. El análisis se ejecutó en el equipo TMA Q400 (TA Instruments), el cual mediante un pequeño horno calentaba la muestra mientras que con la ayuda de una sonda de expansión y una termocupla medía la dilatación térmica y la temperatura del compuesto.



Figura 2.19. A la izquierda reposa la muestra del compuesto y a la derecha la muestra de resina epóxica pura para realizar análisis TMA.

[Fuente: Propia]

Para este análisis se realizaron dos ciclos de calentamiento. El primero desde temperatura ambiente hasta 150 °C con una rampa de 10 °C/min, para borrar la historia térmica de la muestra, y el segundo de 30 °C hasta 150 °C con una rampa de 3 °C/min para obtener las curvas requeridas.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1. Probetas libres de defectos

En este apartado se muestran las probetas elaboradas mediante la metodología propuesta en el capítulo anterior. Sin embargo, cabe recalcar que para la obtención de las mismas se realizaron varios procesos experimentales que permitieron seleccionar el método más eficaz para la preparación de los compuestos.

El principal problema durante la preparación de los compuestos fue la sedimentación de las partículas de $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, debido al tamaño de sus aglomerados, como se observa en la Figura 3.1.

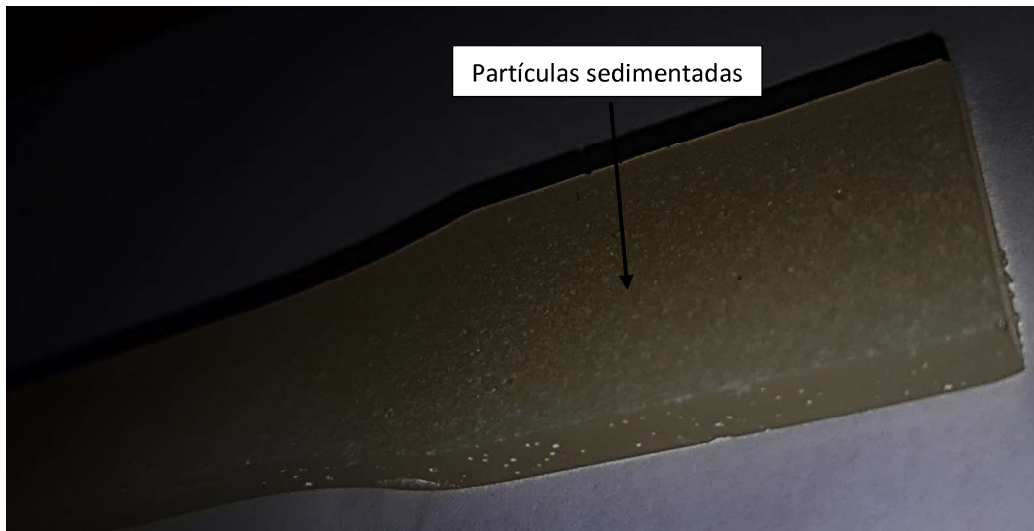


Figura 3.1. Sedimentación de partículas de $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ no molidas en las probetas EP-AIW-2%
[Fuente: Propia]

Durante la preparación de los compuestos, antes de verterlos al molde, la dispersión resina-partículas junto con el agente de curado, son sometidos a una agitación manual durante 5 min para asegurar una distribución homogénea del endurecedor. Sin embargo, el endurecimiento de la resina solamente empieza después de 25 min de adicionado el agente de curado. Por esta razón, para contrarrestar el problema de sedimentación, las partículas fueron molidas y además se propuso aumentar el tiempo de agitación manual de la dispersión resina-partículas y el agente de curado a 25 minutos hasta que el material

empezó a curar. De esta forma el aumento de la viscosidad de la resina durante la etapa de agitación manual, podría evitar la sedimentación de los aglomerados de las partículas de $Al_2W_3O_{12}$. Las probetas resultantes se muestran en la Figura 3.2. Como se puede observar en estas probetas se generaron gran cantidad de burbujas internas, debido a que al aumentar la viscosidad de la resina no solo se limitaba el movimiento a los aglomerados sino también la salida de las burbujas internas hacia la superficie, evitando que estas sean eliminadas al utilizar la pistola de calor. Estas probetas fueron descartadas debido a que al realizar los ensayos de tracción las burbujas podrían actuar como concentradores de esfuerzo que alteran los resultados.

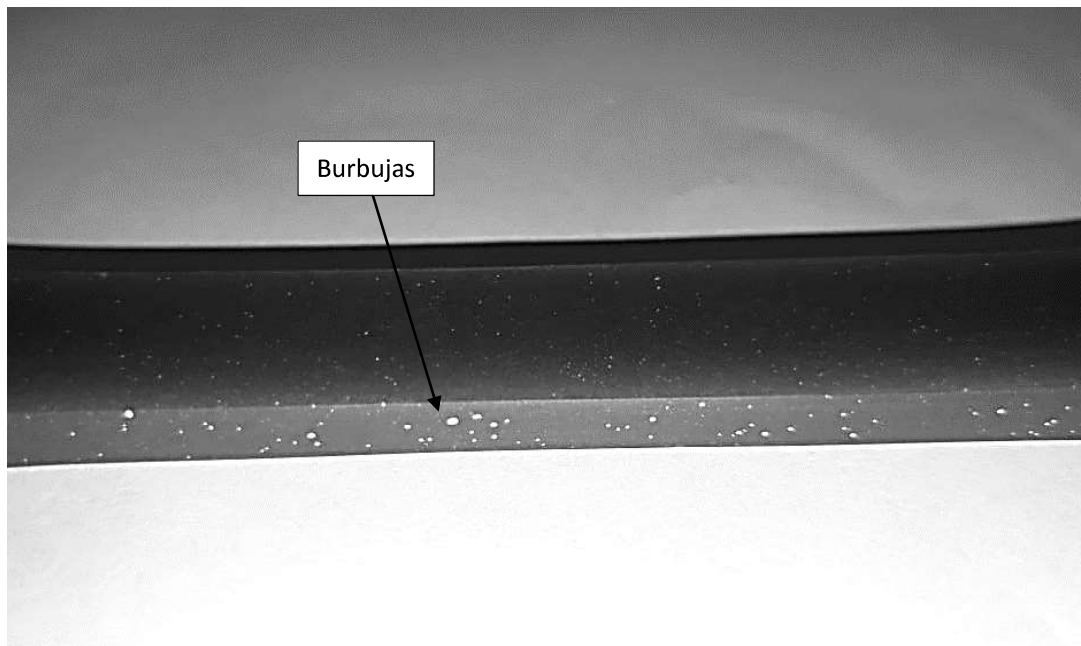


Figura 3.2 Probetas de compuesto EP-AIW-2% con gran número de burbujas
[Fuente: Propia]

Finalmente, se optó por mantener el tiempo de agitación manual de la dispersión resina-partículas y el agente de curado en 5 minutos y el problema de la sedimentación fue eliminado únicamente con el proceso de molienda, cuyas condiciones fueron descritas en la sección 2.2.2. De esta manera, se disminuyó el tamaño de los aglomerados lo cual permitió tener una mejor dispersión del refuerzo. Las probetas finales se muestran en la Figura 3.3, las mismas que no poseen defectos y cumplen con las dimensiones requeridas para realizar los ensayos y análisis necesarios.



Figura 3.3. Probetas Tipo V de compuesto EP-AIW-4% para ensayos térmicos y termomecánicos.
[Fuente: Propia]

En la Figura 3.4 se muestran las probetas para ensayos de tracción de resina epóxica pura, que al ser transparentes permiten verificar el excelente estado interno de la probeta, ya que no muestran discontinuidades, con lo cual se puede corroborar que la metodología utilizada fue adecuada.



Figura 3.4. Probetas tipo I de resina epóxica pura para ensayos de tracción.
[Fuente: Propia]

3.2. Caracterización de las partículas molidas de $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$

La molienda fue un proceso clave para reducir el tamaño de los aglomerados de las partículas de $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, evitar el problema de sedimentación y mejorar su dispersión en la matriz. Inicialmente, las partículas de $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ presentaron aglomerados de tamaño micrométrico, debido a que durante la síntesis por co-precipitación, el precipitado formado debe ser calcinado para formar partículas cristalinas de $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$. Como resultado de la calcinación, se forman cuellos sólidos entre una partícula y otra (ver Figura 3.5), los cuales no pueden ser quebrados durante el proceso de ultrasonido.

