Desarrollo de resinas resistentes al desgaste para la fabricación de cilindros hidráulicos de material compuesto

PROYECTO FINAL PARA OPTAR EL GRADO DE INGENIERO EN MATERIALES

> Julieta Pérez D'Amico Director: Dr. Exequiel Rodríguez Co-Directora: Dra. Elisabeth Penoff

UNMDP – FACULTAD DE INGENIERÍA – DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA EN MATERIALES | MAR DEL PLATA – DICIEMBRE DEL 2024

Contacto: julietaperezdamico55@gmail.com



RINFI es desarrollado por la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios

Esta obra está bajo una <u>Licencia Creative Commons</u> <u>Atribución- NoComercial-Compartirlgual 4.0</u> <u>Internacional</u>.

Desarrollo de resinas resistentes al desgaste para la fabricación de cilindros hidráulicos de material compuesto

PROYECTO FINAL PARA OPTAR EL GRADO DE INGENIERO EN MATERIALES

> Julieta Pérez D'Amico Director: Dr. Exequiel Rodríguez Co-Directora: Dra. Elisabeth Penoff

UNMDP – FACULTAD DE INGENIERÍA – DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA EN MATERIALES | MAR DEL PLATA – DICIEMBRE DEL 2024

Contacto: julietaperezdamico55@gmail.com

ÍNDICE

RESUMEN	4
1 INTRODUCCIÓN	5
1.1 Objetivos	7
2 MARCO TEÓRICO	8
	0
2.1 El Impacto de la agroindustria	δ ο
2.2 Tipos de maquinas agricolas y materiales utilizados	
2.3 Sistema muraunco	11 12
2.5 Uso de las nanonartículas de sílice	13
3 MATERIALES Y METODOS	17
3.1 Materiales	17
3.2 Formulaciones	
3.3 Preparación de las formulaciones	19
3.4 Curado de muestras	22
3.4.1 Spray	22
3.4.2 En molde abierto en estufa	23
3.4.3 En molde cerrado en estufa	24
3.5 Medición de densidades	25
3.5.1 Líquida	25
3.5.2 Sólida	25
3.6 Cálculo de contracción	25
3.7 Determinación de la Tg	26
3.8 Evaluación de presencia de humedad en la carga	26
3.9 Absorción de aceite y de agua	
3.10 Dureza de placas	
3.11 Desgaste por abrasión	27
3.11.1 Taber	
3.11.2 Piston	
4 DESARROLLO DE LA FORMULACIÓN	
5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
5.1 Contracción volumétrica	42
5.2 Determinación de la Tg	43
5.3 Evaluación de la presencia de humedad en la carga	44

5	.4 Abs	sorción de aceite y de agua	.45
5	.5 Dur	eza de placas	.47
5	.6 Des	gaste por abrasión	.48
	5.6.1	Taber	.48
	5.6.2	Pistón	.49
6	CONC	LUSIÓN Y TRABAJO A FUTURO	.53
BIB	LIOGRA	AFÍA	.55

RESUMEN

Este trabajo aborda el desarrollo de un material compuesto basado en resina epoxi reforzada con nanopartículas de sílice, orientado a la fabricación de cilindros hidráulicos ultralivianos, en particular para fumigadoras agrícolas. Surge a partir de una propuesta de la empresa Kohlenia SRL que, junto a su socia BK Comp., fabrican sistemas de fumigación de material compuesto. El uso de estos materiales en el sistema hidráulico permitiría reducir el peso total, lo que posibilitaría incrementar el largo de los brazos pulverizadores y, en consecuencia, aumentar la productividad y disminuir el daño del cultivo y el uso del combustible. Por lo tanto, lograr este desarrollo representa un avance tecnológico significativo.

El objetivo principal fue, entonces, mejorar la resistencia al desgaste de la matriz polimérica, característica crítica para garantizar el correcto desempeño en las condiciones de operación de los sistemas hidráulicos, sin comprometer su procesabilidad. Para ello, se evaluaron diferentes formulaciones y técnicas de dispersión, tanto a escala laboratorio como de planta piloto, buscando una solución tecnológica escalable para una eventual producción comercial.

Se realizaron ensayos de caracterización térmica (DSC, TGA), evaluación de propiedades mecánicas como dureza y resistencia al desgaste (pruebas Taber y simulación tecnológica del movimiento del pistón en condiciones similares a la de la aplicación real), además de estudios de absorción de fluidos y contracción volumétrica. Los resultados mostraron que la incorporación de nanopartículas de sílice mejora significativamente la resistencia al desgaste y la dureza del material. Se logró dispersar homogéneamente la carga en ambas escalas, obteniendo resultados equivalentes en las propiedades con ambas técnicas.

1 INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos de matriz polimérica son ampliamente reconocidos en la industria por sus múltiples aplicaciones. Estos materiales ofrecen un módulo de elasticidad y una resistencia comparables a las de ciertos metales, junto con una baja densidad y alta resistencia a la fatiga y a la corrosión. Este conjunto de propiedades los convierte en opciones ideales para aplicaciones de alto rendimiento donde es importante maximizar la relación resistencia – peso. Además, brindan importantes ventajas en términos de durabilidad y eficiencia, ya que reducen los costos de procesamiento y mantenimiento. Estas propiedades hacen que sean elegidos para la construcción de componentes de bajo peso y alta resistencia en industrias como la industria automotriz, aeroespacial o el sector energético. En los últimos años también el sector de la agroindustria ha comenzado a emplear componentes fabricados con materiales compuestos de alto desempeño, especialmente para aumentar la eficiencia de la maquinaria agrícola. Uno de los principales usos se encuentra en los barrales pulverizadores, como el que se muestra en la Figura 1.1. Estos son elementos móviles diseñados para aplicar de manera uniforme pesticidas y fertilizantes sobre cultivos. En esta aplicación la reducción del peso y la alta rigidez son esenciales para aumentar el largo de los brazos y poder disminuir el uso de combustible y el área pisada por el tractor. Los materiales compuestos de matriz epoxi reforzados con fibra de carbono son los más utilizados en este tipo de componentes.



Figura 1.1. Fumigadora de la firma BK Comp. [1]

El presente trabajo final se realizó en el marco de un proyecto de investigación y desarrollo llevado a cabo entre el grupo de Compuestos Estructurales de INTEMA y la empresa Kohlenia SRL, que actualmente fabrica los brazos fumigadores con materiales compuestos, como socia de la firma BK Comp. Esta empresa ha logrado elaborar sistemas de fumigación de hasta 48 metros de largo, empleando barrales construidos mediante la técnica de enrollamiento de filamentos. Sin embargo, los cilindros hidráulicos que accionan la apertura y cierre de los brazos son tradicionales, con cuerpo de acero. Estos sistemas hidráulicos incrementan notablemente el peso de los barrales, disminuyendo parte de la eficiencia que se gana con el empleo de materiales compuestos en la estructura. Por esta razón, se propone el diseño y fabricación de sistemas hidráulicos livianos, construidos con materiales compuestos reforzados con fibras de carbono. En particular, se reemplazará el cilindro que contiene el aceite y dentro del cual se accionan los pistones, ya que es el que representa el mayor peso del componente. Una disminución en el peso de estos sistemas permitiría aumentar el largo de los brazos y, en consecuencia, cubrir una mayor distancia y área de cosecha en el mismo tiempo. Esto implica un aumento en la productividad y una mayor eficiencia, a la vez que se minimiza el daño a la cosecha.

Actualmente, en el país no existen cilindros hidráulicos ultralivianos fabricados con material compuesto, lo que implica que lograr este objetivo representa un avance tecnológico significativo. No solo permitiría mejorar la capacidad industrial y la productividad del sector agrícola, sino que también ofrecería beneficios ambientales al disminuir el consumo de combustible. Además, este tipo de sistemas hidráulicos tiene varias aplicaciones en diversas maquinarias e industrias por lo que es sumamente versátil.

Como se mencionará más adelante, los cilindros hidráulicos están hechos principalmente de acero, una aleación conocida por su alta resistencia mecánica y durabilidad. El desafío de este proyecto consiste en diseñar un material compuesto que soporte las presiones y el desgaste propio del movimiento del pistón, con una vida útil comparable a la obtenida con cilindros de acero, pero con la ventaja de ser significativamente más liviano.

En particular, se debe desarrollar un sistema polimérico con resistencia a la abrasión mejorada, dado que las resinas termorrígidas poseen una resistencia al desgaste y una dureza considerablemente inferiores al acero. A su vez, el desgaste del material compuesto podría causar el desprendimiento de fibras de carbono que ocasionen fallas en el circuito hidráulico. Por lo tanto, se decidió implementar una primera capa o *liner* sin fibras pero que asegure soportar las condiciones de operación. La estrategia elegida fue la de modificar una resina epoxi con nanopartículas de sílice con el objetivo de incrementar su resistencia al desgaste y formularla de manera tal que se pueda emplear como *liner* y como matriz

del material compuesto reforzado con fibras de carbono. Se estudiaron diferentes formas de dispersión de las nanopartículas, tanto a escala laboratorio como de planta piloto, apuntando a una solución tecnológica que se pueda escalar a una fase de producción comercial. También se realizaron diversos ensayos para evaluar las propiedades del material, incluyendo pruebas mecánicas, como medición de dureza y desgaste por abrasión; análisis térmicos, como DSC y TGA; de contracción volumétrica; entre otros. Tras obtener resultados satisfactorios, se llevó a cabo un proceso de adaptación y puesta a punto de la maquinaria disponible para realizar un ensayo más tecnológico, con el fin de simular las condiciones más adversas en un contexto real y evaluar el desempeño del material.

