



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Caracterización termofísica y mecánica de un
recubrimiento epoxi con efecto de barrera térmica*

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: María José Gil Fernández

DIRECTORES: Miguel Ángel Álvarez Feijoo

Andrés Suárez García

CURSO ACADÉMICO: 2018-2019

Universida_{de}Vigo



Centro Universitario de la Defensa
en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Caracterización termofísica y mecánica de un
recubrimiento epoxi con efecto de barrera térmica*

Grado en Ingeniería Mecánica
Intensificación en Tecnología Naval
Cuerpo General

UniversidadeVigo

RESUMEN

En el presente Trabajo Fin de Grado se realiza el estudio, preparación y caracterización de un recubrimiento compuesto que combina resinas epoxi, materiales de cambio de fase (PCM) y otros aditivos. Se modifica sus concentraciones para buscar una mezcla óptima y homogénea, orientada a la mejora de propiedades termofísicas y mecánicas. Supone pues, un recubrimiento protector personalizado. Sus ventajas ofrecen una solución a la eficiencia y a un fácil mantenimiento. El ámbito de aplicación como recubrimiento con efecto de barrera térmica se desarrolla sobre elementos de las Lanchas de Instrucción Rodman-66, de la Escuela Naval Militar.

Las resinas epoxi son objeto de estudio por su resistencia térmica y química. Son idóneos como base de sustancias compuestas debido a sus numerosas ventajas y compatibilidad con otros materiales. Para integrar y combinar los PCM, es necesario encapsularlos en una base epoxi con el fin de evitar pérdidas de masa cuando el material cambie de estado (fase líquida). Surge así, la necesidad de innovar implantándolos como solución a problemas de fatiga térmica y/o mecánica y como recuperadores de energía calorífica, elaborando un recubrimiento polivalente en un ambiente corrosivo.

La finalidad no sólo está en conseguir un mayor aprovechamiento de los sistemas, sino también en reducir el coste de la factura energética para aumentar la competitividad, desde un punto de vista empresarial. Considerando las múltiples posibilidades que presentan la combinación de resinas epoxi con PCM, espesante y cargas metálicas, se concluye que su empleo se generalizará en el futuro.

PALABRAS CLAVE

Materiales cambio de fase, resinas epoxi, entalpía, dureza, recubrimiento, energía.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradecer a mis padres su labor educativa basada en el respeto, humildad y superación. Por vuestro imperante esfuerzo en transmitirme valores morales y ayudarme a diferenciar lo que es verdaderamente importante.

A mis hermanas, Clara y Aurora. Gracias por toda la vida; Por ser mis compañeras de viaje y ser mis apoyos incondicionales. Por ver en mi todo el talento necesario para esta carrera y forma de vida. Por ser mi aliento tanto en la adversidad como en el éxito; No hay recompensa que valga la pena sin vosotras para compartirlo.

A Iván, por su inestimable confianza, por hacer siempre de algo, un todo infinitamente mejor.

A todos aquellos que conmigo, han navegado a través de la mar embravecida con vientos tempestuosos para llegar siempre a buen puerto.

A mis directores, D. Miguel Ángel Álvarez Feijoo, reconocer su continua orientación e interés que han resultado indispensables. A D. Andrés Suárez García, por su supervisión en todo momento.

A Raquel y Araceli, personal perteneciente al Grupo de Investigación en Tecnología Energética por la colaboración brindada en el estudio y desarrollo del proyecto.

En este trabajo, no quisiera acabar sin hacer una mención especial. A la profesora D. ^a Elena Arce Fariña. Gracias por formar parte activa de todas y cada una de las palabras que componen este trabajo. Más que agradecer su incansable esfuerzo y entusiasmo como docente desde mucho antes de ser mi tutora, corresponder su valiosa amistad.

“Somos lo que repetidamente hacemos. La excelencia entonces, no es un acto sino un hábito.”
Aristóteles

Contenido

Contenido	1
Índice de Figuras	5
Índice de Tablas.....	11
Glosario de términos	13
1 Introducción y objetivos	15
1.1 Objetivo.....	15
1.2 Motivación e innovación.....	15
1.3 Contextualización.....	16
1.3.1 Descripción de las Lanchas de Instrucción.....	17
1.4 Energía, sociedad y sostenibilidad	18
1.5 Organización de la memoria	20
2 Estado del arte	21
2.1 Antecedentes	21
2.2 Proceso de selección de los materiales	22
2.3 Materiales expuestos a ambientes marinos: principales inconvenientes	22
2.3.1 Corrosión química	22
2.3.2 Degradación microbiana y polímeros biodegradables.....	23
2.3.3 Oxidación y otras reacciones gaseosas	23
2.4 Introducción a la termodinámica.....	23
2.4.1 Conceptos y definiciones	23
2.4.2 Aplicación de los conceptos teóricos.....	24
2.5 Energía: Transferencia y almacenamiento.....	25
2.6 Materiales compuestos	27
2.6.1 Matriz del material compuesto: función y clasificación.....	27
2.6.2 Características generales.....	29
2.6.3 Anisotropía	29
2.7 Materiales de cambio de fase (PCM).....	29
2.7.1 Introducción y modo de funcionamiento	29
2.7.2 Clasificación	30
2.7.3 Selección de PCM.....	31
2.8 Resinas epoxi	32
2.8.1 Introducción: composición química	32
2.8.2 Características.....	32
2.8.3 Parámetros de la polimerización de las resinas epoxi.....	33

2.8.4 Aplicaciones	34
2.9 Agentes espesantes.....	35
2.10 Mejora de la sostenibilidad del sistema energético.....	36
2.10.1 Reducción de la contaminación	36
2.10.2 Reciclaje	36
2.10.3 Resinas biodegradables.....	37
3 Desarrollo del TFG.....	39
3.1 Estudio previo	39
3.1.1 Análisis y Mediciones.....	39
3.1.2 Resultados.....	40
3.1.3 Selección de puntos críticos.....	44
3.2 Metodología experimental	46
3.2.1 Preparación de la disolución multicomponente	46
3.2.2 Morfología del recubrimiento.....	47
3.3 Diseño del experimento Plackett-Burman	49
3.4 Metodología DSC-TGA.....	52
3.5 Metodología SEM-EDS	55
3.6 Procedimiento experimental de los ensayos de dureza Shore A y D.....	55
4 Resultados y discusión	59
4.1 Caracterización.....	59
4.1.1 Caracterización térmica	59
4.1.2 Caracterización mecánica	88
4.2 SEM-EDS.....	90
4.2.1 Comparativa de imágenes SEM.....	90
4.2.2 Resultados análisis EDS	91
4.3 Gráficos estadísticos	94
4.3.1 Resultados asociados a Plackett-Burman y entalpías	95
4.3.2 Resultados asociados a Plackett-Burman y durezas	98
4.3.3 Sumario de resultados.....	100
4.4 Valoración del ahorro económico como alternativa	101
5 Conclusiones y líneas futuras	103
5.1 Conclusiones	103
5.2 Líneas futuras y retos	105
5.2.1 Líneas futuras generales	105
5.2.2 Aplicación en la Armada	105

6 Bibliografía.....	107
Anexo I: Planos de las lanchas de instrucción.....	113
Anexo II: Histogramas térmicos.....	117
Anexo III: Laboratorio	119
1. Material de laboratorio	119
2. Elaboración de las probetas.....	122
3. Ensayos de dureza (Shore A).....	132
Anexo IV: Fichas técnicas.....	135
Anexo V: Imágenes software DSC-TGA e integración de entalpías	139
Anexo VI: Imágenes SEM-EDS.....	145

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1. Evolución de los materiales desde la Edad de Piedra, Edad del Cobre y Edad del Hierro [2].....	16
Figura 1-2. Historia de la evolución de los materiales [4].	16
Figura 1-3. Plano de disposición de la cámara de máquinas de las Lanchas de Instrucción [7]......	18
Figura 1-4. Balance energético en motores térmicos aplicable a las Lanchas de Instrucción.....	19
Figura 1-5. Utilización de la energía en el sector doméstico en Galicia año 2016 [10].....	19
Figura 2-1. Gráfica que muestra la preocupación e interés mundial en los últimos años por los PCM [12].....	21
Figura 2-2. Esquema del proceso de selección de los materiales.	22
Figura 2-3. Metalografía realizada por SEM de ataque por corrosión [13].	22
Figura 2-4. Diagrama de cambio de fases típico de una sustancia estándar según presión y temperatura [17].....	23
Figura 2-5. Cambios de fase que presenta la materia [19].	24
Figura 2-6. La variación de energía interna en un ciclo es siempre nula, ya que el estado inicial y el final coinciden: $\Delta U = 0$ [21].	24
Figura 2-7. Diagrama cambio de fase según energía y temperatura [15].....	26
Figura 2-8. Esquema clasificación materiales compuestos.	27
Figura 2-9. Morfología de un material compuesto: fase continua y fase dispersa.	27
Figura 2-10. Microestructura CMM [26].	28
Figura 2-11. Microestructura CMC. Aluminio reforzado alúmina esférica [27].	28
Figura 2-12. Microestructura CMP [28].....	28
Figura 2-13. Características genéricas de los materiales compuestos, independientemente de la matriz.	29
Figura 2-14. Funcionamiento de los materiales con cambio de fase de estado sólido a líquido (PCM) [31].....	30
Figura 2-15. Esquema clasificación PCM de sólido a líquido.	30
Figura 2-16. Parafinas orgánicas del proveedor Rubitherm [35].	31
Figura 2-17. Estructura idealizada de un grupo simple epoxi (Óxido de etileno) [3]......	32
Figura 2-18. Estructura química general del grupo de resinas epoxi [26].....	32
Figura 2-19. Gráfica tensión-deformación de un epoxi puro y uno modificado con suspensión de elastómero para mejorar su comportamiento adhesivo [37].	32
Figura 2-20. SEM realizado para una resina epoxi [13].....	33
Figura 2-21. Curado de las resinas epoxi [41].....	34
Figura 2-22. Principales ámbitos científicos en los que se implantan resinas epoxi.....	34
Figura 2-23. Solución y necesidad del uso de espesante frente a su no utilización. Probeta realizada como prueba en las sesiones de laboratorio con PCM de vela común.	35

Figura 2-24. Muestra homogénea tras adicionar espesante.....	35
Figura 2-25. Métodos de reciclado de materiales que ofrece el mercado.	36
Figura 3-1. Lector USB de sensores iButton.....	39
Figura 3-2. Sensor iButton DS1920, sólo temperatura.	39
Figura 3-3. Cámara termográfica FLIR i7 puntual.....	40
Figura 3-4. Interpretación gráfica de los diagramas de violín [46].	44
Figura 3-5. Distribución térmica de tipo violín para diez equipos generado con Matlab.	45
Figura 3-6. Esquema de la metodología seguida para la obtención de probetas.....	47
Figura 3-7. PCM: Cera de abeja blanca, cera candelilla y cera de soja con alto punto de fusión....	48
Figura 3-8. Nomenclatura de las probetas.	50
Figura 3-9. Probetas resultantes del experimento Plackett-Burman.	51
Figura 3-10. Probetas correspondientes a resina+ catalizador y resina+ catalizador+ espesante. ...	51
Figura 3-11. Reacciones exotérmicas durante el curado de las probetas del experimento Plackett-Burman.....	52
Figura 3-12. Detalle de los crisoles de platino en la termobalanza.	53
Figura 3-13. Diseño del programa térmico: rampas de enfriamiento y calentamiento.	54
Figura 3-14. Interfaz software <i>SETSOFT 2000</i> , aplicación “ <i>Collection</i> ”.	54
Figura 3-15. Microscopio JEOL JSM6700F equipado con un detector EDS Oxford Inca Energy SEM.	55
Figura 3-16. Durómetro PCE-DX AS.	56
Figura 3-17. Factores que influyen en el ensayo de dureza Shore [51].	56
Figura 3-18. Huellas de indentación de una probeta en la cara inferior.....	57
Figura 4-1. Transformaciones exotérmicas y endotérmicas en dos ciclos reversibles.....	59
Figura 4-2. Temperaturas correspondientes a un punto conocido en las curvas DSC-TGA del blanco.....	60
Figura 4-3. Curvas DSC para la muestra AC1_4.	61
Figura 4-4. Imagen TGA-DSC obtenida para AC1_4 por el software, con blanco restado.....	62
Figura 4-5. Imagen TGA-DSC obtenida para AC1_4 por el software, con blanco.	62
Figura 4-6. Diagrama de temperatura vs. flujo térmico en la muestra AC1_4.	63
Figura 4-7. Curvas DSC para la muestra AC2_4.	64
Figura 4-8. Imagen TGA-DSC obtenida para AC2_4 por el software, con blanco restado.....	65
Figura 4-9. Imagen TGA-DSC obtenida para AC2_4 por el software, con blanco.	65
Figura 4-10. Curvas TGA-DSC para la muestra AC3_4.....	66
Figura 4-11. Imagen TGA-DSC obtenida para AC3_4 por el software, con blanco restado.....	67
Figura 4-12. Imagen TGA-DSC obtenida para AC3_4 por el software, con blanco.	67
Figura 4-13. Curvas DSC para la muestra AC4_4.	68
Figura 4-14. Imagen TGA-DSC obtenida para AC4_4 por el software, con blanco restado.....	69

Figura 4-15. Imagen TGA-DSC obtenida para AC4_4 por el software, con blanco.	69
Figura 4-16. Diagrama de temperatura vs. flujo térmico en la muestra AC4_4.	70
Figura 4-17. Curvas DSC para la muestra AC5_4.	71
Figura 4-18. Imagen TGA-DSC obtenida para AC5_4 por el software, con blanco restado.	72
Figura 4-19. Imagen TGA-DSC obtenida para AC5_4 por el software, con blanco.	72
Figura 4-20. Curvas DSC para la muestra AC6_4.	73
Figura 4-21. Imagen TGA-DSC obtenida para AC6_4 por el software, con blanco restado.	74
Figura 4-22. Imagen TGA-DSC obtenida para AC6_4 por el software, con blanco.	74
Figura 4-23. Curvas DSC para la muestra AC7_4.	75
Figura 4-24. Imagen TGA-DSC obtenida para AC7_4 por el software, con blanco restado.	76
Figura 4-25. Imagen TGA-DSC obtenida para AC7_4 por el software, con blanco restado.	76
Figura 4-26. Curvas DSC para la muestra AC8_4.	77
Figura 4-27. Imagen TGA-DSC obtenida para AC8_4 por el software, con blanco restado.	78
Figura 4-28. Imagen TGA-DSC obtenida para AC8_4 por el software, con blanco.	78
Figura 4-29. Curvas DSC para el PCM seleccionado: cera candelilla.	79
Figura 4-30. Imagen TGA-DSC obtenida para PCM por el software, con blanco restado.	80
Figura 4-31. Imagen TGA-DSC obtenida para PCM por el software, con blanco.	80
Figura 4-32. Curvas DSC para la muestra RC9_4.	81
Figura 4-33. Imagen TGA-DSC obtenida para RC9_4 por el software, con blanco restado.	82
Figura 4-34. Imagen TGA-DSC obtenida para RC9_4 por el software, con blanco.	82
Figura 4-35. Curvas DSC para la muestra RCE10_4.	83
Figura 4-36. Imagen TGA-DSC obtenida para RCE10_4 por el software, con blanco restado.	84
Figura 4-37. Imagen TGA-DSC obtenida para RCE10_4 por el software, con blanco.	84
Figura 4-38. Diagrama resumen de las muestras del experimento.	85
Figura 4-39. Diagrama resumen efectos individuales de las muestras no pertenecientes al experimento.	85
Figura 4-40. Diagrama de barras resumen de las entalpías endotérmicas de las probetas.	87
Figura 4-41. Entalpías exotérmicas y endotérmicas de AC3_4.	87
Figura 4-42. Entalpías exotérmicas y endotérmicas de AC7_4.	88
Figura 4-43. Ensayos de dureza con PCE DX DS para dos caras.	89
Figura 4-44. Ensayos de dureza con PCE DX DS para la cara trasera.	89
Figura 4-45. Preparación de la muestra AC1_3, para la realización de SEM-EDS.	90
Figura 4-46. Ensuciamiento interior y superficial de la probeta con SEM.	90
Figura 4-47. Mapeo y composición de la muestra para un enfoque puntual de 100µm.	91
Figura 4-48. Mapeo y composición de la muestra para un enfoque puntual de 40µm.	92
Figura 4-49. Coloraciones detectadas en función del componente dominante.	92

Figura 4-50. Espectro atómico y cuantificación por el equipo SEM-EDS.	93
Figura 4-51. Interface Statistica para diseño Plackett-Burman.	94
Figura 4-52. Interface para obtener resultados estadísticos en Statistica.	94
Figura 4-53. Diagrama espina de pez para representar las variables que afectan a la entalpía.	95
Figura 4-54. Diagrama de Pareto con siete variables independientes y entalpía como variable dependiente.	95
Figura 4-55. Diagrama predicción vs obtenidos de siete factores a dos niveles para la entalpía.	96
Figura 4-56. Superficie de respuesta 3D con los factores más representativos relativos a la entalpía.	97
Figura 4-57. Representación topográfica de contorno Base-PCM para entalpía como variable dependiente.	97
Figura 4-58. Diagrama espina de pez para representar las variables que afectan a la dureza.	98
Figura 4-59. Diagrama de Pareto con siete variables independientes y dureza como variable dependiente.	98
Figura 4-60. Diagrama predicción vs obtenidos de siete factores a dos niveles para la dureza.	99
Figura 4-61. Superficie de respuesta 3D con los factores más representativos relativos a la dureza.	100
Figura 4-62. Representación topográfica de contorno Base-PCM para dureza como variable dependiente.	100
Figura 4-63. Presupuesto desglosado de la reparación de un motor C18.	102
Figura 5-1. Ámbitos de aplicación en la Armada.	105
Figura A1-1. Ubicación de los diez sensores en la Lancha de Instrucción “GM Salas”.	116
Figura A2-1. Histograma térmico recogido por los sensores iButton.	117
Figura A3-1. Báscula analítica Blauscal.	119
Figura A3-2. Vaso de precipitado de cristal sin graduación numérica.	119
Figura A3-3. Mortero y pico de porcelana.	119
Figura A3-4. Varilla agitadora usada para batir la mezcla multicomponente en vaso de precipitado.	120
Figura A3-5. Jeringas para las soluciones líquidas.	120
Figura A3-6. Termómetro digital de Hanna.	120
Figura A3-7. Moldes probetas series largas y estrechas.	121
Figura A3-8. Moldes probetas series cortas y anchas.	121
Figura A3-9. Probetas al cobre para tres parafinas distintas.	123
Figura A3-10. Probetas al aluminio para tres parafinas distintas.	123
Figura A3-11. Probetas al grafito para tres parafinas distintas.	123
Figura A3-12. Vista de las características físicas de las probetas al cobre.	124
Figura A3-13. Vista de las características físicas de las probetas al aluminio.	124
Figura A3-14. Vista de las características físicas de las probetas al grafito.	124

Figura A3-15. Vista en planta de las superficies de las probetas en contacto con el ambiente para sesión 2.....	125
Figura A3-16. Detalle individual de las muestras del experimento de la sesión 2.....	126
Figura A3-17. Imagen termográfica tomada con la cámara Flir i7 de la muestra AA7_2.....	127
Figura A3-18. Reacciones exotérmicas relacionadas con el curado de las muestras a partir de la hora H, sesión 2.....	127
Figura A3-19. Vista en planta de las superficies de las probetas en contacto con el ambiente para sesión 3.....	128
Figura A3-20. Detalle individual de las muestras del experimento de la sesión 3.....	129
Figura A3-21. Reacciones exotérmicas relacionadas con el curado de las muestras a partir de la hora H, sesión 3.....	129
Figura A3-22. Vista en planta de las superficies de las probetas en contacto con el ambiente para sesión 5.....	130
Figura A3-23. Detalle de las probetas combinación de resina y espesante (amarillas) a dos niveles.	130
Figura A3-24. Detalle de las probetas puras en resina (transparentes) a dos niveles.....	131
Figura A3-25. Detalle individual de las muestras del experimento de la sesión 5.....	131
Figura A3-26. Ensayos de dureza shore A de las muestras del experimento Plackett-Burman....	132
Figura A3-27. Equivalencia de las durezas shore A y D a resistencia a tracción.	133
Figura A5-1. Imagen con integración de picos. Entalpías de la muestra AC1_4.....	139
Figura A5-2. Imagen con integración de picos. Entalpías de la muestra AC2_4.....	140
Figura A5-3. Imagen con integración de picos. Entalpías de la muestra AC4_4.....	141
Figura A5-4. Imagen con integración de picos. Entalpías de la muestra AC5_4.....	142
Figura A5-5. Imagen con integración de picos. Entalpías de la muestra AC6_4.....	143
Figura A5-6. Imagen con integración de picos. Entalpías de la muestra AC8_4.....	144
Figura A6-1. SEM-EDS, superficial de microestructura 60µm.	145
Figura A6-2. SEM-EDS, superficial de microestructura 30µm, en partícula de aluminio.	146
Figura A6- 3. SEM-EDS, superficial de microestructura 30µm, en partícula de calcio.	147
Figura A6-4. SEM-EDS, superficial de microestructura 30µm, en partícula de carbono.....	148
Figura A6-5. SEM-EDS, superficial de microestructura 20µm, en partícula que contiene silicio y potasio.	149
Figura A6-6. SEM-EDS, superficial de microestructura 20µm, en partícula de aluminio.	150
Figura A6-7. SEM-EDS, superficial de microestructura 20µm, en partícula de potasio.	151
Figura A6-8. SEM-EDS, superficial de microestructura 20µm, en partícula de calcio.	152
Figura A6-9. SEM-EDS, superficial de microestructura 20µm, en partícula de cloro (1).....	153
Figura A6-10. SEM-EDS, superficial de microestructura 20µm, en partícula de cloro (2).....	154

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1. Características generales de las Lanchas de Instrucción [6].	17
Tabla 2-1. Clasificación de matrices y propiedades.	28
Tabla 2-2. Resumen ventajas y desventajas de los PCM [36].	31
Tabla 2-3. Principales propiedades de las resinas epoxi [38].	33
Tabla 2-4. Fases durante el curado de resinas epoxi [41].	34
Tabla 2-5. Técnicas de reciclado de composites [44].	37
Tabla 3-1. Imágenes infrarrojas en los equipos. Ubicación de los sensores iButton. Rango temperaturas: máximo, mínimo y promedio (°C).	43
Tabla 3-2. Designación del sensor y ubicación en la Lancha de Instrucción “GM Salas”.	44
Tabla 3-3. Interpretación estadística diagramas de tipo violín.	46
Tabla 3-4. Resumen de las características de los PCM propuestos.	48
Tabla 3-5. Resumen de las propiedades de la resina epoxi 37% de contenido Bio.	48
Tabla 3-6. Comparativa de las propiedades del aluminio y cobre.	49
Tabla 3-7. Diseño factorial de selección: factores más importantes y niveles experimentales.	49
Tabla 3-8. Construcción de la matriz para ocho experimentos, cinco variables a dos niveles.	50
Tabla 3-9. Secuencia experimental, pocillo con muestra, equipo TG-DTA/DSC, balanza y termobalanza.	53
Tabla 3-10. Durómetros: clasificación.	56
Tabla 4-1. Interpretación de los procesos térmicos obtenidos mediante el equipo TGA-DSC.	59
Tabla 4-2. Diseño experimental Plackett-Burman AC1_4.	61
Tabla 4-3. HF de los procesos para AC1_4.	61
Tabla 4-4. Diseño experimental Plackett-Burman AC2_4.	64
Tabla 4-5. HF de los procesos para AC2_4.	64
Tabla 4-6. Diseño experimental Plackett-Burman AC3_4.	66
Tabla 4-7. HF de los procesos para AC3_4.	66
Tabla 4-8. Diseño experimental Plackett-Burman AC4_4.	68
Tabla 4-9. HF de los procesos para AC4_4.	68
Tabla 4-10. Diseño experimental Plackett-Burman AC5_4.	71
Tabla 4-11. HF de los procesos para AC5_4.	71
Tabla 4-12. Diseño experimental Plackett-Burman AC6_4.	73
Tabla 4-13. HF de los procesos para AC6_4.	73
Tabla 4-14. Diseño experimental Plackett-Burman AC7_4.	75
Tabla 4-15. HF de los procesos para AC7_4.	75
Tabla 4-16. Diseño experimental Plackett-Burman AC8_4.	77

Tabla 4-17. HF de los procesos para la muestra AC8_4.	77
Tabla 4-18. HF en los procesos para el PCM.	79
Tabla 4-19. HF en los procesos para la resina epoxi y catalizador.	81
Tabla 4-20. HF en los procesos para la base epoxi y espesante.	83
Tabla 4-21. Cuadro resumen de posibles opciones como recubrimiento.	86
Tabla 4-22. Entalpías en los ciclos de solidificación y fusión.	86
Tabla 4-23. Comparativa teórico-experimental en las temperaturas de fusión y solidificación del PCM.	88
Tabla 4-24. Comparativa teórica-experimental en la dureza shore D.	90
Tabla 4-25. Composición de la Cera Candelilla típica refinada [52].	91
Tabla 4-26. Naturaleza de los componentes de la muestra AC3_3.	93
Tabla 4-27. Porcentajes del diagrama de Pareto para maximizar las propiedades térmicas.	96
Tabla 4-28. Porcentajes del diagrama de Pareto para maximizar las propiedades mecánicas.	99
Tabla 4-29. Comprobación de los factores en la muestra propuesta como recubrimiento.	101

GLOSARIO DE TÉRMINOS

MAGNITUDES

ΔU	Variación de energía interna ($1J=1W.s$)
Ac	Área transversal
Ce	Calor específico ($J/kg.K$)
Cp	Capacidad calorífica (J/K)
f	Frecuencia (Hz)
HF	Flujo de calor/Velocidad de transferencia calorífica (W)
l	Longitud (m)
L	Calor latente específico (kJ/kg)
P	Presión ($1 Pa= 1N/m^2$)
R	Resistencia térmica ($m^2.K/W$)
t	Tiempo (s)
ΔH_{fus}	Entalpía de fusión (J/g)
ΔT	Variación de temperatura ($^{\circ}C$)
Q	Energía calorífica (J)
Tf	Temperatura de fusión ($1^{\circ}C = K - 273$)
Tg	Temperatura de transición vítrea ($^{\circ}C$)
m	Masa (kg)
ρ	Densidad (kg/m^3)
σ	Tensión (MPa)

SIGLAS

AC	Corriente alterna
CIC	Centro de información y combate
CMC	Compuestos de matriz cerámica
CMM	Compuestos de matriz metálica
CMP	Compuestos de matriz polimérica
CVP	Ciclo de vida de un producto
DC	Corriente continua

<i>DSC</i>	Calorimetría diferencial de barrido
<i>EDS</i>	Espectrometría de dispersión de energía de rayos X
<i>ENM</i>	Escuela Naval Militar
<i>GM</i>	Guardiamarina
<i>LHS</i>	Almacenamiento de calor latente
<i>MC</i>	Material compuesto
<i>NBQR</i>	Nuclear, biológica, química y radiológica
<i>PCM</i>	Material de cambio de fase
<i>SAP</i>	Polvo de aluminio sinterizado
<i>SEM</i>	Microscopía electrónica de barrido
<i>TFG</i>	Trabajo de fin de grado
<i>TGA</i>	Análisis Termogravimétrico

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Objetivo

Se establece como objetivo principal del trabajo dar respuesta a la siguiente pregunta: ¿Es posible mejorar el comportamiento térmico y mecánico de los elementos más críticos mediante el uso de recubrimientos de composites? Para contestar, será necesario conocer las siguientes cuestiones:

- Los elementos que componen los motores de las Lanchas de Instrucción y sus máquinas, son un claro objetivo de mejora porque están sometidos a cambios violentos de revoluciones, arrancados y parados imprevistos, largos periodos de navegación y frecuentes adversidades que pueden perjudicar su vida útil (CVP).
- La cámara de máquinas, y en consecuencia los equipos que allí se ubican, alcanzan elevadas temperaturas. Estas son resultado del trabajo de los motores y otros sistemas. De la combinación de las fuentes de calor resulta una emisión característica de radiaciones, llamada firma infrarroja, la cual, cobra importancia tácticamente y reducirla se convierte en esencial (evitar detectabilidad mediante la disminución de gradiente térmico).
- El empleo de recubrimientos de composites con efecto de barrera térmica aumentará las prestaciones de dos formas posibles. La primera será mediante almacenamiento calorífico, permitiendo conservar y aprovechar la energía residual de otras fuentes, equilibrando la demanda energética; y la segunda manera como medio de mantenimiento predictivo.

1.2 Motivación e innovación

Respecto a la ciencia y tecnología de los materiales, como rama emergente, aparece el mercado del plástico en general, y el de los composites en particular; una industria en alza con buenas perspectivas de crecimiento en el futuro más inmediato [1]. El método que se desarrollará en el trabajo será la introducción de resinas epoxi como matriz que encapsula material de cambio de fase (PCM) junto a otros aditivos. Esta técnica vanguardista se está aplicando actualmente como forma de acumulación de energía térmica.

Las múltiples posibilidades que ofrecen y su compatibilidad con otras sustancias de naturalezas dispares, hacen que este tipo de materiales se hayan introducido en todos los ámbitos de la ingeniería. Entre las ventajas de los composites respecto a los materiales tradicionales utilizados en aplicaciones del sector de defensa, destacan la reducción de peso, el novedoso diseño, un sencillo y bajo mantenimiento, y su mejor comportamiento frente a la corrosión, factor clave para maximizar la vida útil de cualquier elemento en ambientes marinos.

1.3 Contextualización

La naturaleza humana se ha distinguido siempre por ser capaz de transformar el entorno desde la Antigüedad hasta nuestros días (Figura 1-1). Dicho esfuerzo innovador se ha visto motivado por la percepción del medio como una oferta de recursos susceptibles de ser mejorados para satisfacer otras necesidades radicalmente distintas a las que se tenía inicialmente, o de las que cumplía en la mera naturaleza.



Figura 1-1. Evolución de los materiales desde la Edad de Piedra, Edad del Cobre y Edad del Hierro [2].

Los principales avances en la comprensión y utilización de los materiales compuestos han ocurrido durante los últimos veinte años, dando pasos agigantados en la última década tal y como aclara la Figura 1-2. Es el comienzo de la era de los materiales compuestos avanzados cuyas aplicaciones son tan exigentes como la estructura externa de un avión de combate. La Ciencia de los Materiales investiga la relación entre la estructura y las propiedades de los materiales.

La clasificación de los materiales atiende a las propiedades y estructura molecular, agrupándolos en las siguientes categorías: polímeros, cerámicos y metálicos [3]. Los materiales compuestos son entonces producto de la combinación de alguno de los anteriores, por tanto, definir sus características resulta complejo.

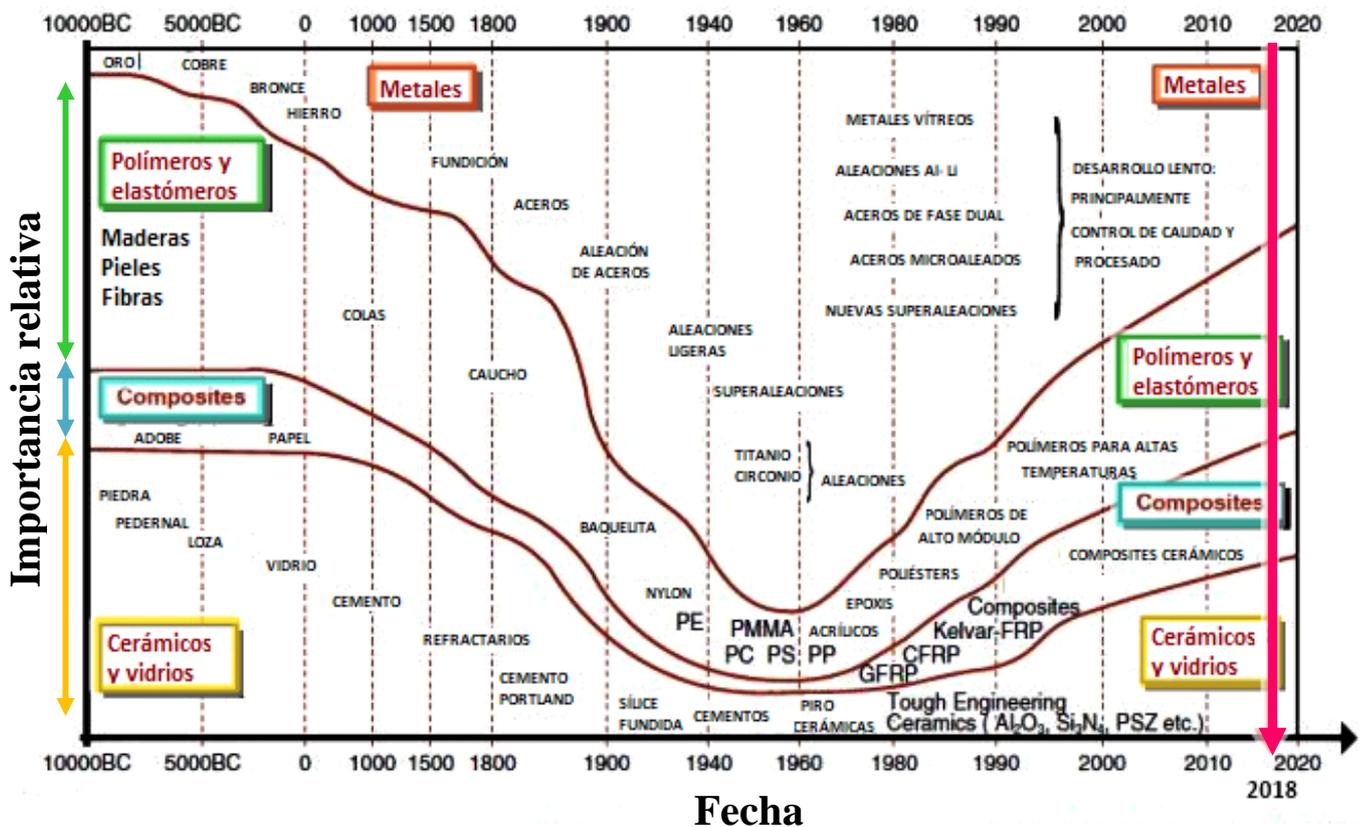


Figura 1-2. Historia de la evolución de los materiales [4].

Se entiende por recubrimiento aquellas películas finas que cubren partes o la totalidad de superficies de piezas de uso técnico con el fin de aportarles mayor dureza, mejor resistencia al desgaste y menor coeficiente de transmisión del calor entre otros muchos propósitos [5]. Para poder validar el recubrimiento de un composite de PCM embebido en base de resina epoxi con efecto de barrera térmica, es necesario que se cumplan tres condiciones: establecer un objeto de estudio a pequeña escala; que sea cercano y del que se posea información suficiente para hacer un seguimiento; y económicamente viable.

Con tales premisas se decide que las Lanchas de Instrucción son objetivos ideales. Estos buques son el medio de adiestramiento a flote de los alumnos de la Escuela Naval Militar (ENM), y cualquier medida que ayude a alargar su CVP supone un beneficio de índole económico y material.

1.3.1 Descripción de las Lanchas de Instrucción

Se describen a continuación las Lanchas de Instrucción, plataformas en las que se analizará el rango de temperaturas a las que están expuestos equipamientos de interés. La descripción abarcará desde una definición general hasta su planta propulsora e instalación eléctrica. Se definirán las zonas a realizar el estudio térmico y los criterios para la selección de aquellos elementos necesitados de protección térmica. El composite estará formado por resina epoxi, PCM, espesante y cargas metálicas.

1.3.1.1 Generalidades

Las Lanchas de Instrucción son embarcaciones fabricadas en PRFV (Poliéster Reforzado en Fibra de Vidrio), con casco en forma de V y propulsión diésel (Tabla 1-1).

Características principales	
Eslora total	20,50 m
Manga del casco	4,90 m
Puntal	2,56 m
Capacidad de agua	500 l
Potencia máxima	2x 747 kW
Velocidad máxima	23 nudos
Desplazamiento en rosca	29,5 Tm

Tabla 1-1. Características generales de las Lanchas de Instrucción [6].

1.3.1.2 Planta propulsora

Cada Lancha de Instrucción tiene dos motores marinos diésel CATERPILLAR C18, y dos reductores-inversores hidráulicos. La cámara de máquinas está en la cubierta 2, situada a popa de la embarcación, donde se alojan los motores principales, bomba contra incendios, las baterías, extractores de aire, las tomas de mar, los filtros de gas-oíl, los detectores contra incendios y alarma de CO₂ bombas de achique, cargador de baterías, repartidor de carga y motores auxiliares [7].

Motor propulsor: Es un motor diésel marino de alta potencia, sobrealimentado, refrigerado por dos intercambiadores de calor líquido-líquido en los que el agua procedente del mar enfría al aceite del motor y al líquido refrigerante del motor, con una potencia máxima para servicio continuo de 747 kW a 2300 rpm (Figura 1-3).

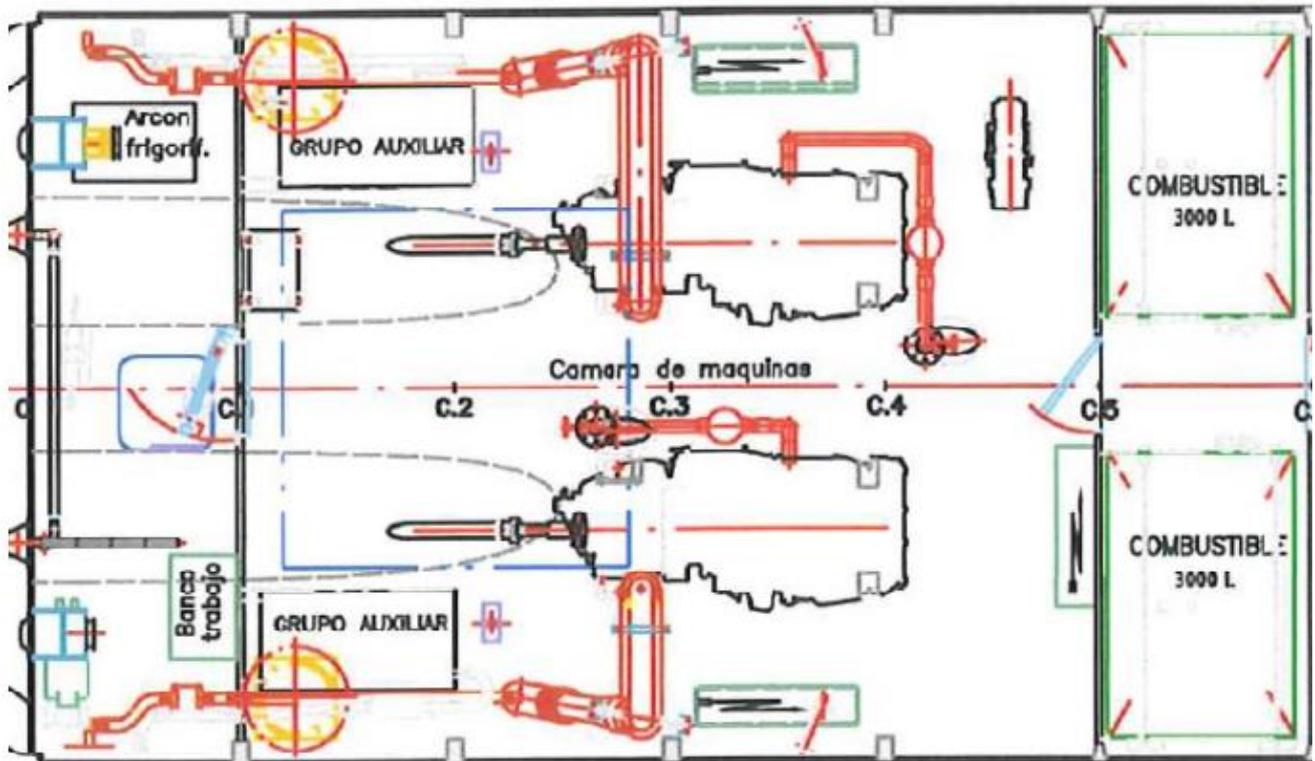


Figura 1-3. Plano de disposición de la cámara de máquinas de las Lanchas de Instrucción [7].