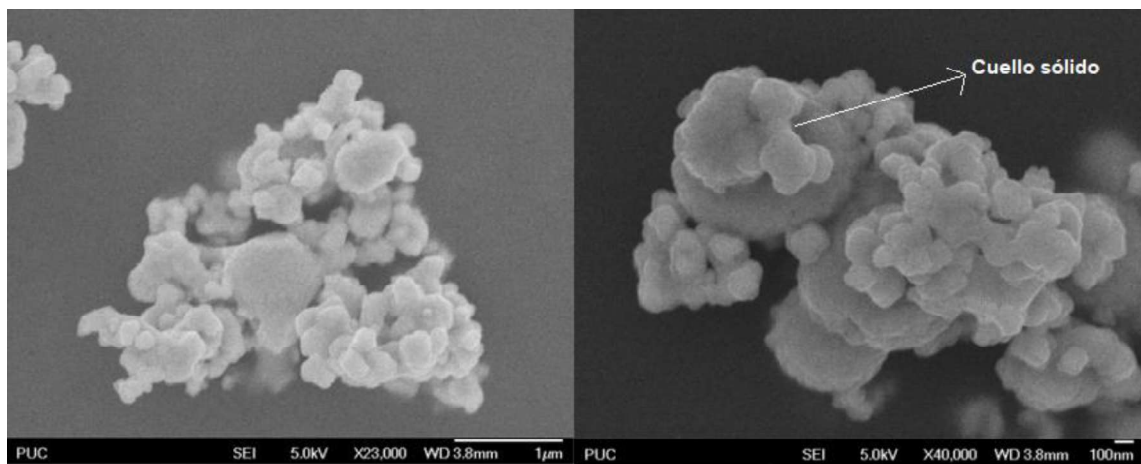


Figura 3.5. a) Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo con aumento de X23,000
b) Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo con aumento de X40,000 de las partículas de $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ no molidas [2]

Como se mencionó en el apartado 1.1.2, las partículas sintetizadas inicialmente tenían un tamaño medio de 500-800 nm, dimensión que fue reducida después del proceso de molienda. El análisis de DLS demostró que el tamaño de partícula fue inferior a 500 nm, como indicado en la Figura 3.6.

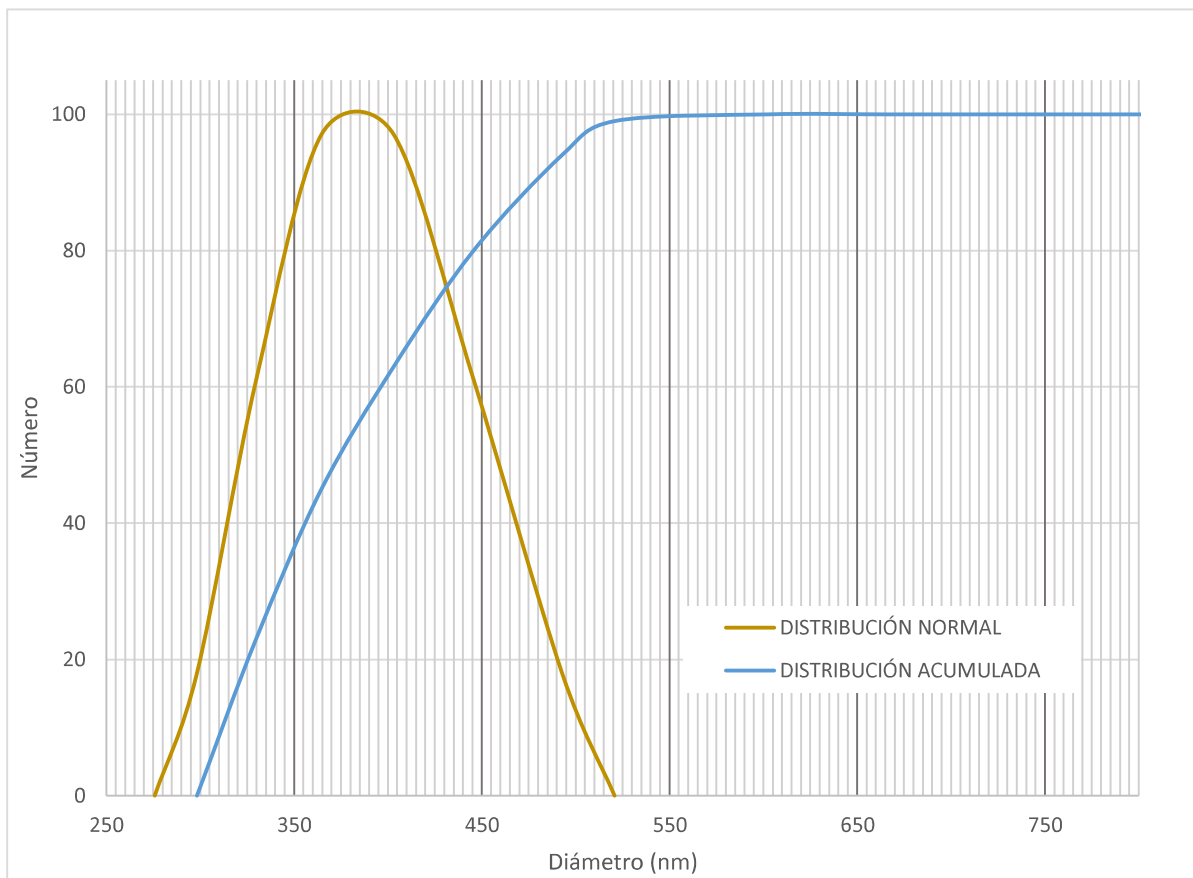


Figura 3.6. Análisis DLS de las partículas de $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ después de la molienda.
[Fuente: Propia]

En la Tabla 3.1 se observan 5 valores de diámetro efectivo que se obtuvieron como resultado del análisis de DLS. Gracias a la molienda, las partículas fueron reducidas a un tamaño promedio de 312,34 nm con una desviación estándar de 14,37 nm.

Se obtuvo también la polidispersividad (IP) de las partículas ya molidas siendo su valor de 0,286. Este es un índice de variación que representa el porcentaje en número de moléculas que comprenden ciertos pesos moleculares. Y se mide de la siguiente forma:

$$IP = \frac{M_w}{M_n} \quad (3.1)$$

Donde:

Mw representa el peso molecular promedio numérico, pues es una relación entre el peso total del polímero y el número de moléculas.

Mn representa el peso molecular promedio en peso donde se toma en cuenta el tamaño de las moléculas y la cantidad de masa que esta comprende. Por ejemplo, una molécula más grande posee más masa que una pequeña.

Tabla 3.1. Resultados de diámetro efectivo y diámetro promedio obtenidos de análisis DLS a las partículas de $Al_2W_3O_{12}$ molidas.

	Diámetro (nm)	Polidispersión
1	326,1	0,302
2	304,7	0,272
3	295,5	0,274
4	328,6	0,317
5	306,8	0,274
Promedio	312,34	0,286
Desviación	14,37	0,0205

[Fuente propia]

Se pudo verificar que este proceso de alta energía permitió una reducción en el tamaño de los aglomerados de $Al_2W_3O_{12}$ del 37,53%. Los valores obtenidos presentan baja dispersión para esta técnica, por lo que se puede decir que el refuerzo utilizado consta de partículas submicrónicas de aproximadamente 312 nm.

En la Figura 3.7 se muestran las partículas molidas, las cuales cambiaron su color de blanco a gris, lo que indica que sus propiedades ópticas fueron alteradas, sugiriendo que podría existir algún cambio estructural.



Figura 3.7. Partículas de $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ molidas
[Fuente: Propia]

Para corroborar que el proceso de molienda no provocó una transformación de fase del $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, se realizó una difracción de rayos X (DRX), análisis que permite identificar la fase cristalina (en este caso ortorrómbica) y la composición de las partículas molidas. Este resultado fue comparado con el análisis DRX del refuerzo en su estado inicial y se presenta en la Figura 3.8, en la cual se puede observar que los difractogramas coinciden en todos sus picos y ángulos. Esto indica que efectivamente no existió cambio de fase en las partículas, asegurando de esta forma, que su fase cristalina ortorrómbica, donde presenta la expansión térmica baja, es preservada.