1.1 Objetivos

El objetivo general del proyecto es obtener sistemas poliméricos con resistencia al desgaste mejorada para su empleo en la fabricación de sistemas hidráulicos de material compuesto. Como objetivos particulares se plantea:

- Determinar el efecto del agregado de nanopartículas de sílice en el comportamiento tribológico de resinas termorrígidas.
- Determinar el método adecuado para lograr una dispersión y distribución homogénea de la carga a escala laboratorio mediante distintas pruebas sucesivas.
- Adaptar el proceso de dispersión a una escala mayor, aplicando los conocimientos adquiridos en la etapa anterior.
- Evaluar propiedades físicas, mecánicas y térmicas del material mediante distintos ensayos.
- Realizar un ensayo tecnológico para simular el movimiento del pistón en la aplicación real para evaluar la resistencia al desgaste en condiciones de uso.

2 MARCO TEÓRICO

2.1 El impacto de la agroindustria

La agricultura es un sector fundamental y estratégico para la economía argentina, al ser la base de la producción alimentaria. Gracias a la innovación y a los avances tecnológicos, se ha logrado incrementar su eficiencia y productividad, contribuyendo de manera significativa al desarrollo económico y social del país [2]. En el año 2021, se reportó que el sector agrícola en particular representó el 15,7% del producto bruto interno (PBI) y Argentina se ubicó como el tercer exportador mundial de alimentos [3].

La agroindustria es, entonces, el medio de vida de muchos ciudadanos argentinos. Este sector no solo abarca la producción, gestión y cuidado del suelo, la continua búsqueda de mejoras en la producción y la incorporación de tecnología, sino también implica la comercialización e industrialización de productos para abastecer las necesidades alimentarias a nivel global [4]. De esta manera, constituye el 25% de la industria manufacturera y el 40% de las exportaciones, brindando trabajo a más de 600.000 personas en todo el país [5].

En este contexto, es esencial el uso de maquinaria agrícola. Se utiliza este término para hacer referencia al equipo mecánico que, a partir de una fuente de energía, realiza alguna operación en el proceso de laboreo agrícola [6]. De esta manera, el trabajo de los agricultores es más eficiente, los costos de mano de obra disminuyen y la productividad, rendimiento y rentabilidad aumentan. Esto permite satisfacer la creciente demanda de alimentos frente al continuo aumento de la población mundial [7].

Por lo tanto, el sector de producción de estas maquinarias también tiene un fuerte impacto económico y social en el país al generar puestos de trabajo, fomentar el arraigo local y promover el desarrollo del sector agropecuario. En el 2017, se registraron 860 pymes en este rubro que generaron 80.000 puestos de trabajo, lo cual demuestra su relevancia tanto en la generación de empleo como en el desarrollo industrial. A su vez, las máquinas agrícolas fabricadas en Argentina están presentes en más de 50 países, por lo que se ha desarrollado una capacidad exportadora considerable [8]. La distribución de estas empresas fabricantes de maquinaria agrícola está alineada con las principales zonas productivas del país, concentrándose un 40% en Santa Fe, un 21,3% en Buenos Aires y un 22,7% en Córdoba [9].

2.2 Tipos de máquinas agrícolas y materiales utilizados

Existen distintos tipos de maquinaria, como son: tractores, esenciales para movilizar y accionar otros implementos; cosechadoras, que agilizan la recolección de cultivos; sembradoras, que optimizan la distribución de semillas; pulverizadoras o fumigadores, que facilitan la aplicación de agroquímicos para mejorar la sanidad de los productos; entre otros [10].

La fabricación de maquinaria agrícola involucra una variedad de materiales, cuya selección depende de la aplicación específica en el proceso agrícola. Uno de los materiales más utilizados es el acero, conocido por sus excelentes propiedades, como alta resistencia mecánica, dureza y durabilidad. Los aceros al carbono son especialmente comunes en la producción de componentes y herramientas, como marcos de arados y mangos de cultivadores. Por otro lado, los aceros aleados y los aceros inoxidables se emplean en diferentes partes de las máquinas. Un ejemplo destacado de acero aleado es el SAE 4140, que contiene cromo y molibdeno, y se utiliza en componentes que deben soportar cargas elevadas y condiciones extremas, tales como engranajes y ejes de transmisión. Los aceros inoxidables, por su notable resistencia a la corrosión, son ideales para componentes en contacto con agua y productos químicos, como sistemas de riego, válvulas y piezas de cosechadoras. Además, se utilizan diversas fundiciones para la fabricación de engranajes o piezas que no requieren alta resistencia al impacto, como en transmisiones de baja velocidad. Por otro lado, otro metal utilizado es el aluminio que se emplea en componentes de motores y carrocerías como cabeceras de cosechadoras, al ser ligero y resistente [11-14].

Asimismo, se emplean plásticos en aplicaciones como cubiertas y conductos, donde las propiedades de resistencia a la corrosión, durabilidad y bajo peso son claves. También se utilizan en componentes como capot, guardabarros o elementos de interior de cabina, contribuyendo a la reducción del peso total. Por otro lado, en ciertas aplicaciones, como en piezas de fricción o componentes de sistemas de lubricaciones, se incorporan cerámicos de alta resistencia, que ofrecen un rendimiento superior en condiciones exigentes [14].

Por último, también se emplean materiales compuestos, especialmente en componentes estructurales que requieren ser livianos, con el fin de reducir el peso total de la maquinaria y, así, mejorar su eficiencia de combustible. Un ejemplo destacado de esta aplicación se encuentra en los brazos de pulverización, como el que se muestra en la Figura 2.1. En Argentina, las empresas BK y King Agro son las principales proveedoras de estos productos, dedicándose además a la investigación,

desarrollo e innovación en el sector. El material compuesto más utilizado es la resina epoxi reforzada con fibras de carbono o fibras sintéticas de polietileno de ultra alto peso molecular. Este material no solo ofrece un bajo peso, sino que también presenta propiedades mecánicas similares al acero, como alta resistencia y rigidez. Además, su resistencia a la corrosión es esencial, dado que los brazos fumigadores están en contacto constante con agentes químicos agresivos [1, 15]. En la Tabla 2.1 se comparan algunas propiedades de ciertos aceros, como son el SAE 1010 y el AISI 4340, con las de varios materiales compuestos de matriz epoxi, donde se destaca la alta relación del módulo y la resistencia en función del peso específico que presentan los compuestos.



Figura 2.1. Barral pulverizador de material compuesto de resina epoxi con fibra de carbono de la firma King Agro [15].

Material	Densidad [g/cm ³]	Módulo elástico [GPa]	Resistencia a la tracción [MPa]	Módulo/ Peso esp. [10 ⁶ m]	Res. a la tracción/Peso esp. [10 ³ m]
Acero SAE 1010	7 0 7	207	265	2.69	4 7 2
frío)	7,87	207	202	2,08	4,72
Acero AISI					
4340 (templado	7,87	207	1722	2.68	22,30
y revenido)					
CFRP de alto					
módulo	1,63	215	1240	13,44	77,50
(unidireccional)					
CFRP de alta					
resistencia	1,55	137,80	1550	9,06	101,90
(unidireccional)					
GFRP	1 85	39 30	965	216	53.20
(unidireccional)	1,05	57,50	705	2,10	55,20
CFRP (cuasi – isotrópico)	1,55	45,50	579	2,99	38

Tabla 2.1. Propiedades mecánicas de algunos aceros y materiales compuestos [16].

Estas empresas destacan que los brazos fabricados con estos materiales ofrecen una gran estabilidad, gracias a una distribución de peso optimizada, lo que les permite operar en todo tipo de terreno. Además, son fáciles de reparar, lo que reduce costos de mantenimiento. Todas estas ventajas se traducen en un menor consumo de combustible, operaciones más rápidas y una mayor productividad [1, 15].

2.3 Sistema hidráulico

La mayoría de las máquinas cuentan con un sistema hidráulico para realizar operaciones específicas. Este sistema se encuentra tanto en la industria agrícola, como en equipos de aviación, donde permite desplegar el tren de aterrizaje y cambiar la posición de las hélices; en la industria automotriz, donde es fundamental en los sistemas de frenos, embrague y dirección asistida; en maquinaria de construcción, como excavadoras y grúas; así como en otras aplicaciones industriales [17]. Su principio de funcionamiento se basa en la Ley de Pascal, que establece que una fuerza aplicada a un fluido confinado se trasmite uniformemente en todas las

direcciones. Esto permite que la presión generada por el fluido, generalmente aceite hidráulico, accione elementos claves que facilitan el funcionamiento de diversas partes de la máquina [18].

Los componentes principales de este sistema son [17]:

- Bomba hidráulica: genera la presión y flujo del fluido necesarios para el funcionamiento del sistema.
- Válvulas: regulan la dirección, presión y flujo del fluido a lo largo del sistema.
- Actuadores: convierten la energía hidráulica en movimiento mecánico.
- Reservorio: donde se almacena el fluido hidráulico para asegurar un suministro constante.
- Filtros: remueven las impurezas del fluido.
- Red de distribución: transporta el fluido a presión a las diferentes partes, garantizando una óptima presión y velocidad.

Un cilindro hidráulico es un actuador que tiene la particularidad de generar un movimiento lineal. Este, a su vez, también está compuesto por varios elementos, entre ellos el pistón, el vástago, la camisa o cuerpo y las tapas trasera y delantera, como se muestra en la Figura 2.2. La camisa es la estructura que contiene a todos los componentes y al fluido, siendo el acero rectificado el material más comúnmente utilizado para su fabricación. El pistón es el componente móvil que genera el desplazamiento del conjunto pistón – vástago al ser sometido a la presión del fluido. Este divide al cilindro en dos cámaras: la cámara posterior, que es el espacio entre el pistón y la tapa trasera, y la anterior, que es el espacio que contiene al vástago y está cerrada por la tapa delantera. Esta tapa tiene un orificio que permite el desplazamiento del vástago. Cuando el aceite se encuentra en la cámara posterior, presiona el pistón y extiende el vástago; mientras que, cuando ingresa a la cámara anterior, genera una fuerza que retrae tanto el pistón como al vástago. El vástago es el encargado de transmitir la fuerza al elemento final que está conectado a un extremo, mientras que en el otro lado está el pistón [19].