1.3.1.3 Instalación eléctrica

La instalación eléctrica de las Lanchas de Instrucción tiene tres tipos de alimentación, 24V DC, 220V AC monofásica a 50 Hz y 380V AC trifásica a 50 Hz. Los buques se alimentan de 380 V CA que reciben desde tierra o desde los generadores de a bordo. La corriente alimenta al cuadro principal ubicado en la cámara de máquinas. Desde el cuadro se alimenta un transformador de 380-220 V CA. Este transformador, alimenta distintos equipos del barco y a los cargadores de las baterías que utilizan 24 V [7].

1.4 Energía, sociedad y sostenibilidad

Para optimizar energéticamente las Lanchas de Instrucción es necesario plantearse si mediante el uso de recubrimientos con efecto de barrera térmica se conseguiría reducir el consumo de una cantidad significativa de combustible destinada a la refrigeración de ciertos equipos. La posibilidad de ahorrar recursos energéticos a bordo de una plataforma perteneciente a la Armada supondría una mejora de las instalaciones por ser un medio que da a conocer las nuevas tecnologías y un ejemplo de cómo hacer un uso provechoso y responsable de los recursos.

Si se realiza un balance de energía en un motor térmico, se observa que la energía del combustible a la entrada se divide aproximadamente en tres partes iguales: la energía convertida en potencia útil, la energía entregada a la refrigeración y la energía perdida en los gases de escape, sirva como explicación la Figura 1-4 como ejemplo ilustrativo. El trabajo está enfocado a alcanzar procesos cuasi-adiabáticos para aminorar las pérdidas [8].

Cabe destacar la importancia de crear un composite que pueda ser post-tratado o reciclable de acuerdo a la situación mundial de agotamiento de recursos materiales, en la cual, cualquier acción que favorezca la sostenibilidad de los sistemas energéticos es sinónimo de concienciación ante el problema y constituye avances en la tecnología medioambiental.

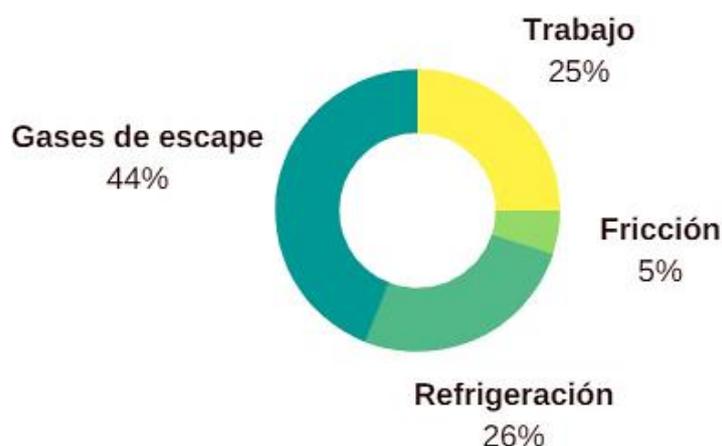


Figura 1-4. Balance energético en motores térmicos aplicable a las Lanchas de Instrucción.

La disponibilidad de energía mediante la explotación de recursos, ha transformado la sociedad. Dicha capacidad fungible de producir trabajo, es uno de los pilares fundamentales del progreso y está íntimamente relacionada con los materiales. Es inevitable que existan restricciones energéticas procedentes de fuentes no renovables, pues la demanda es continua y los medios limitados.

En la actualidad la tendencia alcista de los precios del petróleo y gas natural, la elevada dependencia de combustibles fósiles y el aumento del consumismo, suponen un incremento de los costes energéticos. En consecuencia, resulta necesario implantar sistemas eficientes que traten de aprovechar las fuentes de energía, sobre todo en las instalaciones de mayor consumo [9].

La dependencia energética europea obligó al gobierno tomar medidas políticas ambientales (por ejemplo: “*Ley 2/2011, Economía Sostenible*”) de obligado cumplimiento para corregir el excesivo consumismo y contribuir en la sostenibilidad del medioambiente. La Figura 1-5 muestra la factura gallega, producto de las exigencias del confort por parte de los hogares en la comunidad [10].

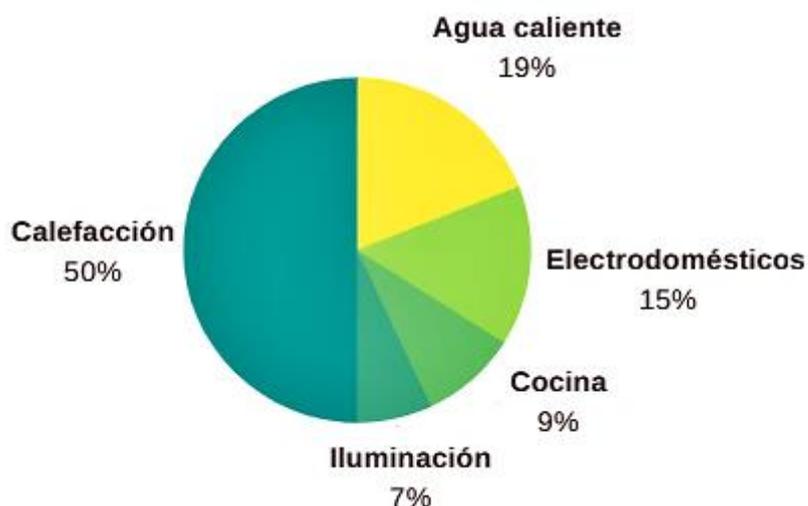


Figura 1-5. Utilización de la energía en el sector doméstico en Galicia año 2016 [10].

Ante este panorama es inevitable considerar que el almacenamiento de energía representa una técnica activa para hacer frente a las necesidades de dependencia mencionadas anteriormente. Sería lógico pensar que una manera eficaz de optimizar esta situación es separar la producción y el consumo energético, de forma que se puedan aprovechar los periodos diarios de no uso de una instalación para producir y almacenar la energía necesaria para optimizar los picos de demanda [11]. Metafóricamente, pero en el ámbito térmico, es equiparable al funcionamiento de un volante de inercia: un elemento capaz de almacenar energía mecánica en forma de energía cinética que la ceden al sistema cuando se requiera.

1.5 Organización de la memoria

Supone un trabajo estructurado expuesto en los siguientes apartados:

- Se comenzará con una definición de los objetivos, el porqué del concepto de innovación, abordando una somera reseña sobre la evolución de los materiales hasta nuestros días. Se incluye la descripción de la plataforma de interés y una contextualización de la situación de dependencia energética que ayuda a comprender la necesidad de desarrollar los materiales compuestos.
- A continuación, se revisará el estado del arte comenzando con una breve introducción sobre cómo la sociedad tiende en los últimos años a mostrar especial preocupación por los materiales de cambio de fase. Se estudiarán los factores que más afectan en los ambientes navales a los metales y composites para su reciclado y mantener un comportamiento ambiental responsable. Se explicará con detalle los principios teóricos termodinámicos y químicos que ayudan a comprender la función y combinación del PCM con las resinas epoxi, espesantes y cargas metálicas.
- Se desarrollará el estudio previo llevado a cabo en las Lanchas de Instrucción concerniente al rango térmico alcanzado en diez equipos distintos y los criterios de selección de los mismos. Se definirá la metodología experimental y el proceso de preparación de las probetas combinando los distintos componentes.
- En el apartado de resultados y discusión, se explicará y analizará la información obtenida, profundizando en la caracterización térmica (DSC-TGA), mecánica (ensayos de dureza) y unas imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS) que facilitarán el conocimiento sobre la compacidad, composición química y homogeneidad de las muestras. Se acompañará con un conjunto de resultados estadísticos que evaluarán la influencia de los factores considerados para conseguir obtener unas propiedades únicas.
- Para finalizar, se expondrán de manera breve las conclusiones más destacables de este trabajo, así como las líneas futuras que se consideran más interesantes para continuar la tendencia de este estudio. Se dedicará una sección única, de las diversas aplicaciones posibles en la Armada.
- Por último, se reflejarán todas las referencias bibliográficas consultadas para el desarrollo de este trabajo, adjuntando a posteriori algunos anexos, los cuales, recogen información complementaria recopilada para la realización de este estudio que se considera que es necesario presentar por su valor explicativo, aunque no en la memoria debido a su extensión.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 Antecedentes

Uno de los retos principales a bordo de los buques de la Armada, reside en el funcionamiento bajo condiciones óptimas de trabajo. El desgaste, mal funcionamiento, o pérdida por fatiga térmico-mecánica, suponen la disminución de eficiencia en el rendimiento y aumento de pérdidas económicas. Al final, la suma de todos los inconvenientes se convierte en una disminución en la eficacia de los recursos materiales y personales, así como un perjuicio a su CVP.

Con la aplicación de protectores térmicos personalizados, los sistemas resultarán más eficientes energéticamente. Con su uso se pretende conseguir amortiguar efectos indeseables, tales como el sobrecalentamiento. Por esta razón el estudio e implantación de composites adquiere un papel fundamental (Figura 2-1); estudiar sus características y cómo reaccionan con otras sustancias resultará decisivo para su correcta utilización. Se analizan las posibilidades que presentan en la acumulación de grandes cantidades de calor en espacios reducidos, como pueden ser los generadores o líneas de escape de gases de combustión.

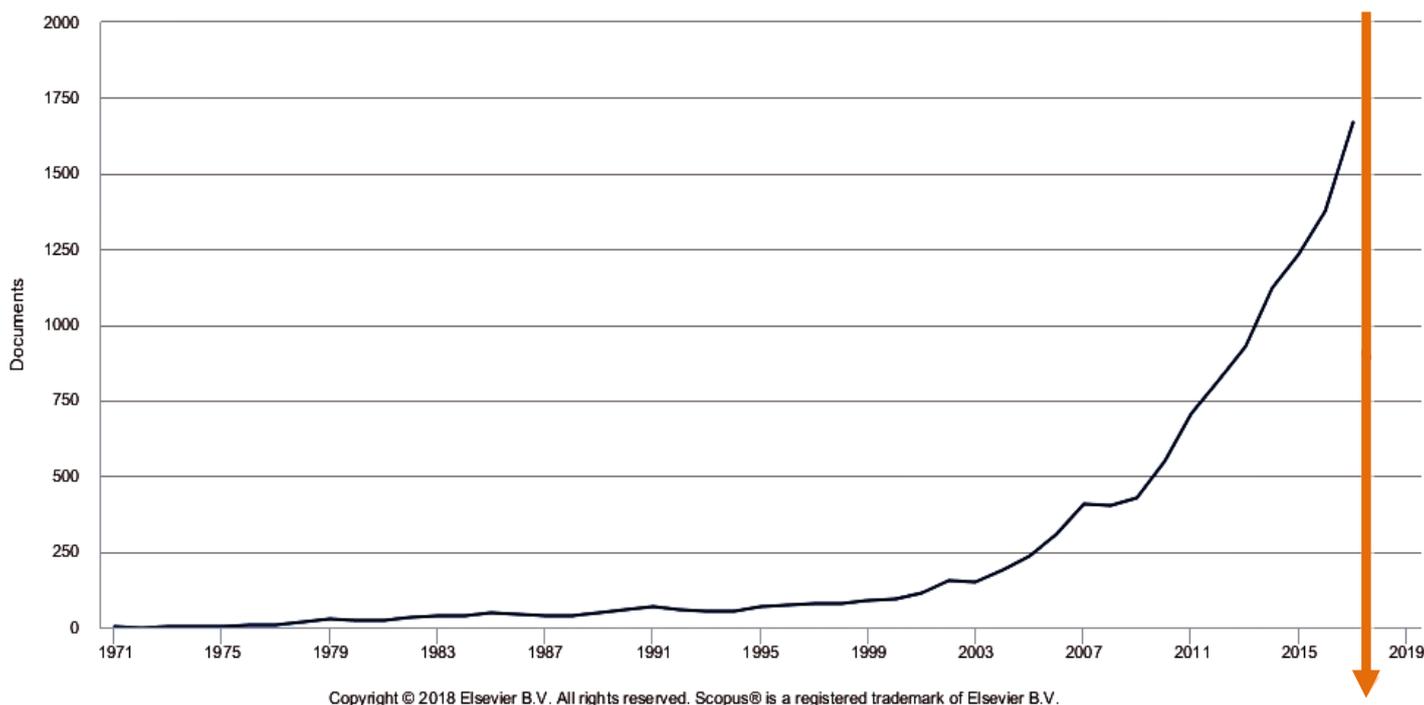


Figura 2-1. Gráfica que muestra la preocupación e interés mundial en los últimos años por los PCM [12].

2.2 Proceso de selección de los materiales

Atendiendo a la secuencia de la Figura 2-2, se fija como aplicación confeccionar un recubrimiento aplicable sobre elementos de equipos específicos pertenecientes a las Lanchas de Instrucción. El propósito consistirá en reducir la fatiga térmica y mecánica. Se elaborará un material compuesto formado por resina epoxi, catalizador, espesante, PCM y cargas metálicas; cada uno de estos componentes aporta una característica distinta, y en conjunción, constituyen un recubrimiento personalizado.



Figura 2-2. Esquema del proceso de selección de los materiales.

2.3 Materiales expuestos a ambientes marinos: principales inconvenientes

La composición e integridad física de un material puede ser alterada por diversos agentes. Es importante conocer qué factores son, cómo pueden afectar a los equipos emplazados en buques y su tratamiento una vez alcanzado su CVP para que sean respetuosos con el medioambiente. En el presente TFG será importante analizar qué causas perjudican al material base: un metal, (con buena conductividad térmica) y al recubrimiento de composites (el cuál es una mezcla de materiales primarios con matriz polimérica, CMP).

2.3.1 Corrosión química

En la corrosión química, un material se disuelve en un medio líquido corrosivo como puede ser el agua salada. El material se disuelve, hasta consumirse o saturar el líquido. En los recubrimientos es importante analizar el ataque químico de los polímeros ya que cuando se incorpora disolvente dentro del polímero, las moléculas de disolvente más pequeñas separan las cadenas, causando esponjamiento [3]. Esto se traduce en una reducción de la resistencia de las uniones internas o pérdida de material y debilitamiento de la parte polimérica, véase la Figura 2-3.

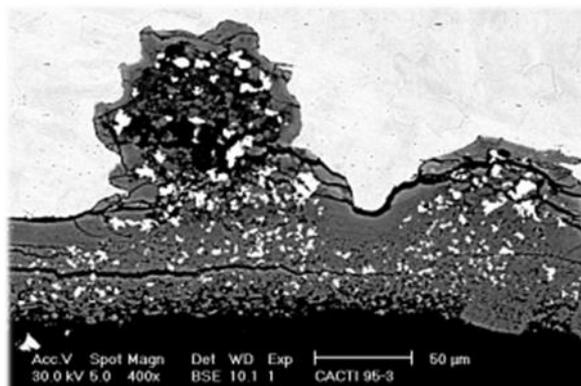


Figura 2-3. Metalografía realizada por SEM de ataque por corrosión [13].

2.3.2 Degradación microbiana y polímeros biodegradables

El ataque microbiano es un caso particular de corrosión en polímeros. Los de alto peso molecular (la base del recubrimiento es una resina epoxi de naturaleza termoestable), son altamente inmunes a este ataque. Sin embargo, conviene destacar que la presencia de aditivos que reducen el grado de polimerización y aumenta la vulnerabilidad pudiendo descomponerse en moléculas de bajo peso molecular hasta ser ingeridos parcial o totalmente por microbios. Ante este previsible y acreditado tipo de ataque puede ser útil y beneficioso, la producción de polímeros biodegradables ayudando a eliminar materiales de la corriente de desperdicios. La biodegradación requiere la conversión completa del polímero en CO_2 , H_2O y sales inorgánicas [14].

2.3.3 Oxidación y otras reacciones gaseosas

Existen muchas sustancias y compuestos que pueden reaccionar con el oxígeno y otros gases. Igual que la corrosión, estas reacciones pueden alterar la composición, propiedades e integridad del material. En la oxidación de los metales son destacables varios aspectos: la naturaleza de la película de oxígeno que se forma y la velocidad de oxidación. Esta capacidad de oxidación en materiales metálicos viene dada por la energía libre de formación del óxido. Una gran energía libre negativa indica que el óxido es más estable [3].

2.4 Introducción a la termodinámica

La termodinámica es la rama de la ciencia dedicada al estudio de la energía, sus formas y transformaciones, así como sus interacciones con la materia [15]. Para realizar un buen estudio, será necesario reflexionar sobre el lugar y utilidad que tiene esta disciplina.

2.4.1 Conceptos y definiciones

Fase: Se denomina fase a cada una de las zonas macroscópicas del espacio de una composición química, y las propiedades físicas homogéneas, que conforman un sistema. Los sistemas monofásicos se denominan homogéneos, y los que están formados por varias fases se denominan mezclas o sistemas heterogéneos. La Figura 2-4 muestra el punto triple (línea triple de la superficie tridimensional P, v, T), estado de referencia a la hora de definir las escalas de temperaturas; y el punto crítico, lugar donde se unen las líneas de líquido saturado y vapor saturado [16].

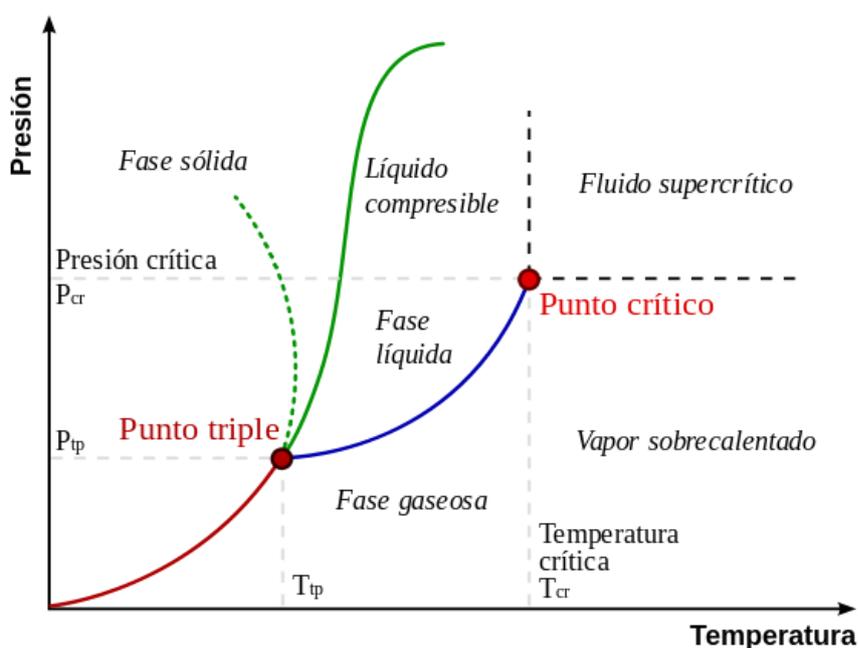


Figura 2-4. Diagrama de cambio de fases típico de una sustancia estándar según presión y temperatura [17].

Cambio de fase: Fenómeno que una sustancia pura experimenta tras alterar su estado físico, véase la Figura 2-5. La descripción del cambio de fase desde el punto de vista termodinámico, se estudia en base a los valores de temperatura y presión a los que se somete una sustancia durante la transformación. La entropía y el volumen cambian durante la variación. Además, debido a que se realizan bajo condiciones de equilibrio termodinámico, los cambios de fase son reversibles [18]. Se debe establecer un rango de temperaturas entre las cuales, el PCM pueda recuperar su estado inicial. Estos procesos se evaluarán mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) (solidificación y fusión).



Figura 2-5. Cambios de fase que presenta la materia [19].

2.4.2 Aplicación de los conceptos teóricos

- **Principio cero:** Si dos sistemas están en equilibrio térmico independientemente de un tercer sistema, deben estar en equilibrio térmico entre sí. Ayuda a definir la temperatura [20].
- **Primer principio:** Esta ley también recibe el nombre de conservación de la energía (Figura 2-6). El balance de energía se enuncia como: “Un cambio de la energía total (cinética, potencial e interna) es igual al trabajo realizado en la masa de control más el calor transferido a dicha masa” [15]. Matemáticamente se expresa así:

$$dE = \delta Q + \delta W \tag{1}$$

Donde:

dE es la energía de una masa de control

δQ es diferencial de calor

δW es diferencial de trabajo

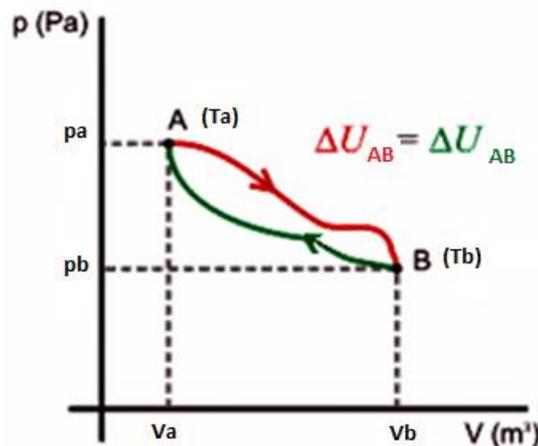


Figura 2-6. La variación de energía interna en un ciclo es siempre nula, ya que el estado inicial y el final coinciden: $\Delta U = 0$ [21].

inicial y el

• **Segundo principio:** La entropía S es una propiedad extensiva del equilibrio, siempre debe aumentar o permanecer constante en un sistema aislado. La dirección del proceso o sentido en el que varía una transformación se denomina función de estado de estado [15].

$$\delta Q = TdS \quad)$$

Donde:

δQ es diferencial de calor

T es la temperatura

dS es el cambio de entropía

Si $dS = \frac{\delta Q}{T}$ se trata de un proceso termodinámico reversible

2.5 Energía: Transferencia y almacenamiento.

Un material absorbe o cede calor al conseguir o perder fotones. Por tanto, la energía o el número de fotones que se requieren para cambiar en un grado la temperatura del material adquieren importancia [22].

• **La capacidad calorífica** es la energía necesaria para aumentar en un grado la temperatura de una mol de material. A temperaturas elevadas, la capacidad para un volumen dado de material se aproxima a la siguiente ecuación:

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad (3)$$

Donde:

C es la capacidad calorífica

Q es la cantidad de calor que produce un cambio de temperatura

ΔT es la variación de temperatura

• **Calor sensible** es aquel que recibe un cuerpo y hace que aumente su temperatura sin afectar a su estructura molecular y por lo tanto su estado físico. El almacenamiento de calor sensible se realiza mediante la transferencia de calor a un elemento que lo almacena sin cambiar de estado. Es el sistema más común y directo de almacenamiento de energía térmica, pero su gran inconveniente es el tamaño que requieren estos depósitos y las pérdidas cuando el entorno que le rodea se encuentra a una temperatura inferior.

$$Q_1 = m c \Delta T \quad (4)$$

Donde:

Q_1 es el calor sensible

m es la masa

c es el calor específico

ΔT es la variación de temperatura

• **Calor latente** es el calor de cambio de estado. Es la energía requerida por una sustancia para cambiar de fase, de sólido a líquido (calor de fusión) o de líquido a gaseoso (calor de vaporización). El material más común para el almacenamiento de calor latente serán los PCM. La energía térmica puede ser absorbida por dichos materiales en ambos estados: sólido y líquido. Su capacidad de almacenar grandes cantidades de calor es entre 5 y 14 veces más en el mismo volumen. Este cambio de estado viene definido por las siguientes ecuaciones. Para su total comprensión, véase la Figura 2-7.

$$Q_2 = m L$$

Donde:

Q_2 es el calor latente

m es la masa

L es el calor latente específico

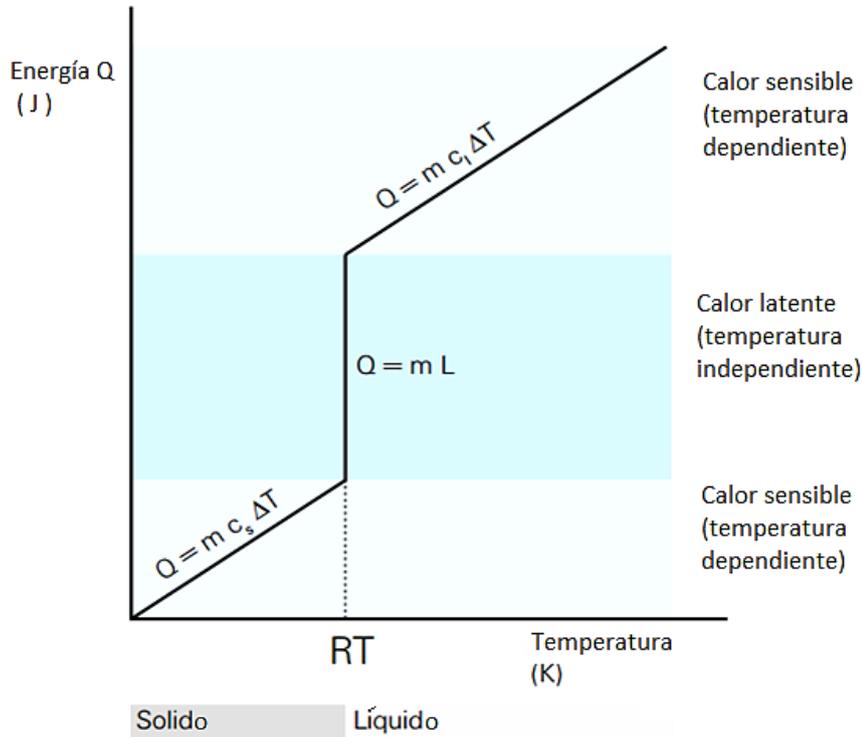


Figura 2-7. Diagrama cambio de fase según energía y temperatura [15].

Entalpía de fusión es la cantidad de energía calorífica que se debe transferir a un mol de una sustancia para que, alcanzada su temperatura de fusión, cambie de fase sólida a líquida. Los procesos en los que el sistema absorbe calor son **endotérmicos**, y por criterio de signos, hará que la entalpía adquiera valores positivos [23].

En términos opuestos, se encuentra la **entalpía de solidificación**, cuyo concepto es el mismo que el anterior, pero en este caso para cambiar de fase líquida a sólida. Se asocian a ella los valores de entalpía negativos, referidos a **procesos exotérmicos** (aquellas en las que se cede o pierde energía calorífica).

Para procesos endotérmicos: $\Delta H = qp > 0$

Para procesos exotérmicos: $\Delta H = qp < 0$

Siendo:

qp calor cedido o absorbido a presión constante.

En el trabajo cobrarán especial importancia todos los procesos entálpicos endotérmicos, pues requiere energía que proviene del entorno. El fin del recubrimiento es que absorba su energía calorífica, consiguiendo aliviar térmicamente al motor.

2.6 Materiales compuestos

Un material compuesto, tal y como se viene adelantando, es la combinación de dos o más constituyentes de distinta composición y naturaleza, diferenciables físicamente y disgregables mecánicamente. Los componentes quedan repartidos uniformemente por la mezcla física con el fin de conseguir unas propiedades exclusivas. Se diseñan para satisfacer una determinada aplicación y cumplir unas particularidades que los materiales simples en sí, no pueden proporcionar [24]. Es necesario conocer las cantidades de las sustancias para garantizar una proporción razonable.

Como indica la Figura 2-8, pueden clasificarse en tres categorías, siendo objeto de estudio los reforzados con fibras (matrices epoxi):



Figura 2-8. Esquema clasificación materiales compuestos.

2.6.1 Matriz del material compuesto: función y clasificación

La matriz de un material compuesto es la parte en la cual se encuentra embebido el refuerzo, en otras palabras, es la fase continua que sostiene a cada fibra y permite que estas desarrollen sus funciones (Figura 2-9). La matriz contribuye de varias maneras, aportando: transferencia de carga a las fibras (interfase), hace de soporte de las fibras y protege la superficie de los refuerzos de abrasión mecánica, así como de otros factores ambientales, por ejemplo, la humedad.

La matriz puede ser clasificada en polimérica, cerámica o metálica (Tabla 2-1); La fabricación del material compuesto cambia en función del tipo de matriz, siendo las matrices poliméricas las más desarrolladas en la actualidad. Para elegir el tipo de matriz es necesario conocer la temperatura de trabajo: matrices poliméricas hasta 200 °C [25].

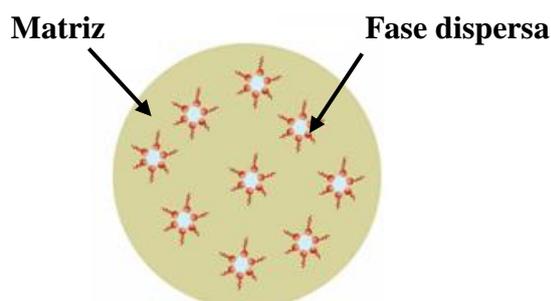


Figura 2-9. Morfología de un material compuesto: fase continua y fase dispersa.

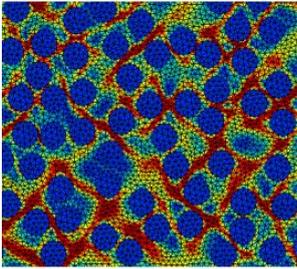
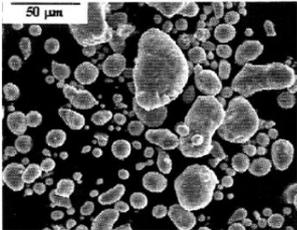
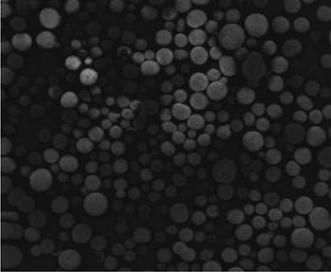
Tipos de Matrices	Características
<p><u>Compuestos de matriz metálica (CMM)</u></p> 	<ul style="list-style-type: none"> • Mejoran el comportamiento a fluencia respecto a la aleación base. • Se requieren fibras especiales para evitar reacción química fibra-matriz a altas temperaturas. • Costes de fabricación muy elevados.
<p>Figura 2-10. Microestructura CMM [26].</p>	
<p><u>Compuestos de matriz cerámica (CMC)</u></p> 	<ul style="list-style-type: none"> • Complejos tanto en su comportamiento como en su producción industrial. • Resistencia térmica propia de materiales cerámicos. • Buen desarrollo tanto en mecanizado como a soldadura. • Sensibles a la corrosión. • Altos costes de fabricación.
<p>Figura 2-11. Microestructura [C. Aluminio reforzado alúmina esférica [27].</p>	
<p><u>Compuestos de matriz polimérica (CMP)</u></p> 	<ul style="list-style-type: none"> • De mayor producción industrial. • Elevada resistencia y rigidez. Baja densidad. • No son corrosivos. Muy estables químicamente. • Altos resistentes térmicos. Bajo coeficiente de dilatación. • Costes de fabricación asequibles. • CMP pueden ser termoestables o termoplásticas.
<p>ura 2-12. Microestructura CMP [28].</p>	

Tabla 2-1. Clasificación de matrices y propiedades.

Dentro de la clasificación de los CMP, se estudiarán las matrices termoestables. Los materiales que poseen este tipo de matriz se caracterizan por experimentar unos procesos típicos de los polímeros termoestables: las reacciones de curado o reticulado (pueden hacerlo a temperatura ambiente). De ellas, se obtiene como resultado un compuesto rígido, estable químicamente, con buenas propiedades mecánicas y de bajo coste [29].

2.6.2 Características generales

Puede verse en Figura 2-13 las características principales de los materiales compuestos. Muchos podemos encontrarlos en la naturaleza, como la madera, por ejemplo, la cual está formada por fibras de celulosa flexibles embebidas en un material rígido llamado lignina, o los tejidos óseos y sistemas dentarios, formados por colágeno, una proteína resistente pero dúctil, y por apatita, un mineral frágil.

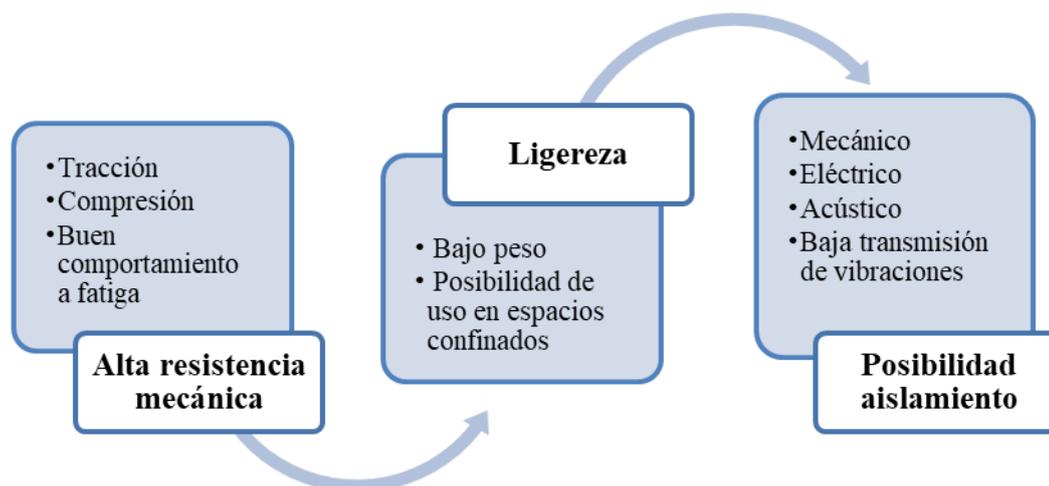


Figura 2-13. Características genéricas de los materiales compuestos, independientemente de la matriz.

2.6.3 Anisotropía

La anisotropía de un material es el cambio del valor de las propiedades mecánicas, térmicas o eléctricas, según la dirección que se escoja para ensayarlo. Se trata de una propiedad única en los materiales. Puede dar lugar a comportamientos no intuitivos y modos de fallo inesperados. La anisotropía como ventaja permite el diseño del material según la aplicación. La naturaleza realiza esta optimización de manera cotidiana; cada hueso adquiere una geometría, composición o propiedades adaptadas a la función y sollicitación mecánica a las que se ve sometida [3].

2.7 Materiales de cambio de fase (PCM)

2.7.1 Introducción y modo de funcionamiento

Se denomina así a los materiales que aprovechan la energía térmica para cambiar de fase. Poseen un alto calor de fusión, y son capaces de almacenar o liberar grandes cantidades de energía, especialmente en forma de calor latente (LHS, *Latent Heat Storage*). Este tipo de sustancias poseen unas excelentes capacidades de absorción y cesión de calor asociadas a los procesos de cambio de fase (fusión y/o solidificación), conocidos como calor sensible [30].

El modo de operación es sencillo, se estudia el rango de temperaturas en las que se desea que cambie de fase el PCM. Para el desarrollo del trabajo se dispondrá de una matriz polimérica (base de resina epoxi), en la que se encapsulará PCM en estado sólido, de manera que, si aumenta la temperatura del elemento a recubrir, el núcleo del material absorberá la energía calorífica (en forma de calor latente) a temperatura constante (isoterma). En consecuencia, el material se fusionará cambiando de estado sólido a estado líquido. Cuando la temperatura descienda, el núcleo del material perderá calor por conducción, solidificando y devolviendo energía calorífica al ambiente, véase la Figura 2-14.

Los materiales que almacenan energía en forma de calor latente son ideales en las siguientes aplicaciones: cuando exista una gran densidad energética, cuando el volumen y el peso sean limitantes en el sistema, y cuando se necesite obtener la energía almacenada a una temperatura constante [24].

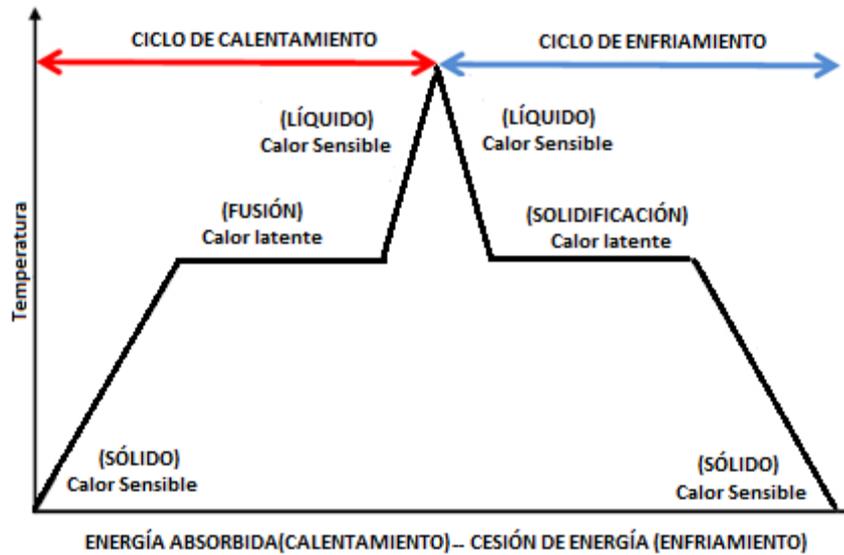


Figura 2-14. Funcionamiento de los materiales con cambio de fase de estado sólido a líquido (PCM) [31].

2.7.2 Clasificación

Supongamos como ejemplo de PCM, el hielo, que a 0 °C al absorber energía térmica pasa de estado sólido a líquido sin variar. Este proceso es reversible. De entre los posibles cambios de fase, en el trabajo se tratará el más interesante: de sólido a líquido, ya que, aunque la cantidad de energía almacenada es inferior que entre otros cambios de estado (de sólido a gas), la variación de volumen es menor y además se desea combinar la ventaja que supone el uso de PCM como almacenamiento de energía en forma de calor latente, con las propiedades de las resinas epoxi y cargas metálicas [32]. La clasificación de PCM correspondiente con el trabajo atiene a la Figura 2-15.

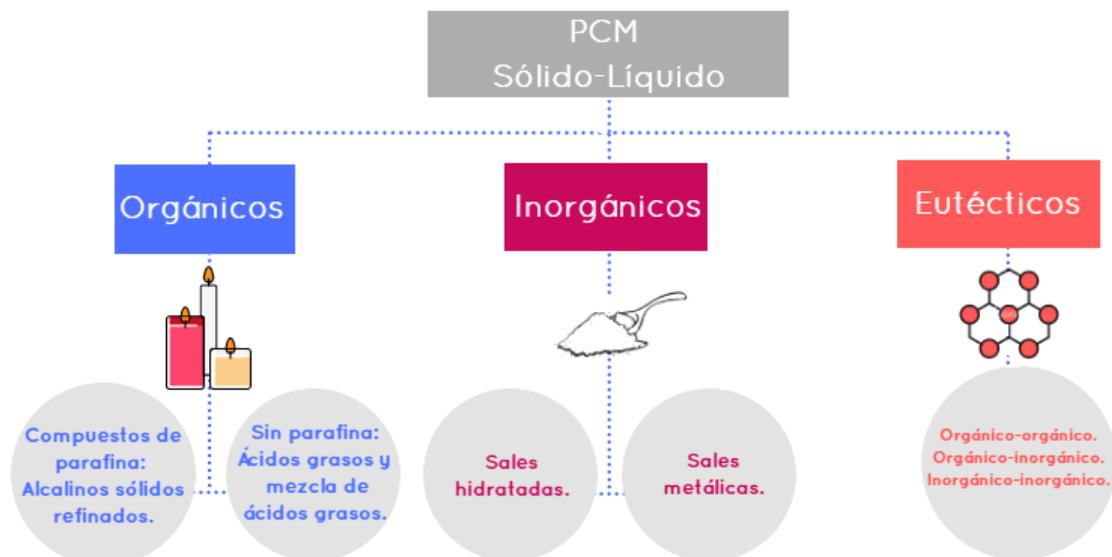


Figura 2-15. Esquema clasificación PCM de sólido a líquido.