La diferencia en la intensidad de los difractogramas mostrados en la Figura 3.8 radica en que fueron obtenidos en equipos diferentes. El difractograma mostrado en “negro” [2] fue adquirido en la PUC-Rio con diferentes condiciones en relación al tiempo de adquisición de datos, por eso presenta intensidades de los picos mayores, pero eso no representa ningún efecto en la estructura cristalina.

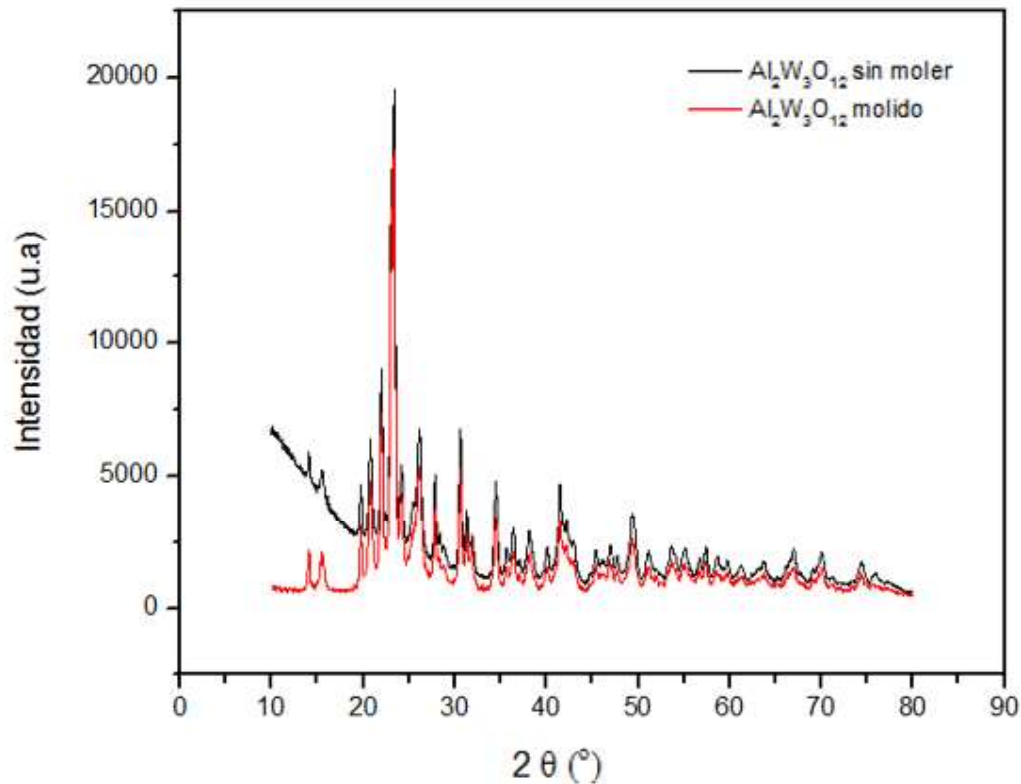


Figura 3.8. Comparación de difractogramas normalizados antes [2] y después de la molienda de las partículas de Al₂W₃O₁₂.
[Fuente: Propia]

3.3. Propiedades mecánicas, térmicas y termomecánicas

3.3.1. Análisis termomecánico

Como se explicó en el apartado 2.2.3.3, el CET se obtuvo mediante un ensayo termomecánico, empleando una sonda de expansión. En la Figura 3.9 se presentan las gráficas obtenidas del análisis TMA para la resina epóxica pura y para cada compuesto. Se puede observar que las curvas poseen dos pendientes, una correspondiente al CET del estado vítreo del material, antes de su temperatura de transición vítrea T_g , y la otra a su estado gomoso, después de su T_g . Cada una de las curvas de TMA obtenidas se encuentran en el Anexo 3.

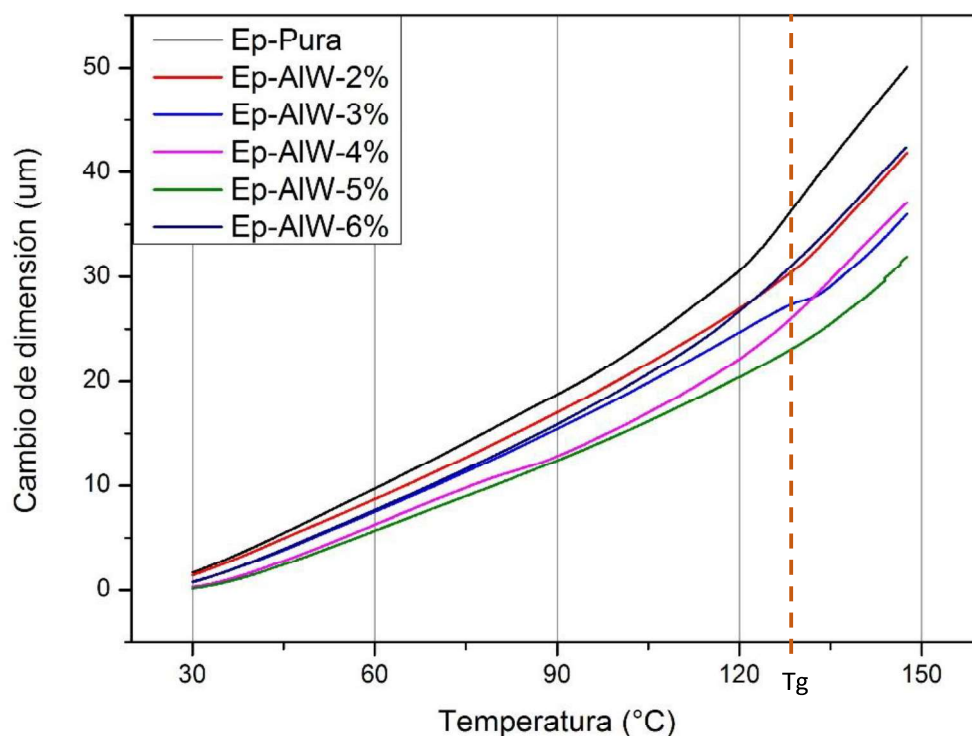


Figura 3.9. Curvas de expansión longitudinal en función de la temperatura obtenidas del TMA de los compuestos elaborados.
[Fuente: Propia]

Al visualizar la gráfica se puede identificar que las curvas con menor pendiente son las correspondientes a 4 y 5 % en peso de refuerzo (EP-AIW-4%, EP-AIW-5%), las mismas que poseen CETs menores como se muestra en la Tabla 3.2. Además, en la Figura 3.9 es posible apreciar que la T_g se encuentra entre los 127 y 129 °C, estos valores se encuentran presentados en la tabla 3.3. Además se observa que la curva del compuesto con 3% de refuerzo presenta una notable diferencia con las demás, este comportamiento se observa también en trabajos de la literatura revisada en los que se recomendaba obtener la temperatura de transición vítrea a partir del brusco cambio de pendiente de la curva [10].

Los coeficientes mostrados en la Tabla 3.2 se determinaron analizando tres muestras para cada concentración, mediante el cálculo de un promedio y su desviación estándar se obtuvo valores representativos para cada compuesto y para la resina pura. Como se puede observar las desviaciones calculadas no son elevadas debido a que una vez obtenida la metodología correcta fue fácil reproducirla y obtener probetas con características similares y sin defectos. Los resultados del CET de la resina pura oscilan entre 76 a $78 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$, los mismos que coinciden con los valores de estudios anteriores recopilados en la revisión

bibliográfica del apartado 1.4. Además, en esta tabla se presentan los valores del CET en el estado gomoso, los cuales no presenta una reducción considerable.

Tabla 3.2. Resultados del CET de los compuestos preparados tanto en su estado vítreo y como en su estado gomoso.