Las tapas trasera y delantera, junto con los sellos, evitan pérdidas de fluidos y, por ende, aseguran mantener la presión. Además, los sellos previenen el desgaste por fricción entre el pistón y la camisa, contribuyendo a la durabilidad del sistema [19].



Figura 2.2. Esquema de un cilindro hidráulico [19].

Como ya se mencionó, el material más usado para la carcasa es el acero, puede ser acero al carbono o de aleación de alta resistencia. El cuerpo debe soportar las altas presiones y, a su vez, proporcionar una superficie lo suficientemente lisa para el pistón. Estos materiales cuentan con alta resistencia al desgaste, a la tracción y buena maquinabilidad. En ciertas ocasiones, se les puede aplicar un recubrimiento de cromo o realizar un proceso de pulido en el interior de la camisa para mejorar el rendimiento y la durabilidad ya que aumenta la resistencia a la corrosión y reduce la fricción [20].

2.4 Materiales compuestos para aplicaciones hidráulicas

En busca de mejoras continuas, Kohlenia, junto a BK, han planteado investigar la posibilidad de utilizar material compuesto en cilindros hidráulicos, específicamente en la carcasa o cuerpo. En el caso particular de las máquinas fumigadoras, se utiliza un sistema hidráulico para desplegar y retraer los brazos pulverizadores. Como se indicó anteriormente, la propuesta surge con el objetivo de disminuir el peso de la maquinaria, permitiendo así el uso de brazos más largos que cubran mayor distancia de cultivo en el mismo tiempo.

La comunidad científica ha estudiado el uso de materiales compuestos para esta aplicación. Uno de los materiales más investigados es la matriz polimérica, como la resina epoxi, reforzada con fibras de carbono. Se han comprobado las ventajas significativas que estos ofrecen, como una notable reducción de peso y mayor resistencia a la corrosión en comparación a los cilindros de acero convencionales, manteniendo la integridad estructural necesaria para la operación. Estas características los hacen ideales para aplicaciones que requieren alta resistencia y baja densidad. Diversas pruebas realizadas en prototipos de cilindros fabricados con estos compuestos han demostrado también una mejora en la resistencia a la fatiga, al reducir significativamente la vibración, lo cual es crucial para sistemas sometidos a cargas repetitivas [21].

Un ejemplo comercial de este tipo de producto es el "PolySlide Composite Tubing" ilustrado en la Figura 2.3. Este tubo, hecho con fibras continuas de vidrio y resina polimérica, es desarrollado por la empresa estadunidense "Polygon Composites Technology", líder en la fabricación de soluciones con materiales compuestos para distintas industrias. Esta empresa asegura que sus productos ofrecen todas las ventajas mencionadas [22].



Figura 2.3. PolySlide [23].

No obstante, el uso de materiales compuestos en el cuerpo del cilindro hidráulico presenta ciertos desafíos, como la anisotropía, que implica que sus propiedades mecánicas varíen según la dirección de la carga aplicada. Sin embargo, el principal problema es el desgaste en la interfaz entre el pistón y la pared interna del cilindro [21]. Para simplificar el proceso de fabricación, la empresa Kohlenia propuso como uno de los requisitos de diseño no utilizar *liners* metálicos en la superficie interior del cilindro, por lo que el material compuesto de matriz polimérica debe soportar la abrasión que tiene lugar durante la vida útil del sistema hidráulico.

Una solución comúnmente empleada en la industria para mejorar la resistencia al desgaste en superficies de material compuestos es el uso de los denominados "gelcoats". Los *gel-coats* son básicamente resinas con un alto contenido de cargas micrométricas (típicamente esferas de vidrio o partículas de cuarzo molido) que se aplican contra la superficie del molde sobre el que se desea laminar. Al desmoldar la pieza queda una capa de espesor elevado en la superficie que puede ser pulida para dar mejor terminación superficial y, además, otorga resistencia al desgaste.

Sin embargo, este tipo de soluciones pueden acarrear problemas que pueden ser críticos para el comportamiento de sistemas hidráulicos, en los que hay partes móviles y se requiere estanqueidad. Entre los defectos más comunes se encuentra el denominado "piel de naranja", que se genera cuando el *gel-coat* se desprende de la capa base (que puede ser de una resina de distinta naturaleza). Otro defecto frecuente es el llamado "blistering", que se da cuando el solvente no se evaporó correctamente y se manifiesta como burbujas sólidas en la superficie.

Por estas razones, es importante desarrollar una alternativa que permita emplear la misma resina que el material compuesto, idealmente con niveles de carga bajos que no afecten significativamente la procesabilidad del material. En este contexto, se han estudiado opciones de recubrimientos de nanocompuestos, que no solo mejoran la resistencia al desgaste, sino que también reducen el coeficiente de fricción y aumentan la durabilidad del cilindro [21].

2.5 Uso de las nanopartículas de sílice

Diversos materiales pueden emplearse como matriz en materiales compuestos, siendo las resinas poliméricas, como la resina epoxi, unas de las más comunes. La resina epoxi presenta buenas propiedades, entre ellas alta resistencia química y térmica, así como versatilidad para la incorporación de aditivos. Además, su procesamiento es simple y de bajo costo. No obstante, presenta ciertas limitaciones, principalmente en propiedades mecánicas: baja resistencia al desgaste, fragilidad, baja tenacidad a la fractura y coeficientes de expansión térmica elevados [24- 26].

Para mejorar estas propiedades, se incorporan nanopartículas inorgánicas que incrementan la resistencia al rayado, a la abrasión y al calor y mejoran las propiedades mecánicas y de barrera. La eficacia de estas mejoras depende de varios factores, como es el tamaño y el tipo del relleno y su interacción con la matriz. La clave es lograr una dispersión homogénea y una fuerte interacción con la matriz, utilizando una cantidad adecuada de carga. Una excesiva cantidad o la presencia de aglomerados puede generar el efecto contrario, aumentando la fragilidad del material y disminuyendo su resistencia al desgaste [25-27].

Entre las nanopartículas más estudiadas se encuentran las de sílice, que suelen ser modificadas superficialmente para asegurar una buena compatibilidad con la matriz. Así se logra formar una red que distribuye y soporta eficientemente las tensiones mecánicas. Se ha demostrado que su uso mejora la dureza y la resistencia al desgaste por abrasión, reduce la contracción durante el curado, mejora la estabilidad térmica y ofrece excelentes propiedades de barrera de gases. De esta manera, también se aumenta la durabilidad del material [25, 27- 30].

Por esta razón, en este trabajo se ha seleccionado este tipo de nanopartículas para mejorar la resistencia al desgaste de los materiales compuestos, abordando, a su vez, los desafíos asociados al escalado de la producción: el sistema elegido no debe generar un aumento excesivo en la viscosidad de la resina y de ser compatible con métodos industriales de dispersión. Además, se espera que el incremento en la resistencia al desgaste sea lo suficientemente significativo como para justificar los tiempos adicionales en el proceso asociados a la incorporación de la carga y asegurar el cumplimiento del objetivo inicial.

3.1 Materiales

Los materiales compuestos utilizados en el desarrollo de este trabajo fueron a base de resina epoxi reforzados con nanopartículas de sílice. El agente de curado utilizado fue amina. En este sistema fue necesario agregar un diluyente reactivo. Además, en algunas muestras se incorporó acetona como solvente y en otras un antiespumante.

A continuación, en la Tabla 3.1, se detallan las especificaciones de cada uno de los componentes mencionados.

Resina epoxi: DGBA Digilicidil éter de Bisfenol-A		
Proveedor	Dow Chemical	
Nombre del producto	DER 383	
Peso molecular	340,41 g/mol	
Densidad	1,16 g/cm ³ (25 °C)	
Peso equivalente	183,81 g/equivalente	

Tabla 3.1. Especificaciones de los componentes utilizados.

Amina: 4,4'-diamino-3-3'-dimetildiciclohexil-metano		
Proveedor	Distraltec S.R.L.	
Nombre del producto	3DCM	
Peso molecular	238,4 g/mol	
Densidad	0,94 g/cm ³	
Peso equivalente	59,48 g/equivalente	

Diluyente reactivo: Glicidil éter alifático de alcoholes		
C12-C14		
Proveedor	Distraltec S.R.L.	
Nombre del producto	DRL001	
Peso molecular	769,27 g/mol	
Densidad	0,90 g/cm ³ (25 °C)	
Peso equivalente	276,29 g/equivalente	

Solvente: acetona		
Proveedor	Cicarelli	
Nombre del producto	ACS	
Peso molecular	58,08 g/mol	
Densidad	0,79 g/cm ³ (25 °C)	

Antiespumante		
Proveedor	BYT aditives	
Nombre del producto	ВҮК-А 530	

Carga: nanopartículas de sílice		
Proveedor	AEROSIL	
Nombre del producto	R 972	
Densidad	0,05 g/cm ³	
Tamaño de partícula	16 nm	
Área superficial específica	$110 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$	

3.2 Formulaciones

Los sistemas estudiados en este trabajo consistieron, en todos los casos, en una matriz epoxi con la siguiente composición en peso: 61,45% de resina epoxi, 23,19% de amina y 15,36% de diluyente, en relación estequiométrica. Se empleó como variable de estudio el porcentaje de carga, la presencia o ausencia de solvente y de antiespumante. A continuación, en la Tabla 3.2, se detallan las especificaciones de cada sistema.