- Las **parafinas** son ceras que derivan del petróleo y ácidos grasos naturales. Son útiles debido a su estabilidad térmico-química, lo que supone que al cambiar de fase no sufren corrosión. Su inconveniente principal es su inflamabilidad y la capacidad inferior para almacenar energía frente a los inorgánicos. Se desarrollará el trabajo en base a tres tipos de parafinas distintas, atendiendo a dos motivos: su condición ecológica inocua y porque no necesitan una T_f precisa, ni ciclos de refrigeración (Figura 2-16).

- Las **sales** tienen elevado calor latente por unidad de masa y no son inflamables. Su desventaja reside en que son más difíciles de tratar que los materiales orgánicos y tienen menos estabilidad térmico-química, pudiendo resultar corrosivas y necesitan ciclos de subenfriamiento con temperaturas exactas [33].

- Los **compuestos eutécticos** tienen puntos de fusión precisos similares a sustancias puras, además su densidad volumétrica de almacenamiento calorífico es ligeramente superior a la de los compuestos orgánicos [34].

2.7.3 Selección de PCM

Los factores más importantes a tener en cuenta en la selección son:

1. El rango de temperatura de la aplicación, es decir, a qué temperatura alcanza el punto de fusión el PCM.
2. El tipo de PCM orgánico, eutéctico o inorgánico dependiendo de las diferentes propiedades, sirva como referencia
3. La clase de producto (PCM puro, encapsulado o enlazado), dependiendo de la incorporación del PCM.



Figura 2-16. Parafinas orgánicas del proveedor Rubitherm [35].

Por consiguiente, es necesario adecuar y buscar entre las múltiples opciones de PCM (Tabla 2-2) conocer cuál es idóneo para el desarrollo del trabajo. Se seleccionan orgánicos (parafinas) debido a las siguientes razones: evitar ambientes corrosivos, reducir la fatiga térmica, posibilidad de post-tratamiento como residuo sólido orgánico, y por no necesitar una temperatura de fusión precisa, sino un rango, entre el cuál, el cambio de fase sólido-líquido es reversible. Debido a su inconveniente de baja conductividad, se combinará con aluminio en polvo para favorecer la inercia térmica.

ORGÁNICOS	INORGÁNICOS	EUTÉCTICOS
<ul style="list-style-type: none"> • VENTAJAS Compatibilidad con materiales convencionales. Reciclables. Estabilidad química. • DESVENTAJAS Baja conductividad térmica 	<ul style="list-style-type: none"> • VENTAJAS Disponibilidad y bajo coste. Punto de fusión preciso. Alta conductividad térmica. • DESVENTAJAS Cambio de volumen alto. Altamente corrosivos. 	<ul style="list-style-type: none"> • VENTAJAS Componentes con punto de fusión (solidificación) más bajo que en los compuestos individuales. • DESVENTAJAS Solidificación a temperatura eutéctica.

Tabla 2-2. Resumen ventajas y desventajas de los PCM [36].

2.8 Resinas epoxi

2.8.1 Introducción: composición química

Las resinas epoxi pertenecen a la familia de polímeros termoestables. Los compuestos epoxi son un grupo de éteres cíclicos, que tienen un átomo de oxígeno unido a dos de carbono adyacentes (estructura oxirano). Se puede traducir a que su constitución es un anillo de tres miembros llamado “*anillo epoxi*” (Figura 2-17), motivo principal de su aporte de provechosas propiedades mecánicas y químicas. Los éteres reaccionan tanto con los grupos amino, como con ácidos inorgánicos [37].

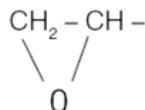


Figura 2-17. Estructura idealizada de un grupo simple epoxi (Óxido de etileno) [3].

En su estructura molecular cuentan con un monómero reactivo, habitualmente estireno. Gracias a él, se forman entrecruzamientos entre las cadenas poliméricas durante el proceso de curado, y además proporcionan una densidad adecuada a la resina para convertirse en sólido (Figura 2-18). Para el reticulado se mezcla una base, encargada de desencadenar la reacción y a posteriori un catalizador que acelera el proceso.

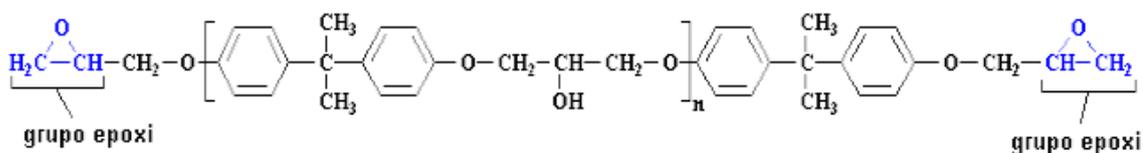


Figura 2-18. Estructura química general del grupo de resinas epoxi [26].

Un catalizador o endurecedor, es un producto que, al añadirlo a una sustancia macromolecular determinada en cantidades superiores a las catalíticas, reacciona con esta y la convierte en un polímero irreversible que constará de una serie de características perfectamente definidas, y que anteriormente no poseía.

2.8.2 Características

Las resinas epoxi son consideradas sustancias de altas prestaciones, ya que sus propiedades físico-químicas son ideales. Su elevado poder de adhesión a otros materiales, especialmente a los metales (los materiales de la superficie externa de los generadores y de los tubos de escape de gases son metálicos), las convierte en idóneas como recubrimiento. Como se puede apreciar en la Figura 2-19, una resina epoxi pura soporta más esfuerzos y se deforma considerablemente menos que cualquier otra que se haya modificada [26].

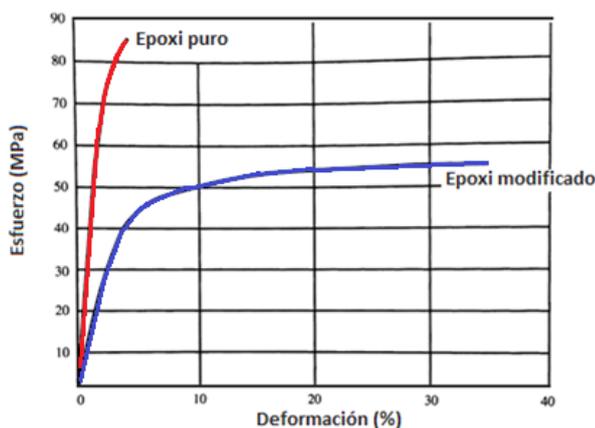


Figura 2-19. Gráfica tensión-deformación de un epoxi puro y uno modificado con suspensión de elastómero para mejorar su comportamiento adhesivo [37].

Las resinas epoxi poseen buena resistencia a la corrosión, son químicamente inertes y apropiadas por sus diversas propiedades (Tabla 2-3), las cuáles, las convierten en sustancias “*polifacéticas*”.

Propiedades

Humectación y adherencia óptimas: solubles en agua

Buenos aislante eléctricos

Resistencia mecánica

Resistentes químicos

Curan con poca contracción (volumen no varía)

Tabla 2-3. Principales propiedades de las resinas epoxi [38].

2.8.3 Parámetros de la polimerización de las resinas epoxi

La resina epoxi destaca por tener cadenas poliméricas reticuladas en una estructura tridimensional que no se funde. Polimeriza irreversiblemente bajo calor o presión constante conformando una masa rígida. Esta es la diferencia básica entre los polímeros termoplásticos y los termoestables, que los últimos no se deforman. Durante la mezcla, se pueden agregar aditivos que mejoren las propiedades físico-químicas o acabados superficiales. La Figura 2-20 muestra la necesidad de combinación con otros materiales porque por sí mismas, son inertes.

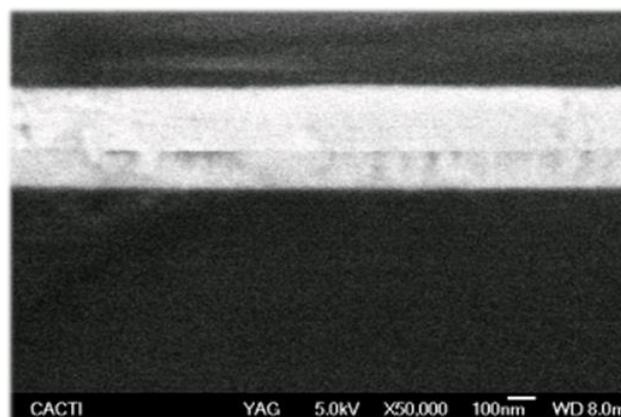


Figura 2-20. SEM realizado para una resina epoxi [13].

- **Reacción de curado:** El curado de las resinas epoxi es una reacción estequiométrica compleja, ya que el porcentaje de resina y endurecedor no es aleatorio ni modificable (lo establece el fabricante). La química del proceso de curado empieza con la formación y el crecimiento lineal de las cadenas que pronto empiezan a ramificarse y posteriormente a entrecruzarse. Conforme la reacción avanza, el peso molecular aumenta, véase la Figura 2-21. Finalmente, varias cadenas se unen en un retículo de peso molecular infinito. Durante este proceso la viscosidad de la resina aumenta hasta llegar convertirse en sólido. Además, se producen reacciones que liberan energía calorífica, produciendo un incremento de la temperatura hasta alcanzar un máximo, denominado pico exotérmico [39], momento en el que la sustancia solidifica.

- **Vitrificación de las cadenas:** Esta transformación sucede desde un estado de líquido denso y espeso, o de gel elástico a un estado vítreo. Comienza cuando la temperatura de transición vítrea de las cadenas crecientes del polímero, coincide con la temperatura de curado. A partir de aquí, el curado es sumamente lento. A efectos prácticos, la vitrificación supone una parada violenta del curado. Se trata de un fenómeno reversible [40]. Véase la transformación polimérica en la Tabla 2-4.

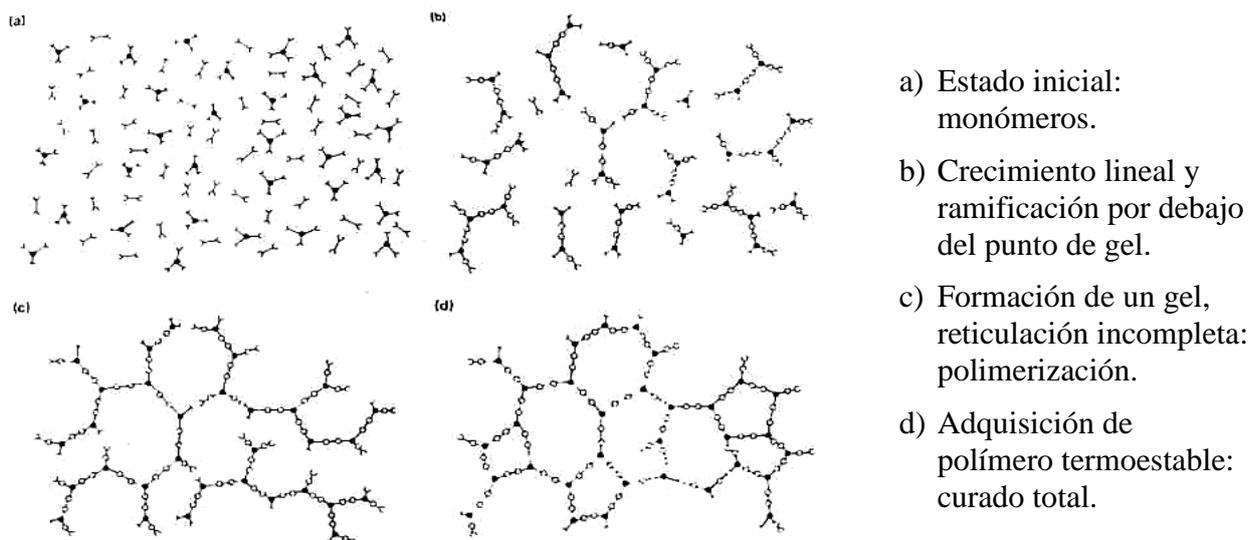


Figura 2-21. Curado de las resinas epoxi [41].

Tabla 2-4. Fases durante el curado de resinas epoxi [41].

• **Gelificación:** Etapa en la cual, el material pasa de un estado líquido viscoso a un estado de gel elástico. Sucede rápidamente y es irreversible. El fenómeno de gelificación ocurre en una subetapa concreta del proceso reactivo. Depende directamente de la funcionalidad y estequiometría de las especies reactivas. Después de la gelificación, la reacción continúa hasta la formación de un retículo infinito, con un aumento de la temperatura de transición vítrea (T_g) y de las propiedades físicas.

2.8.4 Aplicaciones

La química de las resinas epoxi, y los distintos tipos de curado disponibles en la industria permite a los polímeros extender el uso de las resinas termoestables a numerosas ramas de la ingeniería y ciencia. Actualmente cobran especial importancia en las siguientes áreas (Figura 2-22):



Figura 2-22. Principales ámbitos científicos en los que se implantan resinas epoxi.

Además, se está iniciando la comercialización de un amplio catálogo de resinas epoxi, lo que supone un abanico de alternativas [42]:

- Resinas para aplicar en superficies verticales.
- Resinas transparentes para mejorar el acabado superficial.
- Resinas reforzadas de aluminio u otras cargas metálicas.

- Resinas de baja viscosidad, denominadas de infusión.
- Resinas insensibles a la humedad.

Para desarrollar el trabajo se escoge la resina epoxi Resoltech 1070 ECO por ser transparente y cristalina, (permitiendo apreciar el encapsulamiento de todas las sustancias que conforman la matriz) formulada para proporcionar alto brillo, con resistencia a la radiación UV y altas propiedades mecánicas [42].

2.9 Agentes espesantes

Sustancia que toma forma en un polvo de color marrón claro o blanquecino, de fácil mezclado con la base líquida termoestable. Son utilizados para mejorar la tixotropía¹ y la viscosidad de resinas epoxi, poliéster y viniléster. Mejora la propiedad de no descolgamiento de los geles y resinas en pared vertical. Su principal función en el trabajo será potenciar la viscosidad de la mezcla. En definitiva, los espesantes ayudan a que la mezcla sea homogénea y evita la floculación o suspensión de partículas por diferente densidad [3]. Gracias al espesante se evita que las probetas queden como en la Figura 2-23.

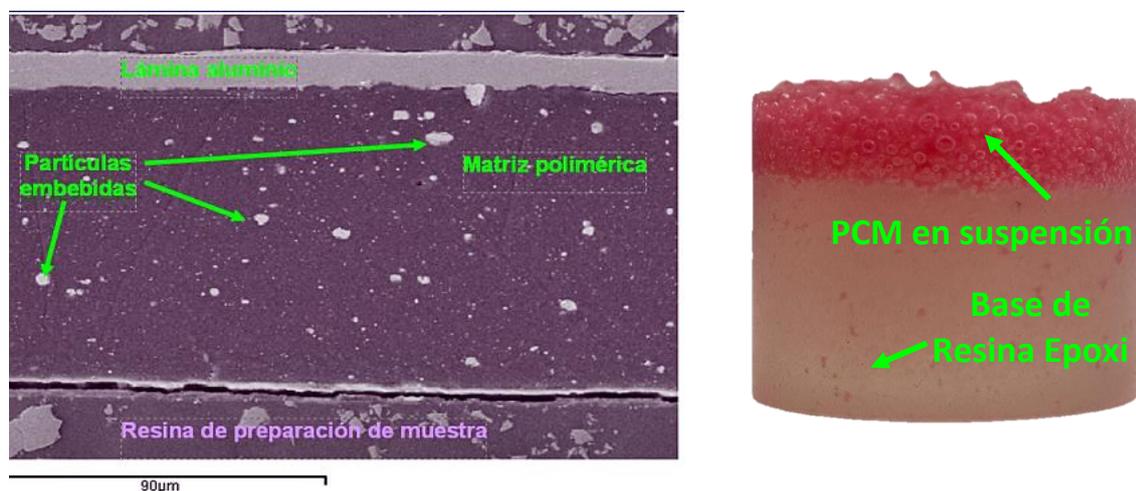


Figura 2-23. Solución y necesidad del uso de espesante frente a su no utilización. Probeta realizada como prueba en las sesiones de laboratorio con PCM de vela común.

Cuando el PCM se acumula en la parte superior de la probeta, conduce a pensar que la densidad de la parafina mayor que la de la resina. Tras corregir el ensayo añadiendo espesante se establece como necesario para conseguir una mezcla uniforme y homogénea como la de Figura 2-24.



Figura 2-24. Muestra homogénea tras adicionar espesante.

¹ Es una propiedad específica de algunos fluidos que consiste en la pérdida de su resistencia, o disminución de su viscosidad al someterlos a una tensión cortante (cizalla) a medida que pasa el tiempo.

2.10 Mejora de la sostenibilidad del sistema energético

Se expone a continuación, las ventajas medioambientales y energéticas que supone la integración de los recubrimientos térmicos que incluyen PCM en su composición, y los pos-tratamientos ofrecidos por el mercado para su continua producción y disminución de materia residual.

2.10.1 Reducción de la contaminación

La introducción en sistemas, y combinación adecuada de PCM con el resto del sistema de generación de frío, permite reducir los costes de explotación y las emisiones de CO_2 a la atmósfera. Puede haber ahorros significativos de energía y una disminución de emisiones contaminantes si estos pudieran llegar a reciclarse. Es por ello que es preferible en el desarrollo del trabajo utilizar parafinas por su condición orgánica, la cual permite reducir los costes de explotación y las emisiones de CO_2 a la atmósfera.

Mediante el recorte en las horas de trabajo de las instalaciones de climatización o calefacción se ahorra combustible, ya que la parafina es capaz de descargar la energía procedente de la acumulación mediante el cambio de fase, metafóricamente ejercería las mismas funciones que un volante de inercia, aportar energía adicional almacenada cuando esta cesa.

Las emisiones de CO_2 originadas por las calderas y bombas de calor, dependen de la eficiencia energética de estos equipos y del tipo de combustible. En las bombas de calor eléctricas, la electricidad empleada para accionarlas lleva implícita la emisión de CO_2 en las centrales de generación eléctrica, además de las pérdidas por transporte y distribución de la energía eléctrica (Efecto Joule²), mientras que el uso de protectores térmicos concentraría los esfuerzos en un intercambio térmico evitando las pérdidas de energía y eliminando la emisión de sistemas de refrigeración.

2.10.2 Reciclaje

La aplicación de procesos físicos, mediante el uso de utillaje mecánico, tecnologías químicas, térmicas, o combinación de las anteriores, se elegirán en función de qué tipo de sustancia constituye la matriz del material compuesto, véase la Figura 2-25. La gran mayoría de las matrices poliméricas, son materiales no renovables derivados de fósiles o que requieren grandes cantidades de energía para su producción. La actualidad reclama a los composites termoestables como material de reciente innovación debido a la posesión de buenos resultados, a pesar de su difícil reciclado [43].

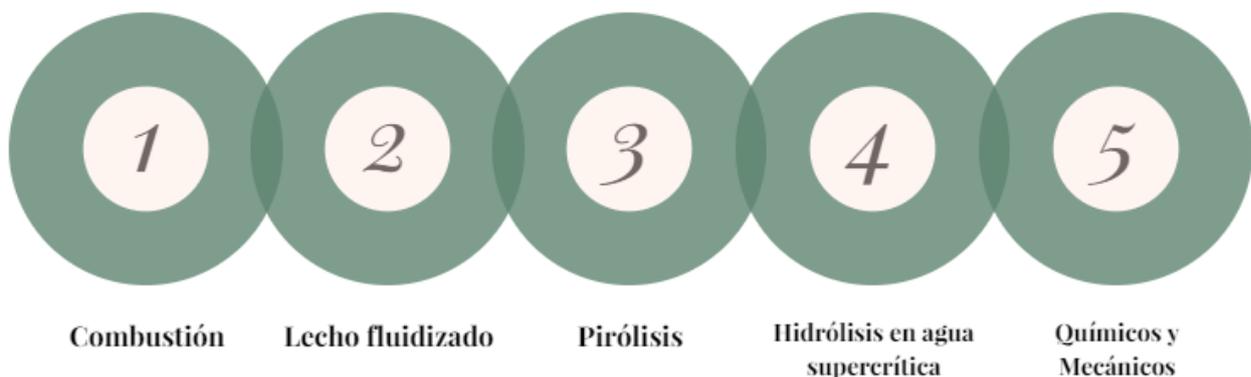


Figura 2-25. Métodos de reciclado de materiales que ofrece el mercado.

² Se conoce como **efecto Joule** al fenómeno irreversible por el cual, si en un conductor circula corriente eléctrica, parte de la energía cinética de los electrones se transforma en calor debido a los choques que sufren con los átomos del material conductor por el que circulan, elevando la temperatura del mismo.

Es el presente ámbito, como se verá en el apartado de resultados, cobra una vital importancia el tipo de PCM elegido, al tratarse de parafinas orgánicas procedentes de la planta Candelilla, su alto contenido en carbono (resultados SEM-EDS) permite su post-tratado mediante biodegradación y el uso de agentes microbianos para favorecer la eliminación de materiales de las corrientes de desperdicio. Además, puede acoplarse a más otros tipos de técnicas de reciclaje en función de lo que se desea obtener a cambio (Tabla 2-5).

Relación reciclado-producto

1.	Combustión	Recuperación energética mediante incineración: puede ser total o parcial.
2.	Procesos de lecho fluidizado	Recuperación energética y de las fibras.
3.	Pirolisis	Recuperación de aceites de resina y fibras: degradación térmica o despolimerización en ausencia de oxígeno (300-800°C).
4.	Hidrólisis en agua supercrítica	
5.	Químicos	Recuperación de fibras: implica reducir el tamaño de las partículas hasta transformarlo en polvo fino.
6.	Mecánicos	

Tabla 2-5. Técnicas de reciclado de composites [44].

Un requisito que se convierte fundamental reside en que los productos reciclados tengan una demanda en el mercado. Debe procurarse una calidad apropiada para cumplir los requerimientos y establecerse precios competitivos en comparación con los productos originales. En definitiva, el reciclaje supone un aumento de las prestaciones en todos los ámbitos, pero especialmente en los económicos y ambientales, ya que evita la explotación de recursos primarios y escasos.

2.10.3 Resinas biodegradables

Se abre un horizonte en la investigación y desarrollo de las resinas biodegradables. Actualmente, un esfuerzo real con este objetivo, es el proyecto “*ECOXY*”. Su finalidad principal consiste en la producción de resinas epoxi biológicas y refuerzos de fibra como base de nuevos composites duraderos con la misma condición de termoestables, orientados a funcionalidades avanzadas: reparabilidad, reprocesabilidad y reciclabilidad [45].

Otras tendencias en el mismo marco biotecnológico, son las resinas “*GREENPOXY*”, las cuales sustituyen el consumo de recursos minerales por recursos vegetales. Es un material bio-compatible que está desarrollándose en ámbitos de la medicina.

El más claro ejemplo es la elección para el desarrollo del presente trabajo, una resina ECO. Se trata de una formulación de primera generación que incorpora un 37% de contenido bio (base biológica de carbono renovable) en su diluyente reactivo sin poner en compromiso sus propiedades mecánicas.

3 DESARROLLO DEL TFG

3.1 Estudio previo

Durante la semana que comprende las fechas del 13 al 18 de noviembre del 2017, tiene lugar una semana obligatoria para todos los estudiantes de primer, segundo y tercer/cuarto curso. El objetivo de este periodo es el de poner en práctica todos los conocimientos aprendidos en materias militares y de navegación, mediante la intensificación de la instrucción y el adiestramiento en la mar (I+A).

Ha supuesto una oportunidad para llevar a cabo un estudio que permitiera aprovechar el continuo funcionamiento de todos los equipos, ya que en una salida a la mar cotidiana entre semana sólo se dispondrían de conjuntos numéricos de tres horas, siendo valores poco confiables.

3.1.1 Análisis y Mediciones

Se decide hacer uso de diez sensores térmicos iButton, de los cuáles, cinco miden temperatura únicamente (DS1920), véase la Figura 3-2, y los otros restantes recogen también datos de temperatura y humedad (DS1923) aunque esta no será un factor a analizar en el presente trabajo.

Los iButtons son sensores capaces de medir en un rango entre -55°C y $+100^{\circ}\text{C}$ cada 0,2 segundos. Se hace uso del software *OneWireInstall* portable y gratuito para programar los sensores durante la semana I+A, guardando el conjunto de datos en una hoja de cálculo de formato .CSV (*Comma Separated Values*); Su programación se hizo en base a la medición de todas las variaciones térmicas con margen suficiente para apreciar los instantes precisos en los que se producen. Se configuraron para tomar datos cada 10 segundos, 24 horas diarias durante 6 días sin interrupción en la lancha de instrucción “GM Salas”.



Figura 3-1. Lector USB de sensores iButton.



Figura 3-2. Sensor iButton DS1920, sólo temperatura.



Figura 3-3. Cámara termográfica FLIR i7 puntual.

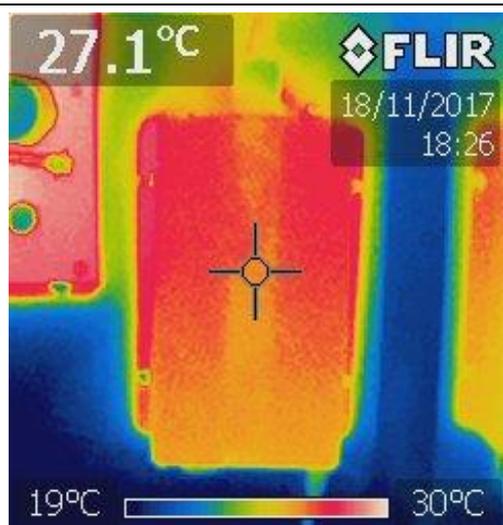
Los resultados se acompañarán de imágenes termográficas capturadas tras atracar en puerto poniendo fin a la navegación, tomadas con la cámara de la Figura 3-3. La intención será meramente a modo de comprobación. La cámara tiene como fuente primaria la radiación térmica, situada en el infrarrojo medio (no visible para el ojo humano). Cualquier objeto que tenga una temperatura superior al cero absoluto (0°K ó -273°C), irradia ondas en la banda mencionada. Es una cámara puntual, es decir, mide la temperatura del punto que se enfoque. En la pantalla, aparece en la parte inferior un margen térmico que muestra los valores máximos y mínimos medidos por la cámara en el ambiente.

Su rango de temperaturas alcanza hasta $+250^{\circ}\text{C}$. Es capaz de diferenciar temperaturas de tan sólo $0,10^{\circ}\text{C}$. La coloración sigue el siguiente criterio: las áreas de colores naranjas y blancos son las zonas más cálidas, mientras que las áreas azules se corresponden con las más frías.

Resulta imprescindible hacer un estudio sobre las condiciones de operación de los distintos equipos de interés. Los histogramas térmicos recogidos por los iButton, servirán para establecer el rango experimental, definir las condiciones normales de trabajo, y facilitar la identificación tanto de picos térmicos como de límites que pueden soportar los equipos que se deseen proteger/recubrir.

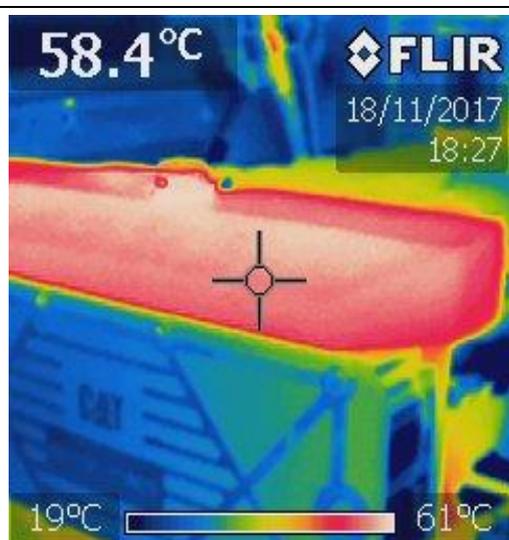
3.1.2 Resultados

Imágenes cámara FLIR	Ubicación sensor	Rango Temperaturas [$^{\circ}\text{C}$]	
		Promedio	25,740
		Máximo	37,621
		Mínimo	12,619
	TC0		



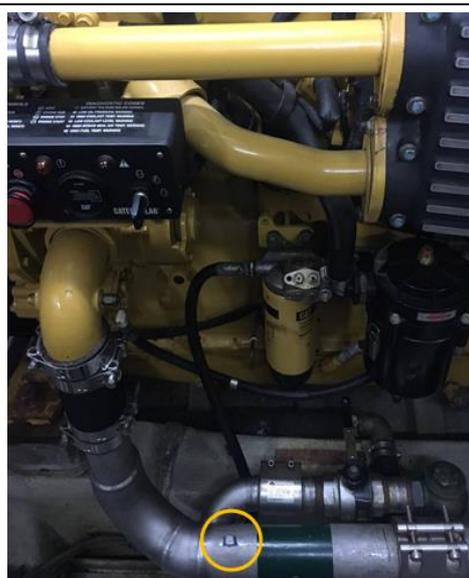
Promedio	19,759
Máximo	29,607
Mínimo	10,582

TT0



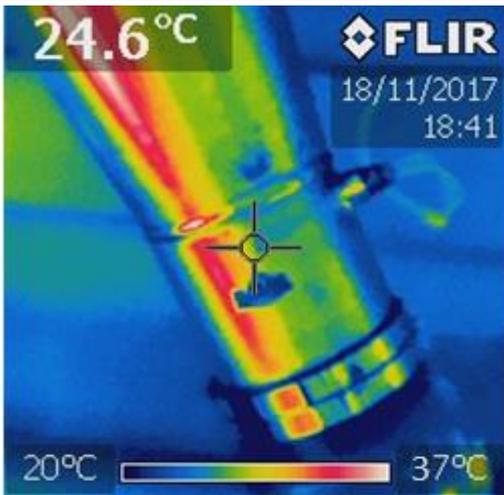
Promedio	28,301
Máximo	40,094
Mínimo	14,605

TIC



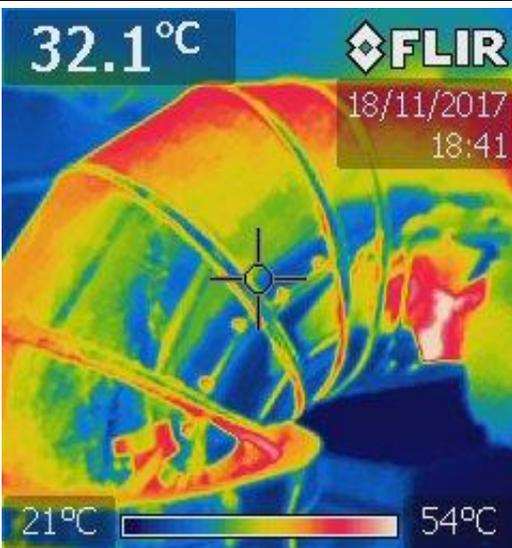
Promedio	19,81
Máximo	28,656
Mínimo	13,639

TA0



TE2

Promedio	22,571
Máximo	32,615
Mínimo	13,605



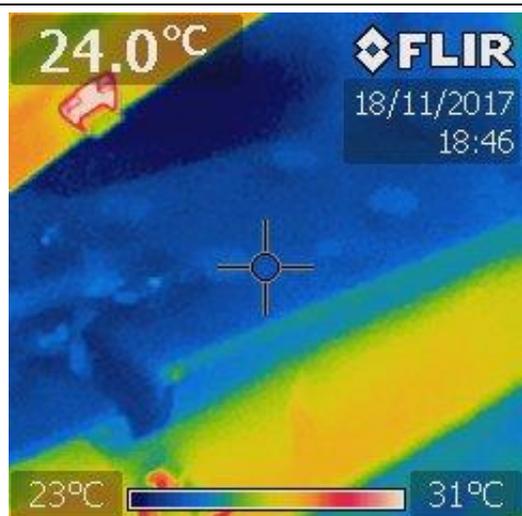
TE1

Promedio	35,405
Máximo	82,373
Mínimo	13,586



TG1 y TG2

Parte superior	
Promedio	49,33
Máximo	71
Mínimo	14
Parte inferior	
Promedio	62,09
Máximo	76,88
Mínimo	14,17



Promedio	22,239
Máximo	32,647
Mínimo	14,141

TBS



Promedio	20,363
Máximo	35,131
Mínimo	10,111

TR0

Tabla 3-1. Imágenes infrarrojas en los equipos. Ubicación de los sensores iButton. Rango temperaturas: máximo, mínimo y promedio (°C).

Para un funcionamiento que permita satisfacer la demanda de forma adecuada, es imprescindible que exista un seguimiento que asegure los tiempos en los que se producen los picos y bajo qué temperaturas se alcanzan. Resultará más fácil la identificación de sistemas y equipos en los que implementar el recubrimiento y evitará esfuerzos innecesarios sobre aquellos que no necesitan la protección térmica.

Figura en el Anexo I: Planos de las lanchas de instrucción, el emplazamiento de los sensores iButton en los mapas de las cámaras de máquinas y CIC (Centro de Información y Combate), acompañados de otros planos que ayudan a comprender su localización y cómo se conectan entre ellos.

3.1.3 Selección de puntos críticos

El diagrama de violín representa la distribución y densidad de probabilidad correspondientes a los datos recogidos de temperatura de diez elementos.

La simplicidad de estos diagramas resulta muy útil cuando no sólo se desea saber el rango en el que se mueven ciertos valores, sino también su distribución y en qué intervalos existe mayor campo de población. Se fundamenta en la densidad de Kernel, que calcula la concentración de las entidades de punto alrededor de cada celda ráster de salida.

La estimación de densidad se construye con una matriz o tabla de m columnas. Dichas columnas son equivalentes a la cantidad de violines representados. Las características principales se visualizan en la Figura 3-4, donde la barra gruesa negra central representa el intervalo intercuartil, la línea negra fina que se extiende desde ella a ambos lados, representa el 95 % de los intervalos de confianza, y el círculo blanco corresponde al valor de la mediana.

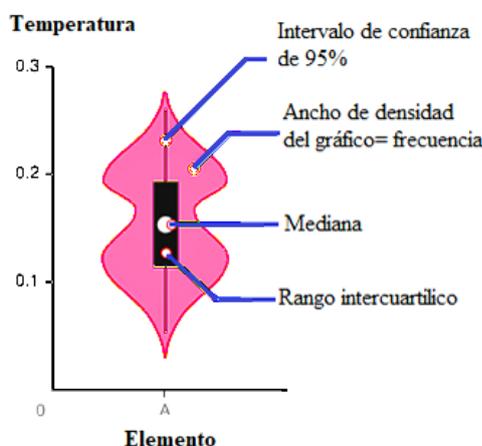


Figura 3-4. Interpretación gráfica de los diagramas de violín [46].

A continuación, se muestra en la Tabla 3-2 la designación y correspondencia de cada uno de los sensores iButton colocados en los distintos equipos de las Lanchas de Instrucción, sumando un total de diez distribuidos en compartimentos diferentes: Cámara de máquinas y CIC.

LEYENDA

TA0	Admisión agua de mar
TBS	Batería de servicios
TC0	Equipo Comunicaciones UHF
TE1	Escape (cerca del motor principal Er)
TE2	Escape (lejos del motor principal Er)
TG1	Generador de Er (parte superior)
TG2	Generador de Er (parte inferior)
TIC	Intercambiador de calor
TR0	Refrigeración
TT0	Convertidor

Tabla 3-2. Designación del sensor y ubicación en la Lancha de Instrucción “GM Salas”.

Los diagramas construidos con las temperaturas recogidas por los sensores iButton se representan en la Figura 3-5, de la cual se deduce que la protección termo-mecánica con el composite diseñado debe hacerse sobre los equipos TG1, TG2 y TE1.

Son los tres equipos que alcanzan las temperaturas más elevadas, y además cuentan con picos térmicos pronunciados. Estas variaciones térmicas súbitas se mantienen un periodo breve de tiempo, e igual que experimentan un fuerte calentamiento (pendientes pronunciadas), sufren enfriamientos rápidos hasta la temperatura media de trabajo. Para una mejor apreciación, figura en el Anexo II: Histogramas térmicos, la superposición de todas las gráficas de los diez equipos.

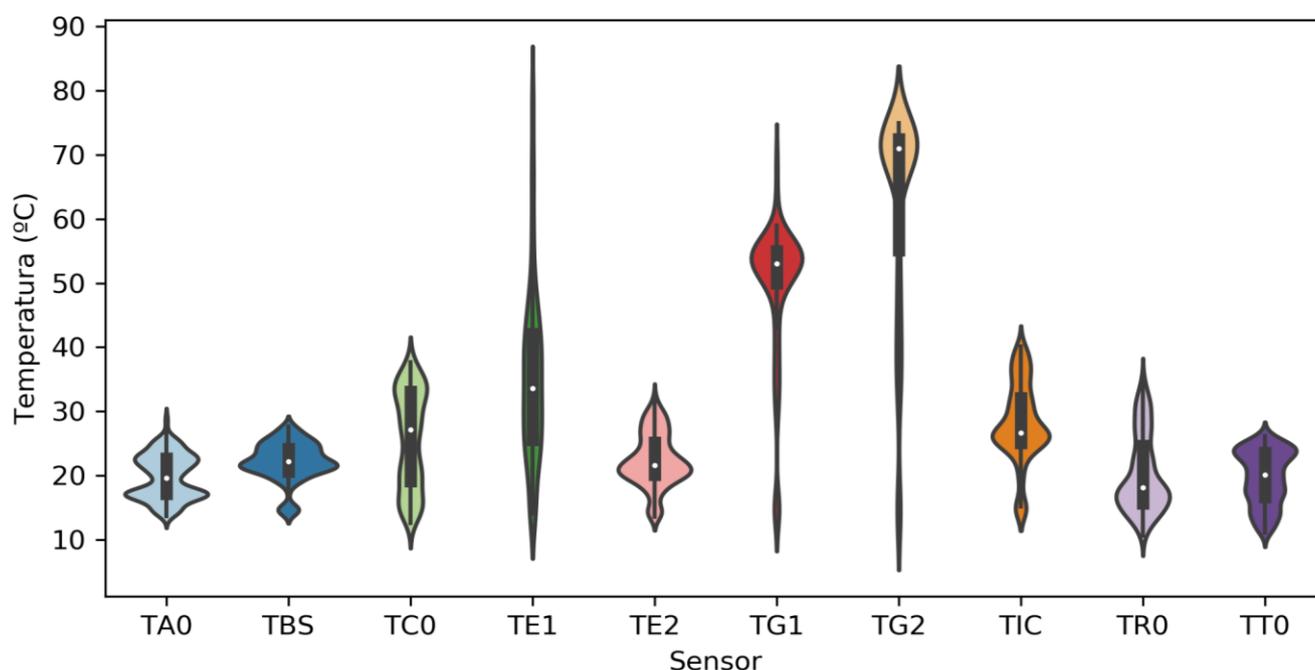


Figura 3-5. Distribución térmica de tipo violín para diez equipos generado con Matlab.

- **TG2:** Su temperatura media son 62 °C, experimentando picos de 82°C. Presentan una gran pendiente descendente hasta alcanzar mínimas de 8°C, tras ellos se produce una pronunciada pendiente de subida hasta estabilizarse en su rango medio. El enfriamiento se achaca a la parada de generadores durante los periodos nocturnos. Es el elemento que posee el intervalo de confianza más pequeño y la mayor mediana, siendo muy útil ya que los valores del histograma son heterogéneos. Se sitúa en la mitad real de los datos.

- **TG1:** La temperatura media de trabajo es de 55°C, pudiendo verse en las gráficas del Anexo II: Histogramas térmicos, que la pendiente descendente se superpone a la de TG2, variando sincronizadas. Es el elemento con mejor distribución de población intercuartílica.

- **TE1:** Su rango medio de trabajo es de 35°C, sin embargo, presenta picos violentos a distintas temperaturas, generando un rango variable de estudio. Se selecciona por llegar a alcanzar máximas de 82°C. Es el elemento con mayor intervalo de confianza.