CET ($\times 10^{-6}$ / °C)							
RESINA PURA							
Estado	Rango	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Promedio	Desviación Estándar	Porcentajes de reducción: CET Compuesto vs. CET Resina Epóxica (%)
Vítreo	30-90	76,5	78,8	76,5	77,2	1,3	
Gomoso	135-150	183,6	194,3	184,0	187,3	6,1	
EP-AIW-2%							
Estado	Rango	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Promedio	Desviación Estándar	Porcentaje de reducción
Vítreo	30-90	76,4	76,2	76,4	76,4	0,1	1,1
Gomoso	135-150	182,9	183,8	189,5	185,4	3,6	1,0
EP-AIW-3%							
Estado	Rango	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Promedio	Desviación Estándar	Porcentaje de reducción
Vítreo	30-90	73,4	74,9	74,9	74,4	0,9	3,7
Gomoso	135-150	185,2	181,0	180,5	182,2	2,6	2,7
EP-AIW-4%							
Estado	Rango	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Promedio	Desviación Estándar	Porcentaje de reducción
Vítreo	30-90	70,0	68,1	66,9	68,3	1,5	11,5
Gomoso	135-150	183,2	180,3	188,3	183,9	4,1	1,8
EP-AIW-5%							
Estado	Rango	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Promedio	Desviación Estándar	Porcentaje de reducción
Vítreo	30-90	72,9	71,2	70,3	71,4	1,3	7,5
Gomoso	135-150	180,5	177,9	184,0	180,8	3,1	3,5
EP-AIW-6%							
Estado	Rango	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Promedio	Desviación Estándar	Porcentaje de reducción
Vítreo	30-90	75,5	74,3	76,7	75,5	1,2	2,2
Gomoso	135-150	184,0	180,9	188,5	184,4	3,8	1,5

[Fuente: Propia]

Tabla 3.3. Temperatura de transición vítrea obtenida mediante análisis termomecánico TMA.

	Temperatura de transición vítrea (°C)					
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Promedio	Desviación Estándar	Porcentaje de variación
Resina Pura	128,52	126,60	128,12	127,75	1,01	
EP-AIW-2%	128,36	127,64	126,72	127,57	0,82	0,14%
EP-AIW-3%	127,42	128,77	128,13	128,11	0,68	0,28%
EP-AIW-4%	129,49	129,36	128,60	129,15	0,48	1,10%
EP-AIW-5%	128,31	128,38	128,65	128,45	0,18	0,55%
EP-AIW-6%	127,91	128,12	127,60	127,88	0,26	0,10%

[Fuente: Propia]

Los valores de T_g de los compuestos presentados en la Tabla 3.3, oscilan entre los 127 y 129 °C, lo que demuestra que la adición de partículas de $Al_2W_3O_{12}$ prácticamente no altera esta propiedad de la resina, lo cual se puede evidenciar claramente en la siguiente figura.

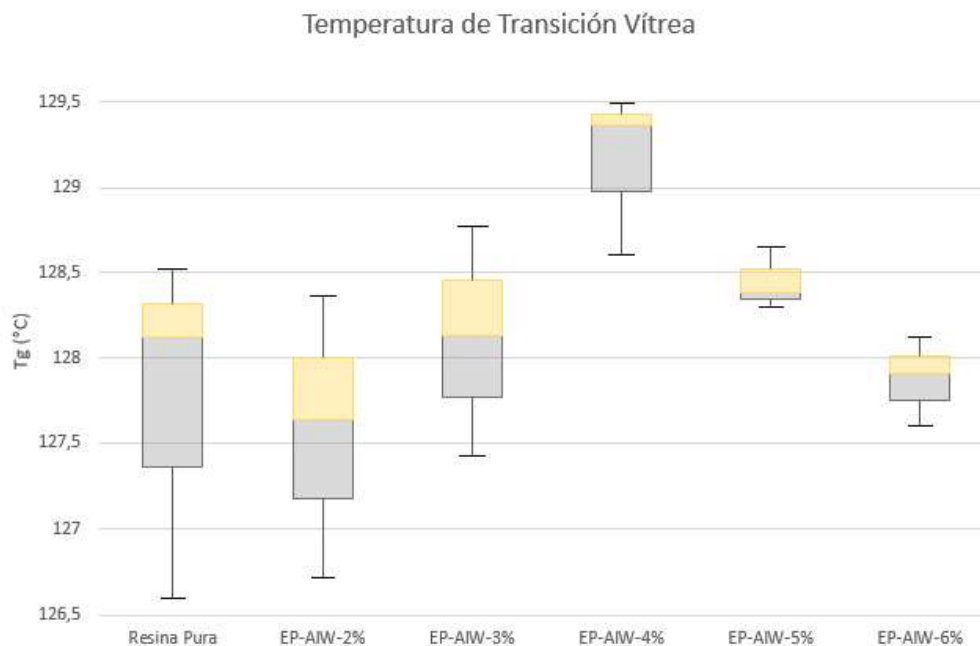


Figura 3.10 Temperatura de transición vítrea para cada compuesto.
[Fuente: Propia]

Como se muestra en la Tabla 3.2, al aumentar la carga a 6 % en peso el resultado obtenido es inferior al esperado, puesto que se debería esperar que los valores del CET disminuyan aún más conforme el porcentaje de refuerzo es mayor. Esto sugiere que cuando el

porcentaje de carga es del 6 % en peso, las partículas se encuentran aglomeradas dentro de la matriz, provocando que esta cantidad de material no logre dispersarse de manera uniforme, por lo que se concluye que el 4 % en peso de refuerzo es la máxima carga que se puede dispersar de manera correcta utilizando la metodología desarrollada en este estudio. Un fenómeno similar fue observado por Sullivan y Lukehart quienes lo evidenciaron en el compuesto ZrW_2O_8 /Poliamida, donde al dispersar 3 % en peso de nanopartículas en su matriz se logra una reducción del 18 % en el CET, pero al aumentar la carga a 6 % en peso la reducción en el CET es de tan solo de 9 % [12], como resultado de la alta aglomeración del refuerzo dentro de la matriz para este porcentaje de carga

En la Figura 3.10 se presenta el CET en función del porcentaje en volumen de carga para los modelos micromecánicos utilizados para la predicción del CET de los compuestos así como los valores obtenidos experimentalmente.

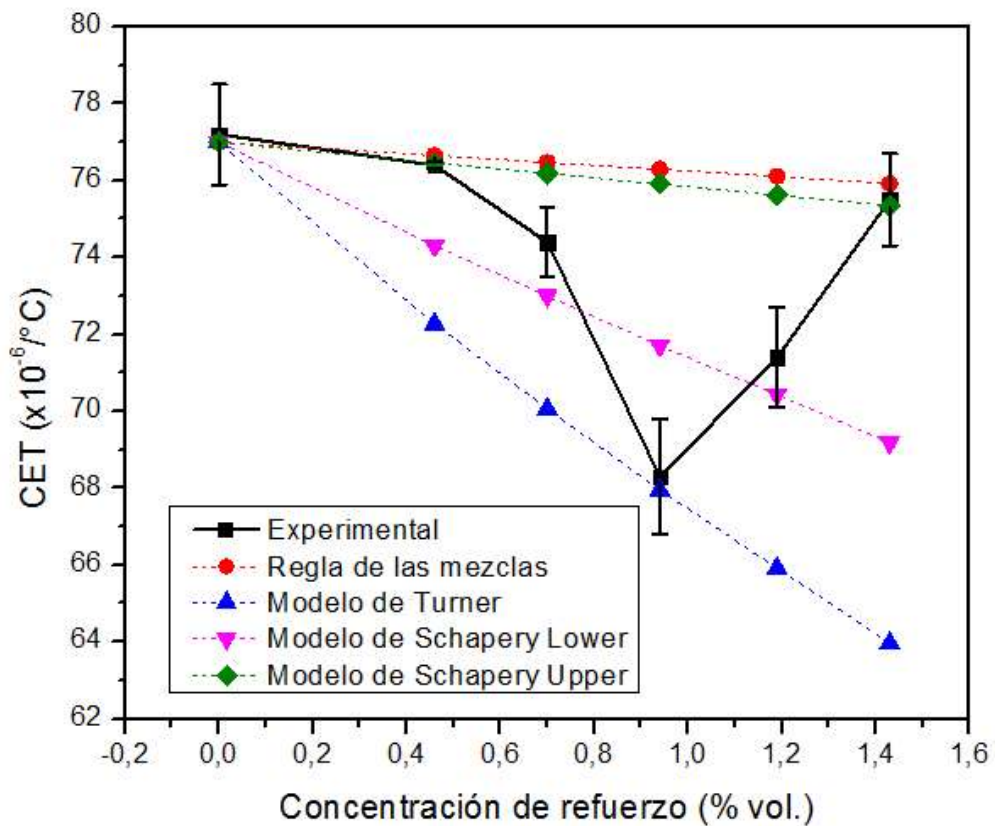


Figura 3.11 Modelos micromecánicos aplicados a los compuestos EP-AIW.
[Fuente: Propia]