Sistema	Carga ¹	Solvente ²	Antiespumante ³
М	0%	-	-
MS	0%	50%	-
M1,2	1,2%	-	-
M2,5	2,5%	-	-
M2,5S	2,5%	33,3%	-
M5	5%	-	-
M5S	5%	75%	-
M5A	5%	-	0,1%

 Tabla 3.2. Especificaciones de las formulaciones.

3.3 Preparación de las formulaciones

En primer lugar, para preparar la resina se colocó en un recipiente el componente epoxi (DGBA) y se agregó el porcentaje correspondiente de diluyente reactivo (DRL001). La función principal del diluyente es disminuir la viscosidad de la resina para un correcto procesamiento.

El mezclado de estos componentes se realizó sobre una placa calefactora a 45 °C para reducir la viscosidad, asegurar una correcta homogeneización y permitir una mejor liberación de burbujas.

En segundo lugar, se colocó esta mezcla epoxídica en un baño de agua a 30 °C equipado con ultrasonido de 160 W marca Testlab, como el que se muestra en la Figura 3.1. La calefacción tiene el objetivo de liberar las burbujas incorporadas en el mezclado.

Finalmente, se incorporó el agente de curado (amina) cuidadosamente y se repite el procedimiento en ultrasonido. En este caso, la temperatura del baño de agua debe ser de 10 °C para no acelerar el proceso de curado.

Para evitar el calentamiento de los componentes y facilitar el mezclado, en algunos casos se procedió a agregar solvente a la mezcla epoxídica.

A la hora de trabajar con la carga fue necesario tener en cuenta las medidas de seguridad adecuadas ya que esta es sumamente tóxica para el ser humano. Estas medidas incluyeron, además de guantes y guardapolvo, la utilización de mascara de rostro completo con los filtros correspondientes y trabajar bajo campana de

¹ Porcentaje en peso respecto de la masa de la matriz.

² Porcentaje en peso respecto de la masa del sistema total, nominal.

³ Porcentaje en peso respecto de la masa de epoxi.

extracción. Se pesaron los gramos de la carga de acuerdo al porcentaje que se desea evaluar.

En la mayoría de los casos, la carga se incorporó a la fracción de resina y diluyente de la matriz antes de añadir la amina ya que, de lo contrario, el proceso de mezclado de la carga aceleraría el curado de la muestra. En algunos casos específicos, que se detallarán más adelante, se probó incorporar la carga en su totalidad o parcialmente en la fracción de la amina antes de combinarla con la resina y el diluyente.

Se utilizaron distintas técnicas para dispersar la carga:

• Ultrasonido con baño de agua Testlab de 160 W: como ya se mencionó, se colocó el vaso de precipitados que contiene la mezcla en el ultrasonido con baño de agua caliente, a aproximadamente 30 °C, mostrado en la Figura 3.1.



Figura 3.1. Ultrasonido con baño de agua Testlab de 160 W.

• Procesador ultrasónico con punta Cone Parmer de 750 W: se sumergió la punta en la mezcla y se realizó el mezclado en distintos intervalos de tiempo con pulso 2 x 1 o continuo. Se tuvo la precaución de utilizar un baño de agua con hielo para controlar la temperatura de la mezcla ya que durante este proceso se suele elevar excesivamente.



Figura 3.2. Procesador ultrasónico con punta de 750 W.

• Mezclador giroscópico de pintura: se colocó la muestra a mezclar en un tarro de pintura vacío apto para dicha máquina mezcladora.



Figura 3.3. Ejemplo de mezclador giroscópico de pintura [31].

Siempre que se utilizó el procesador ultrasónico con punta de 750 W o el mezclador giroscópico se realizó una dispersión inicial en el ultrasonido con baño de agua.

Cuando se empleó carga y solvente en simultáneo, la carga se agregó al solvente y esta preparación se agregó a la mezcla epoxídica.

En algunas muestras correspondientes a los sistemas mezclados en mezclador giroscópico, para contrarrestar o evitar la generación de burbujas [32] se incorporó antiespumante en proporción 0,1% p/p de la masa de la resina epoxi, por lo que fue

necesario hacer uso de la balanza analítica Ohaus tipo C para su correcto pesaje. El antiespumante se agrega a la mezcla epoxídica. En un caso en particular, una de estas muestras se sometió a una cámara de vacío por una hora a 70 °C luego del mezclado, en la Tabla 3.3 se especifican estos detalles.

Tabla 3.3. Especificaciones del sistema de matriz + carga + antiespumante.
--

Sistema	Composición	Observaciones
M5A	Según se detalló en la	Sin vacío
M5A ^v	Tabla 3.2	Se sometió a vacío por
		una hora a 70 °C

En la Figura 3.4 se representa en un diagrama de flujo, a modo de resumen, los pasos a seguir para la preparación de cada sistema.



Figura 3.4. Diagrama de flujo del proceso de preparación de todos los sistemas.

3.4 Curado de muestras

Se probaron tres técnicas para realizar el curado de las muestras: spray, en molde abierto en estufa y en molde cerrado en estufa.

3.4.1 Spray

Esta técnica consistió en utilizar un aerógrafo para crear films de muestras sobre un sustrato de aluminio. Se diseñó el dispositivo de manera que se realice el curado de la muestra con una pistola de aire caliente y, a su vez, se controle la temperatura de la muestra con una termocupla. En la Figura 3.5 se muestra esta disposición.



Figura 3.5. Disposición de la técnica de curado con spray.

3.4.2 En molde abierto en estufa

Se vertieron en bandejas de aluminio las muestras para realizar el curado en una estufa. El ciclo de curado utilizado fue de: 3 horas a 30 °C (esta etapa únicamente se realizó si la muestra contenía solvente), un día y medio a 65 °C y 2 horas a 110 °C, esquematizado en la Figura 3.6. En caso de excepción se aclarará.



Figura 3.6. Ciclo de curado para muestras en molde abierto con solvente.

3.4.3 En molde cerrado en estufa

Se fabricaron placas de espesor uniforme a partir de la utilización de un molde hecho por dos placas de metal recubiertas de una tela autoadhesiva de teflón o una placa de metal y una placa de teflón. El espesor fue de 6 mm, se utilizó un cordón de caucho como separador de las placas y ganchos para sujetar. En la Figura 3.7 se muestra un ejemplo de un molde utilizado. El ciclo de curado utilizado fue de 1 hora a 65 °C y 1 hora a 120 °C, como se ve en la Figura 3.8, en caso de excepción se aclarará. No se utilizó esta técnica para sistemas que incluían solvente.



Figura 3.7. Ejemplo del molde cerrado.



Figura 3.8. Ciclo de curado para muestras en molde cerrado.

3.5 Medición de densidades

Se realizaron mediciones de densidades tanto en estado sólido como líquido de distintos sistemas para luego poder calcular la contracción y evaluar el efecto de la carga en esta.

3.5.1 Líquida

Se utilizó una balanza de densidades, en particular, una balanza hidrostática de Mohr-Westhphal. Esta técnica de medición consistió en sumergir el buzo en la muestra y colocar las distintas pesas en forma de horquillas, cuyo tamaño varía acorde al decimal que representa, en la barra numérica del equipo hasta que se nivele el brazo.

Se prepararon muestras de aproximadamente 50 ml de los sistemas matriz + carga con el porcentaje de carga deseado. Para el mezclado se utilizó el procesador ultrasónico con punta. Se vertieron en probetas de dicho volumen.

En primer lugar, previo de realizar la medición de cada muestra, se calibró el equipo utilizando agua destilada. Para ello, se ajustó el brazo de acuerdo a la densidad del agua correspondiente a la temperatura ambiente. Luego se avanzó con las mediciones de las muestras, se tuvo la precaución de verificar que no haya burbujas adheridas al buzo para evitar errores.

3.5.2 Sólida

Para las mediciones de densidades en estado sólido se utilizó el kit de densidades y la balanza analítica. Se colocaron fracciones de muestras en las distintas partes del equipo para medir la masa seca y la masa sumergida. Luego, a partir de la Ecuación 3.1, se calcularon las densidades sólidas de las diferentes muestras.

$$\rho_{sol} = \frac{A}{A-B} * \left(\rho_{agua} - \rho_{aire} \right) + \rho_{aire} \quad (3.1)$$

donde A es masa seca en gramos, B es masa sumergida en gramos, $\rho_{aire} = 0,0012$ g/cm³, ρ_{agua} la densidad del agua según la temperatura en g/cm³ y ρ_{sol} la densidad del sólido en g/cm³.

3.6 Cálculo de contracción

A partir de los valores de densidades se calculó la contracción volumétrica con la Ecuación 3.2.

% contracción =
$$100 * (1 - \frac{\rho_0}{\rho_{\infty}})$$
 (3.2)

Donde ρ_0 es la densidad antes de curar, es decir, líquida, y ρ_{∞} es la densidad después de curar, es decir, sólida [33].

3.7 Determinación de la Tg

Se realizaron dos ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de dos muestras de resina epoxi y amina para determinar la temperatura de transición vítrea (Tg). Estas muestras, de entre 5 y 10 mg, se prepararon en cápsulas de aluminio en relación estequiométrica, sin diluyente reactivo. Se utilizó el equipo TA Q2000, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 250 °C bajo atmósfera de nitrógeno.

3.8 Evaluación de presencia de humedad en la carga

Se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) de una muestra de 3,851 mg de carga. Se utilizó el equipo TGA55, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta 800 °C en corriente de nitrógeno.

3.9 Absorción de aceite y de agua

Se sumergieron muestras de distintos sistemas en aceite durante 20 días y se registraron valores de espesor y masa en los días 0, 5 y 20.