El resto de elementos se descartan como posibles candidatos a ser recubiertos por el composite debido a los resultados que se extraen de los diagramas de distribución de datos, definiéndose las conclusiones que figuran en la Tabla 3-3 y sus rangos térmicos de trabajo (fundamentales en la elección del PCM):

Sensor	Explicación atendiendo a los diagramas de violín
TA0	Distribución simétrica. Datos agrupados en torno a 18°C. Rango: 11°C-30°C
TBS	Distribución asimétrica. Concentración de valores en el tercer intercuartil 21°C. Rango: 11°C-29°C
TC0	Distribución simétrica. Agrupación de datos en el primer y tercer intercuartil. Rango: 9°C-41°C
TE1	Distribución asimétrica. Espacio muestral ocupa todo el rango en amplitud. Frecuencia absoluta en el valor del segundo cuartil. Representa el elemento con menor concentración de datos para un valor dado. Rango: 8°C-85°C
TE2	Distribución asimétrica. Datos agrupados en el segundo cuartil en torno a 20°C. Rango: 10°C-33°C
TG1	Distribución asimétrica. Datos agrupados en el segundo cuartil en torno a 55°C. Representa el elemento con mayor ancho de densidad en temperaturas elevadas. Rango: 8°C-77°C
TG2	Distribución asimétrica. Concentración de valores en el tercer intercuartil 72°C. Rango: 8°C-82°C
TIC	Distribución asimétrica. Valores agrupados en el segundo cuartil. Rango: 9°C-43°C
TR0	Distribución asimétrica. Misma distribución que TIC asumiendo valores menores. Rango: 7°C-39°C
TT0	Distribución simétrica. Concentración de valores en el tercer intercuartil 28°C. Rango: 8°C-29°C

Tabla 3-3. Interpretación estadística diagramas de tipo violín.

3.2 Metodología experimental

3.2.1 Preparación de la disolución multicomponente

El modo de elaboración de las muestras seguirá el orden que se presenta a continuación:

1. Pesar resina.
2. Pesar catalizador.
3. Pesar espesante.
4. Mezclar resina y catalizador.
5. Agregar, espesante para evitar floculación cuando se añada el PCM, y mezclar.
6. Adicionar PCM (3 tipos) y mezclar hasta que la mezcla sea homogénea.

7. Añadir las partículas metálicas y mezclar. Ha de evitarse la formación de burbujas.
8. Depositar en molde y esperar que solidifique.
9. Extracción de las probetas una vez hayan curado para posteriores ensayos.

Cabe destacar que el PCM seleccionado viene en partículas sólidas de gran tamaño, las cuáles, presentan dificultades en su tratado. Al molerlas, se ejerce una fuerza de fricción descontrolada entre el mortero y los sólidos, generando una variación de temperatura. Las partículas inician su cambio de estado de fase como consecuencia de haber experimentado dicho aumento térmico. Se procede al uso de molinillo eléctrico para su granulado, estableciendo intervalos de aireación para evitar el problema mencionado. Se sigue un esquema metódico como el relacionado en la Figura 3-6. Las masas están ordenadas atendiendo a la secuencia de agregación en la mezcla.

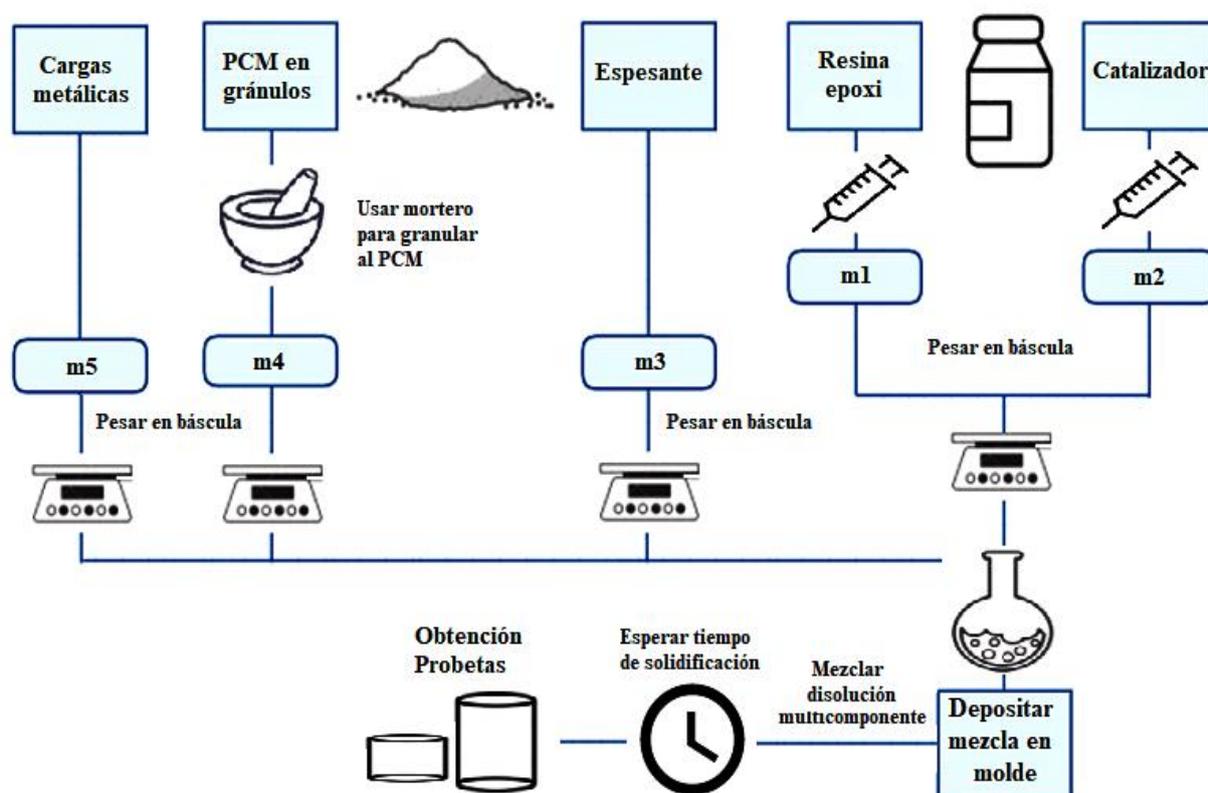


Figura 3-6. Esquema de la metodología seguida para la obtención de probetas.

3.2.2 Morfología del recubrimiento

Se desea que los componentes de los recubrimientos del presente trabajo:

- Generen un proceso de cambio de fase que sea reversible y únicamente dependiente de la temperatura (se estudiará con TGA-DSC).
- Sean químicamente estables en el tiempo evitando su descomposición y contaminación.
- Su temperatura de transición vítrea o cambio de fase sea adecuada a la aplicación y, a su vez, los procesos tengan lugar en un intervalo de temperaturas definido. El exceso o defecto en la elección del rango térmico provocará un desajuste en las condiciones de trabajo, impidiendo al PCM desarrollar sus funciones principales.
- Posean una gran capacidad de almacenamiento de calor sensible (en estado sólido y líquido), acompañada de una elevada entalpía de cambio de fase: calor latente.
- Tengan una alta conductividad térmica que faciliten la transferencia de calor.
- Conserve un razonable CVP de acuerdo a su coste y utilización.

Se muestra en la Tabla 3-4 y Figura 3-7, un cuadro resumen de las características de las parafinas proporcionadas por el fabricante, y una representación gráfica del estado inicial del PCM empaquetado y el resultado final tras su granulado. En el Anexo IV: Fichas técnicas se adjunta la ficha técnica de la cera candelilla (elegida para desarrollar el experimento).

	Soja alto punto fusión		Cera de abeja blanca		Cera Candelilla	
	<i>mín</i>	<i>máx</i>	<i>mín</i>	<i>máx</i>	<i>mín</i>	<i>máx</i>
Punto de fusión °C	54	56	62	65	69	73
Índice de acidez <i>mg/g KOH</i>	-	-	17	24	12	22
Índice de saponificación <i>mg/g KOH</i>	<i>mín</i>	<i>máx</i>	<i>mín</i>	<i>máx</i>	<i>mín</i>	<i>máx</i>
	180	200	87	104	43	63
Color	Blanco		Marfil		Naranja	

Tabla 3-4. Resumen de las características de los PCM propuestos.



Figura 3-7. PCM: Cera de abeja blanca, cera candelilla y cera de soja con alto punto de fusión.

La Tabla 3-5 es una síntesis de las características de la resina epoxi y el endurecedor. Para ampliar información al respecto, pueden consultarse sus fichas técnicas en el Anexo IV: Fichas técnicas. La relación de la mezcla en peso debe ser estrictamente respetada, ya que ello resulta en una pérdida de propiedades mecánicas. Las dos sustancias se presentan envasadas en estado líquido.

	Resina 1070 ECO	Endurecedor 1074 ECO
T_g		Hasta 73°C
Relación mezcla en peso	100	35
Densidad _{23°C} (g/cm^3)	1,18	0,96
Viscosidad _{23°C} ($mPa.s$)	1750	50
Color	Púrpura	Transparente

Tabla 3-5. Resumen de las propiedades de la resina epoxi 37% de contenido Bio.

En la selección de cargas metálicas para el experimento Plackett-Burman se descartará primero el grafito por sus malos acabados superficiales sobre las probetas de experimentación, y porque su color es negro, conllevando una absorción UV superior a la del aluminio y cobre. La discusión se efectuará sobre la elección de cobre o aluminio (Tabla 3-6).

	Densidad a 20 °C mg/m^3	Conductividad térmica a 27 °C $W/(K \cdot m)$	Punto de fusión °C	Calor específico $J/(K \cdot kg)$
Cobre	8,93	398	1080	385
Aluminio	2,7	237	660	900

Tabla 3-6. Comparativa de las propiedades del aluminio y cobre.

Se decide elegir el aluminio en polvo pues no se requieren temperaturas de trabajo tan elevadas como las proporcionadas por el cobre. Lo deseable es controlar la inercia térmica (propiedad de los materiales que indica cuánta cantidad de calor puede conservar una sustancia y a qué velocidad lo cede [47]) que el aditivo aporta al conjunto de sustancias. Además, su peso es inferior al del cobre, factor determinante si se desea hacer un recubrimiento en superficies verticales y que ocupen poco espacio. Se escoge como PCM entre las tres alternativas posibles, la cera candelilla debido a que el rango de temperaturas de fusión se adapta mejor a la aplicación que el resto, posee propiedades adhesivas, protectoras destacables junto a una alta estabilidad química, impermeabilidad y propiedades dieléctricas. Al igual que la cera de carnauba, es altamente reconocida por su alta dureza con resistencia al desgaste y, además, ejerce como barrera contra la humedad debido a su alto contenido de hidrocarburos.

3.3 Diseño del experimento Plackett-Burman

El experimento de Plackett-Burman se empleará para identificar los factores más importantes en el estudio y reducir el número de ensayos. Se diseña considerando cinco factores relevantes que se evaluarán a dos niveles ± 1 (+1 corresponde a proporciones mayores y -1 a las menores) como se indica en la Tabla 3-7. En el Anexo III: Laboratorio, figuran todas las prácticas en el laboratorio previas y continuación a la presente, la cual, se corresponde con la “Sesión 4”.

<i>Factores</i>	<i>Descripción</i>	<i>+1</i>	<i>%</i>	<i>-1</i>	<i>%</i>
A	Resina	8,52 g	42,6%	12,37 g	61,9%
	Catalizador	2,98 g	14,9%	4,33 g	21,6%
B	Espesante	0,50 g	2,5%	0,30 g	1,5%
C	PCM	6,00 g	30,0%	2,00 g	10,0%
D	Partículas metálicas	2,00 g	10,0%	1,00 g	5,0%
E	Tiempo de mezclado	30 min		10 min	

Tabla 3-7. Diseño factorial de selección: factores más importantes y niveles experimentales.

El total de todos los factores máxicos suman 20 g, calculado en base al volumen de los moldes de las probetas (existen dos tipos): los primeros tienen un volumen de $21,21 \text{ cm}^3 = 21,21 \text{ g}$ (1,5 cm de radio y 3 cm de profundidad, generan probetas largas y estrechas) y los restantes $43,9 \text{ cm}^3 = 43,9 \text{ g}$ (2cm de radio y 1,5 cm de profundidad, moldean probetas cortas y anchas).

Es muy importante señalar que los sistemas epoxi tienden a calentarse más en recipientes cilíndricos que en bandejas planas, favoreciendo el estudio exotérmico.

Los factores F y G de la Tabla 3-8, son variables *dummy*, es decir, variables ficticias que se incluyen en la matriz para completar el combinatorio y poder discernir las variables estadísticamente significativas al comparar su efecto con el de las anteriores.

		<i>Factores</i>						
		A	B	C	D	E	F	G
<i>Combinaciones por probeta</i>	1	-1	-1	-1	+1	-1	+1	+1
	2	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1
	3	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1
	4	+1	+1	+1	+1	-1	-1	+1
	5	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1
	6	+1	+1	-1	+1	+1	+1	-1
	7	+1	-1	+1	-1	+1	+1	+1
	8	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1

Tabla 3-8. Construcción de la matriz para ocho experimentos, cinco variables a dos niveles.

Es un diseño estandarizado, que genera ocho experimentos con siete factores a dos niveles. Sería un equivalente a construir una matriz reescribiendo en lugar de un ± 1 , la cantidad correspondiente del factor, experimento y nivel. En el apartado de resultados se detectarán las variables significativas, es decir, las que tienen coeficientes significativamente distintos de cero, si afectan de forma directa/inversamente proporcionales a las propiedades que se desean maximizar: entalpías y durezas.

La nomenclatura de las probetas sigue el siguiente patrón (Figura 3-8):

X: Carga metálica (**A: Aluminio**; C: Cobre; G: Grafito).

Y: PCM (**C: Cera candelilla**; A: Cera de abeja blanca; S: Cera de soja).

1: Posición que ocupa en el molde.

0: N° de sesión práctica en el laboratorio.

La caracterización termofísica y mecánica se realizan para las probetas correspondientes a la sesión de laboratorio número 4, con probetas de PCM cera candelilla al aluminio (ACx_4).

XY1_0

Figura 3-8. Nomenclatura de las probetas.

Excepciones:

RC_: Resina + Catalizador

RCE_: Resina + Catalizador + Espesante

Las muestras resultantes de la sesión de laboratorio son las expuestas en la Figura 3-9. En la imagen se puede apreciar de por sí, distintos acabados superficiales, brillo y floculación en algunos casos. Se considera necesario realizar un estudio microscópico que determine si las probetas cuentan

con una distribución homogénea y qué sustancias son mayoritarias para relacionarlas con un post-tratamiento si fuera posible.

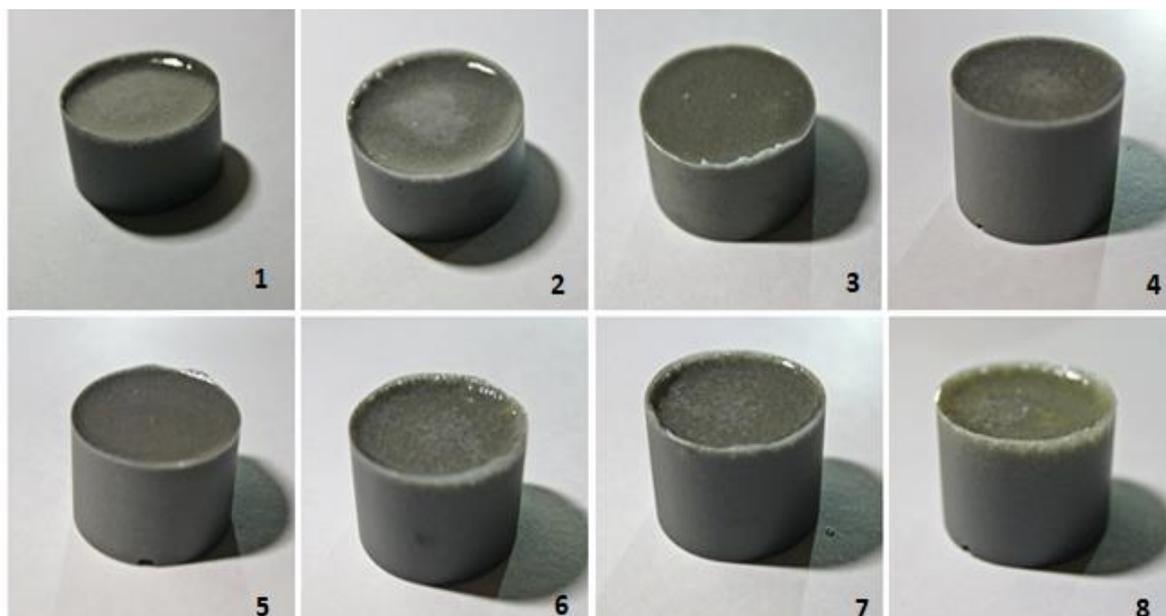


Figura 3-9. Probetas resultantes del experimento Plackett-Burman.

Para la caracterización térmica y mecánica, se realizan cuatro probetas: dos que sólo tengan en cuenta los factores A (base: resina y endurecedor) y otras dos compuestas por A y B (base y espesante) a dos niveles ± 1 (Figura 3-10). Para más información, Anexo III: Laboratorio sesión de laboratorio 5.



Figura 3-10. Probetas correspondientes a resina+ catalizador y resina+ catalizador+ espesante.

Se miden los cambios de temperatura de las ocho disoluciones correspondientes a los experimentos aleatorios de Plackett-Burman en distintos intervalos de tiempo, considérese H como la hora de comienzo de deposición en molde de la solución multicomponente y tras el vertido total de la mezcla, se realizan mediciones cada 3 minutos. Todas las líneas tienen origen en la temperatura ambiente del laboratorio de química: 19,7 °C. Durante el proceso de curado se toman los datos con un termómetro digital y la cámara termográfica.

Se representa a continuación las reacciones químicas exotérmicas que sufren las muestras debido al curado, vitrificación de cadenas y gelificación, etapas propias de materiales poliméricos termoestables (Figura 3-11). En la resina epoxi elegida como base, es recomendación específica del fabricante utilizar recipientes para verter la mezcla con planos abiertos con el ambiente para reducir el riesgo de exotermia.

La gráfica cobra especial importancia a la hora de interpretar los resultados referentes a la caracterización mecánica.

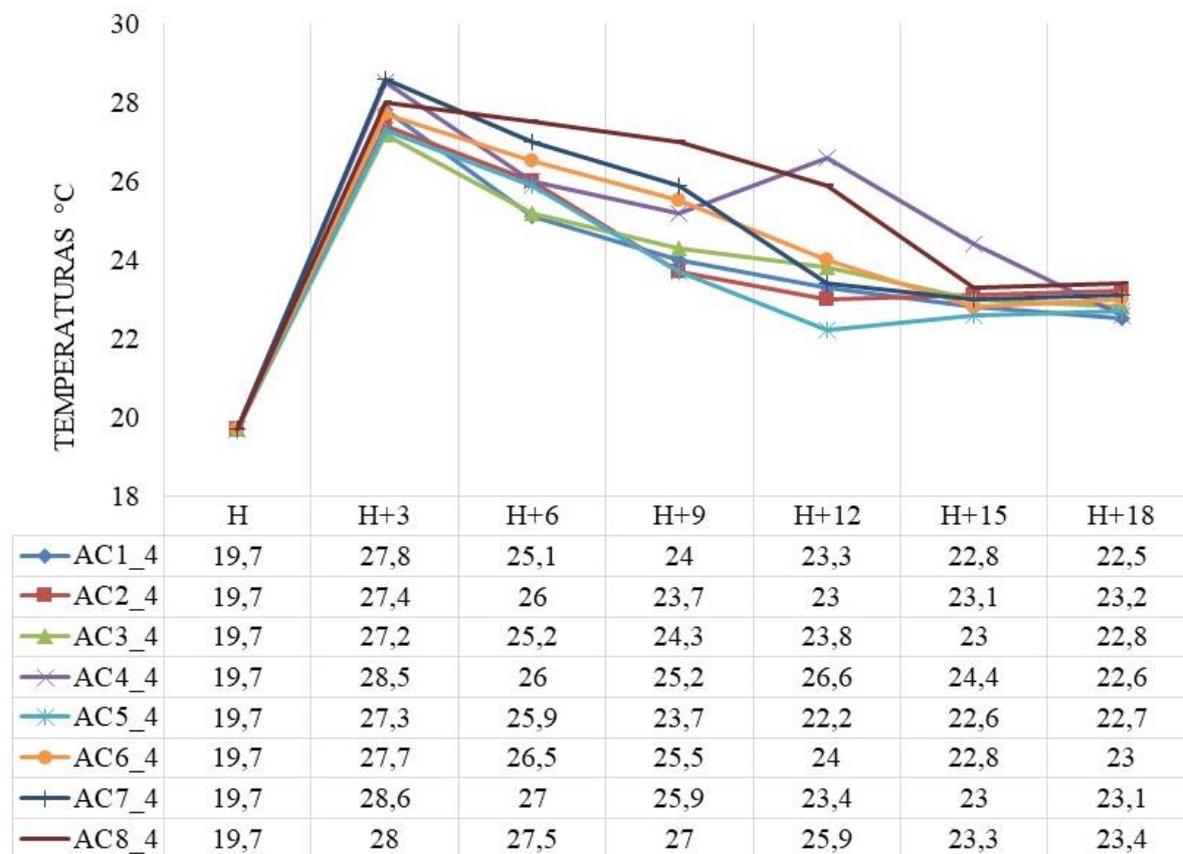


Figura 3-11. Reacciones exotérmicas durante el curado de las probetas del experimento Plackett-Burman.

Se obtiene que las muestras con mayor liberación de energía calorífica en la reacción exotérmica durante la reacción de polimerización y curado, se corresponden con AC7_4, AC8_4 y AC1_4 (ordenadas en orden de mayor a menor respectivamente). Se deberá tener en cuenta en el estudio que se realice posteriormente, de cara a establecer si dicho proceso afecta o no, a las propiedades termomecánicas finales de las probetas.

Nótese que la probeta AC7_4 es la única que alcanza pasados 3 minutos mayor temperatura, alcanzando 28,6 °C, y a los 15 minutos presenta un enfriamiento parecido al resto de muestras.

3.4 Metodología DSC-TGA

El análisis térmico realizado comprende dos técnicas que analizan el cambio de comportamiento de las probetas, cuando están siendo sometidas a un ciclo programado de temperatura bajo atmósfera controlada: calentamiento y enfriamiento. El resultado de estas medidas son las curvas de análisis térmico y las características de estas curvas (picos, discontinuidades, cambios de pendiente...) se relacionan con los cambios de temperatura de la muestra. Se realizará:

- **Análisis termogravimétrico, TGA:** mide la velocidad y variación de masa en una muestra según la temperatura y/o el tiempo en una atmósfera controlada. Permite realizar medidas para determinar la composición de los materiales y predecir su estabilidad y reversibilidad a temperaturas de hasta 1600 °C. Se pueden caracterizar materiales que presentan pérdida o ganancia de peso debido a la descomposición, oxidación o deshidratación [47].

- **Calorimetría diferencial de barrido, DSC:** mide la diferencia de temperatura entre una muestra y una referencia interna. La resta observada se traduce en un flujo de calor. Esto permite medir transiciones endotérmicas y exotérmicas en función de dicha temperatura. Será fundamental en la caracterización de las probetas multicomponente con CMP [47]. El procedimiento experimental será el explicado en la Tabla 3-9:



1. Encender el equipo TG-DTA/DSC y el refrigerador (Poner a 20°C, en caso de olvidarse, el propio equipo tiene incorporado un sistema que dejaría de funcionar alcanzados los 100°C).
2. Abrir el software *SETSOFT 2000* y buscar en los comandos “*Collection*”, “*New acquisition*” escribiendo el nombre de la muestra a analizar.
3. Realizar diseño del programa térmico, introducir parámetros en el software (comandos “*parameters*”, “*temp.corr*”, “*furnace*”, “*sensitivity*”).
4. Calibración del crisol en la termobalanza del equipo TG-DTA/DSC, mediante “*tare*”.
5. Recoger el crisol, limpiarlo si se ha realizado un ensayo anterior y tararlo en la báscula experimental.
6. Cortar con cúter muestra de las probetas que estén al mismo nivel (parte inferior del molde), y meterlo en el crisol con pinzas. Es preferible que se hagan cortes previos, y que la viruta de las probetas sea lo menos superficial posible (por si hubiera lixiviados).
7. Pesar en la báscula de precisión el crisol y añadir 8mg de muestra.
8. Colocar blanco en el equipo TG-DTA/DSC y pesarlo, es aceptable un margen de error $8 \pm 0,5 \text{ mg}$ (peso del crisol), teniendo en cuenta que cuanto más cerca se coloque del eje menos peso hará y cuanto más lejos lo contrario (Figura 3-12).
9. Introducir la masa a analizar en el software, comprobar que la entrada de gas en el TGA-DSC es aire (color verde), si “valves” se encuentra en color rojo indica que nitrógeno está abierto teniendo que cambiarlo a rojo;
10. Comenzar la ejecución del programa “*Display*”, “*Direct Programming*” para poder visualizar en tiempo real el análisis.

Tabla 3-9. Secuencia experimental, pocillo con muestra, equipo TG-DTA/DSC, balanza y termobalanza.



Figura 3-12. Detalle de los crisoles de platino en la termobalanza.

Las figuras incluidas en la Tabla 3-9 se corresponden secuencialmente al procedimiento seguido en la caracterización térmica. La primera figura corresponde a una ampliación del blanco o crisol de capacidad de 100 mm³ con viruta de una probeta en su interior. La segunda imagen es el equipo de realización de pruebas TG-DTA/DSC del grupo GTE (Grupo de Investigación en Tecnología

Energética) de la Universidad de Vigo. La tercera captura es la báscula de precisión, donde se tara el crisol y la cantidad de muestra a ensayar. Por último, se presenta la base metálica o platillo en el cual, se alojan los crisoles (tanto el de referencia como el de muestra). Dicha base está descubierta inicialmente, hasta que se inicia en ensayo, que será totalmente cubierta por la cámara de gas de barrido.

Las muestras están debidamente identificadas para poder asociar cuál es cada una dentro del experimento de Plackett-Burman. Se diseña el programa térmico como se indica en la Figura 3-13. Se establecen tres ciclos, descartando el primero debido a la inercia térmica que proporciona la interacción del crisol de platino con la muestra (la muestra se estabilizará y ajustará a las condiciones de ensayo durante el ciclo inicial).

Se instala en el programa térmico una rampa preliminar de calentamiento cuya función es acelerar el proceso de calentamiento. La temperatura máxima fijada 80°C , corresponde a la T_f de la cera candelilla $+5^{\circ}\text{C}$ (ha de considerarse la posibilidad de un incremento por causa de la inercia térmica y conductividad que aportan las cargas de aluminio). La temperatura mínima establecida 30°C , a la cual, la parafina es capaz de enfriarse y cambiar de estado, es decir, en la que el proceso es reversible, volviendo a repetirse durante tres ciclos (la duración de cada ensayo exige 50 minutos).

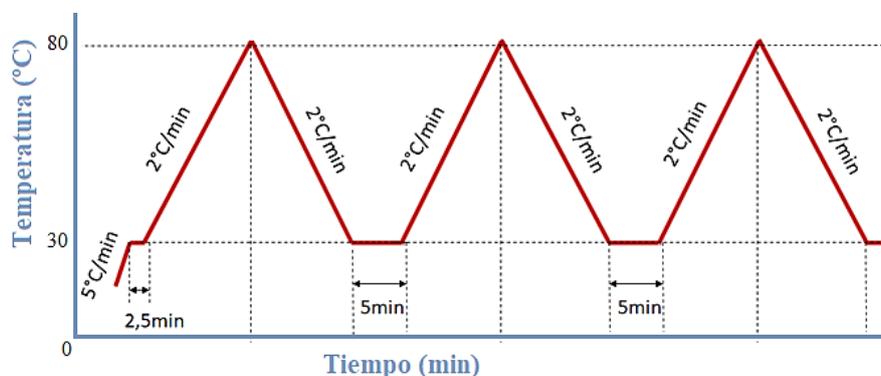


Figura 3-13. Diseño del programa térmico: rampas de enfriamiento y calentamiento.

En la parte superior de la pantalla, al seleccionar “Display”, se abre un menú desplegable con dos opciones: “Real Time Drawing” que permite visualizar en tiempo real la evolución de las señales que se están midiendo en el equipo y “Direct Programming”, que permite ver los valores numéricos de las medidas que se están llevando a cabo en tiempo real.

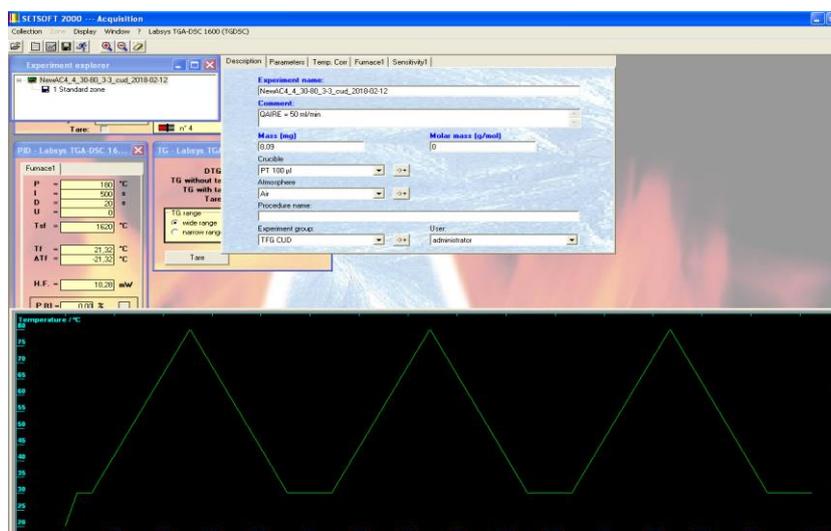


Figura 3-14. Interfaz software SETSOFT 2000, aplicación “Collection”.

3.5 Metodología SEM-EDS

La **microscopía electrónica de barrido** (SEM, *Scanning Electron Microscope*), proporciona información morfológica sobre la superficie de las probetas, generalmente necesarias para entender el comportamiento de las mismas y siendo una forma muy visual de testar la homogeneidad de las probetas. El microanálisis de rayos X proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre los elementos que componen una muestra. La metodología ha sido la siguiente:

- Preparación: la muestra se fijó mediante adhesivo a un soporte de Aluminio de 26 mm, y para dotarla de conductividad eléctrica, se recubrió con una capa delgada de carbono mediante evaporación.
- Observación: el análisis se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo modelo JEOL JSM6700F (Figura 3-15), mediante un haz de 15 kV. El análisis elemental se realizó mediante espectroscopía de dispersión de energías de rayos X (EDS). El equipo mencionado pertenece al CACTI (Centro de Apoyo Científico-Tecnológico a la Investigación de la Universidad de Vigo) [13].

Las imágenes obtenidas mediante este equipo tendrán colores más brillantes aquellos compuestos con mayor número atómico. En función de este criterio, se determinan las distintas sustancias que componen la muestra según las tonalidades o brillos. Se utilizarán dos tipos de detectores con distinta sensibilidad: de número atómico y de sustrato [48].

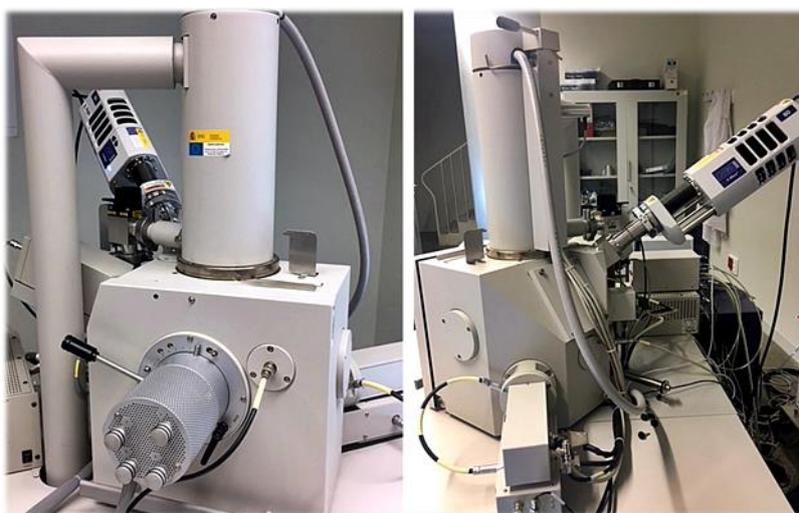


Figura 3-15. Microscopio JEOL JSM6700F equipado con un detector EDS Oxford Inca Energy SEM.

3.6 Procedimiento experimental de los ensayos de dureza Shore A y D

Representa una alternativa al ensayo de tracción o rotura. La resistencia del material a la penetración del indentador (punzón), indica su resistencia de forma cualitativa. Un material es tanto más duro cuanto menos se deje atravesar por otros materiales.

Resulta inviable hacer los ensayos de tracción y compresión como consecuencia de las numerosas imperfecciones en el acabado de las probetas (no enmoldadas), pues se somete a la aplicación de una carga en dos generatrices opuestas. Las caras de las probetas diseñadas no son paralelas (exigen unas condiciones de acabado o refrentado al tener forma cilíndrica), tienen acabados superficiales que las hacen irregulares y mecanizarlas a través del torno se convierte en peligroso por la corta longitud de las muestras, sin garantizar conseguir paralelismo perfecto.

Se eligen los durómetros PCE-DX para las durezas A y D (Shore) por sus distintos materiales a medir. Como se trata de un material compuesto, se utilizan ambos (véase Tabla 3-10) para realizar una caracterización fiable. Uno de los dos durómetros será el que aporte resultados dentro del rango de medida (una vuelta de reloj), el que las exceda, se descartará.

Medidores de Dureza

Designación	PCE DX AS (Shore A) [49]	PCE DX DS (Shore D) [50]
Material	Goma blanda, caucho y elastómeros	Goma dura y termoplásticos rígidos

Tabla 3-10. Durómetros: clasificación.

La caracterización mecánica realizada consiste en un procedimiento dinámico de medición de dureza no destructivo, factor importante si se requirieran las probetas para ensayos siguientes (SEM-EDS). El medidor de dureza de ambos durómetros está compuesto por un cabezal de medición y un reloj de 360° con una precisión de lectura de 0,5 unidades de dureza (Figura 3-16).



Figura 3-16. Durómetro PCE-DX AS.

Primeramente, se elige hacer seis mediciones aleatorias y distribuidas por cada una de las dos caras, resultando un total de doce mediciones. Seguidamente se descartará la cara en contacto con el ambiente (cara superior). La razón de desechar estas mediciones se debe a la desviación típica que presentan los resultados. Los ensayos eliminados de la toma de datos correspondiente a la cara irregular, tienen una causa justificada para presentar resultados tan dispares: es una superficie completamente amorfa en su acabado, y afecta a los valores, haciéndolos poco confiables.

En los resultados se podrá observar que ambos durómetros son necesarios en la determinación de la dureza del composite. Esto se debe a las distintas sustancias que conforman el multicomponente: el espesante favorece las características elásticas y viscosas del material compuesto, mientras que el PCM y la resina aportan características termoplásticas. Se intenta hacer la medición de dureza de las superficies laterales para poder comprobar la isotropía de las probetas, resultando irrealizable debido a que se trata de superficies cilíndricas con poca longitud en los flancos. Principales parámetros en los ensayos de dureza, véase la Figura 3-17.

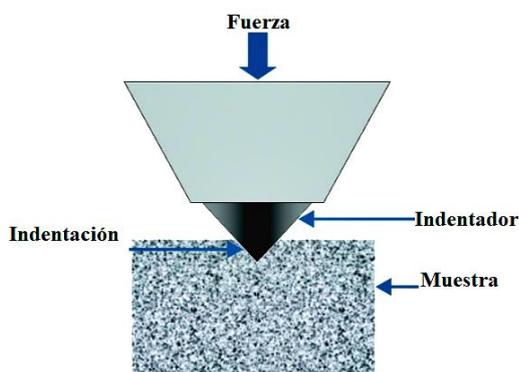


Figura 3-17. Factores que influyen en el ensayo de dureza Shore [51].

El orden secuencial del ensayo sigue el siguiente orden:

1. Se sujetarán las probetas con guantes de vinilo para evitar la contaminación superficial de las muestras individuales.
2. Los ensayos se realizan sobre mesas limpias, lisas y rígidas para poder penetrar en la superficie de las probetas, en el Laboratorio de Materiales.
3. Se sostiene el medidor de dureza de manera vertical sobre la superficie de la muestra. Se presiona el aparato en la dirección de la superficie de la probeta de manera uniforme hasta que se alcance un contacto total. Se observa el resultado en el reloj de medición y se anota véase la Figura 3-18.
4. El procedimiento se realizará tres veces en la superficie uniforme que conforma la base de la probeta.
5. Se repite el ensayo los ocho ejemplares, y a mayores se mide la dureza de la muestra que es únicamente de resina y catalizador para un estudio posterior de cómo afectan las proporciones de los distintos componentes según los resultados obtenidos.



Figura 3-18. Huellas de indentación de una probeta en la cara inferior.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización

4.1.1 Caracterización térmica

Será de principal estudio las entalpías endotérmicas. Son aquellas capaces de almacenar energía calorífica. Las líneas de las figuras siguen el siguiente criterio de colores Tabla 4-1:

Línea roja	Temperatura del horno, que ha de intentar seguir fielmente el programa térmico.
Línea verde	Variación de masa en función de la temperatura. Las pendientes descendientes indican la pérdida de masa de la muestra a medida que aumenta la temperatura.
Línea azul	Flujo de calor, si aumenta por encima de cero, indica que estamos ante un proceso exotérmico, mientras que el dibujo aparece en el eje negativo indica un proceso endotérmico

Tabla 4-1. Interpretación de los procesos térmicos obtenidos mediante el equipo TGA-DSC.

En la Figura 4-1, se traza una línea perpendicular correspondiente al valor 0 en el eje de flujo de calor, azul. A partir de ella, las áreas trazadas por debajo se asocian a los cambios de estado correspondientes a fusión: procesos endotérmicos. Por otro lado, las áreas pintadas por encima se asocian a los cambios de estado relativos a solidificación: procesos exotérmicos.

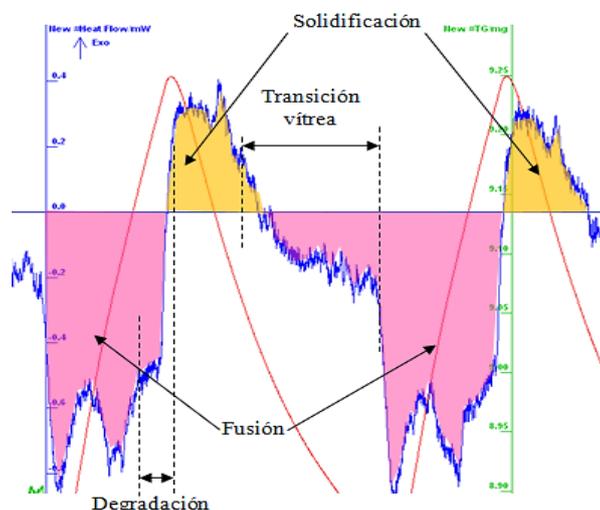


Figura 4-1. Transformaciones exotérmicas y endotérmicas en dos ciclos reversibles.

Para saber a qué temperaturas suceden las distintas transformaciones, es necesario saber cómo han de intersecionarse las líneas (Figura 4-2):

- Se traza una línea vertical paralela a los ejes, en el punto que se desee conocer la temperatura (puede ser sobre la gráfica de variación de masa como en la de flujo de calor).
- Dicha línea vertical cortará sólo una vez la curva roja del programa térmico. Puede ser tanto en las crestas o valles, o durante las pendientes positivas o negativas.
- Localizado el punto que corta en la curva roja, se traza una perpendicular hasta que corte en el eje de temperaturas del horno. Esa es la temperatura correspondiente al punto de interés.