Se puede observar que los valores experimentalmente se encuentran entre las predicciones del modelo de Shappery Upper y el de Schapery Lower, excepto por el resultante del compuesto con 6 % en peso de $Al_2W_3O_{12}$, y el compuesto reforzado con 4 % en peso de esta carga submicrónica. Cabe recalcar que estos modelos no consideran el grado de dispersión de las partículas en la matriz, por lo que no pueden predecir el CET de un compuesto con aglomerados como el caso del EP-AIW-6%. Los valores de los coeficientes de expansión térmica y constantes elásticas de la matriz y de las partículas de $Al_2W_3O_{12}$ utilizados en estos modelos, presentados previamente en la Tabla 1.1, se indican en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Propiedades utilizadas en el cálculo de modelos micromecánicos.

Propiedad		Referencia
Módulo de Young Epon 828 (GPa)	4,5	Obtenido del ensayo de tracción
Módulo cortante Epon 828 (GPa)	1,6875	Calculado mediante la ecuación (1.4)
Módulo de Bulk Epon 828 (GPa)	1,42382	Calculado mediante la ecuación (1.3)
CET Epon 828 ($\times 10^{-6}/C^{-1}$)	77	[2]
Densidad Epon 828 (g/cm^3)	1,16	[Anexo 1]
Módulo cortante $Al_2W_3O_{12}$ (GPa)	39	[2]
Módulo de Bulk $Al_2W_3O_{12}$ (GPa)	48	[2]
CET $Al_2W_3O_{12}$ ($\times 10^{-6}/C^{-1}$)	1,75	[2]
Densidad $Al_2W_3O_{12}$ (g/cm^3)	5,091	[2]

[Fuente: Propia]

En el apartado 1.4 se detalló una recopilación de valores de CET y porcentajes de reducción de diferentes compuestos de matriz epóxica, donde se puede observar que con el fin de alcanzar altas reducciones del CET la cantidad de carga adicionada a la resina epóxica es elevada, llegando a ser incorporado hasta un 52% en masa de refuerzo termomiótico para obtener una reducción en el CET del 33% [34]. Estos porcentajes de carga son bastante altos en comparación a los presentados en este proyecto, como se puede observar en la Tabla 3.2, la reducción del CET cuando se añade a la matriz un 4 % en masa de refuerzo es de 11,5 %. Este resultado genera bastantes expectativas, ya que produce una disminución considerable del CET con el uso de muy baja cantidad de partículas de $Al_2W_3O_{12}$, aproximadamente (1,0 % en volumen)

El material cerámico usado por excelencia para este tipo de trabajos es el ZrW_2O_8 , el mismo que posee un CET de $-9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$, mucho más bajo en comparación al del $Al_2W_3O_{12}$. Estudios realizados usando este refuerzo en una matriz epóxica presentan porcentajes de

reducción del 15 % añadiendo 38 % en masa de este refuerzo, y una reducción de un 33% al dispersar el doble de partículas [32]. Como se puede observar en ese estudio, y en los trabajos presentados en la Tabla 1.3, se obtienen estas reducciones en el CET de una matriz epóxica empleando una elevada cantidad de carga, a pesar que el ZrW_2O_8 exhibe un CET negativo, lo cual desde el punto de vista de una aplicación práctica implica trabajar con materiales altamente rígidos y frágiles. Por otro lado, queda evidenciado que el CET de un compuesto no solamente depende del coeficiente de expansión térmica de sus componentes, sino también de sus constantes elásticas y sobretodo, del grado de dispersión del refuerzo [34].

Las reducciones obtenidas al usar $Al_2W_3O_{12}$ como refuerzo son similares a las obtenidas con las de ZrW_2O_8 , a pesar de usar menores fracciones y tener un CET de $1,75 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Además, su procesamiento es mucho más sencillo y menos costoso, pues las sales precursoras utilizadas para obtenerlo son más baratas y el proceso de síntesis no dura más de 4 horas. El proceso para obtener las partículas de ZrW_2O_8 puede durar más de 30 horas y las sales de zirconio usadas en este procedimiento son extremadamente costosas [33,34]. Finalmente, es importante indicar que aún trabajos en los cuales se ha empleado ZrW_2O_8 con modificaciones superficiales, el CET de la matriz epóxica ha sido reducido únicamente un 3 % cuando se ha adicionado 5 % en masa de esta carga, mientras que en la presente investigación se alcanzó una reducción del 11,5 % en el CET con únicamente 4 % en peso de $Al_2W_3O_{12}$ [37].

En la literatura se detalla un estudio en el que partículas de $Al_2W_3O_{12}$ son usadas como refuerzo del polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés), con el fin de generar reducciones de su CET. Las mencionadas reducciones obtenidas en el CET fueron de prácticamente 1 % al añadir 3 % en masa de $Al_2W_3O_{12}$ y de apenas el 6 % cuando el porcentaje en masa de este cerámico fue del 6 % [2]. Sin embargo, cabe recalcar que al ser esta una matriz termoplástica se esperarían valores de reducción mucho más altos que los alcanzados en este proyecto, debido a que al poseer menor rigidez, el efecto de las partículas termomioticas (más rígidas) es más acentuado en la matriz de HDPE.

3.3.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los parámetros del análisis DSC fueron mostrados en el apartado 2.2.4.1, con ellos se obtuvieron curvas del flujo de calor en función de la temperatura para cada uno de los compuestos realizados y para la resina epóxica. Este análisis permitió corroborar que el

tiempo de curado y post-curado determinados en la metodología son los adecuados pues la ausencia de un pico exotérmico pronunciado en las curvas permite confirmar que la resina ha curado completamente, como se muestra en la Figura 3.11.

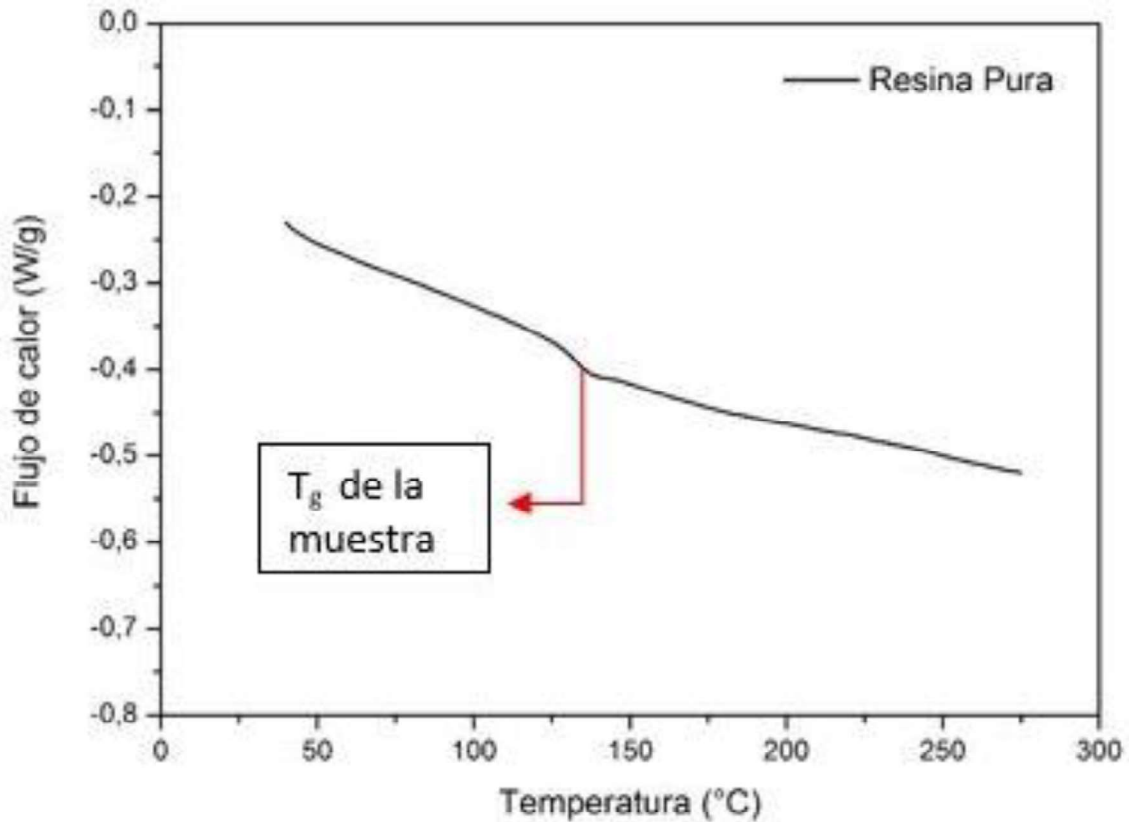


Figura 3.12. Curva obtenida del análisis DSC para la resina epóxica pura.
[Fuente: Propia]