Por otro lado, se utilizaron muestras análogas para evaluar la absorción de agua. Se sumergieron durante 45 minutos y se registraron valores de masa cada 15 minutos.

3.10 Dureza de placas

Se realizaron ensayos de dureza Barcol en placas de distintos sistemas con un durómetro Eurotherm GYZJ-935, como el que se muestra en la Figura 3.9.



Figura 3.9. Durómetro Eurotherm GYZJ-935.

3.11 Desgaste por abrasión

3.11.1 Taber

Se realizaron ensayos de desgaste por abrasión en muestras de distintos sistemas. Una de las dos placas utilizadas para obtener el molde donde se curaron las muestras presentaba una mayor rugosidad ya que era de teflón puro, lo que permitió evaluar la influencia de esta en la resistencia a la abrasión. Por lo tanto, se preparó una muestra para cada sistema, con un lado liso y otro rugoso, y se realizaron ensayos en ambos lados.

Para las pruebas, se utilizó el equipo Taber Abraser 5130, con un peso de 500 g por lado y una velocidad de 60 rpm, como se muestra en la Figura 3.10. Las muestras se sometieron a 7200 ciclos y se midió la masa inicial y cada 2400 ciclos. Se utilizó una balanza analítica para realizar dichas mediciones y así poder calcular la pérdida de masa, que indica la resistencia al desgaste: a menor pérdida, mayor resistencia [34]. Se tomaron todas las precauciones necesarias para asegurar que los resultados fueran lo más representativos posible, como la limpieza y descarga eléctrica de las muestras antes de cada pesaje.



Figura 3.10. Taber.

3.11.2 Pistón

Se adaptó y se puso a punto una antigua máquina de Filament Winding para poder realizar un ensayo de tipo tecnológico que simula el movimiento del pistón. En la Figura 3.11 se muestra el resultado de dicha máquina. Se decidió evaluar el comportamiento de las muestras curadas en molde frente al rozamiento con el anillo de desgaste ubicado en el medio del pistón. En la Figura 3.12 se muestra el soporte que contiene fragmentos de dicho anillo.

La masa que soportó la muestra durante el ensayo era de 2 kg y se realizó a una velocidad de 6,5 cm/s por 4 horas, completando 5160 ciclos.

Para cuantificar los resultados se midió la profundidad del surco en dos puntos por muestra, uno en la misma ubicación en cada muestra (Punto 1) y otro donde se estima una mayor profundidad (Punto 2). Para ello se utilizó un perfilómetro KLA Tencor D-100, como el que se ve en la Figura 3.13. De esta manera, se obtuvieron los perfiles en cada punto y, a partir de ellos, se calculó la diferencia entre el promedio de los valores obtenidos en la zona de referencia, es decir, sin desgaste, y el promedio en la máxima profundidad del surco.



Figura 3.11. Máquina puesta a punto para simular el movimiento del pistón.



Figura 3.12. Soporte que contiene fragmentos del anillo de desgaste.



Figura 3.13. Perfilómetro KLA Tencor D-100.

4 DESARROLLO DE LA FORMULACIÓN

En búsqueda de la composición ideal para lograr una buena dispersión de la carga y notables mejoras en las propiedades, se probaron distintas técnicas y sistemas. A continuación, se detalla el desarrollo de la formulación.

La primera técnica que se probó fue el curado por spray, que buscaba aportar simultáneamente una solución para la dispersión de las partículas en la resina y una forma de aplicar el recubrimiento de manera uniforme sobre el mandril empleado para bobinar el cilindro (de manera que la resina modificada quedara como capa interna). Se realizaron ensayos con sistemas: MS y M2,5S. La muestra 1, correspondiente al primer sistema, contenía 50% de matriz y 50% de acetona mientras que la muestra 2, correspondiente al segundo sistema, contenía 66,7% de matriz y 33,3% de acetona con 2,5% de carga. En la Figura 4.1 se ve el resultado de la muestra 1 y en la Figura 4.2 de la muestra 2.



Figura 4.1. Muestra 1: sistema MS; spray.



Figura 4.2. Muestra 2: sistema M2,5S; spray.

En el caso de la muestra 1 se puede observar que no se logró un film de espesor considerable, esto puede ser por la cantidad excesiva de solvente utilizada. En la muestra 2, además de que no se logró un espesor suficiente, la carga se aglomeró y no quedó distribuida homogéneamente. Por lo tanto, como no se pudo reproducir un recubrimiento que cumpla la función de fondo blanco para poder comparar con la formulación con carga se desistió continuar con esta técnica.

Lo siguiente que se realizó fue preparar muestras de entre 15 y 40 gramos de los sistemas: M, M2,5, M1,2 y M5S. En el caso del sistema M5S, se agregó solvente con el objetivo de evaluar si su presencia favorecía la dispersión de la carga. Estas muestras se mezclaron en el ultrasonido con baño de agua y se curaron en molde abierto, tal como se indica en el apartado 3.4.2. Las muestras 3, 4 y 5 corresponden a cada uno de estos sistemas respectivamente y sus resultados se muestran en las Figuras 4.3, 4.4 y 4.5.



Figura 4.3. Muestra 3: sistema M2,5; ultrasonido con baño de agua; en molde abierto.



Figura 4.4. Muestra 4: sistema M1,2; ultrasonido con baño de agua; en molde abierto.



Figura 4.5. Muestra 5: sistema M5S; ultrasonido con baño de agua; en molde abierto.

Como se puede observar en la Figura 4.3, la muestra 3 presentó aglomerados y aire atrapado. Esto se puede deber a que el ultrasonido no logró dispersar las partículas correctamente ni eliminar el aire incorporado, por lo que la potencia no fue suficiente. La Figura 4.4 expone que la muestra 4 no presentó aglomerados, pero no se logró eliminar el aire por completo y el color no es homogéneo. En cambio, en la Figura 4.5 se puede ver como en el caso de la muestra 5 sí se logró eliminar el aire, pero la diferencia de color a lo largo de la muestra es aún más notoria. Una prueba rápida de dureza que se realizó como control de proceso mostró que dicha propiedad bajaba prácticamente a la mitad en las muestras con solvente, demostrando que no se elimina por completo, generando la plastificación de la matriz.

Por lo tanto, se decidió descartar el uso del solvente y se procedió a realizar muestras a molde cerrado (al no tener que evaporar solvente, el molde cerrado otorga un espesor uniforme y controlado). Para ello, se utilizó un molde armado como se detalla en el apartado 3.4.3. A su vez, se optó por utilizar el procesador ultrasónico de punta ya que cuenta con una mayor potencia. De esta manera se intentó mejorar la dispersión de la carga y la eliminación del aire atrapado.

En primer lugar, se utilizó un molde compuesto por una placa de metal y otra de teflón puro, con una rugosidad superior a la de metal. Se prepararon muestras de entre 120 y 150 gramos de los sistemas: M, M2,5 y M5. La muestra 6 corresponde al sistema M y fue curada en estufa a 65 °C durante un día, seguido de 2 horas a 110 °C. La muestra 7 corresponde al sistema M2,5, se utilizó el procesador ultrasónico con punta con pulsos de 2x1 durante 33 minutos y se respetó el ciclo de curado

indicado en el apartado 3.4.3. Por último, la muestra 8 corresponde al sistema M5. En este caso, la mezcla de la carga se realizó primero en un baño ultrasónico de agua durante 50 minutos, seguido de 50 minutos adicionales en el ultrasonido de punta con pulso continuo. A continuación, se presentan las imágenes de los resultados obtenidos: la Figura 4.6 corresponde a la muestra 6, la Figura 4.7 a la muestra 7 y la Figura 4.8 a la muestra 8.



Figura 4.6. Muestra 6: Sistema M; en molde cerrado.



Figura 4.7. Muestra 7: sistema M2,5; procesador ultrasónico con punta; en molde cerrado.



Figura 4.8. Muestra 8: sistema M5; procesador ultrasónico con punta; en molde cerrado.

Al retirar las muestras del molde, se observó una leve distorsión en el espesor debido a que la placa de teflón se deformó en la estufa. No obstante, este inconveniente no impidió el uso de las muestras en los siguientes ensayos. En la muestra 6, se detectaron pequeñas burbujas en el interior y una mayor cantidad de burbujas, de mayor tamaño, en los bordes, lo que sugiere la migración del aire atrapado hacia la superficie durante el proceso de curado. En las muestras 7 y 8 no se observaron aglomerados a simple vista, el color se mantuvo homogéneo y no se detectaron burbujas atrapadas. Se concluyó que el uso del procesador ultrasónico de punta permitió una correcta dispersión de la carga y eliminó el aire incorporado durante el proceso de preparación de la muestra.

En segundo lugar, se volvieron a preparar muestras de los mismos sistemas, esta vez utilizando un molde formado por dos placas de metal para evitar la deformación de la placa de teflón. Las muestras, de aproximadamente 150 g cada una, mostraron espesor uniforme, color homogéneo y ausencia de burbujas o aglomerados. Para la muestra 9, correspondiente al sistema M2,5, se utilizó el procesador ultrasónico de punta durante 20 minutos sin pulso y 15 minutos con pulsos de 2x1. Para la muestra 10, del sistema M5, se empleó el mismo ultrasonido durante 50 minutos sin pulso. En las Figuras 4.9 y 4.10 se muestran los resultados de dichas muestras.



Figura 4.9. Muestra 9: sistema M2,5; procesador ultrasónico con punta; en molde cerrado.



Figura 4.10. Muestra 10: sistema M5; procesador ultrasónico con punta; en molde cerrado.

Se obtuvieron resultados muy similares a las muestras 7 y 8, con la diferencia de que se logró evitar el problema de la distorsión del espesor.