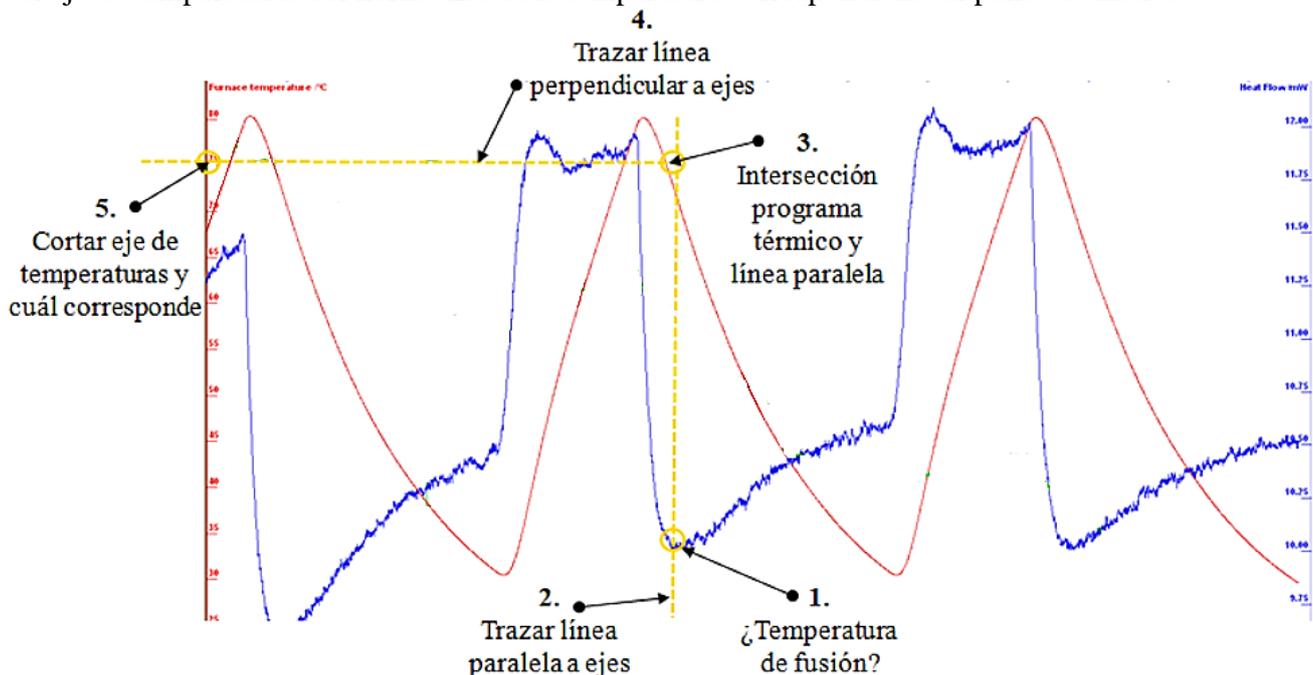


Figura 4-2. Temperaturas correspondientes a un punto conocido en las curvas DSC-TGA del blanco.

Un fenómeno a tener en cuenta en este tipo de ensayos es la flotabilidad. Se trata de un efecto que ocurre debido a los cambios de temperatura: cuando la temperatura aumenta, produce una disminución en la densidad de la atmósfera que rodea al crisol, por lo que el peso de la muestra aumenta aparentemente, lo que modifica las curvas termogravimétricas obtenidas [47].

El primer ciclo de las tres curvas no se analiza por ser el comienzo de la prueba. Puede sufrir alteraciones debido a causas tales como la inercia térmica y una recesión del PCM al ser la primera vez que sufre el proceso de fusión, tomando valores “outlier” (valores atípicos).

Se realizará la integración del área correspondiente a los picos de los procesos de solidificación y fusión del segundo y tercer ciclo siempre que crucen la línea de 0mW, significará por tanto que tendrán lugar los procesos de solidificación y de fusión. Serán objeto de estudio las entalpías de fusión, entendiéndose como aquellas que son producto de sistemas que absorben energía calorífica.

A continuación, se muestran los resultados numéricos acompañados de las gráficas de cada ensayo individual indicando el eje izquierdo la temperatura del programa térmico (rojo) y en el eje derecho el flujo de calor (azul), siguiendo el criterio de la interfaz del software para facilitar su observación. Se acompañará de una conclusión por cada experimento, teniendo en cuenta que su diseño está pensado para hacer de protector térmico.

Todas las imágenes que se presentan a continuación en el presente apartado, son de elaboración propia, obtenidas mediante hojas de cálculo Excel o el software *SETSOFT 2000*.

1. **Probeta AC1_4** con los niveles correspondientes por factor en el experimento Plackett-Burman (Tabla 4-2), con una masa de 8,12 mg:

<i>id</i>	A	B	C	D	E	F	G
	Base	Espesante	PCM	Aluminio	Tiempo	D1	D2
1	-1	-1	-1	+1	-1	+1	+1

Tabla 4-2. Diseño experimental Plackett-Burman AC1_4.

Se obtiene de la Figura 4-3 los resultados asociados a flujos caloríficos (Tabla 4-3), significando lo siguiente:

- Todas las curvas de flujo de calor se sitúan por debajo de $0mW$: los procesos de la muestra son endotérmicos. Las transiciones de cambio de fase referentes a degradación son casi inmediatas, lo que trae como consecuencia picos pequeños. Ocurre lo contrario con las transiciones vítreas, que presentan una pendiente pronunciada, y tras ella ocurre la fusión. La dificultad que presenta la muestra a solidificar se debe al efecto de la resina, la cual aminora las transformaciones exotérmicas.
- Conclusión: Para un recubrimiento no es deseable una continua absorción de calor, se necesitan que ocurran los dos cambios de fase: fusión para poder aliviar térmicamente al equipo que se recubre, y solidificación para no fatigar al propio recubrimiento, cediendo energía al ambiente.

$$HF_{m\acute{a}x} = 0,060mW$$

$$HF_{m\acute{i}n} = - 1,740mW$$

$$HF_{media} = - 0,619mW$$

Tabla 4-3. HF de los procesos para AC1_4.

Muestra AC1_4

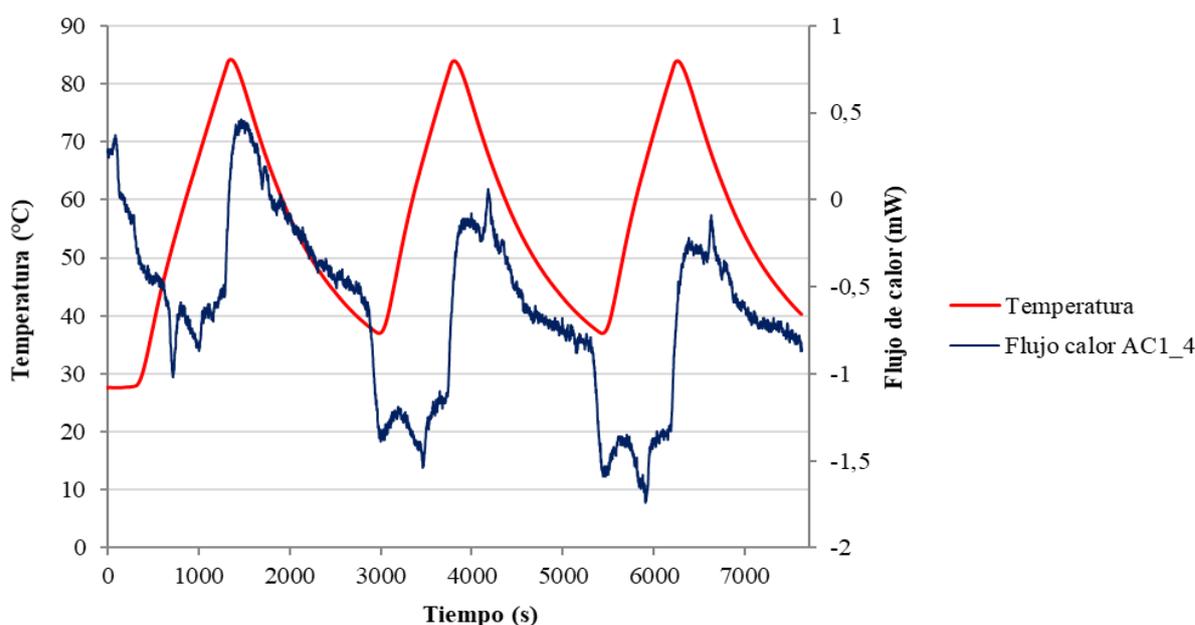


Figura 4-3. Curvas DSC para la muestra AC1_4.

A continuación, se muestra en las Figura 4-4 y Figura 4-5 las imágenes reales obtenidas por el software *SETSOFT 2000*, incluyendo la variación de masa.

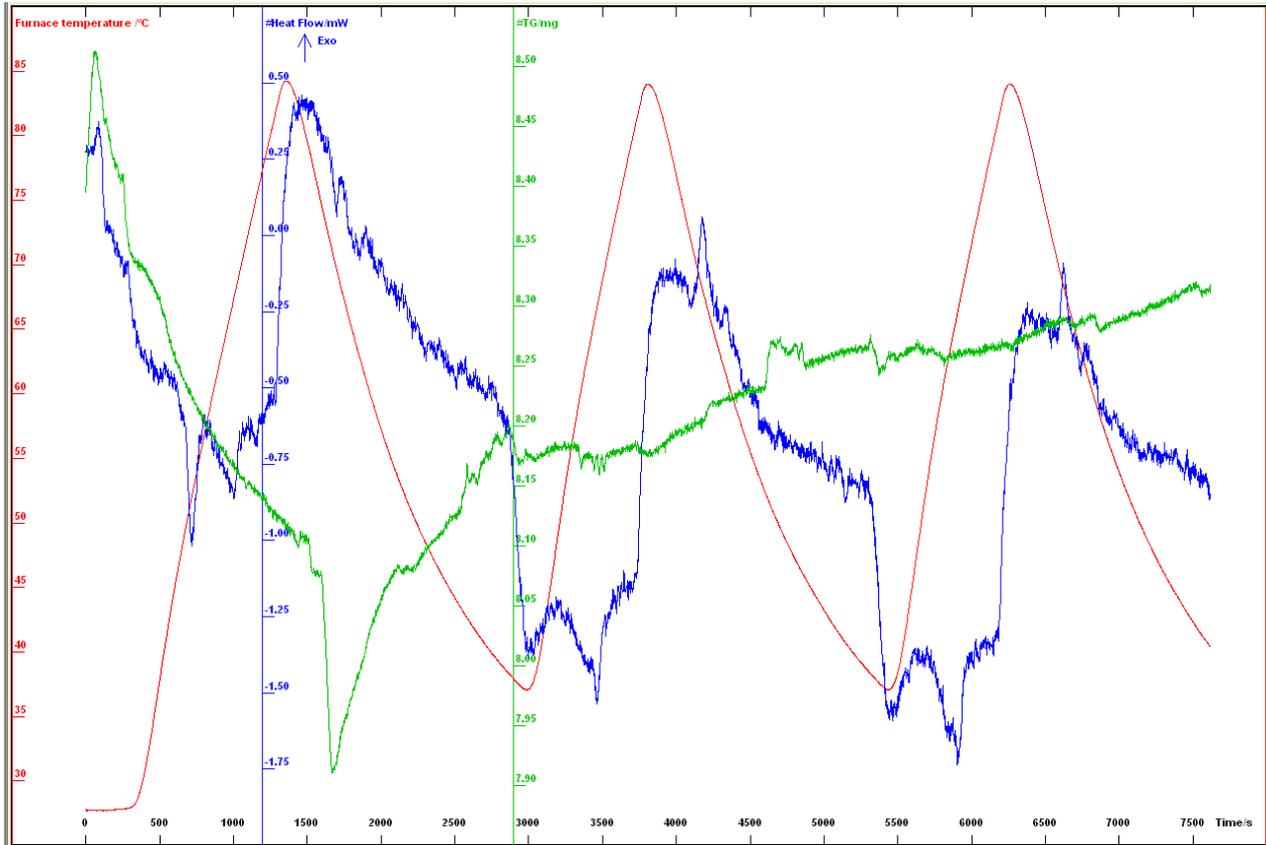


Figura 4-4. Imagen TGA-DSC obtenida para AC1_4 por el software, con blanco restado.

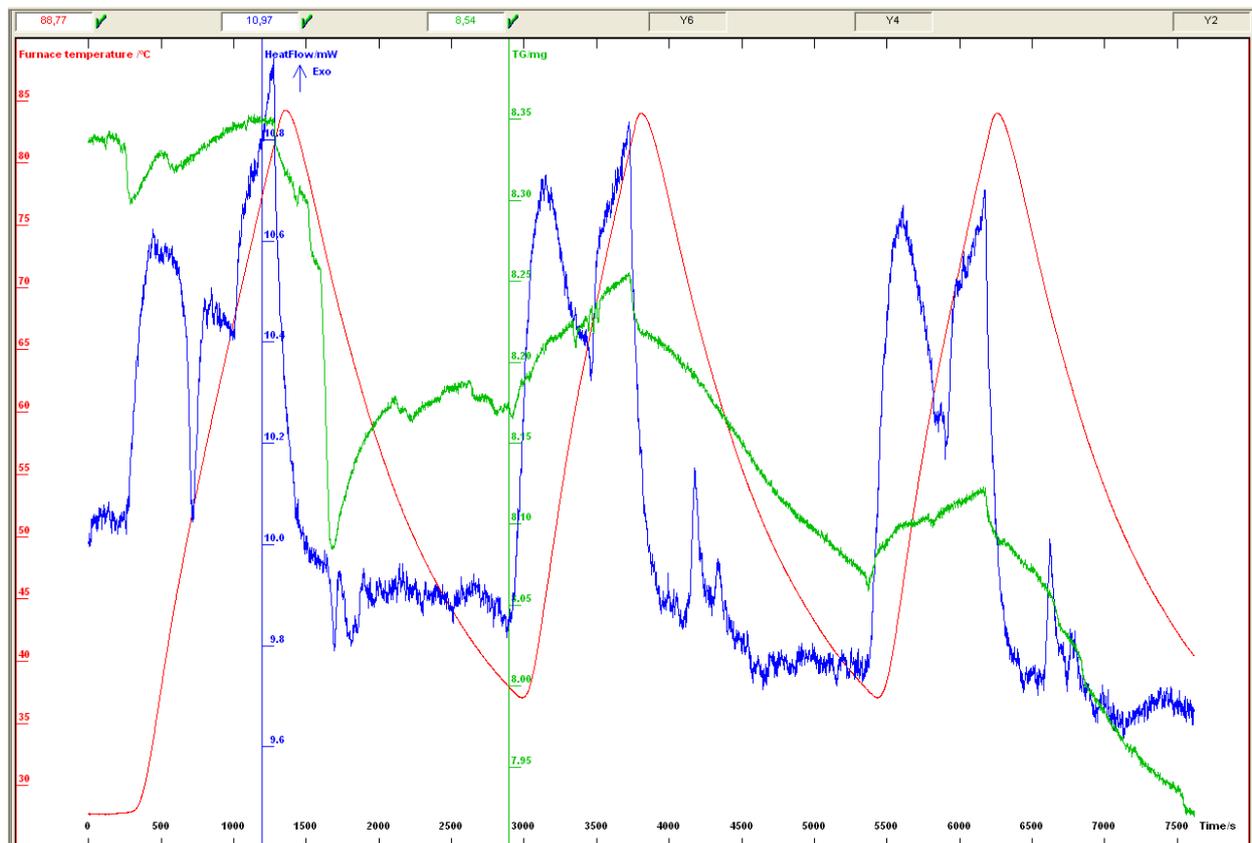


Figura 4-5. Imagen TGA-DSC obtenida para AC1_4 por el software, con blanco restado.

La Figura 4-6 es un termograma que representa la variación de flujo de calor de los tres ciclos realizados a AC1_4, según la temperatura. Sirva de ejemplo para entender el concepto de inestabilidad, íntimamente relacionado con irreversibilidad. El fenómeno que experimenta la muestra a lo largo de los ciclos están acompañados de un decremento continuo en el flujo, siendo cada vez más endotérmico. La monitorización del desarrollo de la muestra refleja que la altura de las endotermas crece en sentido negativo.

El perfil que presenta es excluyente, y todas las muestras que compartan la tendencia mencionada serán eliminadas como opciones a convertirse en posibles protectores térmicos.

Irreversibilidad de AC1_4

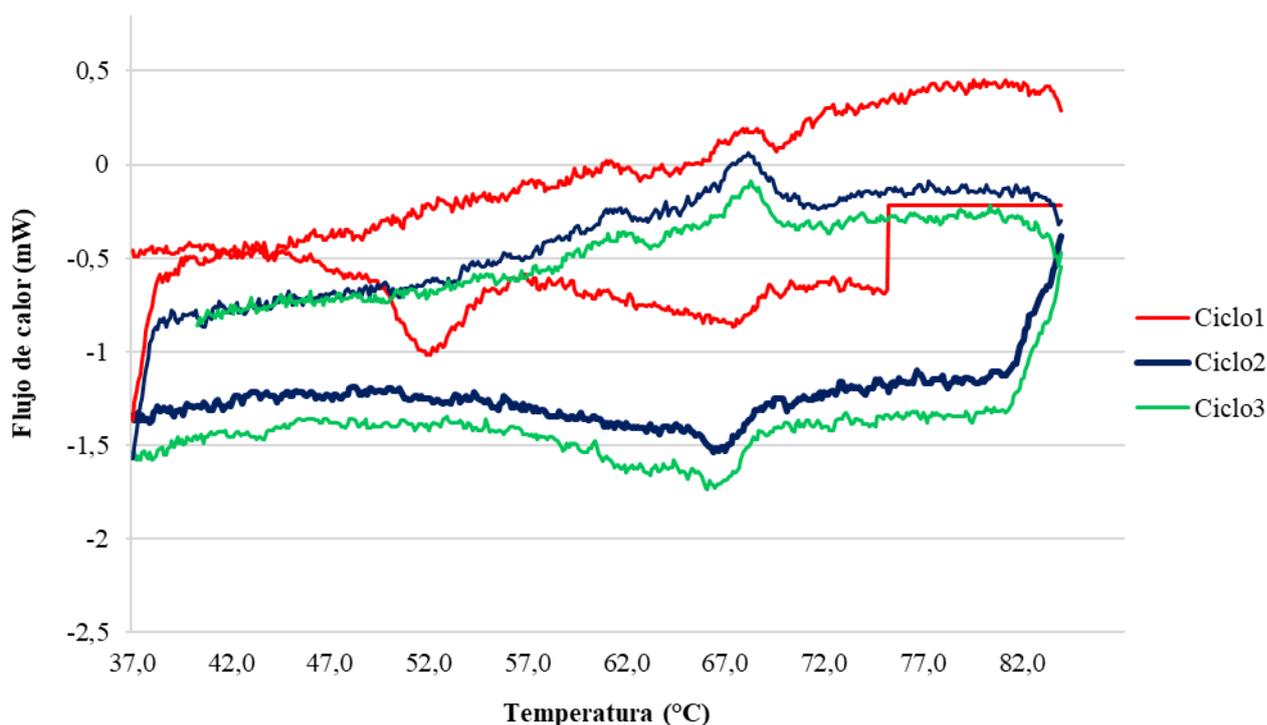


Figura 4-6. Diagrama de temperatura vs. flujo térmico en la muestra AC1_4.

Este tipo de perfil es el que presentan todas las muestras denominadas “inestables” (AC1_4, AC2_4, AC3_4, AC5_4, AC6_4 y AC8_4) siendo la gran mayoría.

Probeta AC2_4 con los niveles correspondientes por factor en el experimento Plackett-Burman (Tabla 4-4), con una masa de con una masa de 7,76mg:

<i>id</i>	A	B	C	D	E	F	G
	Base	Espesante	PCM	Aluminio	Tiempo	D1	D2
2	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1

Tabla 4-4. Diseño experimental Plackett-Burman AC2_4

Se obtiene de la Figura 4-7 los resultados de velocidad de transferencia de calor (Tabla 4-5) interpretándose de la siguiente manera:

- Sigue el esquema de la muestra anterior, no solidifica, siendo necesario un esfuerzo en enfriar. Todas las curvas de flujo de calor se sitúan por debajo de $0mW$.
- Conclusión: En la presente muestra se observan las mismas transiciones de cambio de fase, sin embargo, en esta los picos son más anchos, y se diferencian dos picos de fusión. Esto puede deberse a la incompatibilidad de algunas sustancias entre ellas. El pico más pequeño se corresponde con el efecto generado por el espesante, aparece en el experimento en el nivel +1.

$$HF_{m\acute{a}x} = -0,033mW$$

$$HF_{m\acute{i}n} = -2,171mW$$

$$HF_{media} = -0,918mW$$

Tabla 4-5. HF de los procesos para AC2_4.

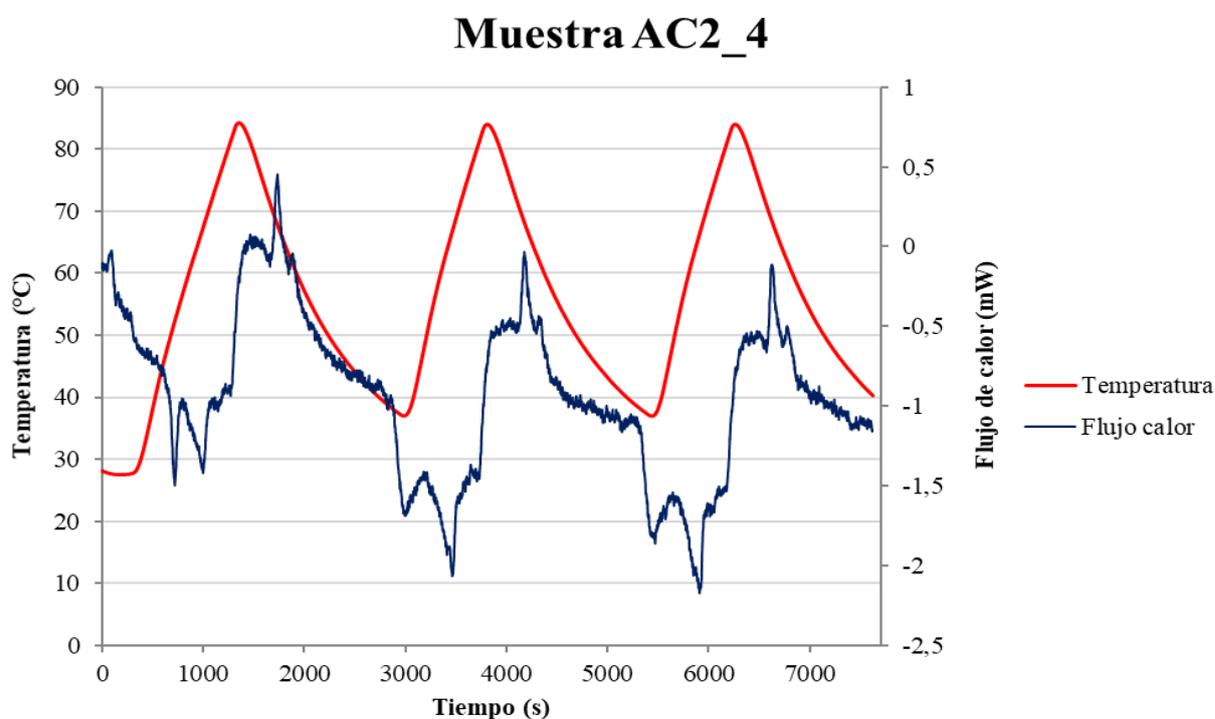


Figura 4-7. Curvas DSC para la muestra AC2_4.

A continuación, se muestra en las Figura 4-8 y Figura 4-9 las imágenes reales obtenidas por el software *SETSOFT 2000*, incluyendo la variación de masa.

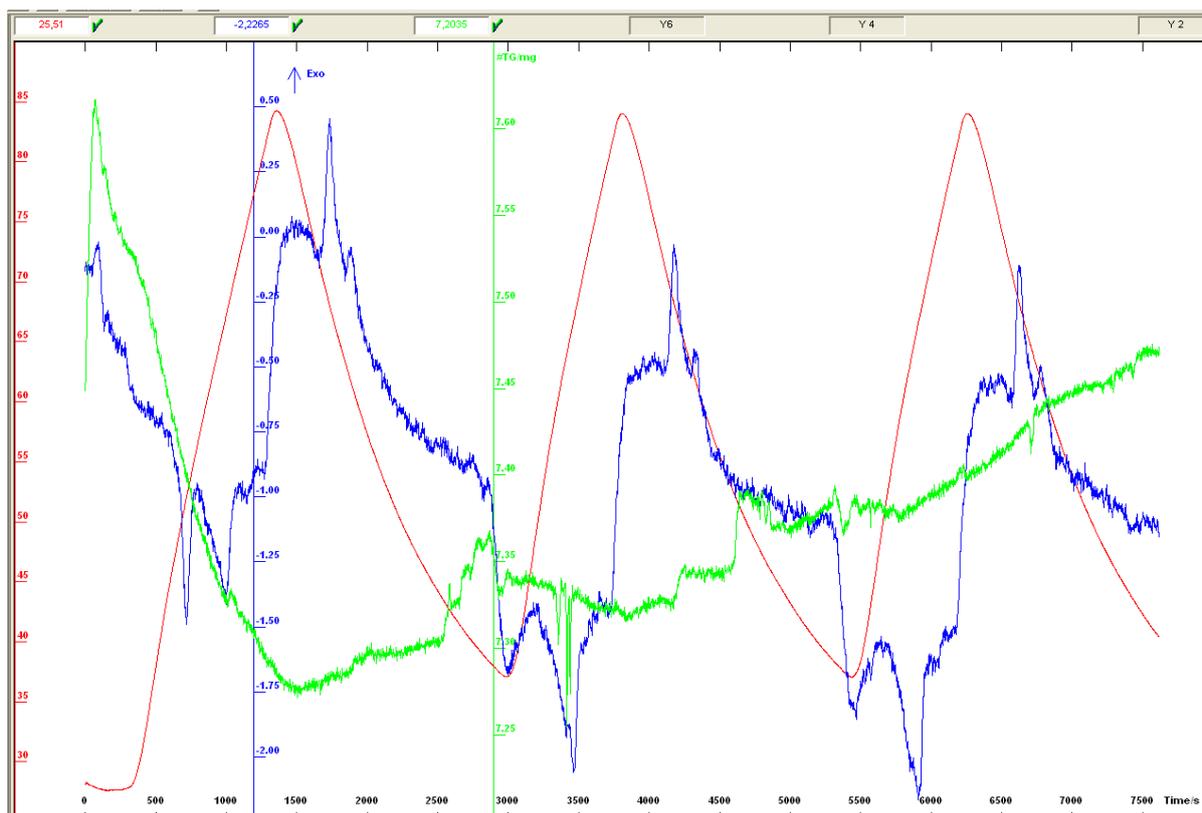


Figura 4-8. Imagen TGA-DSC obtenida para AC2_4 por el software, con blanco restado.

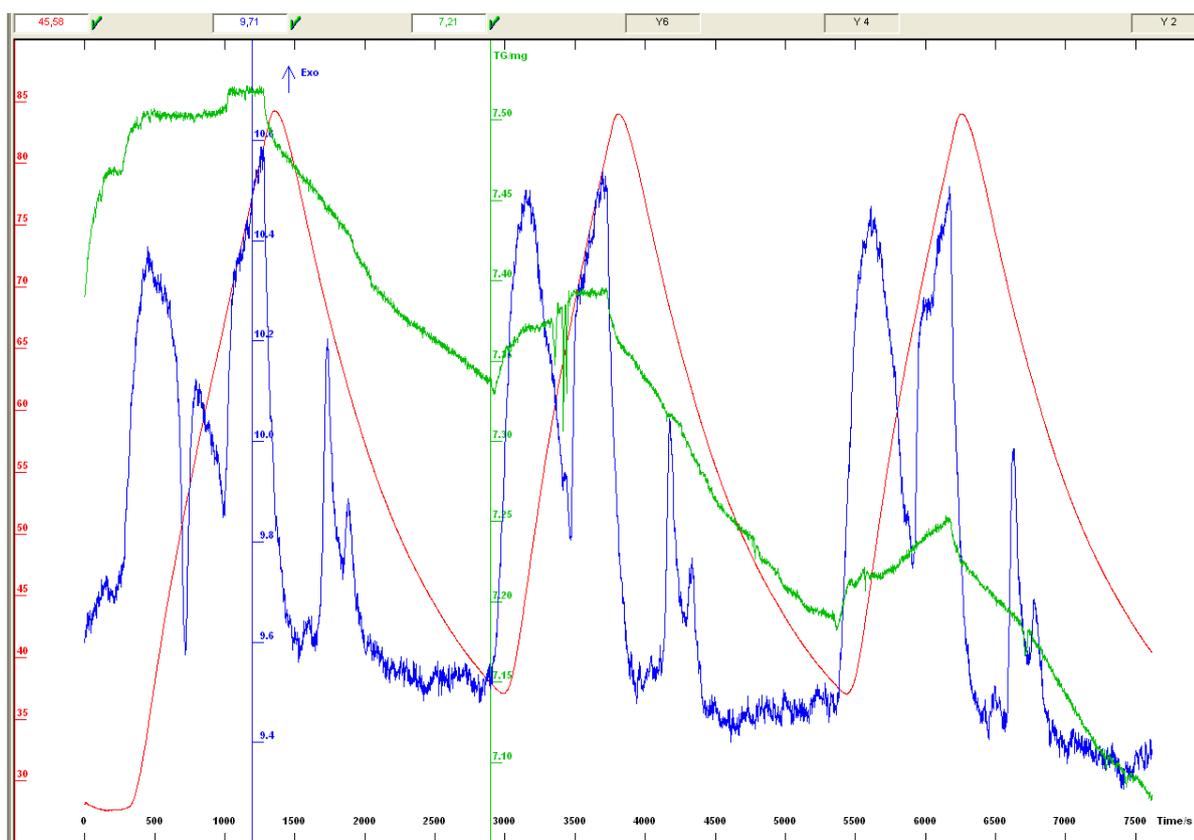


Figura 4-9. Imagen TGA-DSC obtenida para AC3_4 por el software, con blanco restado.

2. **Probeta AC3_4** con los niveles correspondientes por factor en el experimento Plackett-Burman (Tabla 4-6), con una masa de 9,63mg:

<i>id</i>	A	B	C	D	E	F	G
	Base	Espesante	PCM	Aluminio	Tiempo	D1	D2
3	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1

Tabla 4-6. Diseño experimental Plackett-Burman AC3_4.

Se obtiene de la Figura 4-10 los resultados de flujo de calor (Tabla 4-7), significando lo siguiente:

- Existen picos exotérmicos y endotérmicos. Las transiciones de cambio de fase son rápidas, pero no inmediatas, generando picos estrechos, alargados y diferenciables. En el proceso de solidificación se puede apreciar un pico pequeño propio de la parafina. Muestra un esquema muy similar a las curvas generadas por el PCM (lógico, ya que está a nivel +1).
- Conclusión: Para el recubrimiento posee una gran capacidad de absorción calorífica acompañada de una siguiente liberación térmica, lo que permite que el revestimiento epoxi con efecto de barrera térmica trabaje en condiciones óptimas. Se determina no ser un posible recubrimiento porque su tendencia al aumentar el número de ciclos es ser un proceso irreversible.

$$HF_{m\acute{a}x} = 1,090mW$$

$$HF_{m\acute{i}n} = -4,080mW$$

$$HF_{media} = -1,183mW$$

Tabla 4-7. HF de los procesos para AC3_4.

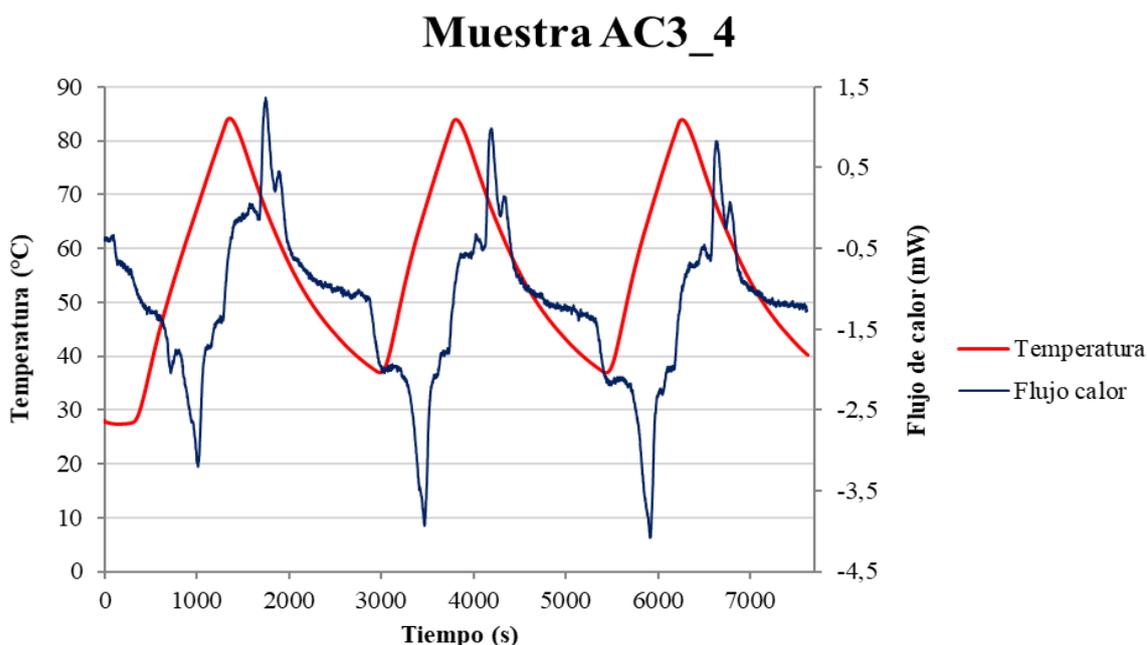


Figura 4-10. Curvas TGA-DSC para la muestra AC3_4.

A continuación, se muestra en las Figura 4-11 y Figura 4-12 las imágenes reales obtenidas por el software *SETSOFT 2000*, incluyendo la variación de masa.

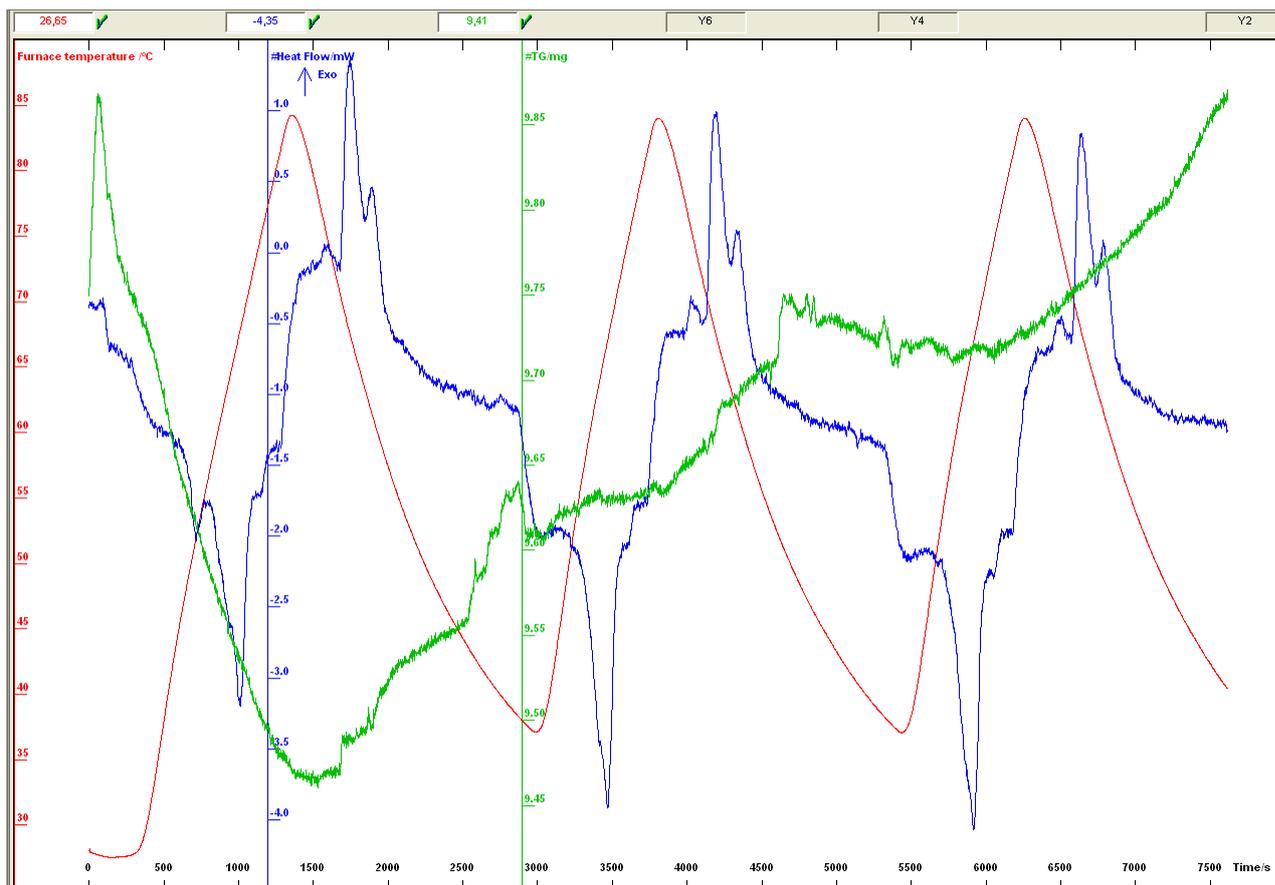


Figura 4-11. Imagen TGA-DSC obtenida para AC3_4 por el software, con blanco restado.

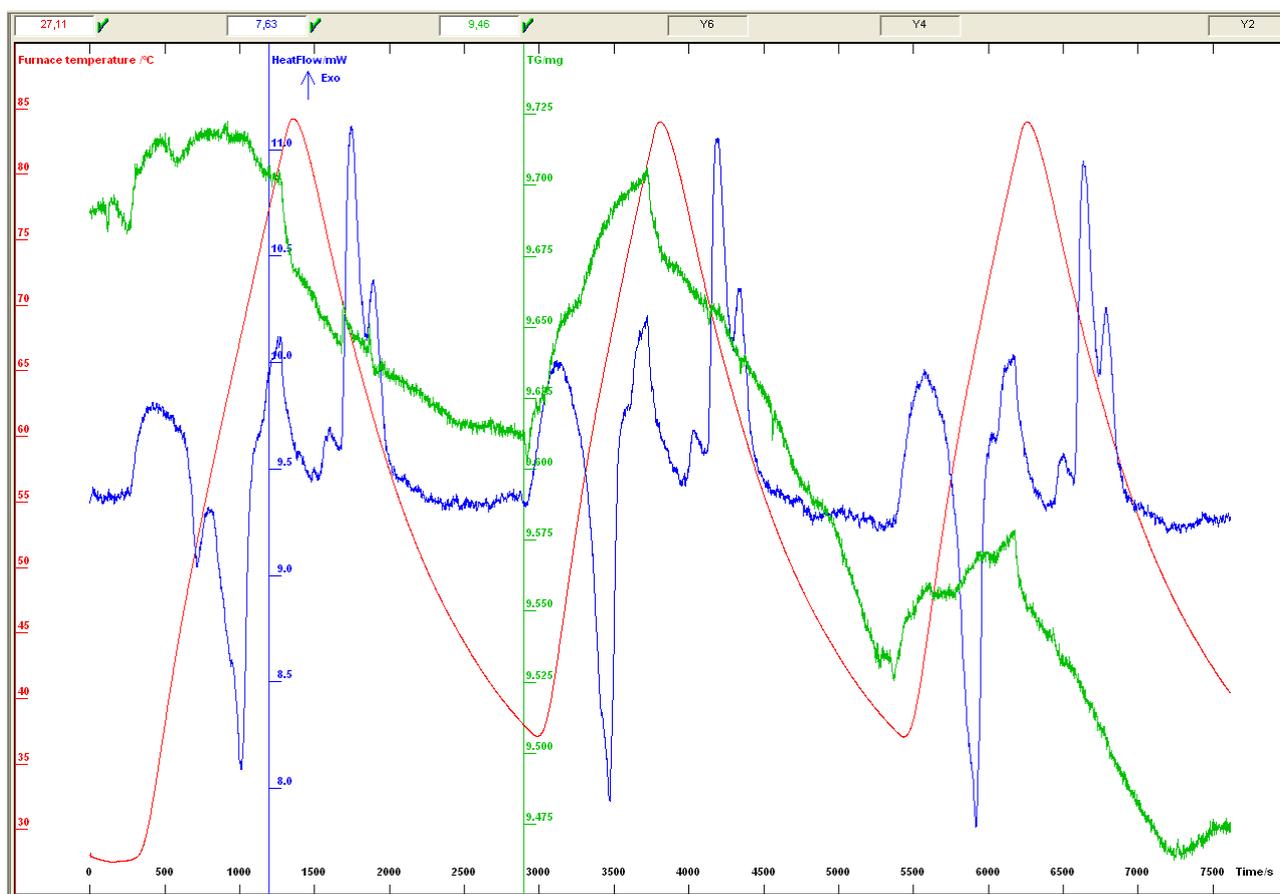


Figura 4-12. Imagen TGA-DSC obtenida para AC3_4 por el software, con blanco.