También se puede observar en la Figura 3.11 que existe un cambio en la línea base de la curva obtenida, de donde se obtiene la temperatura de transición vítrea, este valor es mucho más visible en la gráfica DSC, puesto que es mucho más notorio el cambio de pendiente que en las curvas obtenidas mediante el análisis de TMA. Los valores de T_g de cada compuesto fueron recopilados en la Tabla 3.4. Como se puede evidenciar no existe una gran diferencia entre los mismos, por lo que se puede corroborar que no hay un efecto significativo de las partículas de $Al_2W_3O_{12}$ en las propiedades térmicas. Variaciones en esta propiedad en el rango de 4 °C son aceptables en esta técnica y no representan diferencias significativas, ya que únicamente se realizó un análisis por muestra debido a los costos asociados del mismo. Por otro lado, los valores obtenidos de T_g son similares a los calculados a partir de las curvas de TMA y que están presentados en la Tabla 3.3.

Tabla 3.5. Valores de la T_g obtenidos del análisis DSC para cada compuesto.

Compuesto	T _g (°C)
EP-Neat	128,00
EP-AIW-2%	125,00
EP-AIW-3%	127,74
EP-AIW-4%	124,90
EP-AIW-5%	124,13
EP-AIW-6%	128,33

[Fuente: Propia]

En la Figura 3.12 se presenta la curva DSC del compuesto EP-AIW-6%, como se puede observar esta gráfica es similar a la de la resina pura a pesar de ser el compuesto con mayor cantidad de carga preparado en este proyecto, confirmando una vez más que no hubo una alteración en la T_g de la resina. Todas las gráficas obtenidas de los análisis realizados a cada compuesto se encuentran en el Anexo 4.

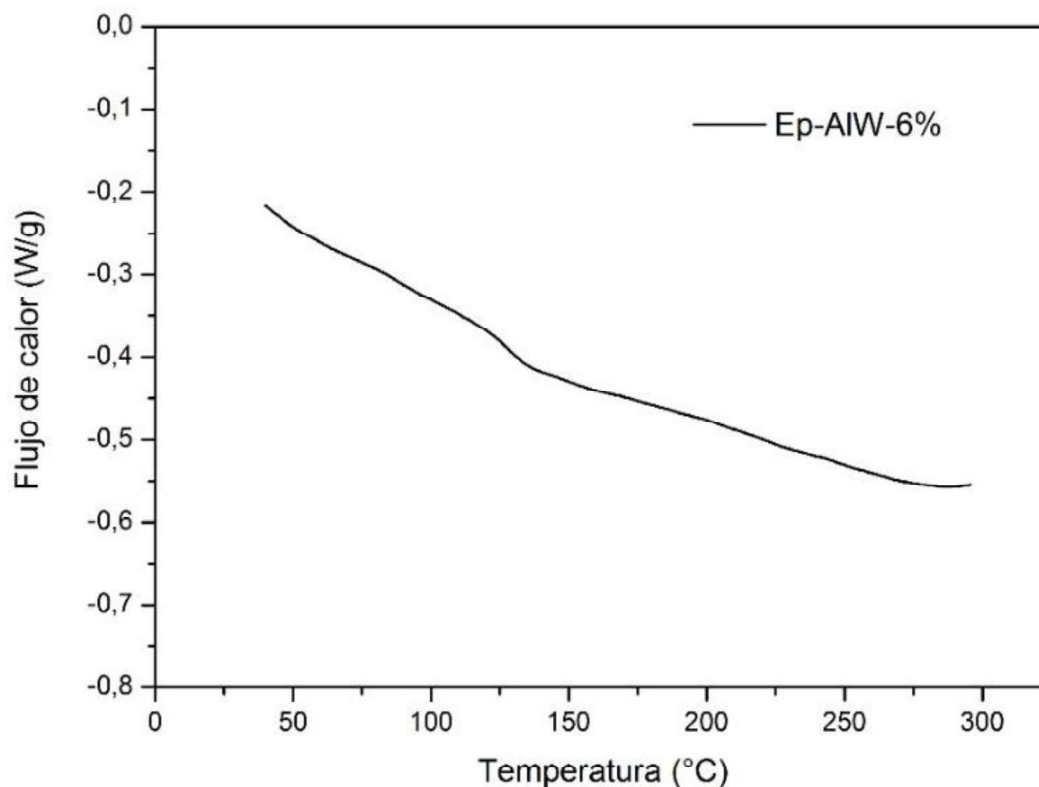


Figura 3.12. Curva obtenida del análisis DSC para el compuesto EP-AIW-6%.

[Fuente: Propia]

3.3.3. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Mediante este análisis se logró obtener las curvas de pérdida de masa para cada compuesto, las mismas que permiten identificar las temperaturas de inicio de degradación térmica y de degradación máxima del material. En la Figura 3.13 se muestra la gráfica resultante del análisis TGA para la resina epóxica pura, donde se puede observar que la degradación térmica empieza alrededor de los 330°C pues es en esta temperatura donde empieza a caer la curva (existe un cambio en la pendiente). Además, la primera derivada permite obtener la temperatura a la que ocurre la máxima tasa de degradación, que en el caso de la resina EPON 828 empleada en este trabajo, corresponde a aproximadamente 415°C.

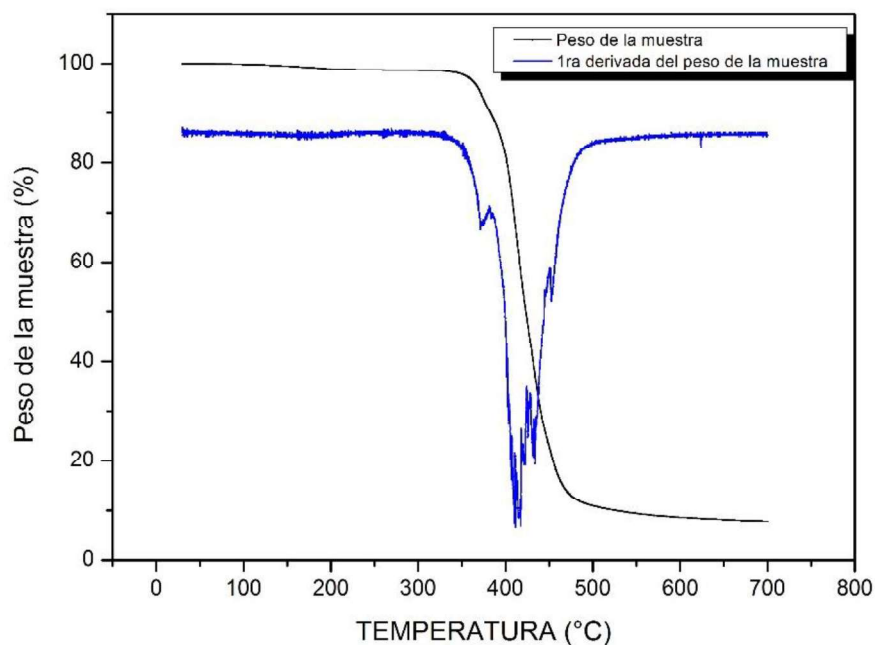


Figura 3.13 Gráfica resultante del análisis TGA en una muestra de resina epóxica pura.
[Fuente: Propia]

En la Tabla 3.5 se muestran los valores obtenidos de este análisis para cada compuesto, así como para la resina pura. Se puede observar que las partículas de $Al_2W_3O_{12}$ no afectan de forma considerable estas propiedades, ya que los resultados obtenidos no tienen una variación significativa. De forma similar los compuestos de HDPE/ $Al_2W_3O_{12}$ reportados en la literatura, tampoco presentaron cambios en estas propiedades térmicas [38]. Las gráficas obtenidas de este análisis se presentan en el Anexo 5.