Al considerar cómo trasladar este procedimiento de escala de laboratorio a una mayor escala, se planteó la posibilidad de realizar el mezclado en una pinturería, ya que cuentan con un equipo llamado mezclador giroscópico que mezcla pintura mediante agitación. Se consiguió la colaboración de la pinturería Índigo, lo que permitió tener acceso a una de estas máquinas para preparar varias muestras, como se detalla a continuación.

En primer lugar, se prepararon muestras de aproximadamente 850 gramos del sistema M2,5. La muestra 11 tuvo la particularidad de que la carga se incorporó en la fracción de amina, la cual fue mezclada en el mezclador giroscópico antes de agregar la fracción de resina epoxi junto con el diluyente⁴. Ambas muestras fueron sometidas a ultrasonido de baño durante 30 minutos a 1 hora antes del mezclado en el mezclador giroscópico. Su curado se realizó en molde abierto, siguiendo un ciclo de 1 hora a 65 °C, 1 hora a 100 °C y 1 hora a 120 °C al día siguiente. En la Figura 4.11 se muestra el resultado de la muestra 11 y en la Figura 4.12 el de la muestra 12.

 $^{^4}$ El valor de 2,5% es nominal, debido a inconvenientes en la preparación la fracción real correspondiente es de 2,35%.



Figura 4.11. Muestra 11: sistema M2,35; mezclador giroscópico; en molde abierto.





En las Figuras 4.11 y 4.12 se evidencia que ambas muestras presentan una cantidad excesiva de burbujas. Sin embargo, a simple vista, parece que la carga se dispersó de manera homogénea, ya que se observan pocos aglomerados. En el caso de la muestra 11, se detectó que la amina sufrió un proceso de carbonatación al estar expuesta al aire, lo que incrementó su viscosidad y posiblemente dificultó el proceso de mezclado.

En segundo lugar, con el objetivo de reducir la presencia de burbujas y aumentar la carga al 5%, se decidió preparar la muestra 13, de 300 gramos de matriz, correspondiente al sistema M5A. Para su elaboración, se dividió la carga entre ambas partes de la matriz: se incorporó el 5% correspondiente a la fracción de

amina, y de manera análoga, a la fracción de resina con diluyente. Esta división tenía como objetivo evaluar si se lograba una mejora en el mezclado ya que, al no incorporarse la totalidad de esta únicamente en la fracción de la epoxi y diluyente, se podría esperar como resultado una mejor dispersión. Además, se añadió un antiespumante para reducir la formación de burbujas. Una vez que cada fracción se preparó con la cantidad de carga correspondiente y se mezcló por separado en el mezclador giroscópico, ambas se combinaron y se colocaron en el molde para su curado, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.4.3. En la Figura 4.13.a se muestra el resultado de la muestra 13.



Figura 4.13.a. Muestra 13: sistema M5A; mezclador giroscópico; en molde cerrado. **b.**Burbujas.

En la Figura 4.13.a se observa una distribución homogénea y uniforme de la carga a simple vista; sin embargo, también se nota una cantidad excesiva de burbujas, como

se puede ver con mayor claridad en la Figura 4.13.b. A pesar de que se logró reducir su tamaño, el agregado de antiespumante no fue suficiente para eliminar su presencia en la muestra. Con el fin de mejorar esta situación, se decidió aplicar vacío en la siguiente muestra en combinación con temperatura para poder asegurar una baja viscosidad que permita la migración hacia la superficie de las burbujas y, por ende, su eliminación. Además, se descartó la idea de dividir la carga entre ambas fracciones de la matriz, ya que no se observó una mejora significativa en la dispersión a simple vista. Esta decisión también busca simplificar el proceso y hacerlo más eficiente.

Por lo tanto, la última muestra realizada fue la muestra número 14, correspondiente al sistema M5A^v. Se prepararon 300 gramos de matriz y se incorporó el 5% de carga en la fracción de la resina y el antiespumante. Nuevamente, el mezclado de la carga en esa fracción se realizó en el mezclador giroscópico. Previo a la incorporación de la amina, la mezcla fue sometida a vacío a 70 °C durante 1 hora. Para el curado, se vertió la mezcla final en el molde y se siguió el ciclo detallado en el apartado 3.4.3. El resultado se puede apreciar en la Figura 4.14.





En la Figura 4.14 se puede destacar que tanto la cantidad como el tamaño de las burbujas son considerablemente menores en comparación con la muestra 13. Esto sugiere que la aplicación de vacío con temperatura tuvo el efecto deseado. A su vez, nuevamente no se distinguen aglomerados a simple vista que puedan indicar una mala dispersión de la carga. Por lo tanto, de esta manera se logró encontrar una forma de obtener muestras a una escala mayor que la de laboratorio que cumplan con los criterios establecidos.

Como se puede apreciar, no se realizaron muestras con un 7,5% de carga. Esta decisión se tomó debido a que tanto Chen et al. [26] como Fernández Álvarez et al. [27] y Nikjea et al. [28] limitaron mayormente su análisis a porcentajes de entre 3% y 4%. Solo Ou y Shiu [25] estudiaron hasta un 7%, sin encontrar mejoras significativas. Por lo tanto, se optó por realizar muestras con 0%, 2,5% y 5% de carga, lo que permite evaluar un rango significativo de porcentaje de carga y, a la vez, mantener coherencia con la bibliografía.

En la Tabla 4.1 se resumen los sistemas, la técnica de dispersión y el ciclo de curado que dieron los mejores resultados tanto a escala de laboratorio como a una mayor escala. Estos resultados incluyen baja o nula presencia de burbujas y una distribución uniforme de la carga.

Escala	Laboratorio	Industrial
Sistemas	M2,5; M5	M5A ^v
Técnica de dispersión	Procesador ultrasónico con punta	Mezclador giroscópico
Curado	En estufa: 1 h a 65 °C y 1 h a 120 °C	

Tabla 4.1. Resumen de los resultados más óptimos del desarrollo de la formulación.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Contracción volumétrica

A continuación, en la Tabla 5.1, se detallan los valores obtenidos de las densidades, tanto sólida como líquida, y de la contracción volumétrica de los sistemas: M, M2,5 y M5. En la Figura 5.1 se muestra el resultado de la densidad líquida del sistema M como ejemplo representativo de esta medición.

Tabla 5.1. Valores de densidad líquida y sólida y contracción volumétrica de los sistemasM, M2,5 y M5.

Sistema	Densidad líquida (g/cm ³)	Densidad sólida (g/cm³)	Contracción (%)
М	1,049 ⁵	1,0871 ⁶	3,5068
M2,5	1,058 ⁷	1,1375 ⁷	6,9883
M5	1,074 ⁷	1,1330 ⁷	5,2108



Figura 5.1. Ejemplo representativo: densidad líquida del sistema M.

Se puede observar que la contracción volumétrica de los sistemas M2,5 y M5 fue mayor en comparación con el sistema M, lo cual no coincide con lo esperado. Se anticipaba que la presencia de carga disminuiría la contracción [25], pero este

⁵ T ambiente = 20,5 °C

⁶ T ambiente = 17 °C

 $^{^7}$ T ambiente = 24 °C

comportamiento no se cumplió. Un posible motivo es que la dispersión de la carga no fue adecuada, aunque esto no se evidencia en las propiedades que se analizan en los siguientes apartados. Otra posible causa puede ser la presencia de burbujas, que afectan la medición de la densidad líquida, dando un valor menor al real al no aportar masa, pero sí volumen. Al eliminarse en el proceso de curado, la densidad sólida aumenta, lo que se refleja en un valor más alto de contracción.

5.2 Determinación de la Tg

Se realizaron ensayos de DSC con el objetivo de comparar la temperatura de transición vítrea (Tg) obtenida experimentalmente del sistema epoxi-amina con la obtenida previamente por el grupo de trabajo, debido a sospechas de que la amina almacenada podría estar carbonatada. Esto significa que la amina pudo haber reaccionado con el dióxido de carbono del ambiente, disminuyendo su reactividad.

Dado que fue necesario reponer el stock de amina en el laboratorio, se realizó el ensayo con dos muestras: una que contenía la amina original, es decir, la usada hasta el momento del ensayo, y otra con la nueva amina adquirida. En la Figura 5.2 se representa la curva de flujo de calor vs temperatura de la muestra con la amina "original" y en la Figura 5.3 la curva correspondiente a la muestra con la amina "nueva".



Figura 5.2. Flujo de calor vs temperatura del sistema epoxi – amina "original".



Figura 5.3. Flujo de calor vs temperatura del sistema epoxi – amina "nueva".

En la Tabla 5.2 se detallan los valores de la Tg obtenidos para cada sistema y el valor reportado previamente por el grupo de trabajo.

Sistema	Temperatura de	
	transición vitrea (C)	
Epoxi – amina (previo)	~172	
Epoxi – amina "original"	~ 167	
Epoxi – amina "nueva"	~ 165	

Tabla 5.2. Valor de la Tg (previo) y de las muestras de epoxi y amina "original" y "nueva".

Los resultados sugieren que la amina utilizada no sufrió una disminución en su reactividad, por lo que se descarta la posibilidad de que se haya carbonatado durante su almacenamiento. A su vez, se obtuvieron valores similares a los reportados previamente por el grupo de trabajo.

5.3 Evaluación de la presencia de humedad en la carga

Se sabe que el núcleo de la carga utilizada es altamente higroscópico, lo que generó sospechas de que pudiera contener humedad debido a un almacenamiento inadecuado o durante su incorporación a la muestra. Por este motivo, se realizó un TGA en las condiciones ya mencionadas. En la Figura 5.4 se representa la pérdida de masa en función a la temperatura.



Figura 5.4. Porcentaje de masa vs temperatura de las nanopartículas de sílice.