3. **Probeta AC4_4** con los niveles correspondientes por factor en el experimento Plackett-Burman (Tabla 4-8), con una masa de 8,09mg:

<i>id</i>	A	B	C	D	E	F	G
	Base	Espesante	PCM	Aluminio	Tiempo	D1	D2
4	+1	+1	+1	+1	-1	-1	+1

Tabla 4-8. Diseño experimental Plackett-Burman AC4_4.

Se obtiene de la Figura 4-13 los resultados de flujo calorífico (Tabla 4-9), interpretándose así:

- Sigue el esquema de la muestra anterior, se observa la existencia de los cambios de fase repetidos a lo largo del tiempo. Sin embargo, hay una clara diferencia en las entalpías endotérmicas: aparecen dos picos diferenciados, el primero y más pequeño asociado al efecto de la resina, catalizador y espesante; el segundo es el generado por el efecto del PCM (aparecen en el nivel +1). Los picos exotérmicos adoptan la misma forma que la muestra AC3_4.

- Conclusión: Para un recubrimiento, puede resultar ser una buena opción, aunque es destacable que la capacidad de absorción de energía térmica en la presente muestra es superior para una liberación calorífica menor. Dicho efecto podría suponer una reducción de las prestaciones del recubrimiento, ya que alivia al motor, pero luego no es capaz de compensar su propia energía, siendo necesario tomar la acción de refrigerar paralelamente.

$$HF_{m\acute{a}x} = 0,420mW$$

$$HF_{m\acute{i}n} = -2,290mW$$

$$HF_{media} = -0,656mW$$

Tabla 4-9. HF de los procesos para AC4_4.

Muestra AC4_4

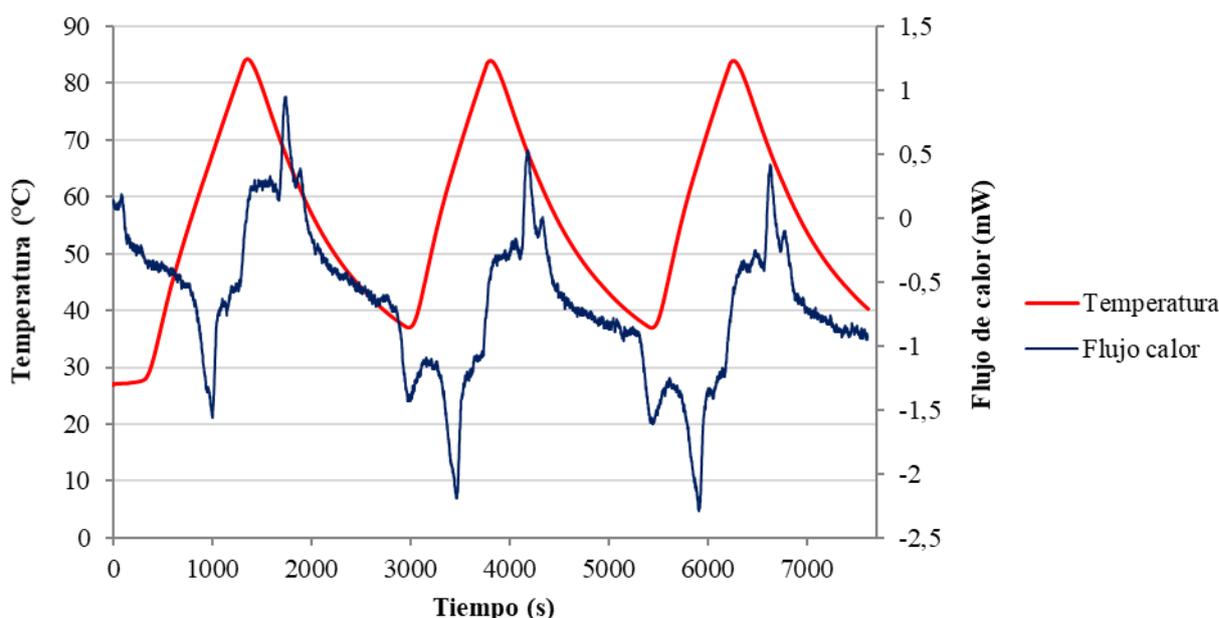


Figura 4-13. Curvas DSC para la muestra AC4_4.

Acompañan las imágenes Figura 4-14 y Figura 4-15 obtenidas con el software *SETSOFT 2000* en tiempo real junto a la variación de masa:

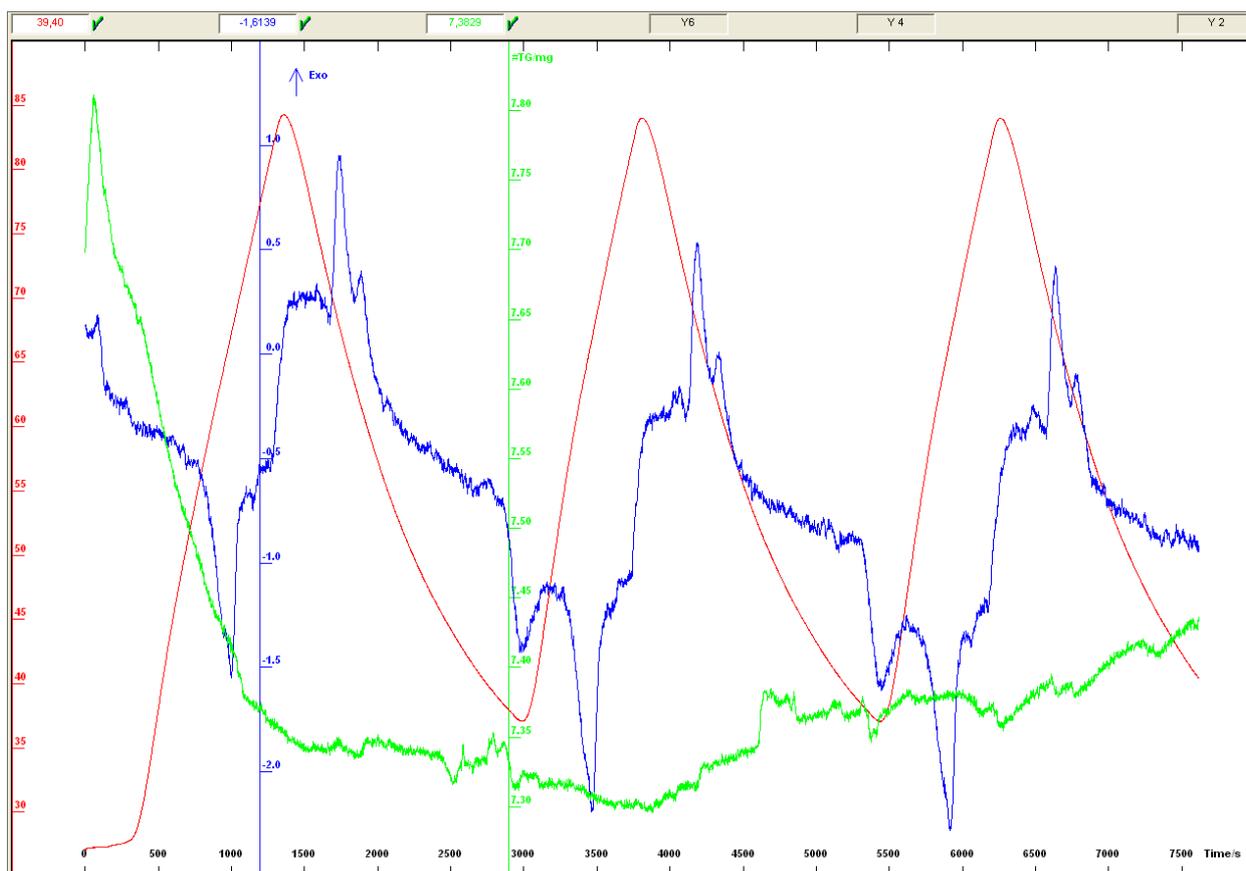


Figura 4-14. Imagen TGA-DSC obtenida para AC4_4 por el software, con blanco restado.

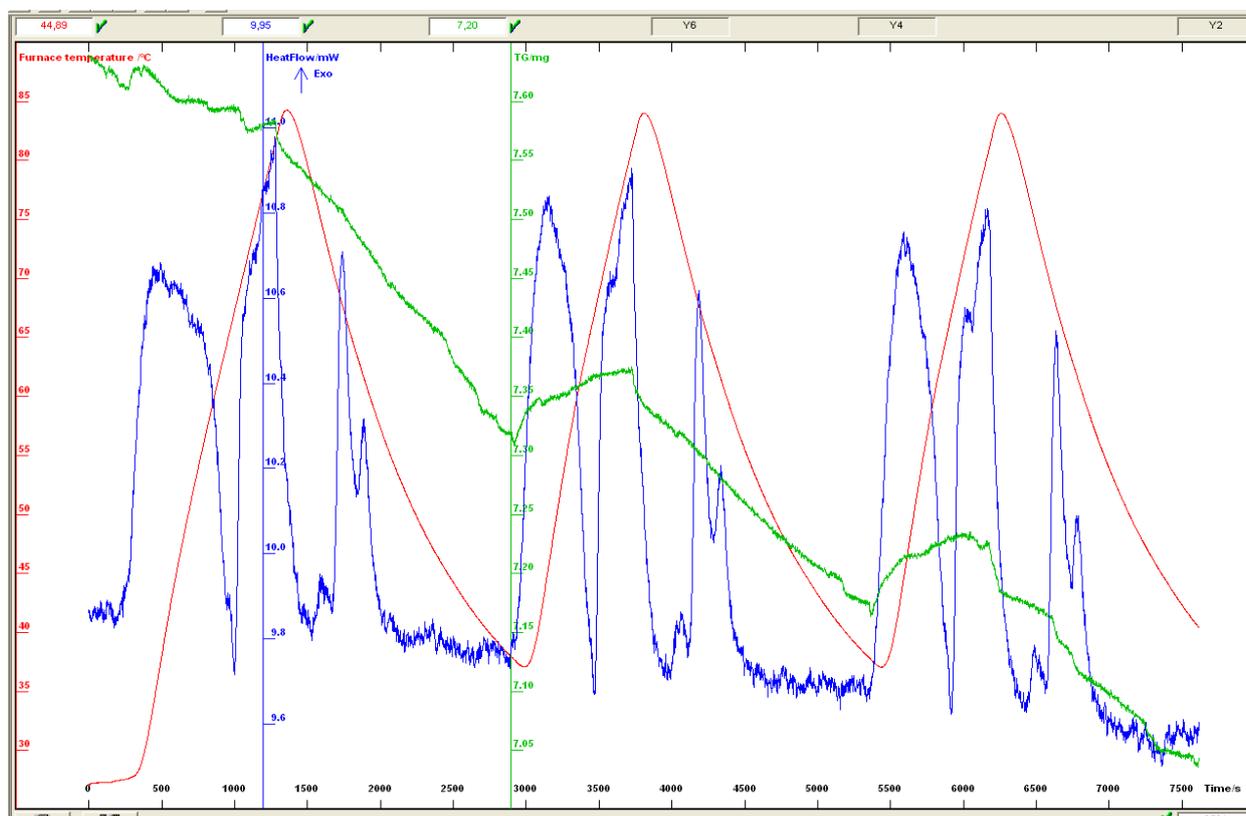


Figura 4-15. Imagen TGA-DSC obtenida para AC4_4 por el software, con blanco.

La Figura 4-16 presenta un perfil que cumple la característica denominada “estabilidad” (corresponde a ciclos reversibles). Durante los tres ciclos a los que se somete la muestra AC4_4, si se descarta el primero (de adaptación), se observa que el inicio de la transformación endotérmica comienza para los ciclos dos y tres en $-1,5\text{mW}$ y acaban en $-0,5\text{mW}$. La analogía en los procesos de fusión y solidificación es cuasi idéntica, y es lo deseable para la aplicación que se le quiere dar. Presenta mayor entalpía endotérmica que exotérmica (a partir de 0mW), pero la relación de ambas propiedades permanece constante, reportando la estabilidad mentada anteriormente.

Reversibilidad de AC4_4

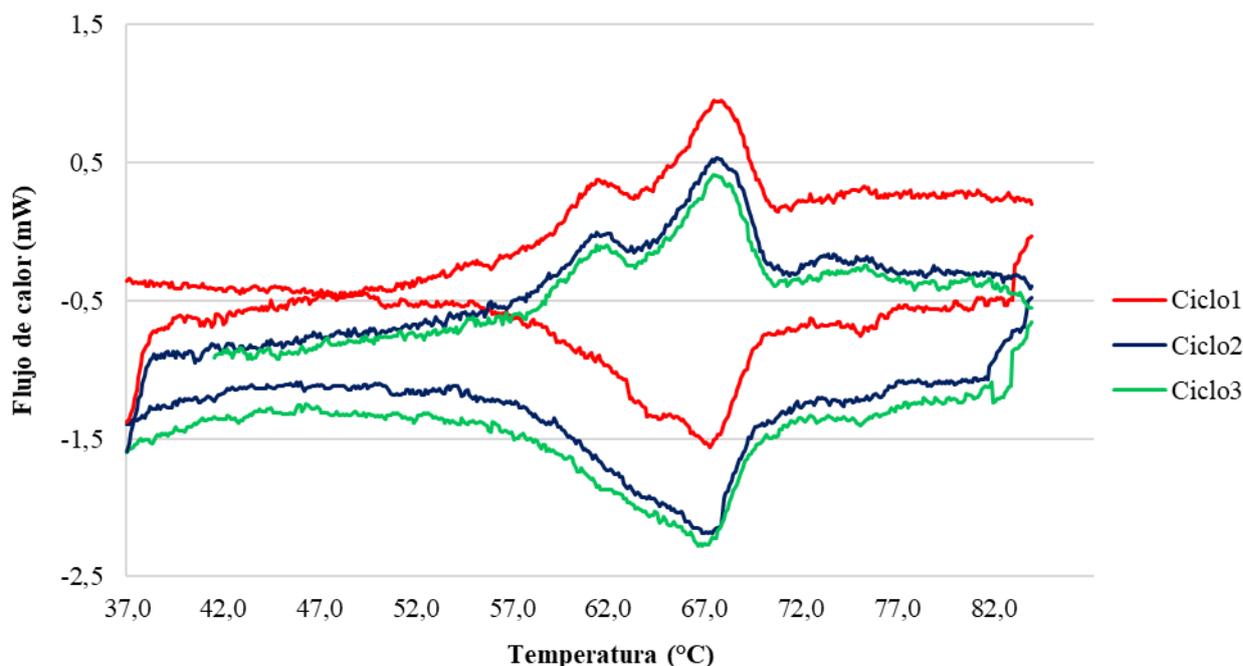


Figura 4-16. Diagrama de temperatura vs. flujo térmico en la muestra AC4_4.

Este tipo de perfil es el que presentan todas las muestras denominadas “estables” (sólo AC4_4 y AC7_4). Por tanto, todas aquellas probetas que posean reversibilidad durante sus ensayos, serán susceptibles de ser elegidas, según sus propiedades caloríficas, como buenos protectores térmicos.

Se escogerá entre las posibles opciones aquella que posea mayor entalpía de fusión, entendiéndose como la cantidad de energía calorífica que se debe transferir a un mol para que una vez alcanzada su temperatura de fusión, cambie de fase sólida a líquida, es decir, que absorbe energía calorífica del ambiente u objeto que se esté recubriendo.

Probeta AC5_4 con los niveles correspondientes por factor en el experimento Plackett-Burman (Tabla 4-10), con una masa de 8,43mg:

<i>id</i>	A	B	C	D	E	F	G
	Base	Espesante	PCM	Aluminio	Tiempo	D1	D2
5	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1

Tabla 4-10. Diseño experimental Plackett-Burman AC5_4.

Se obtiene de la Figura 4-17 los resultados de flujo de calor (Tabla 4-11), concluyéndose:

- Durante los ciclos de interés, se aprecian por cada ciclo del programa térmico dos cambios de fase: solidificación y fusión, sin embargo, sus capacidades caloríficas disminuyen con el tiempo. Su tendencia es rebasar la línea origen de $0mW$.
- Existen picos exotérmicos y endotérmicos, en este caso sólo un pico endotérmico alargado, señal de que la base está en nivel -1; y los dos picos propios del PCM, por estar en mayor proporción.
- Conclusión: Para el recubrimiento no es una buena opción, debido a una relación desfavorable: a medida que transcurre el tiempo y suceden las transformaciones, aumenta la entalpía endotérmica y simultáneamente la entalpía exotérmica disminuye. Si se hubieran realizado 4 ciclos, en el último, no habría solidificación. Es un efecto indeseable, de cara a evitar la fatiga del recubrimiento.

$$HF_{máx} = 0,470mW$$

$$HF_{mín} = - 3,450mW$$

$$HF_{media} = - 1,156mW$$

Tabla 4-11. HF de los procesos para AC5_4.

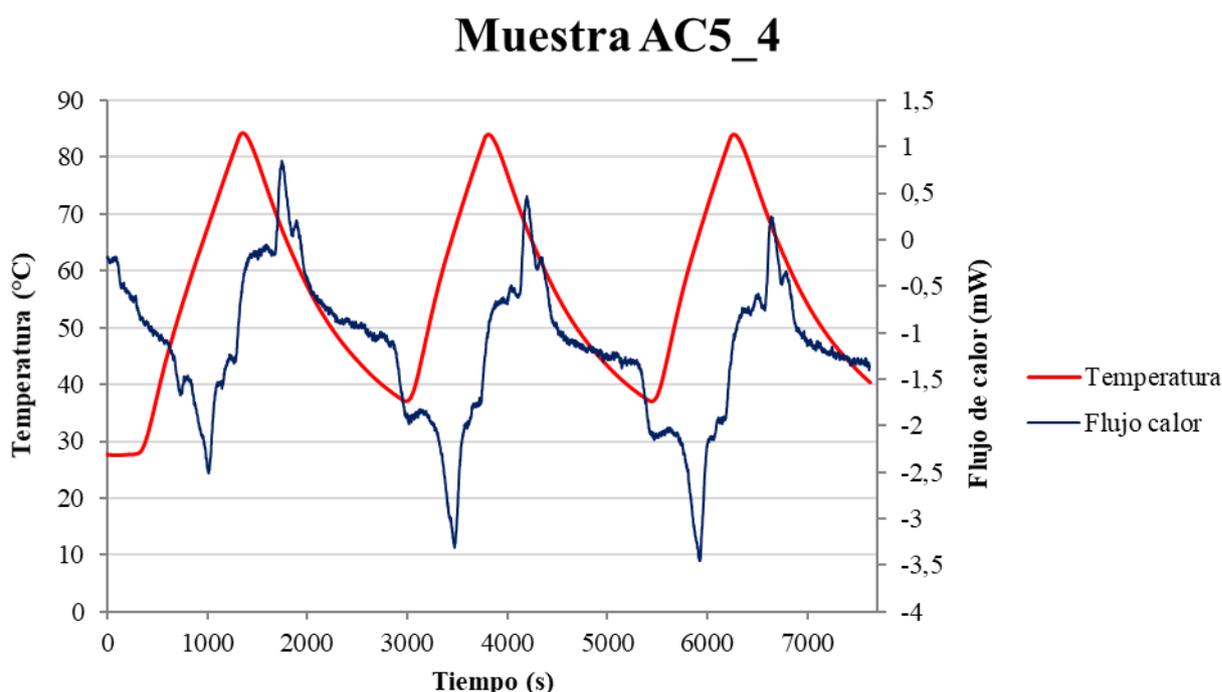


Figura 4-17. Curvas DSC para la muestra AC5_4.

Se obtienen las imágenes del software original: Figura 4-18 y Figura 4-19, incluyendo la variación de masa con el tiempo.

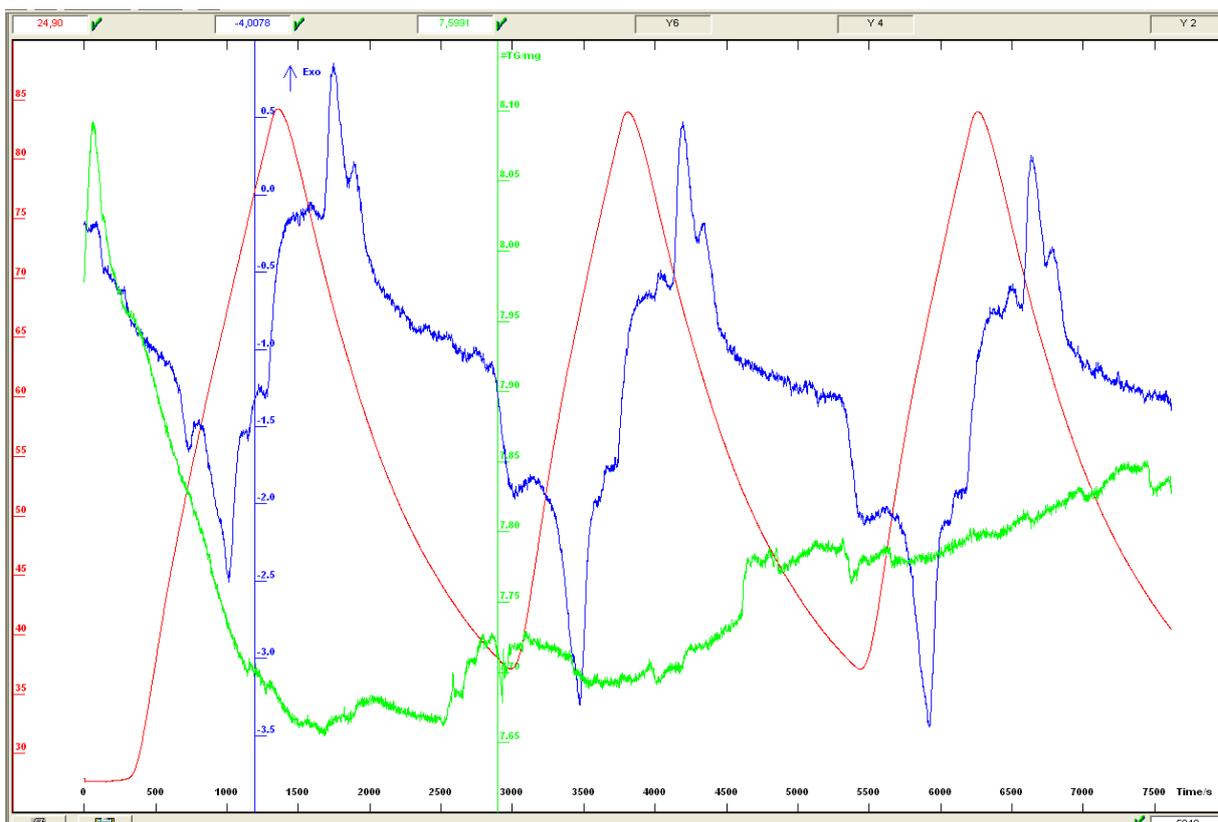


Figura 4-18. Imagen TGA-DSC obtenida para AC5_4 por el software, con blanco restado.

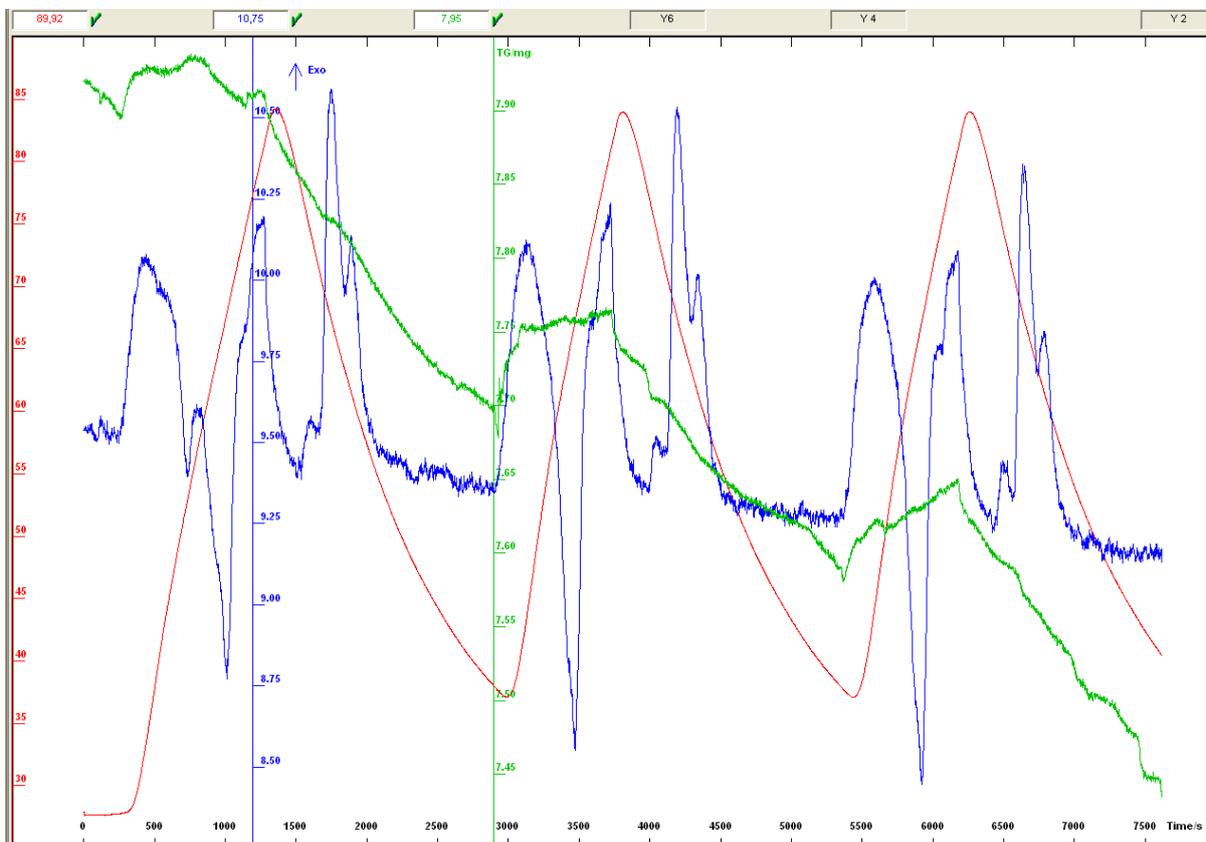


Figura 4-19. Imagen TGA-DSC obtenida para AC5_4 por el software, con blanco.

4. **Probeta AC6_4** con los niveles correspondientes por factor en el experimento Plackett-Burman (Tabla 4-12), con una masa de 9,11mg:

<i>id</i>	A	B	C	D	E	F	G
	Base	Espesante	PCM	Aluminio	Tiempo	D1	D2
6	+1	+1	-1	+1	+1	+1	-1

Tabla 4-12. Diseño experimental Plackett-Burman AC6_4.

Se obtiene de la Figura 4-20 los resultados de flujo calorífico (Tabla 4-13), interpretándose así:

- Todas las curvas de flujo de calor se sitúan por debajo de $0mW$ haciendo que todos los procesos de la muestra sean endotérmicos. Se puede apreciar claramente el efecto de resina, catalizador y espesante, causantes de dos picos cortos y anchos correspondientes a la fusión (se encuentran en nivel +1), mientras que el PCM se introduce a bajo nivel, implicando que está en cantidades inferiores, esto se traduce como una dificultad a ser un proceso reversible.
- Conclusión: Es impensable un tipo de recubrimiento donde la cantidad de base epoxi y espesante sea máxima, y la de PCM mínima, ya que se consiguen los efectos contrarios a los deseados: absorción continua de energía térmica. Es un ejemplo de las características a evitar en el recubrimiento.

$$HF_{m\acute{a}x} = -0,726mW$$

$$HF_{m\acute{i}n} = -2,419mW$$

$$HF_{media} = -1,431mW$$

Tabla 4-13. HF de los procesos para AC6_4.

Muestra AC6_4

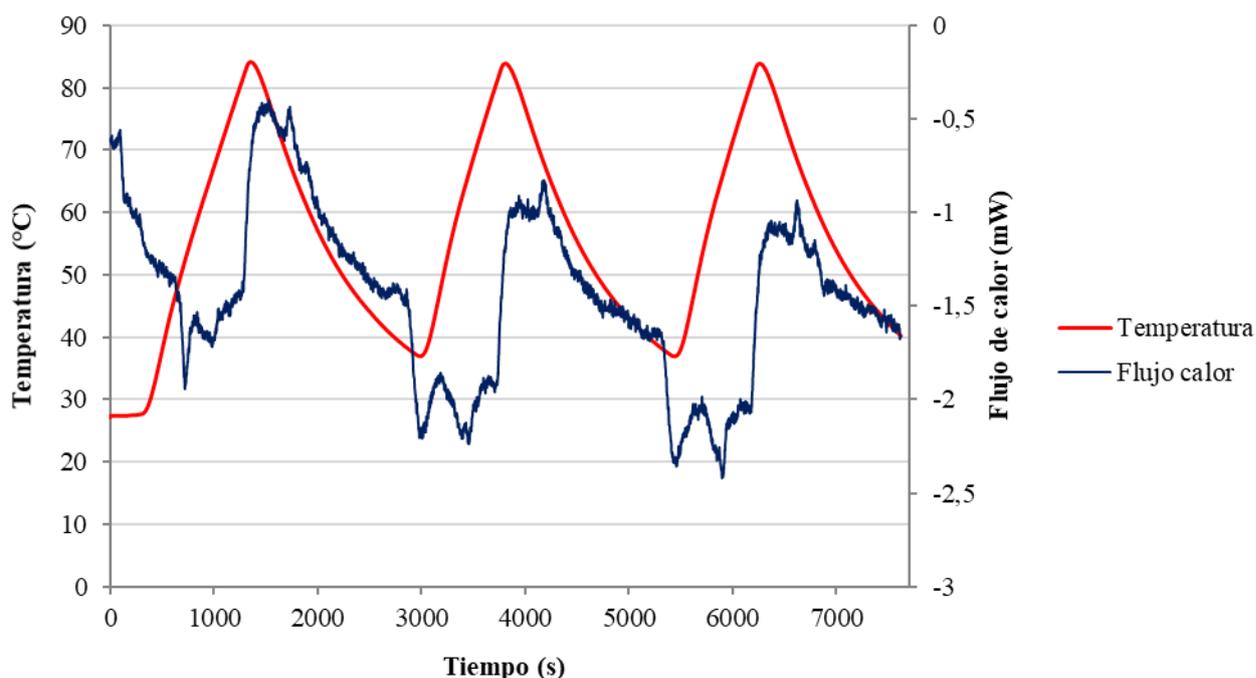


Figura 4-20. Curvas DSC para la muestra AC6_4.

Se obtienen las imágenes del software original: Figura 4-21 y Figura 4-22, incluyendo la variación de masa con el tiempo.

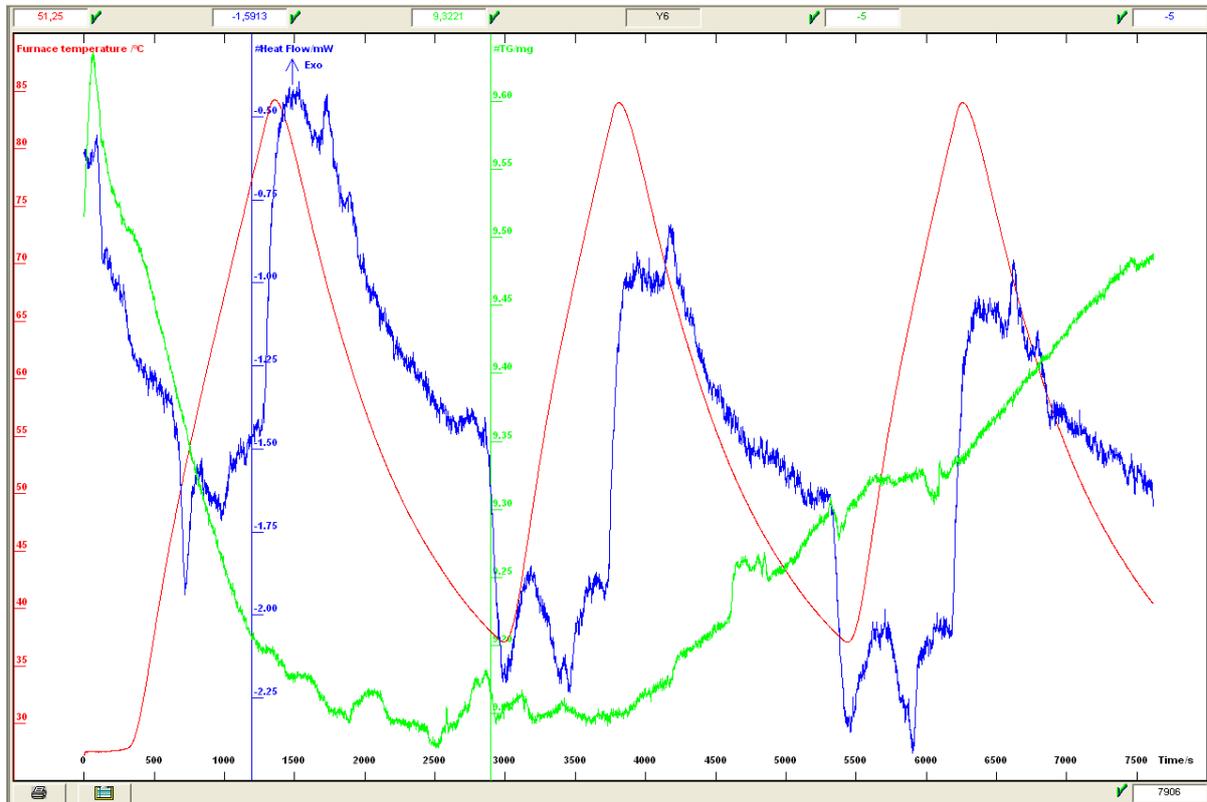


Figura 4-21. Imagen TGA-DSC obtenida para AC6_4 por el software, con blanco restado.

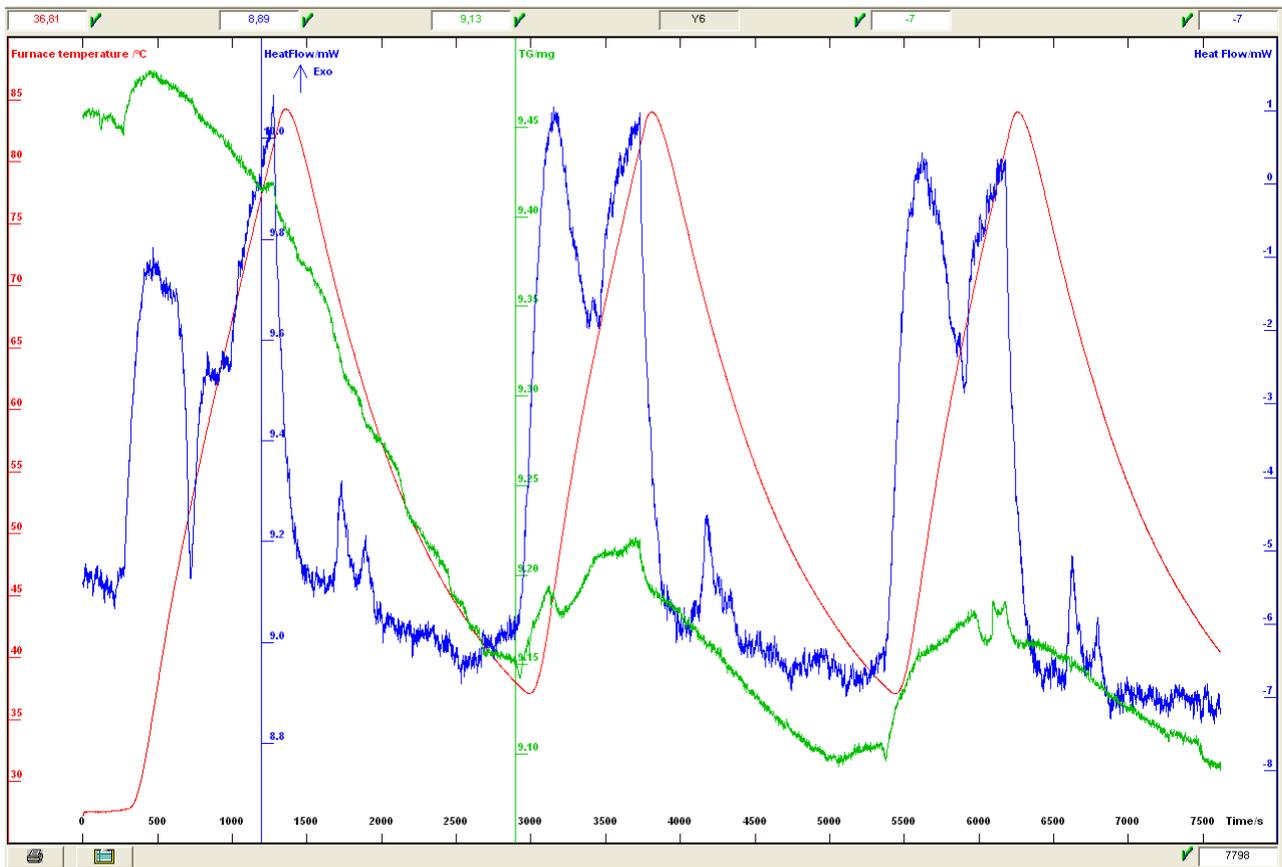


Figura 4-22. Imagen TGA-DSC obtenida para AC6_4 por el software, con blanco.

5. **Probeta AC7_4** con los niveles correspondientes por factor en el experimento Plackett-Burman (Tabla 4-14), con una masa de 8,98mg:

<i>id</i>	A	B	C	D	E	F	G
	Base	Espesante	PCM	Aluminio	Tiempo	D1	D2
7	+1	-1	+1	-1	+1	+1	+1

Tabla 4-14. Diseño experimental Plackett-Burman AC7_4.

Se obtiene de la Figura 4-23 los resultados de flujo calorífico (Tabla 4-15), razonándose lo siguiente:

- Durante los ciclos de interés, se aprecia por cada ciclo del programa térmico dos cambios de fase: solidificación y fusión, y aparentemente sus capacidades caloríficas se mantienen con el tiempo, pudiendo clasificarlo con una tendencia estable. La temperatura de fusión es la que más se ajusta de todos los ensayos a las especificadas por el fabricante. Las transiciones de cambio de fase ocupan un espacio de tiempo, afectando a los picos que le prosiguen: alargados y definidos.
- Las curvas obtenidas son prácticamente idénticas a las generadas por el PCM (a nivel +1), como se expondrá a continuación, esto se debe a que la resina favorece a la fusión del material. Esta probeta es prácticamente el caso contrario a la muestra AC2_4 y AC8_4 a excepción de dos factores fundamentales que las hace claramente diferenciables.
- Conclusión: Se presenta como una de las mejores opciones, debido a experimentar los dos cambios de fase deseados: endotérmica para poder aliviar térmicamente al equipo que se recubre, y una exotérmica que no fatigue al recubrimiento.

$$HF_{m\acute{a}x} = 1,778mW$$

$$HF_{m\acute{i}n} = - 1,198mW$$

$$HF_{media} = 0,481mW$$

Tabla 4-15. HF de los procesos para AC7_4.