Tabla 3.6. Valores de temperatura obtenidos de los análisis TGA realizados a los compuestos.

Compuesto	Temperatura de degradación inicial (°C)	Temperatura de degradación máxima (°C)
EP-NEAT	379	415
EP-AIW-2%	380	412
EP-AIW-3%	383	417
EP-AIW-4%	381	411
EP-AIW-5%	382	414
EP-AIW-6%	380	413

[Fuente: Propia]

Con el fin de corroborar la correcta dispersión de las partículas dentro de la matriz se ha recopilado los valores residuales del análisis TGA presentados en la tabla 3.6, de la cual se puede obtener las concentraciones finales de los compuestos después de ser analizados. Se observa que dichas concentraciones, son mayores a las añadidas a los compuestos por lo que también se presentan las diferencias entre estos valores, los cuales se encuentran en un rango de 2,5 a 4%. Este fenómeno se produce cuando la matriz se adhiere a la superficie de las partículas de modo que retarda el inicio de ignición y la propagación de la llama, característica que se busca en otro tipo de aplicaciones [39].

Tabla 3.6. Valores de residuos obtenidos de los análisis TGA realizados a los compuestos.

Compuesto	Concentración teórica de refuerzo (% en masa)	Residuo obtenido mediante análisis TGA (%)	Concentración final de refuerzo mediante análisis TGA (%)	Diferencia entre concentración teórica y final del análisis TGA (%)
EP-NEAT	0	7,77	-	-
EP-AIW-2	2	12,7	4,93	2,93
EP-AIW-3	3	14,75	6,98	3,98
EP-AIW-4	4	14,27	6,5	2,5
EP-AIW-5	5	15,55	7,78	2,78
EP-AIW-6	6	17,19	9,42	3,42

[Fuente: Propia]

3.3.4. Ensayo de tracción

Los ensayos de tracción realizados bajo la norma ASTM D-638-14 permitieron calcular el módulo de Young, resistencia última y la elongación máxima alcanzada para la resina pura. Además, se realizó este ensayo para el compuesto reforzado con 4 % en masa de $Al_2W_3O_{12}$, debido a que éste presentó la mayor reducción de CET y para verificar que no

hubiese grandes alteraciones en la ductilidad del compuesto. No fueron realizadas probetas de tracción (Tipo I) para cada concentración debido a que no se poseía la cantidad necesaria de refuerzo. Los resultados del ensayo de tracción se muestran en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Valores de las propiedades calculadas a partir de los ensayos de tracción realizados a probetas de resina pura y al compuesto EP-AIW-4.

EP- NEAT					
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Promedio	Desviación
Módulo de elasticidad (GPa)	4,71	4,96	5,02	4,90	0,16
Elongación máxima (%)	1,83	2,17	1,45	1,82	0,36
Resistencia última (GPa)	60,12	65,24	62,30	62,55	2,57
EP-AIW-4%					
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Promedio	Desviación
Módulo de elasticidad (GPa)	5,07	4,80	4,89	4,94	0,19
Elongación máxima (%)	0,85	1,50	1,69	1,35	0,44
Resistencia última (GPa)	62,15	60,31	63,,02	61,23	1,30

[Fuente: Propia]

En la tabla se puede observar que la adición de las partículas de $Al_2W_3O_{12}$ no afecta a las propiedades mecánicas de la resina, debido a que la cantidad de refuerzo utilizado es bastante reducida para tener un efecto significativo en esta matriz termoestable de alta rigidez. En el Anexo 6 se presentan las gráficas de cada uno de los ensayos realizados. Es importante indicar, que en el caso de compuestos de matriz termoplástica como HDPE/ $Al_2W_3O_{12}$ reportados en la literatura, destacan incrementos en el módulo de Young del 16 y 21 %, para compuestos reforzados con 3 y 6 % en masa de $Al_2W_3O_{12}$, lo cual indica que el efecto de estas partículas en la rigidez de la matriz es considerable en matrices termoplásticas [38].

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. Conclusiones

- En este trabajo se prepararon compuestos de matriz epóxica mediante la incorporación de partículas de tungstato de aluminio ($\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$) en porcentajes en masa de 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 y 6,0 %, correspondientes a porcentajes en volumen de 0,5; 0,7; 1,0; 1,2 y 1,4, respectivamente, y se caracterizaron térmica y mecánicamente mediante análisis de TMA, DSC, TGA y ensayos de tracción.
- Se logró desarrollar una metodología a nivel de laboratorio que permitió dispersar las partículas de $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ dentro de la matriz epóxica con el uso de una sonda ultrasónica, a través del establecimiento de las condiciones de ultrasonido, que junto con la definición de los parámetros de i) aplicación de calor después del vertido de los compuestos en el molde, ii) tiempo de mezcla del agente de curado, iii) temperatura y tiempos de curado y post-curado, permitieron obtener probetas libres de defectos.
- La reducción del tamaño de las partículas de $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ a dimensiones submicrónicas (aproximadamente 312 nm), a través de un proceso de molienda de alta energía, evitó la sedimentación de las mismas dentro de la matriz epóxica, y a su vez promovió una mejor la dispersión del refuerzo en la resina, sin que ocurriera una transformación de fase en $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ durante este proceso. El color gris de las partículas $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ únicamente indica que sus dimensiones fueron cambiadas a tamaños casi nanométricos, por lo que su interacción con la luz visible es diferente.
- Los CETs de los compuestos preparados fueron determinados a través de análisis termomecánicos, alcanzándose reducciones de hasta el 11,5 % para los compuestos reforzados con 4,0 % en masa de $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$. Cantidades superiores a este porcentaje no llevaron a reducciones significativas del CET debido a la aglomeración de estas cargas cerámicas dentro de la matriz. Por lo tanto, este porcentaje de $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ fue definido como óptimo.
- Los compuestos reforzados con 4 % en masa $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ fueron caracterizados mediante ensayos de tracción, que demostraron que el módulo de Young, la resistencia última y la ductilidad no fueron alterados por la incorporación de las partículas de $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$.

- Los análisis TMA y DSC demostraron que la temperatura de transición vítrea de la resina epóxica, no fue alterada de manera significativa por la adición de las partículas de $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, oscilando entre 124-129°C.
- El análisis de TGA indicó que tanto la temperatura de inicio de degradación, así como la temperatura a la que ocurre la máxima tasa de degradación térmica tampoco fueron afectadas por las partículas de $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, las mismas que se encuentran en el rango de 380 a 385°C y 410-415 °C, respectivamente.
- Los valores de los CETs obtenidos experimentalmente se encuentran dentro de los límites predichos por los modelos de “Schapery Upper” and “Schapery Lower”, excepto para el compuesto EP-AIW-6% que no mostró una reducción significativa en el CET y para el compuesto EP-AIW-4%, cuyo CET se encuentra entre los modelos “Schapery Lower” y de “Turner”, indicando de manera general que el modelo de Schapery con sus límites superior e inferior es el que permite obtener mejores aproximaciones.