Se nota claramente que la pérdida de masa en el rango de temperatura ensayado es muy baja, es decir, sin cambios abruptos evidentes, lo cual coincide con lo reportado por Ou y Shiu [25]. Particularmente a 100 °C, no se detecta ninguna variación significativa, lo que permite concluir que la carga no presentaba humedad proveniente del ambiente.

5.4 Absorción de aceite y de agua

Dado que el material estudiado estará en contacto con aceite hidráulico en su aplicación, era importante evaluar si sus dimensiones cambiarían en estas condiciones. La absorción de fluidos puede llevar al hinchamiento de los materiales compuestos, con el consecuente aumento de espesor que puede ser problemático para el deslizamiento del pistón dentro del cilindro hidráulico. Se utilizaron muestras de los sistemas: M, M2,5 y M5, mezcladas utilizando el procesador ultrasónico con punta. En la Figura 5.5 se representa la variación de la masa absorbida con el tiempo de cada sistema y en la Figura 5.6 la variación del espesor.

A su vez, con el objetivo de descartar cualquier inconveniente fuera de su aplicación, también se evaluó el cambio de espesor en contacto con agua. En la Figura 5.7 se detalla la curva correspondiente.



Figura 5.5. Variación de la masa absorbida vs tiempo de muestras sumergidas en aceite de los sistemas M, M2,5 y M5.



Figura 5.6. Variación de espesor vs tiempo de muestras sumergidas en aceite de los sistemas M, M2,5 y M5.



Figura 5.7. Variación de la masa absorbida vs tiempo de muestras sumergidas en agua de los sistemas M, M2,5 y M5.

Se puede observar que tanto la masa como el espesor de las muestras sumergidas en aceite no presentaron cambios significativos a lo largo de los días de ninguno de los sistemas analizados, por lo que se descarta la posibilidad de la existencia de cambios de dimensiones o masa en la aplicación. Análogamente, las muestras tampoco presentaron cambios en la masa al estar sumergidas en agua. Esto comprueba las propiedades hidrofóbicas del material.

5.5 Dureza de placas

El objetivo de este ensayo fue evaluar el efecto de la carga y su dispersión en la dureza del material. Una mayor dureza está asociada, en la mayoría de los casos, a un menor desgaste en el material. Se ensayaron los sistemas: M, M2,5, M5, M5A y M5A^V. Los sistemas M2,5 y M5 se mezclaron con el procesador ultrasónico con punta, mientras que para las últimas dos se utilizó el mezclador giroscópico. En la Figura 5.8 se muestra en un gráfico de barras los valores de dureza de cada sistema.



Figura 5.8. Dureza de placas de los sistemas M, M2,5, M5, M5A y M5A^v.

Al analizar los primeros tres sistemas, se distingue que hay un aumento de dureza entre el sistema M y los sistemas M2,5 y M5. Este incremento se atribuye a la presencia de la carga, que mejora las propiedades mecánicas, como la dureza, gracias a la buena interacción e integración de las nanopartículas en la matriz. Como ya se mencionó, estas partículas generan una red que soporta y distribuye de manera más eficiente las cargas mecánicas [29, 30]. Se observa también que aumentar la cantidad de carga por encima del 2,5% no genera un aumento significativo en el nivel de dureza.

Por otro lado, el sistema M5A presentó el menor valor de dureza entre los sistemas con carga y no mostró un aumento considerable respecto al sistema M. Esto se puede deber a la excesiva cantidad de burbujas presentes en la muestra. En cambio, el sistema M5A^V, donde la aplicación conjunta de vacío y antiespumante evitó la generación de burbujas, obtuvo un valor de dureza similar al de los sistemas M2,5 y M5. Esto confirma que las distintas técnicas de dispersión utilizadas brindan resultados equivalentes.

5.6 Desgaste por abrasión

5.6.1 Taber

Se realizó este ensayo con el objetivo de evaluar la influencia de la carga y la rugosidad en la resistencia al desgaste por abrasión. Las muestras ensayadas fueron

de los sistemas: M, M2,5 y M5. A continuación, en la Figura 5.9 se muestra en un gráfico de barras la diferencia de masa final para cada sistema.



Figura 5.9. Diferencia de masa luego de 7200 ciclos para los sistemas M, M2,5 y M5, lado liso y rugoso.

Se observa que, independientemente de la rugosidad del sistema, la presencia de la carga reduce la diferencia de masa, lo que implica un aumento en la resistencia al desgaste por abrasión. Este comportamiento concuerda con lo esperado, según lo explicado en el apartado anterior. Además, se evidencia que a medida que aumenta la cantidad de carga, la diferencia de masa disminuye aún más. Esto permite corroborar que hubo una correcta dispersión de la carga ya que su efecto se intensifica con su incremento. Este resultado es muy importante porque permite anticipar la efectividad.

Por otro lado, se identifica que la rugosidad es una variable relevante ya que se registraron valores menores de diferencia de masa en los lados rugosos en comparación a los lados lisos para cada sistema. Este fenómeno se debe a que las superficies rugosas ofrecen una menor área expuesta al desgaste, generando una menor pérdida de masa por fricción.

5.6.2 Pistón

El objetivo de este ensayo fue evaluar la resistencia al desgaste de una manera más representativa a lo que va a estar sometido el material en la aplicación real. En la práctica, el anillo colocado en el soporte se utiliza para mantener alineado el pistón durante el deslizamiento y es el que mayor carga normal aplica sobre la superficie del cilindro, por lo que se consideró esta situación como la más crítica. Las muestras ensayadas fueron de los sistemas: M, M2,5, M5 y M5A^v. La muestra correspondiente al último sistema fue la única mezclada en el mezclador giroscópico, para las otras se utilizó el procesador ultrasónico con punta.

En la Figura 5.10 se muestra como ejemplo representativo el resultado a simple vista de los surcos generados por los fragmentos del anillo en la muestra del sistema M y en la Figura 5.11 se representa gráficamente el perfil del surco en el punto 1. Cabe recordar que el punto 1 se asignó en la misma ubicación en todas las muestras, mientras que el punto 2 se seleccionó en la zona donde se estima una mayor profundidad de surco. En la Figura 5.12 se recopilan los resultados de todas las muestras analizadas.



Figura 5.10. Imagen a simple vista de los surcos obtenidos en la muestra del sistema M.



Figura 5.11. Perfil del surco del punto 1 de la muestra del sistema M.



Figura 5.12. Profundidad del surco promedio de los sistemas M, M2,5, M5 y M5A^v en los puntos 1 y 2.

En la Figura 5.12 se aprecia una clara diferencia entre los valores de los sistemas con carga y el sistema M, lo que confirma nuevamente el efecto positivo de las nanopartículas de sílice en resistencia al desgaste del material. Sin embargo, al analizar específicamente los sistemas con carga, se observa que el resultado del punto 2 del sistema M5 no sigue la tendencia esperada, al ser mayor que el resultado del punto 2 del sistema M2,5. Esto se puede deber a una elección inadecuada del

punto 2, es decir, el de mayor profundidad, de la muestra del sistema M2,5. Además, la existencia de varias variables no controladas durante el ensayo, como la distribución de la masa o el área de contacto de los fragmentos, pueden generar una dispersión en los resultados. De todas maneras, se confirma que las dos técnicas de dispersión utilizadas generan resultados equivalentes, ya que los valores obtenidos del sistema M5A^v son comparables a los del sistema M5.

6 CONCLUSIÓN Y TRABAJO A FUTURO

En este proyecto se propuso como objetivo principal obtener sistemas poliméricos con resistencia al desgaste mejorada para su empleo en la fabricación de sistemas hidráulicos de material compuesto, en particular, resina epoxi reforzada con nanopartículas de sílice para cilindros hidráulicos.

Se trabajó con distintos sistemas con sus correspondientes ciclos de curado y se investigaron diversas técnicas de dispersión de carga. Se buscaba encontrar la forma más optima y eficiente de lograr una dispersión homogénea y uniforme, no solo a escala laboratorio sino también a una mayor escala para una eventual producción a nivel industrial y comercial. Tanto una correcta dispersión como el uso de la carga en la cantidad adecuada son esenciales para lograr el efecto deseado, de lo contrario se puede generar fragilidad y disminución de la resistencia al desgaste del material.

El criterio de una correcta dispersión incluyó la ausencia de burbujas y aglomerados, además de un color uniforme. Los sistemas M2,5 y M5 cumplieron con estos criterios a escala laboratorio, utilizando el procesador ultrasónico de punta de 750 W para el mezclado. A una mayor escala, el sistema M5A^v con un mezclador giroscópico mostró resultados satisfactorios. En ambos casos, se utilizó un ciclo de curado de 1 hora a 65 °C y 1 hora a 120 °C.

Por otro lado, se realizaron distintos ensayos mecánicos y tribológicos para determinar la mejora en sus propiedades. En el caso de la dureza, la incorporación de la carga mostró un aumento notable. La resistencia al desgaste por abrasión se evaluó mediante el ensayo Taber y una prueba tecnológica que simuló el contacto del anillo de desgaste del pistón con el material para evaluar el comportamiento en la aplicación real. De esta manera, se logró tener resultados que se extrapolan 3,08 años de aplicación. En ambos casos, a mayor carga, se observó una menor pérdida de masa y menor profundidad de surco, respectivamente, validando el aumento esperado en resistencia al desgaste para aplicaciones industriales como es la carcasa del cilindro hidráulico.