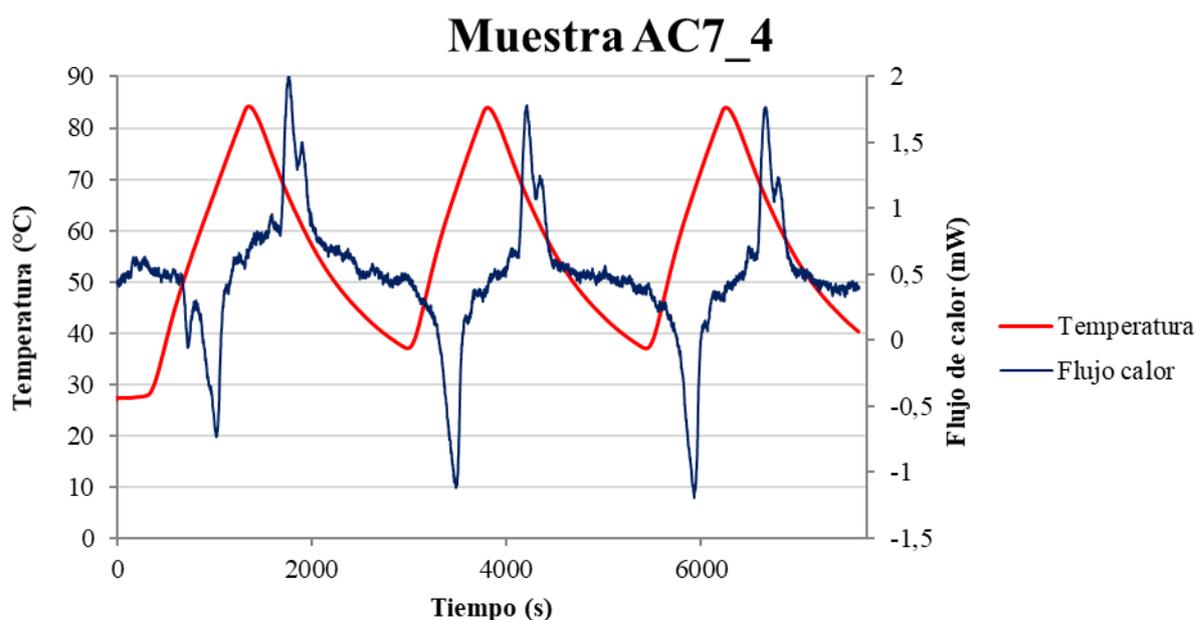


Figura 4-23. Curvas DSC para la muestra AC7_4.

Se obtienen las imágenes del software original: Figura 4-24 y Figura 4-25, incluyendo la variación de masa con el tiempo.

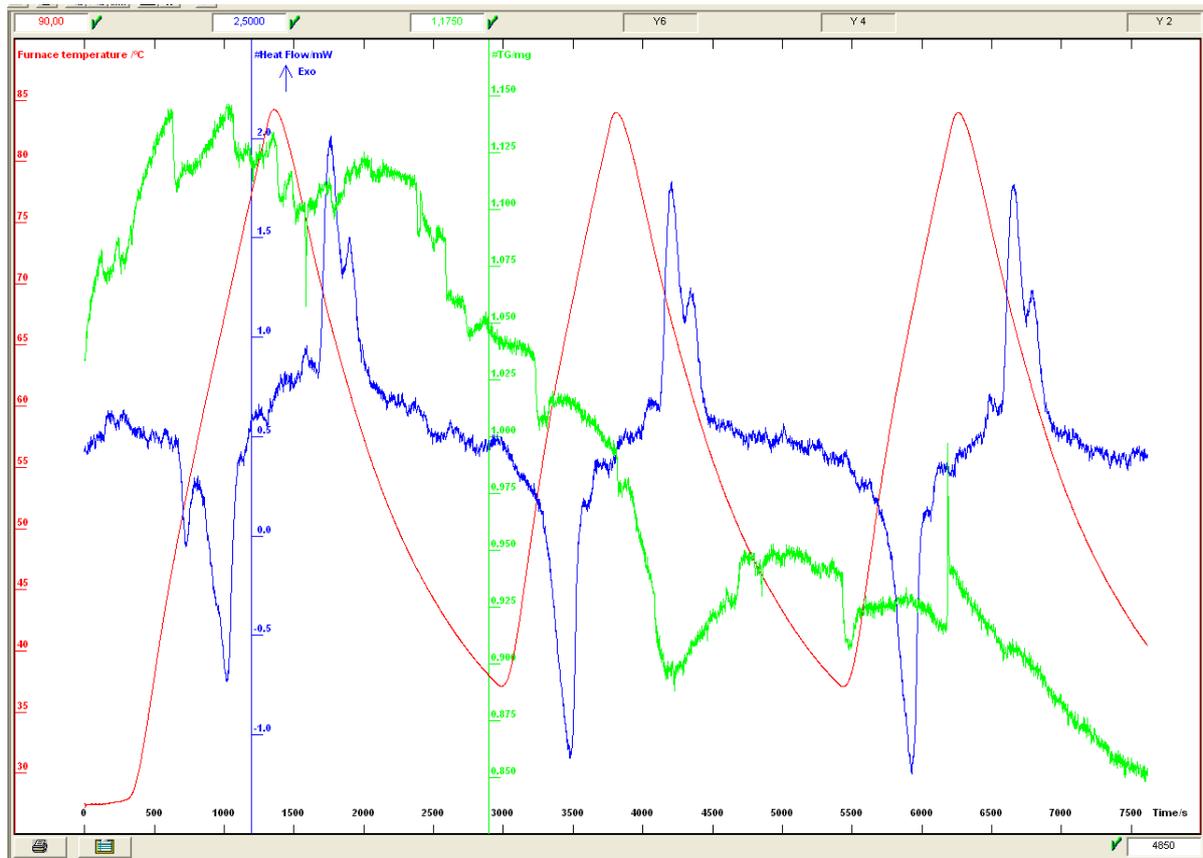


Figura 4-24. Imagen TGA-DSC obtenida para AC7_4 por el software, con blanco restado.

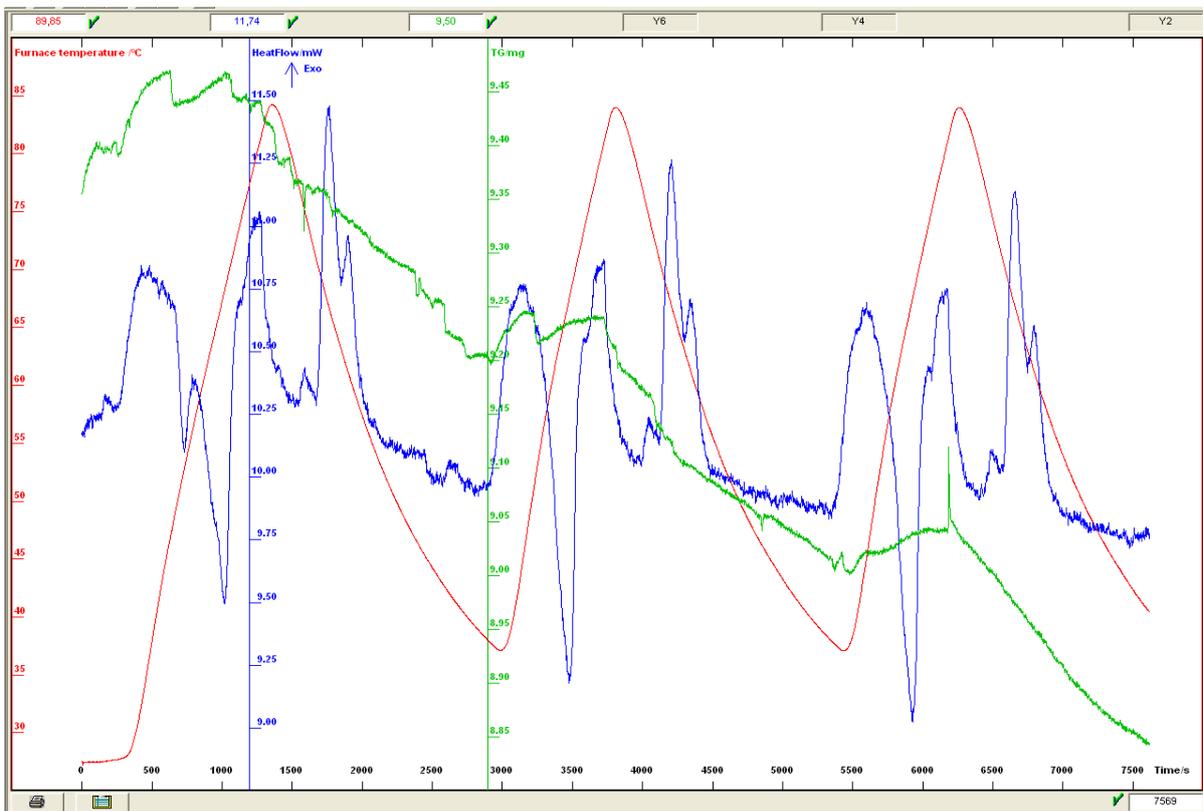


Figura 4-25. Imagen TGA-DSC obtenida para AC7_4 por el software, con blanco restado.

6. **Probeta AC8_4** con los niveles correspondientes por factor en el experimento Plackett-Burman (Tabla 4-16), con una masa de 8,93mg:

<i>id</i>	A	B	C	D	E	F	G
	Base	Espesante	PCM	Aluminio	Tiempo	D1	D2
8	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1

Tabla 4-16. Diseño experimental Plackett-Burman AC8_4.

Se obtiene de la Figura 4-26 los resultados de transferencia de calor (Tabla 4-17), deduciéndose:

- Aunque sus capacidades caloríficas se mantienen estables con el tiempo, la línea que representa el flujo térmico es inexacta y tiene ruido, convirtiéndola en una mala opción para el recubrimiento. La causa principal se debe a la presencia de resina y catalizador en el nivel +1 y el PCM en -1, potenciando los efectos de la base epoxi (aplanar los picos exotérmicos).
- A pesar de la existencia de picos exotérmicos y endotérmicos, las transiciones son irregulares, poco definidas y difíciles de analizar.
- Conclusión: Se descarta como alternativa para el recubrimiento, ya que poseer reacción de endurecimiento y de fusión por cada ciclo, no son sinónimos de ser una posible alternativa. En este caso, se recoge la mayoría de efectos a evitar en el recubrimiento.

$$HF_{m\acute{a}x} = 0,114mW$$

$$HF_{m\acute{i}n} = -0,655mW$$

$$HF_{media} = -0,074mW$$

Tabla 4-17. HF de los procesos para la muestra AC8_4.

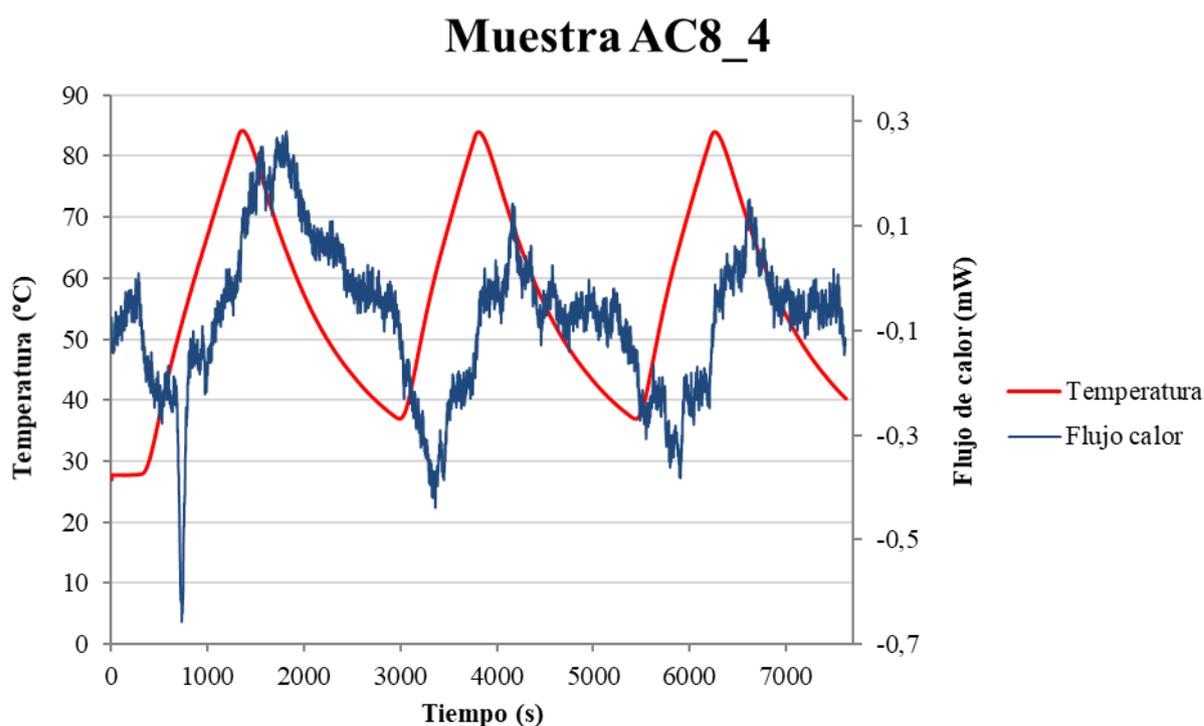


Figura 4-26. Curvas DSC para la muestra AC8_4.

Se obtienen las imágenes del software original: Figura 4-27 y Figura 4-28, incluyendo la variación de masa con el tiempo.

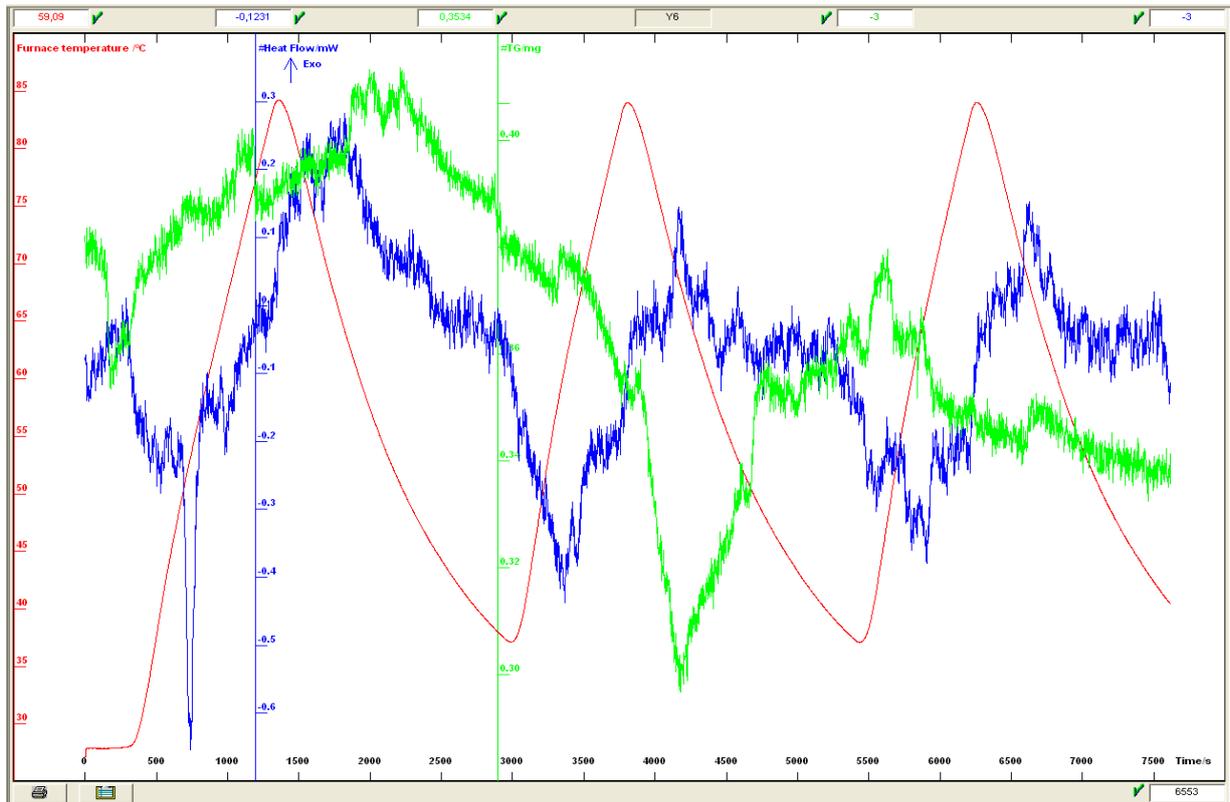


Figura 4-27. Imagen TGA-DSC obtenida para AC8_4 por el software, con blanco restado.

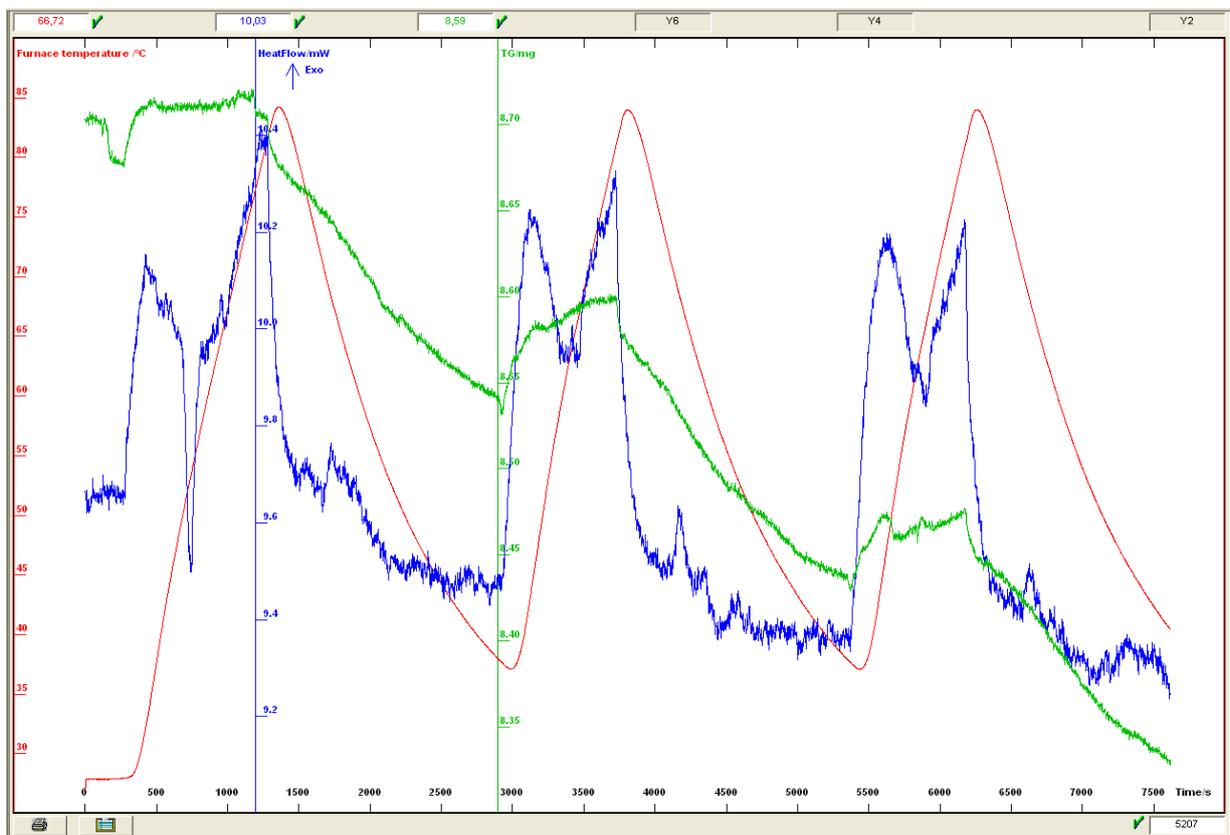


Figura 4-28. Imagen TGA-DSC obtenida para AC8_4 por el software, con blanco.

7. **Muestra de PCM** en grano, siendo la última en analizar en el quipo DSC-TGA debido a la posibilidad de fundición, pues supone una dificultad limpiar el crisol de platino y puede impedir pruebas venideras (Figura 4-29), con una masa de 8,98mg. No forma parte del experimento Plackett-Burman. Las transferencias de calor puras del PCM se reflejan en la Tabla 4-18

El fin de realizar las mismas pruebas es poder identificar qué picos corresponden al efecto del PCM en las muestras y comprender mejor qué se espera obtener, como la idoneidad de los ciclos (Figura 4-30 y Figura 4-31 imágenes obtenidas en tiempo real del software *SETSOFT2000*).

$$HF_{m\acute{a}x} = 5,323mW$$

$$HF_{m\acute{i}n} = - 8,861mW$$

$$HF_{media} = - 1,168mW$$

Tabla 4-18. HF en los procesos para el PCM.

El coeficiente de determinación R^2 mide la proporción de variabilidad total del flujo de calor respecto a la media, por lo que se concluye que la covarianza es igual a cero. La recta de regresión tiene una ligera pendiente negativa despreciable con respecto a la altura en que la recta corta al eje vertical:

$$-2 * 10^{-5} \lll -1,2384$$

Como conclusión, el PCM presenta ciclos perfectamente reversibles de valores repetidos a lo largo de la serie temporal. Son ideales ya que posee dos picos exotérmicos y uno endotérmico mayor. Las transiciones en los cambios de estado son rápidas, pero no violentas, además el segundo pico exotérmico es propio de la parafina, permitiendo su identificación en los experimentos que la incluyen en nivel +1. La varianza es igual a cero.

Muestra PCM cera candelilla

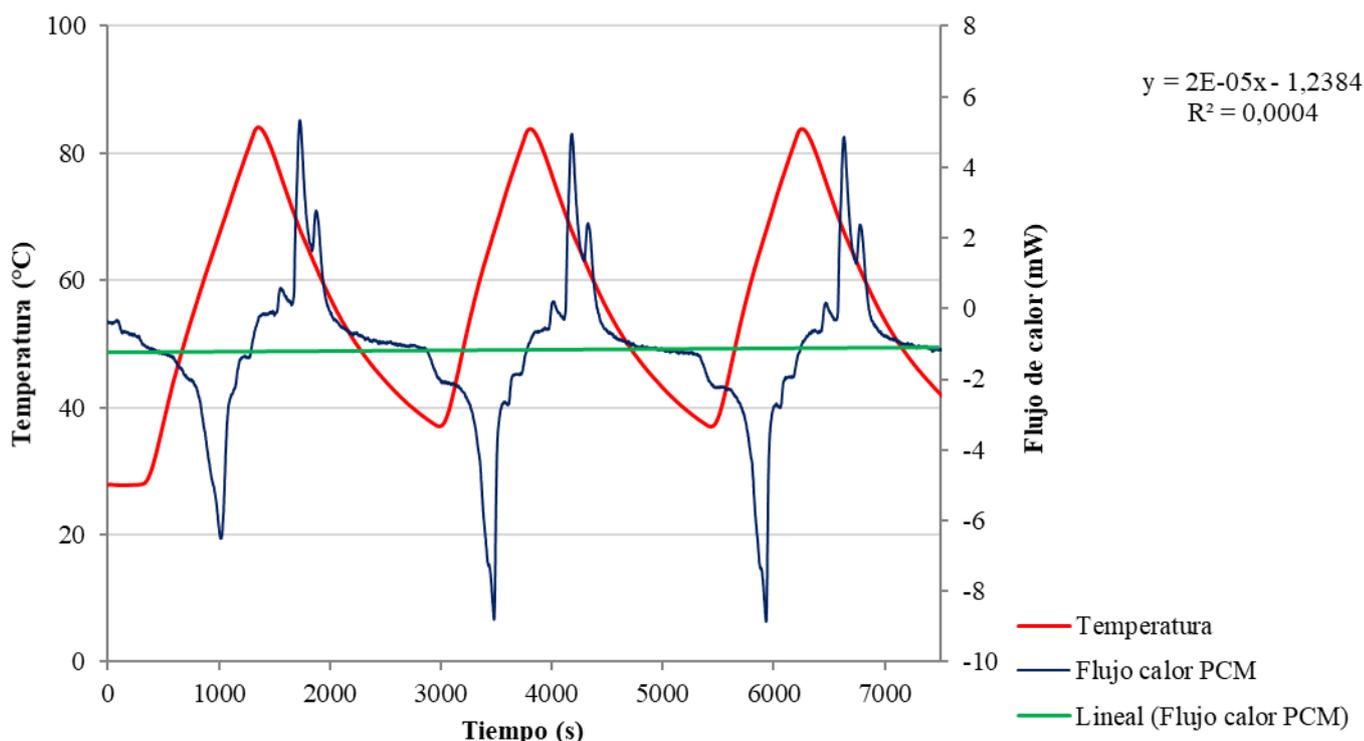


Figura 4-29. Curvas DSC para el PCM seleccionado: cera candelilla.

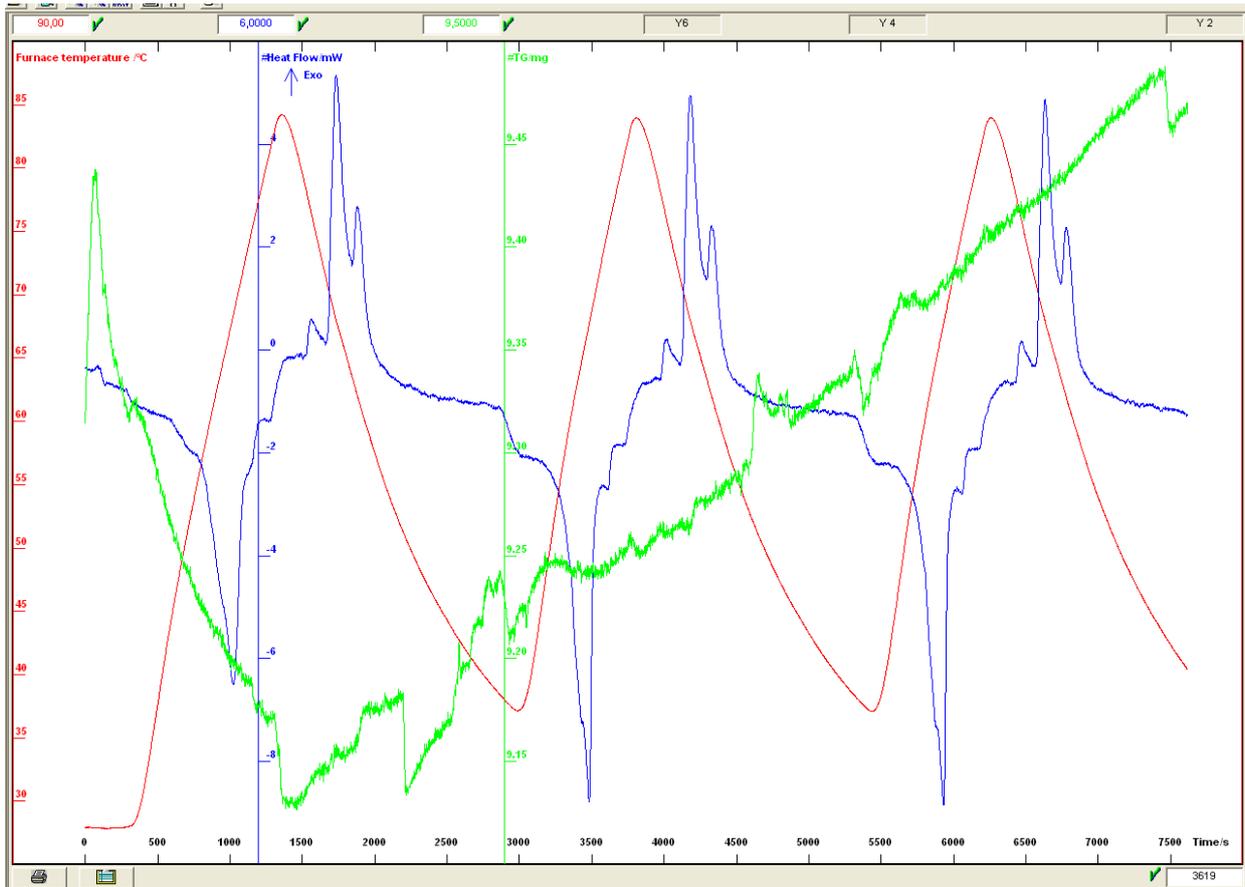


Figura 4-30. Imagen TGA-DSC obtenida para PCM por el software, con blanco restado.

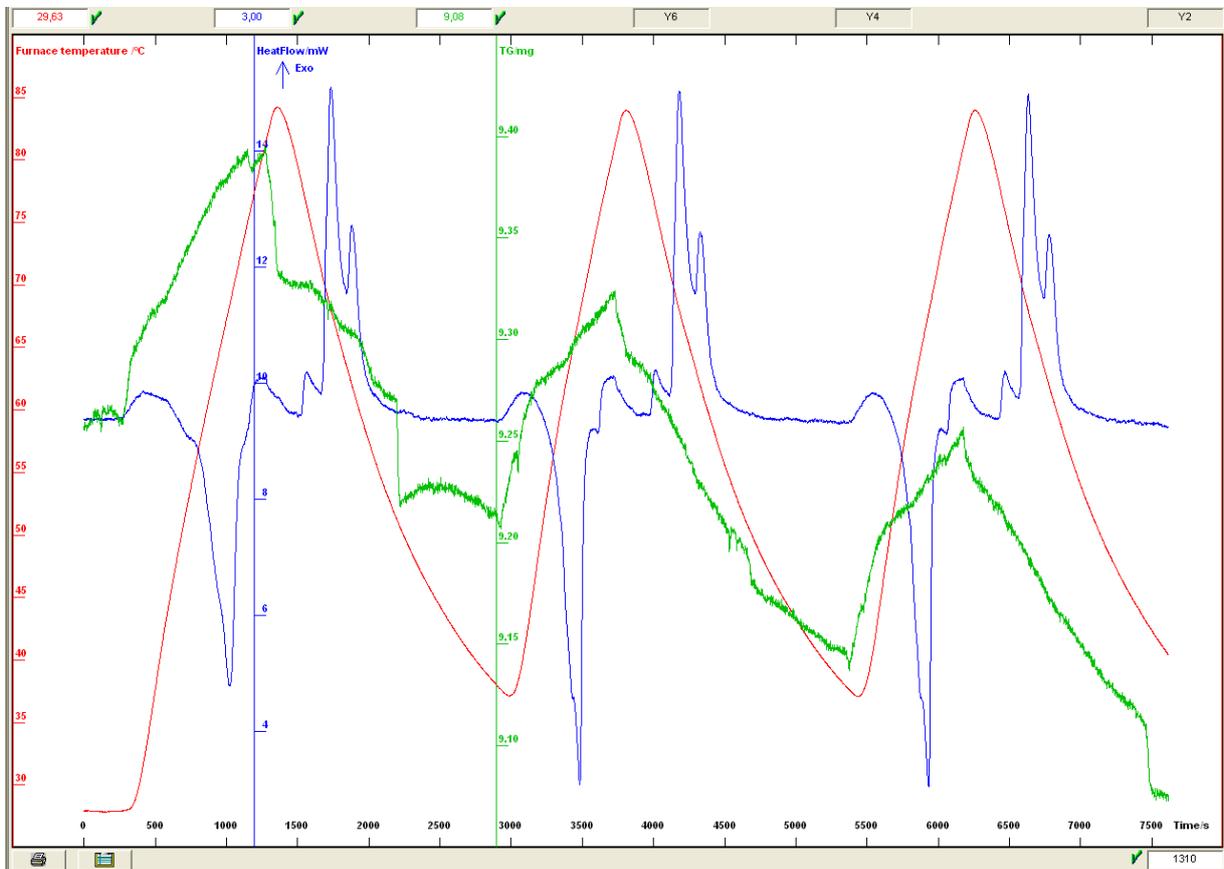


Figura 4-31. Imagen TGA-DSC obtenida para PCM por el software, con blanco.

8. Muestra **RC9_4**: no pertenece al experimento de Plackett-Burman (Figura 4-32), pero se realiza con el mismo objetivo que la parafina: entender el efecto de la resina epoxi y el catalizador en las distintas muestras. Se analiza una masa de 6,12mg. Sus resultados caloríficos se reflejan en la Tabla 4-19:

$$HF_{m\acute{a}x} = 0,830mW$$

$$HF_{m\acute{i}n} = -1,242mW$$

$$HF_{media} = -0,239mW$$

Tabla 4-19. HF en los procesos para la resina epoxi y catalizador.

El coeficiente de determinación $R^2 = 0,5185$, lo que indica que hay una relación media entre las variables del modelo. En este caso la pendiente es de valor también ínfimo y negativo, pero no despreciable con respecto a la altura en que la recta corta al eje vertical:

$$-2 * 10^{-4} < 0,3472$$

Como conclusión, la resina y catalizador hacen que las probetas compuestas por la base en el nivel +1, experimenten transiciones vítreas largas en el tiempo, aportando una tendencia a ganar energía calorífica sin poder cederla seguidamente al ambiente y unos picos exotérmicos casi inapreciables.

Es un inconveniente a efectos de conseguir reacciones de endurecimiento, al no ser que sean compensados con cantidades de PCM al nivel +1.

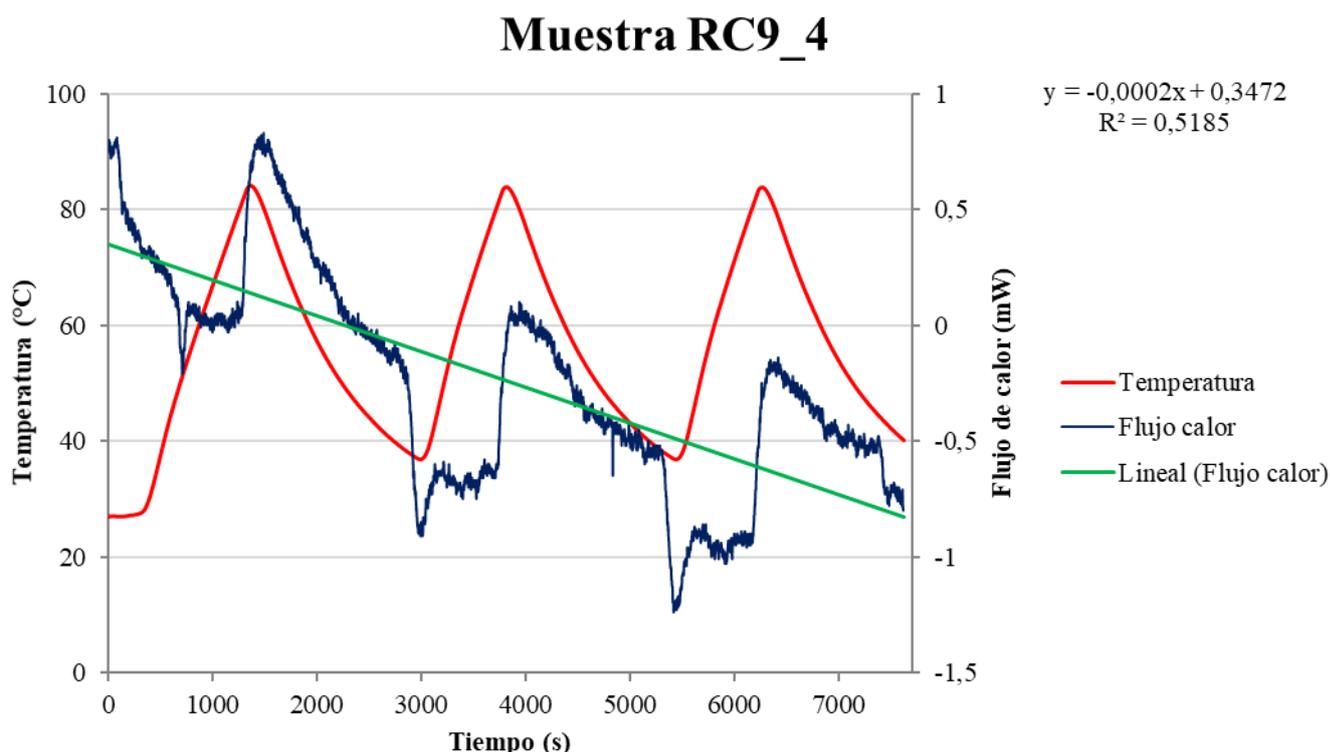


Figura 4-32. Curvas DSC para la muestra RC9_4.

Se acompañan los resultados anteriores con las imágenes Figura 4-33 y Figura 4-34, obtenidas del software original, e incluyendo el efecto de variación de masa.

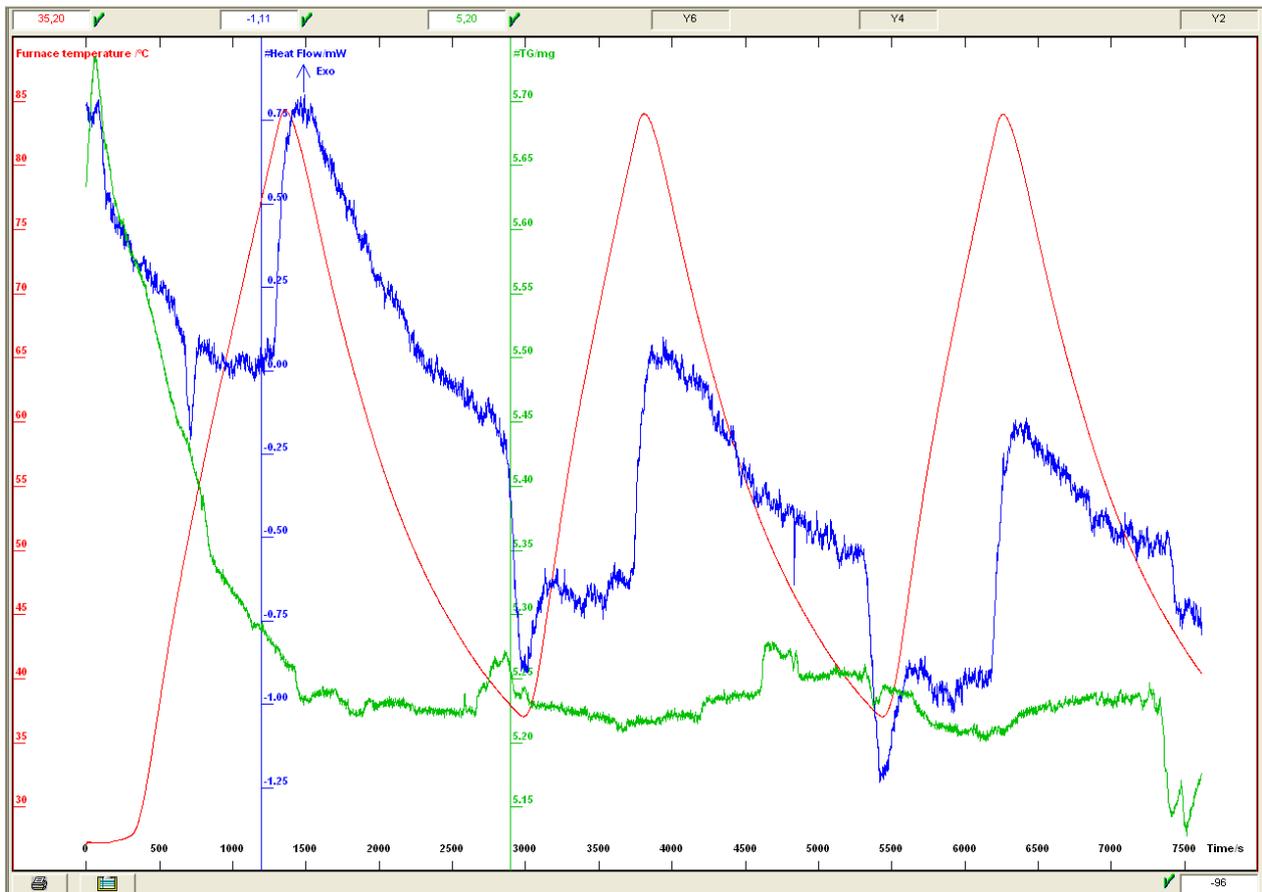


Figura 4-33. Imagen TGA-DSC obtenida para RC9_4 por el software, con blanco restado.