4.2. Recomendaciones

- Es de vital importancia optimizar las condiciones de ultrasonido para mejorar la dispersión del refuerzo dentro de la matriz. Sin embargo, se debe verificar que este proceso no provoque un aumento de temperatura significativo que afecte las propiedades de la resina epóxica.
- En este proyecto el proceso de obtención de compuestos tenía una duración de 3 días, debido al tiempo de curado y post-curado, por lo que se recomienda optimizarlo para poder obtener compuestos en un menor tiempo.
- Con el fin de evitar la disminución de la ductilidad del compuesto y a la vez, reducir su CET, se puede añadir a la matriz un refuerzo híbrido, el mismo que puede estar conformado por nanopartículas de $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ y una carga más rígida adicionados en porcentajes inferiores al 6 % en peso.
- Para mejorar la adhesión interfacial entre la matriz y el refuerzo se puede realizar una modificación superficial de las partículas de $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ con surfactantes o agentes de acoplamiento silanos, lo cual podría incrementar el módulo de elasticidad de los compuestos y a la vez tener un efecto positivo en la reducción del CET.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Prates, L. et al. (2012). Optimization of the bulk coefficient of thermal expansion of anisotropic $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ through co-precipitation of nanometric powders. Río de Janeiro: PUC-Río.
- [2] Pontón, P. (2017). Co-precipitation synthesis of $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ submicronic powders and their application in polymer matrix composites. Río de Janeiro: PUC-Río.
- [3] Grima J. N. et al. (2006). Negative Thermal Expansion. *Journal of the Malta Chamber of Scientists*, v. 11, pp.17.
- [4] Romao, C. P. et al. (2013). Negative Thermal Expansion Materials. *Comprehensive Inorganic Chemistry II*. Elsevier. Halifax, Canada, pp. 129-147.
- [5] Marinkovic, B. A. et al. (2009). Correlation between AO_6 polyhedral distortion and negative thermal expansion in orthorhombic $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ and related materials. *Chemistry of Materials*, v. 21, n. 13, pp. 2886–2894.
- [6] Evans, J.; Mary, T.; Sleight, A. (1997). Negative thermal expansion in a large molybdate and tungstate family. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 275, n. 5296, pp. 61–65.
- [7] Prisco, L. P. et al. (2013). The effect of microstructure on thermal expansion coefficients in powder-processed $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. *Journal of Materials Science*, v. 48, n. 7, pp. 2986–2996.
- [8] Soares, A., Pontón, P., Mancic, L., D’Almeida, J., Romao, C., White, M. Marinkovic, B. (2014). $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ /polyethylene composites with reduced coefficient of thermal expansion. *Journal of Materials Science*, v. 49, n. 7, pp 7870-7882.
- [9] Zhou, Y. et al. (2015). Preparation and properties of carbonyl iron particles (CIPs)/silicone resin composite with negative thermal expansion filler. *Journal of Polymer Research*, v. 22, n. 7, pp. 138.
- [10] Sullivan, L. M.; Lukehart, C. M. (2005). Zirconium tungstate (ZrW_2O_8)/polyimide nanocomposites exhibiting reduced coefficient of thermal expansion. *Chemistry of materials*, v. 17, n. 8, pp. 2136–2141.
- [11] Varga, T. (2007). Thermochemistry of $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ negative thermal expansion materials. *J. Mater. Res.*, v. 22, n. 9, pp. 2512-2521.
- [12] Ru, Y. et al. Synthesis of yttrium aluminum garnet (YAG) powder by homogeneous precipitation combined with supercritical carbon dioxide or ethanol fluid drying. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 28, n. 15, pp. 2903–2914, 2008.

- [13] Nikolov, V. et al. (2010). Conditions for preparation of nanosized $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 505, n. 2, pp. 443–449.
- [14] Zhecheva, E. et al. (2010). On the preparation of nanosized $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ by a precipitation method. *Solid State Sciences*, v. 12, n. 12, pp. 2010–2014.
- [15] Lok, M. (2009). Co-precipitation synthesis. *Solid Catalysis*, In: JONG, K. P. (Ed.), Weinheim, Germany.: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 135.
- [16] Departamento de materiales compuestos. (2004). *Introducción a los materiales compuestos*. Universidad de Málaga, España.
- [17] Pérez, M., Sánchez, M. (2014). *Fundamentos de la mecánica de los materiales compuestos*. Omnia Publisher. Barcelona, Universidad Politècnica de Catalunya.
- [18] Stupenengo, F. (2011). *Materiales y materias primas: Guía didáctica*. Educar. Buenos Aires, Argentina.
- [19] Canovas M. (1964). Las resinas epoxi en la construcción. *Revista informes de la construcción*, v. 679, n. 1, pp. 101-108.
- [20] Morales, G. (2008). *Procesado y caracterización de materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con nanofibras de carbono para aplicaciones tecnológicas*. Madrid, Universidad complutense de Madrid.
- [21] Qi, Z. et al. (2018). Synergistic effect of functionalized graphene oxide and carbon nanotube hybrids on mechanical properties of epoxy composites. *The royal society of chemistry*. v. 8, pp. 38689–38700.
- [22] Turner, P. S. (1946). Thermal-expansion stresses in reinforced plastics. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 37, n. 4, p. 239.
- [23] Schapery, R. A. (1968). Thermal expansion coefficients of composite materials based on energy principles. *Journal of Composite Materials*, v. 2, pp. 380–404.
- [24] Shi, J. D. et al. (1996). Composite materials with adjustable thermal expansion for electronic applications. *MRS Proceedings*, v. 445, pp. 229–234.
- [25] Guo, c.; Zhou, L.; Lv, J. (2013). Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites. *Polymers and Polymer Composites*, v. 21, n. 7, pp. 449–456.

- [26] Chu, X. et al. (2011). The cryogenic thermal expansion and mechanical properties of plasma modified ZrW_2O_8 reinforced epoxy. *Materials Science and Engineering A*, v. 528, n. 9, pp. 3367–3374.
- [27] Sharma, G. R.; Lind, C.; Coleman, M. R. (2012). Preparation and properties of polyimide nanocomposites with negative thermal expansion nanoparticle filler. *Materials Chemistry and Physics*, v. 137, n. 2, pp. 448–457.
- [28] Akulichev, A. G. et al. (2016). Thermomechanical properties of zirconium tungstate/hydrogenated nitrile butadiene rubber (HNBR) composites for low-temperature applications. *Journal of Materials Science*, v. 51, n. 24, pp. 10714–10726.
- [29] Soares, A. R. et al. (2014). $Al_2Mo_3O_{12}$ /polyethylene composites with reduced coefficient of thermal expansion. *Journal of Materials Science*, v. 49, n. 22, pp. 7870–7882.
- [30] Barrera G. et al. (2005). Negative thermal expansión. *Journal of Physics: Condensed Matter*, pp 218-248.
- [31] Shan, X. et al. (2015). The thermal expansión and tensile proprieties of nanofiber- ZrW_2O_8 reinforced epoxy resin nanocomposites. *Physics Procedia*, v. 67, pp. 1056-1061.
- [32] Wu H., Rogalski M., and Kessler M. (2013). Zirconium Tungstate/Epoxy Nanocomposites: Effect of Nanoparticle Morphology and Negative Thermal Expansivity. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 5, (19), 9478-9487. doi 10.1021/am402242g.
- [33] Badrinarayanan, P., Rogalski, M., Wu, H., Wang, X., Yu, W. and Kessler, M. R. (2013). Epoxy Composites Reinforced with Negative-CTE ZrW_2O_8 Nanoparticles for Electrical Applications. *Macromolecular Materials and Engineering*, (298) 136–144. doi:10.1002/mame.201100417.
- [34] Huang, R. et al. (2010). Preparation and thermal properties of epoxy composites filled with negative thermal expansion nanoparticles modified by a plasma treatment. *Journal of Composite Materials*, v. 45, n. 16, pp. 1675-1682.
- [35] ASTM D368. (2014). “Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics”. ASTM International.
- [36] M.S. Goyat, S. Rana, S. Halder, P.K. Ghosh, Facile Fabrication of Epoxy-TiO₂ Nanocomposites: A Critical Analysis of TiO₂ Impact on Mechanical Properties and Toughening Mechanisms, *Ultrasonics Sonochemistry* (2017), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.07.040>

[37] Neely, L. et al. (2014). Negative thermal expansion in a zirconium tungstate/epoxy composite at low temperatures. *Journal of Materials Science*, v. 43, pp. 392-396.

[38] Pontón, P. et al. (2019). The effect of titanate nanotube/ $Y_2W_3O_{12}$ hybrid fillers on mechanical and thermal properties of HDPE-based composites. *Materials Today Communications*, v.181, pp. 124-135.

[39] Wen-Yi, C. et al. (2003). Thermal and Flame Retardation Properties of Melamine Phosphate-Modified Epoxy Resins. *Journal of Polymer Research*, v. 11, pp. 109–117.