Además, se verificó la estabilidad dimensional y de la masa frente al contacto con aceite hidráulico o la humedad del ambiente. Sin embargo, los ensayos de contracción volumétrica no dieron los resultados esperados, posiblemente debido a la presencia de burbujas en la preparación líquida, lo que afecta los valores de densidad y contracción. De todas formas, esto no invalida los avances logrados en otros ensayos. Como trabajos a futuro, se propone mejorar el ensayo tecnológico que simula el movimiento del pistón para lograr una presión de contacto uniforme en todos los puntos y, luego, evaluar el desgaste frente a los otros anillos del pistón. También se recomienda fabricar un cilindro a escala real con todas las capas, es decir, tanto el *liner* de resina con carga como la capa principal de resina reforzada con fibra, para analizar la factibilidad de fabricación. Por último, se propone realizarle pruebas hidráulicas para estudiar otros aspectos, como la resistencia a la presión interna, no únicamente el desgaste, y una prueba en campo.

BIBLIOGRAFÍA

[1] *Smart use of advance composites to boost efficiency in agriculture*. (s/f). BK Comp. https://bk-comp.com/#products-line-up

[2] Ministerio de Economía. (2021, junio 23). *Agricultura*. Argentina.gob.ar. Disponible en: https://www.argentina.gob.ar/economia/agricultura/agricultura

[3] Banco Mundial (2024). *Hacia un sector agroalimentario más competitivo, inclusivo y resiliente en Argentina*, © Washington, DC. Disponible en: https://documents1.worldbank.org/curated/en/099052924150512103/pdf/P17 910415dce5200a1824b1b84945e714c3.pdf

[4] D'Angelo, G., Zurro, T. R. & Terré, E. (2021, octubre 1). ¿Qué le aporta la agroindustria a la economía argentina? Bolsa de Comercio de Rosario. Disponible en: https://www.bcr.com.ar/es/mercados/investigacion-y-desarrollo/informativo-semanal/noticias-informativo-semanal/que-le-aporta

[5] Jefatura de Gabinete de Ministros. (2018, julio 26). *Agroindustria*. Argentina.gob.ar. Disponible en: https://www.argentina.gob.ar/ciencia/argentina-innovadora-2030/plan-argentina-innovadora-2020/agroindustria

[6] Muzlera, J. & Salomón, A. (eds.) (2024). Diccionario del agro iberoamericano (5ª edición ampliada). Buenos Aires: TeseoPress. Disponible en: https://www.teseopress.com/diccionarioagro.

[7] Sergieieva, K. (2024, marzo 15). *Maquinaria agrícola y su uso en la agricultura de precisión*. EOS Data Analytics. Disponible en: https://eos.com/es/blog/maquinaria-agricola/

[8] Calzada,J. (2017, julio 28). *La maquinaria agrícola y agropartes en Argentina*. Bolsa de Comercio de Rosario. Disponible en: <u>https://www.bcr.com.ar/es/mercados/investigacion-y-desarrollo/informativo-</u> <u>semanal/noticias-informativo-semanal/la-maquinaria</u>

[9] Ciancio, A. & Gutiérrez C., A. (2021, diciembre). *Estudio del impacto de la industria de maquinaria agrícola*. Centro de Economía Regional. Disponible en: https://unsam.edu.ar/escuelas/eeyn/economia_regional/Maquinaria%20Agr%C3 %ADcola.pdf

[10] Maquinaria agrícola. (2023). Agencia Argentina de Inversiones y ComercioInternacional.Disponiblehttps://www.inversionycomercio.ar/pdf/sectores/agro/AAICI_AgroMAQ.pdf

[11] Favarello, C. (2021, enero 29). ¿*Qué aleaciones metálicas predominan en la producción de equipos agrícolas?* Coppermetal. Disponible en: https://www.coppermetal.com.br/es/blog/es-blog-es/

[12] Fablndus. (2024, febrero 16). *Cómo se fabrica maquinaria agrícola: Proceso paso a paso.* Fabricación Industrial. Disponible en: https://fabricacionindustrial.com/como-se-fabrica-maquinaria-agricola-proceso-paso-a-paso/

[13] Magalhães, R. (2024, junio 24). *Mecanizado CNC en la industria agrícola: ventajas y aplicaciones.* COMPRACO - Indústria, Tecnologia e Notícias. Disponible en: https://compraco.com.br/es/blogs/industria/usinagem-cnc-na-industriaagricola-vantagens-e-aplicacoes

[14] Draghi,L. & Guilino,F. (2015). *Materiales utilizados en las máquinas agrícolas y procesos de fabricación.* Curso de Mecánica Aplicada. Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales, Universidad Nacional de La Plata. Disponible en: https://aulavirtual.agro.unlp.edu.ar/pluginfile.php/104546/mod resource/conte nt/0/Materiales%20utilizados%20en%20las%20maquinas%20agr%C3%ADcolas .pdf#:~:text=Los%20elementos%20aleados%20utilizados%20son,el%20cobre%2 0y%20el%20plomo.

[15] Materiales compuestos. (s/f). King Agro. https://kingagro.com.ar/materiales/

[16] Mallick, P.K. *Fiber reinforced composites. Materials, manufacturing and design.* Third edit. Chicago, 2008.

[17] Ruales, A. (2021). Introducción a los sistemas hidráulicos: Una revisión sistemática de la literatura. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/350735315_Introduccion_a_los_Siste mas_Hidraulicos_una_Revision_Sistematica_de_la_Literatura_Introduction_to_Hydr aulic_Systems_a_Systematic_Review_of_the_Litereture

[18] Keith Mobley, R. (2001). Hydraulic Fundamentals. En R. Keith Mobley (Ed.), *Plant Engineer's Handbook* (pp. 639–686). Butterworth-Heinemann. https://doi.org/10.1016/B978-075067328-0/50042-2

[19] *Cilindros hidráulicos.* (2022). Organización industrial. Universidad Nacional de General Sarmiento. Disponible en: https://www.studocu.com/esar/document/universidad-nacional-de-general-sarmiento/organizacionindustrial/cilindros-hidraulicos/53213184 [20] *What is the best material for hydraulic cylinder?* (2024, julio 26). Aisoar Hydraulics. Disponible en: <u>https://www.aisoarhydraulics.com/what-is-the-best-material-for-hydraulic-cylinder.html</u>

[21] Lubecki, M., Stosiak, M., Skačkauskas, P., Karpenko, M., Deptuła, A., & Urbanowicz, K. (2022). Development of composite hydraulic actuators: A review. *Actuators*, *11*(12), 365. Disponible en: https://doi.org/10.3390/act11120365

[22] De Paoli, C. (2020, abril 17). New Polygon's tubing for pneumatic and hydraulic cylinders: the PolySlide Composite Tubing. *HeavyQuip Magazine*. https://www.heavyquipmag.com/2020/04/17/new-tubing-for-pneumatic-and-hydraulic-cylinders-by-polygon-the-polyslide-composite-tubing/

[23] *Pneumatic & hydraulic cylinders*. (2021, noviembre 18). Polygon Composites. Disponible en: https://polygoncomposites.com/industries/pneumatic-hydraulic-cylinders/

[24] Zhang, Z., Du, Y., Zhu, C., Guo, L., Lu, Y., Yu, J., Parkin, I. P., Zhao, J., & Guoa, D. (2021). Unprecedented enhancement of wear resistance for epoxy-resin graphene composites. *Nanoscale*, *13*(5), 2855–2867. https://doi.org/10.1039/d0nr08600b

[25] Ou, C.-F., & Shiu, M.-C. (2010). Epoxy composites reinforced by different size silica nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science*, *115*(5), 2648–2653. Disponible en: https://doi.org/10.1002/app.29809

[26] Chen, S., You, B., Zhou, S., & Wu, L. (2009). Preparation and characterization of scratch and mar resistant waterborne epoxy/silica nanocomposite clearcoat. *Journal of Applied Polymer Science*, *112*(6), 3634–3639. Disponible en: https://doi.org/10.1002/app.29865

[27] Fernández-Álvarez, M., Velasco, F., & Bautista, A. (2020). Epoxy powder coatings hot mixed with nanoparticles to improve their abrasive wear. *Wear: An International Journal on the Science and Technology of Friction Lubrication and Wear*, 448–449(2020), 203211. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.wear.2020.203211

[28] Nikjea, M. M. A., Khanmohammadia, M. R., Bagheri, A., Haghshenasb, G., & Haghshenasb, M. (2011). Nanosilica reinforced epoxy floor coating composites: preparation and thermophysical characterization. *Current Chemistry Letters*, *1*, 13–20.

[29] Sprenger, S. (2020). Nanosilica-toughened epoxy resins. *Polymers*, *12*(8), 1777. Disponible en: https://doi.org/10.3390/polym12081777

[30] Zhi, D., Wang, H., Jiang, D., Parkin, I. P., & Zhang, X. (2019). Reactive silica nanoparticles turn epoxy coating from hydrophilic to super-robust superhydrophobic. *RSC Advances*, *9*(22), 12547–12554. Disponible en: https://doi.org/10.1039/c8ra10046b

[31] *Mezclador giroscópico*. (s/f). Velox & Coloris. Disponible en: https://www.velcoloris.com/productos/mezcladoresgirosc%C3%B3picos/ga350/

[32] Kar, M., Chourasiya, Y., Maheshwari, R., & Tekade, R. K. (2019). Current Developments in Excipient Science: Implication of Quantitative Selection of Each Excipient in Product Development. En R. K. Tekade (Ed.), *Basic Fundamentals of Drug Delivery* (pp. 29–83). Academic Press. Disponible en: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817909-3.00002-9.

[33] Memoria. (s/f). *Copolimerización de una resina epoxi con una espirobislactona para obtener materiales termoestables con baja contracción y potencialmente degradables*. Universidad Politécnica de Cataluña.

[34] *Taber Abraser (Abrader)*. (s/f). Taber Industries. Disponible en: https://www.taberindustries.com/taber-rotary-abraser