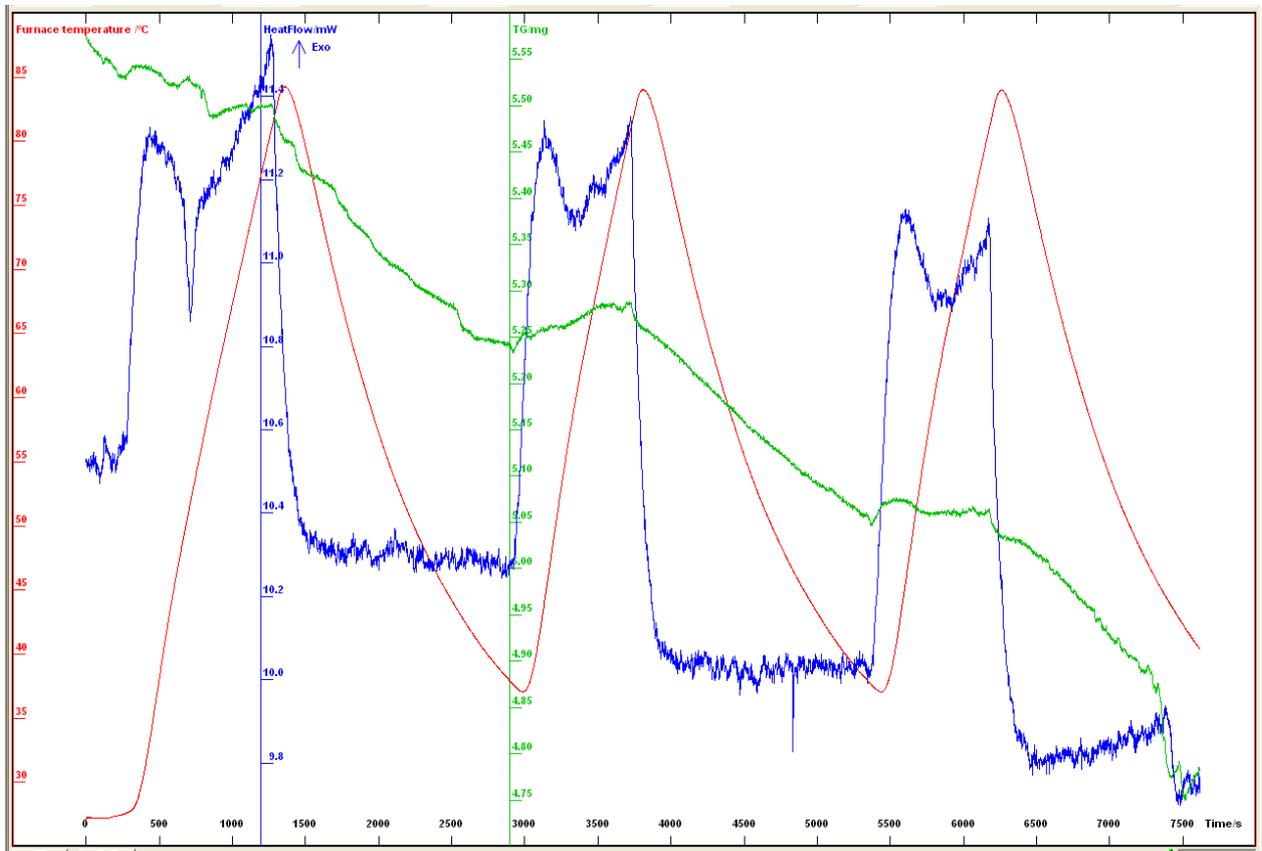


Figura 4-34. Imagen TGA-DSC obtenida para RC9_4 por el software, con blanco.

9. Muestra **RC10_4**: tampoco pertenece al experimento de Plackett-Burman (Figura 4-35), pero se realiza con el mismo objetivo que los dos anteriores, en este caso entender el efecto de RC9_4, más las consecuencias que produzca el espesante. Se analiza una masa de 8,54mg. Sus resultados asociados a flujo calorífico se muestran en la Tabla 4-20:

$$HF_{m\acute{a}x} = 0,060mW$$

$$HF_{m\acute{i}n} = -1,870mW$$

$$HF_{media} = -0,947mW$$

Tabla 4-20. HF en los procesos para la base epoxi y espesante.

Se concluye que el modelo no es adecuado para describir la relación que existe entre las variables $R^2 = 0,1686$ (muy cerca del 0). La recta de regresión tiene una pendiente negativa despreciable con respecto a la altura en que la recta corta al eje vertical:

$$-8 * 10^{-5} \lll -0,6437$$

Como conclusión, el espesante sumado al efecto de la base aporta una disminución de la tendencia a achatar los picos exotérmicos, aun así, permanece sin ser diferenciable. La solución a este problema debe estudiarse combinando a distintos niveles los componentes, de forma que, si la base y el espesante anulan la degradación, que el PCM sea capaz de hacer distinguibles los picos exotérmicos.

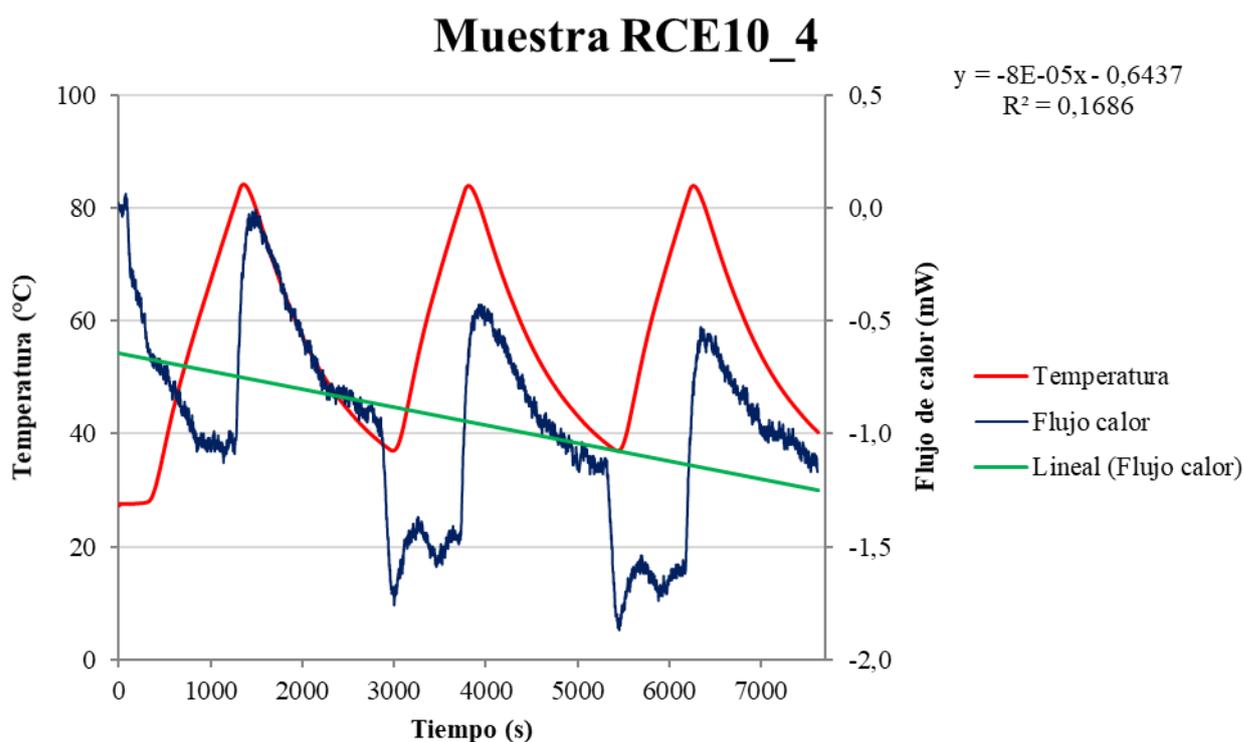


Figura 4-35. Curvas DSC para la muestra RCE10_4.

Sirvan para una mejor explicación las Figura 4-36 y Figura 4-37, imágenes que confirman la igualdad con la muestra anterior.

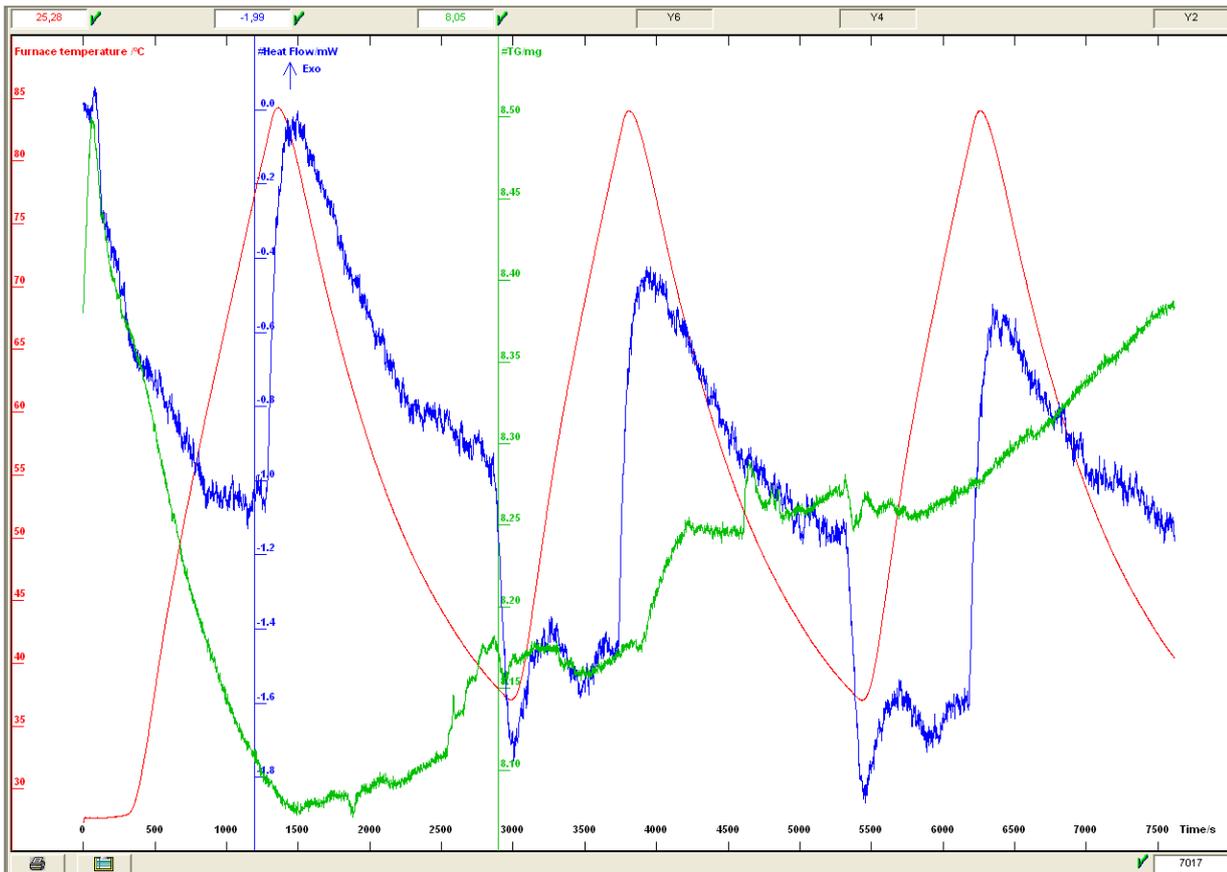


Figura 4-36. Imagen TGA-DSC obtenida para RCE10_4 por el software, con blanco restado.

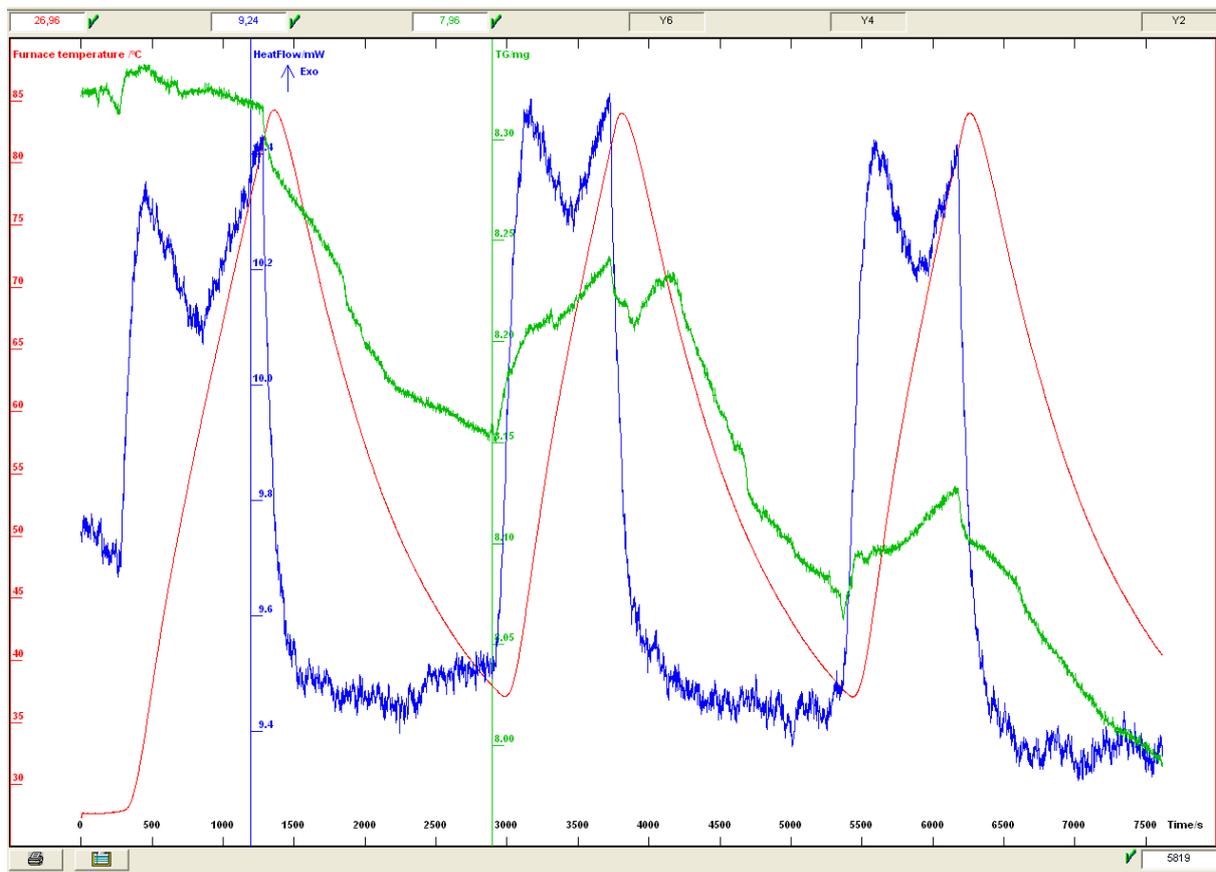


Figura 4-37. Imagen TGA-DSC obtenida para RCE10_4 por el software, con blanco.

En la Figura 4-38, se superponen todas las curvas de flujo de calor de las ocho muestras correspondientes al experimento Plackett-Burman, siendo visible que la muestra menos endotérmica es AC7_4 y AC3_3. La que menor variación posee en torno al eje de 0 mW es AC8_4.

Resumen flujos de calor

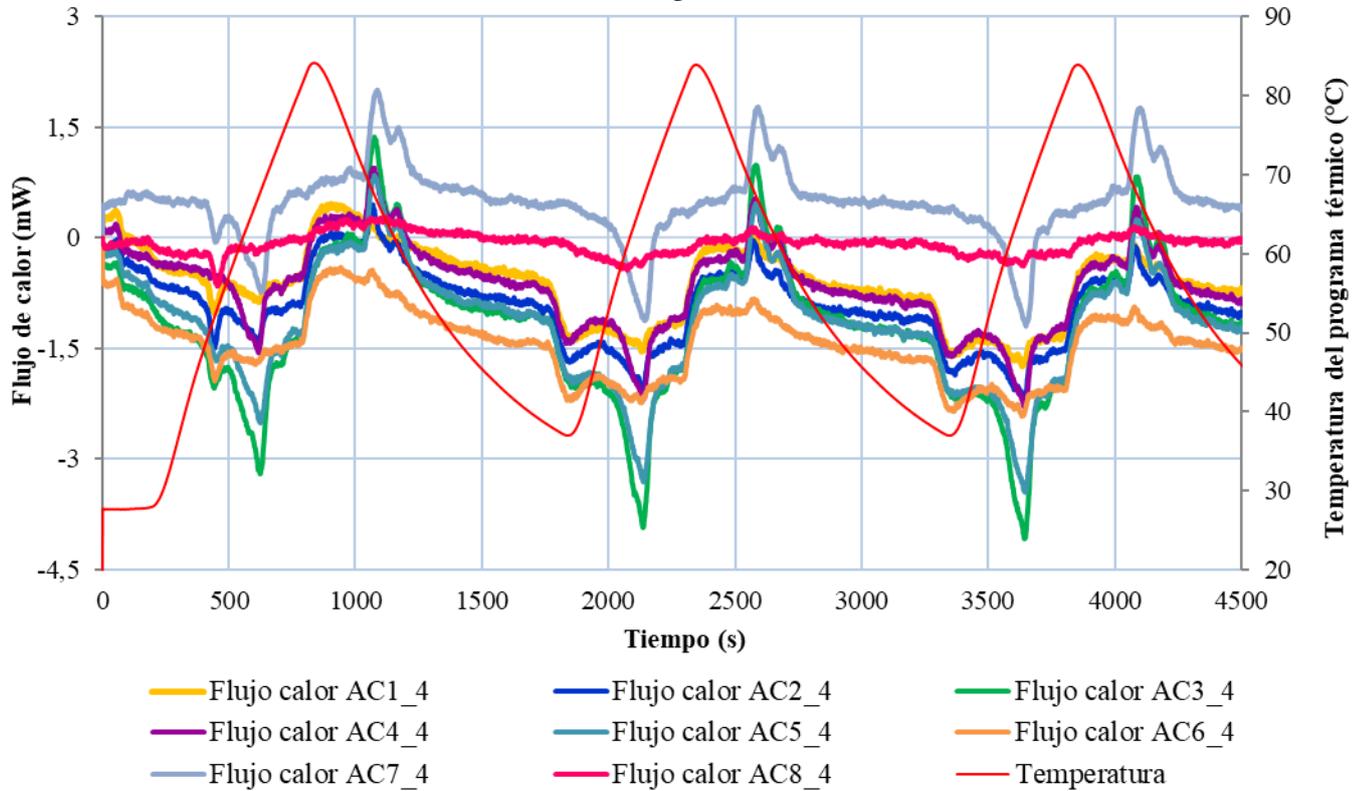


Figura 4-38. Diagrama resumen de las muestras del experimento.

En la Figura 4-39, se resumen los efectos de las muestras que no forman parte del experimento, observándose que el espesante potencia los efectos a ser procesos más endotérmicos. El PCM muestra dos picos exotérmicos típicos y uno endotérmico.

Resumen efectos PCM vs Base

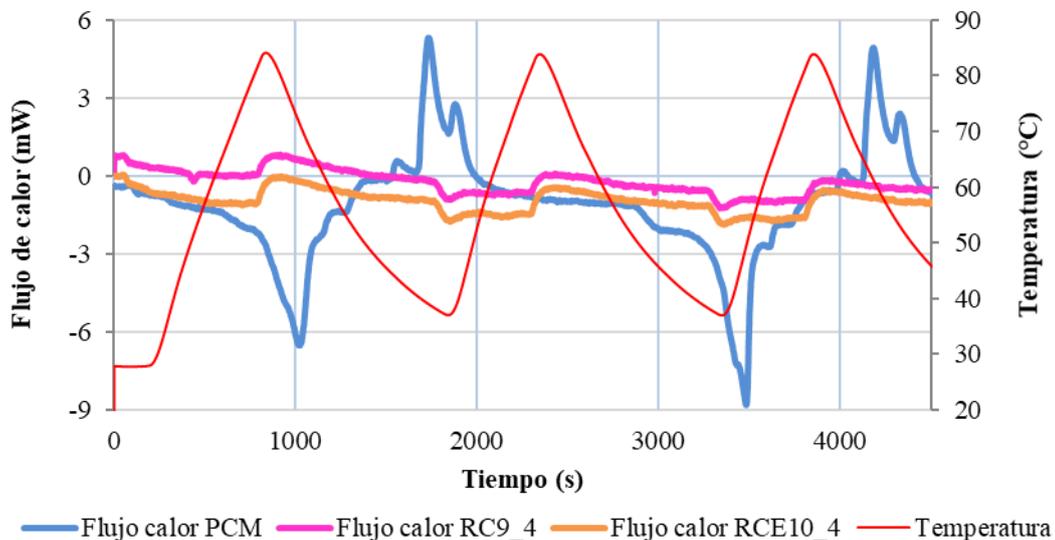


Figura 4-39. Diagrama resumen efectos individuales de las muestras no pertenecientes al experimento.

Para finalizar se acompañan los resultados con la Tabla 4-21. Es un resumen de las características presentadas por todas las muestras, finalizando con una clasificación de posibles opciones como buen recubrimiento térmico. Se descartarán todas aquellas que no tengan **reversibilidad** y no corten al eje en $0mW$ debido a que la ausencia de procesos exotérmicos para liberar energía térmica es una condición excluyente. Los **picos** han de estar definidos y ser largos para poder integrar el área y calcular las entalpías correspondientes. Las curvas de flujo de calor deben poseer **estabilidad**, es decir, a lo largo de varios ciclos deben seguir cortando al eje de $0mW$. En definitiva, deben tener las curvas lo más parecidas a las del PCM.

Criterio	AC1_4	AC2_4	AC3_4	AC4_4	AC5_4	AC6_4	AC7_4	AC8_4
Corta $0mW$	No	No	Sí	Sí	Sí	No	Sí	Sí
Picos definidos	No	Sí	Sí	Sí	Sí	No	Sí	No
Estabilidad	No	Sí	Sí	Sí	Sí	No	Sí	Sí
Posible recubrimiento	NO	NO	NO	SÍ	NO	NO	SÍ	NO

Tabla 4-21. Cuadro resumen de posibles opciones como recubrimiento.

Se han definido los picos para obtener las entalpías, quedando resumidas como se refleja a continuación en la Tabla 4-22. Cabe destacar que de todas las muestras que presentaban dos picos, se ha analizado el que mayor entalpía encerraba el área.

MUESTRAS	PROCESOS ENDOTÉRMICOS (J/g)		PROCESOS EXOTÉRMICOS (J/g)	
AC1_4	5,9670	6,1330	-2,8658	-0,9583
AC2_4	13,9015	12,4040	-4,1975	-3,9609
AC3_4	34,0282	31,9192	-11,2747	-10,0053
AC4_4	19,1723	19,3883	-7,2652	-6,4955
AC5_4	30,4100	27,4332	-8,8295	-8,6767
AC6_4	7,6855	5,8972	-1,2043	-1,4035
AC7_4	26,2113	28,2085	-9,2264	-9,7764
AC8_4	5,7949	4,1506	-0,9640	-0,4334
PCM	116,3203	112,2419	-40,4909	-40,3127

Tabla 4-22. Entalpías en los ciclos de solidificación y fusión.

Se realiza un diagrama de barras para reflejar las opciones en las que se debe integrar el área atendiendo a la Tabla 4-21, y así facilitar visualmente cuáles son las seleccionadas cuantitativamente. Entre las alternativas, se excluye AC4_4 por tener la menor entalpía endotérmica de las tres opciones. Prima recordar que el fin del recubrimiento con efecto de barrera térmica es aliviar al motor, por tanto, su capacidad de absorción de energía térmica debe ser la mayor posible.

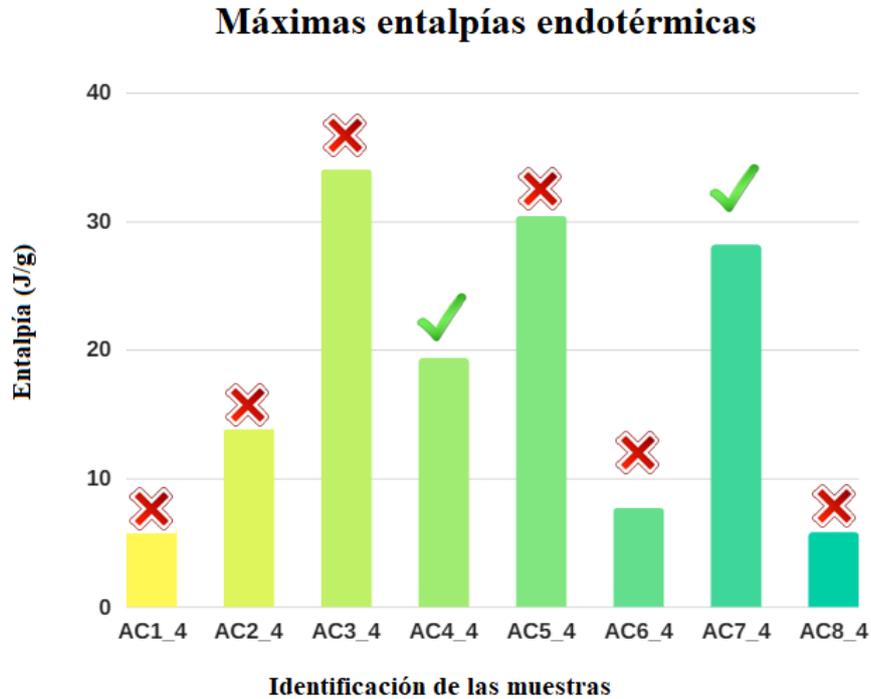


Figura 4-40. Diagrama de barras resumen de las entalpías endotérmicas de las probetas.

En la Figura 4-41 se producen cambios rápidos e importantes en las propiedades de la muestra AC3_4, debido al paso desde una condición viscosa a una condición rígida. La integración de las entalpías endotérmicas (fusión, indicadas en color rosa) se presenta como un proceso por el cual la estructura cristalina se convierte en una estructura amorfa líquida por haber alcanzado la temperatura de fusión. La integración de las entalpías exotérmicas (solidificación, indicadas en color naranja). La entalpía del tercer ciclo es menor que la del segundo.

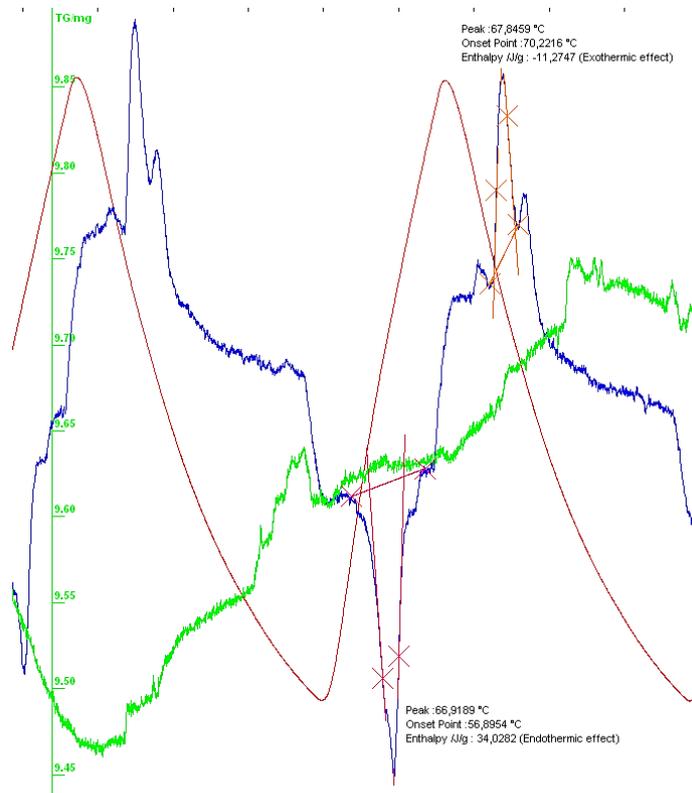


Figura 4-41. Entalpías exotérmicas y endotérmicas de AC3_4.

En la Figura 4-42 se producen cambios parecidos a la muestra anterior, sin embargo la entalpía para AC7_4 del tercer ciclo es mayor que en el segundo. El recubrimiento debe tener tendencia a ganar energía calorífica, pudiendo ser capaz de liberarla cuando sea necesario, convirtiéndolo en la mejor opción como protector térmico.

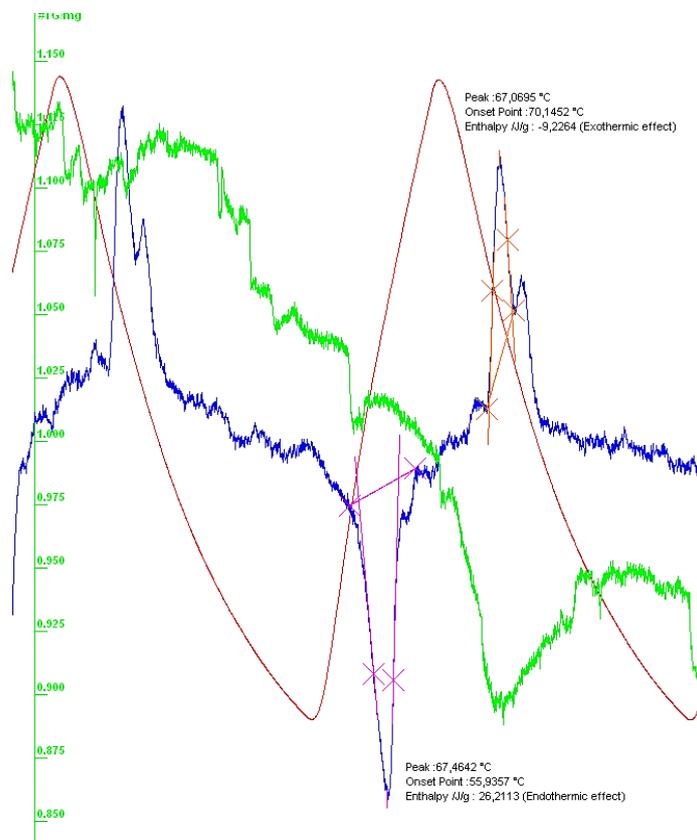


Figura 4-42. Entalpías exotérmicas y endotérmicas de AC7_4.

La Tabla 4-23 muestra la comparativa entre los valores especificados por el fabricante y los obtenidos con el TGA-DSC, ajustándose considerablemente a los valores teóricos:

	Teóricos	Experimentales
Temperatura de fusión (°C)	69-73	68-75
Temperatura de congelación (°C)	60-64	63-65

Tabla 4-23. Comparativa teórico-experimental en las temperaturas de fusión y solidificación del PCM.

4.1.2 Caracterización mecánica

Durante la medición de las durezas, se observa que las durezas A (los resultados figuran en el Anexo III: Laboratorio) la media de las medias es de 90,98, siendo un claro indicativo de que el material es más duro de lo que el propio durómetro puede medir. Se realizará la caracterización mecánica a partir de los resultados que se obtengan con PCE DX DS.

Antes de obtener los resultados, se sospecha que pueda existir una gran desviación típica. Los resultados (Figura 4-43) confirman que las mediciones están fuera del rango de valores confiables en el cual sería razonable esperar que ocurrieran si el modelo teórico fuera correcto ($\bar{X}=69,35$ y $\sigma=7,13$). Se decide descartar las seis medidas correspondientes a las caras superiores, (aquellas que tienen contacto con el ambiente y son irregulares) para hacer que el modelo sea válido.

La probeta número 9, está formada de resina, catalizador y espesante, sirva para estudiarse la influencia por separado y para comparar con los valores especificador por el fabricante.

DUREZA D

probeta													Media	Desviación típica	Varianza	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	aritmética			
	CARA SUPERIOR						CARA INFERIOR									
1	66	55	68	60	58	64	68	70	81	71	75	78	67,833	7,884	62,152	
2	78	58	65	64	66	52	76	75	78	79	74	79	70,333	9,099	82,788	
3	47	62	64	65	63	62	68	66	51	68	60	71	62,250	6,956	48,386	
4	65	66	73	64	58	68	75	73	76	74	72	70	69,500	5,402	29,182	
5	69	62	72	69	70	72	68	72	74	73	70	68	69,917	3,175	10,083	
6	64	67	70	70	65	58	80	81	78	82	83	82	73,333	8,648	74,788	
7	52	56	65	57	54	60	79	72	77	78	77	76	66,917	10,613	112,629	
8	65	66	73	64	60	68	75	73	76	74	72	70	69,667	5,033	25,333	
9	72	61	69	73	75	71	70	86	87	82	75	72	74,417	7,416	54,992	
													MÁX	74,417	10,613	112,629
													MÍN	62,250	3,175	10,083

Figura 4-43. Ensayos de dureza con PCE DX DS para dos caras.

Después de eliminar las mediciones en la superficie rugosa e imperfecta, se obtiene $\bar{X}=74,26$ y $\sigma=3,66$ (Figura 4-44).

DUREZA D

probeta							Media	Desviación típica	Varianza	
	7	8	9	10	11	12	aritmética			
	CARA TRASERA									
1	68	70	81	71	75	78	73,833	5,037	25,367	
2	76	75	78	79	74	79	76,833	2,137	4,567	
3	68	66	51	68	60	71	64,000	7,348	54,000	
4	75	73	76	74	72	70	73,333	2,160	4,667	
5	68	72	74	73	70	68	70,833	2,563	6,567	
6	80	81	78	82	83	82	81,000	1,789	3,200	
7	79	72	77	78	77	76	76,500	2,429	5,900	
8	75	73	76	74	72	70	73,333	2,160	4,667	
9	70	86	87	82	75	72	78,667	7,312	53,467	
							MÁX	81,000	7,348	54,000
							MÍN	64,000	1,789	3,200
								74,259	3,659	

Figura 4-44. Ensayos de dureza con PCE DX DS para la cara trasera.

Además, se observa que, en los dos resultados anteriores, la probeta que alcanza la mayor dureza es la número 7 (AC7_4), con una menor varianza y desviación típica. Le corresponde una resistencia de tracción mínima de 232,9 kg/mm². Se presenta en el Anexo III: Laboratorio, una tabla equivalente entre los dos tipos de durezas y su resistencia a tracción equivalente. Además, AC7_4 es la probeta que alcanza mayor temperatura durante la reacción exotérmica de curado.

Se refleja en la Tabla 4-24, la diferencia entre los valores especificados por el fabricante y los obtenidos. La diferencia se debe a la inclusión de PCM en la resina, disminuyendo su valor.

	Teóricos	Experimentales
Dureza Shore D	86	79

Tabla 4-24. Comparativa teórica-experimental en la dureza shore D.

4.2 SEM-EDS

4.2.1 Comparativa de imágenes SEM

Se obtiene de esta prueba que las probetas son homogéneas. La disolución inicial consta de un disolvente que no es una sustancia pura, sino una base de resina epoxi y un catalizador, ambos en estado líquido. A la base polimérica se le agregan distintos solutos: PCM cera candelilla (mezcla de distintas sustancias en estado sólido) y cargas de aluminio (sustancia pura y en estado sólido). Generalmente, la composición de la superficie de un sólido difiere significativamente de la del interior del mismo, se analizará después con el mapeo.



Figura 4-45. Preparación de la muestra AC1_3, para la realización de SEM-EDS.

La porosidad es una propiedad que presentan los materiales o elementos que poseen pequeños orificios. Este término está íntimamente relacionado con la compacidad, que sería el grado de densidad de un determinado material. Se obtiene de la muestra que es compacta debido a su porosidad. Como consecuencia del pequeño tamaño de grano y homogeneidad de las fracciones más finas de la muestra, resulta difícil lograr una mayor precisión sobre la composición de los tubos, aunque sus rasgos esenciales han sido expuestos.

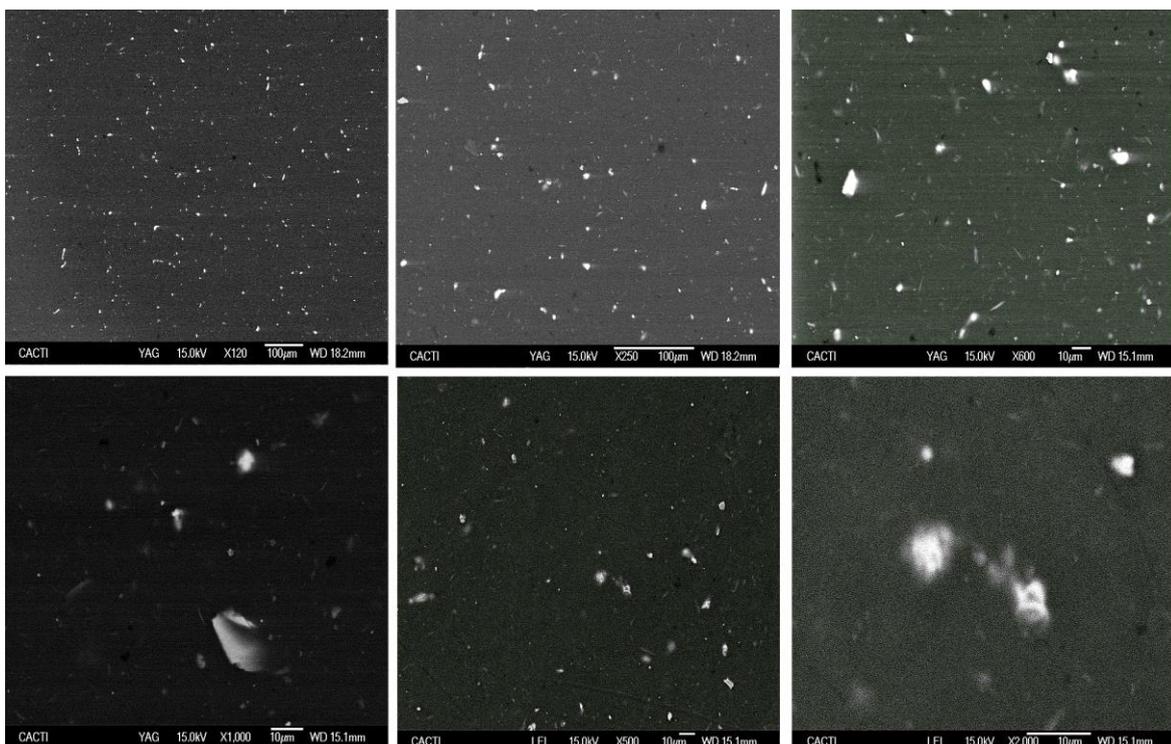


Figura 4-46. Ensuciamiento interior y superficial de la probeta con SEM.

4.2.2 Resultados análisis EDS

El resultado del análisis cualitativo EDS (Espectrometría de dispersión de energía de rayos X) de la Figura 4-47 es un mapa composicional realizado para una microestructura de 100µm constituido por cantidades de carbono, oxígeno, aluminio, silicio, cloro y magnesio. El silicio se concentra en pequeñas zonas formando una sombra más brillante. La suma de cada uno de los componentes genera la imagen total de la izquierda. El elemento que mejor se aprecia es el aluminio, debido a su mayor número atómico, y el que peor apreciación tiene es el magnesio.

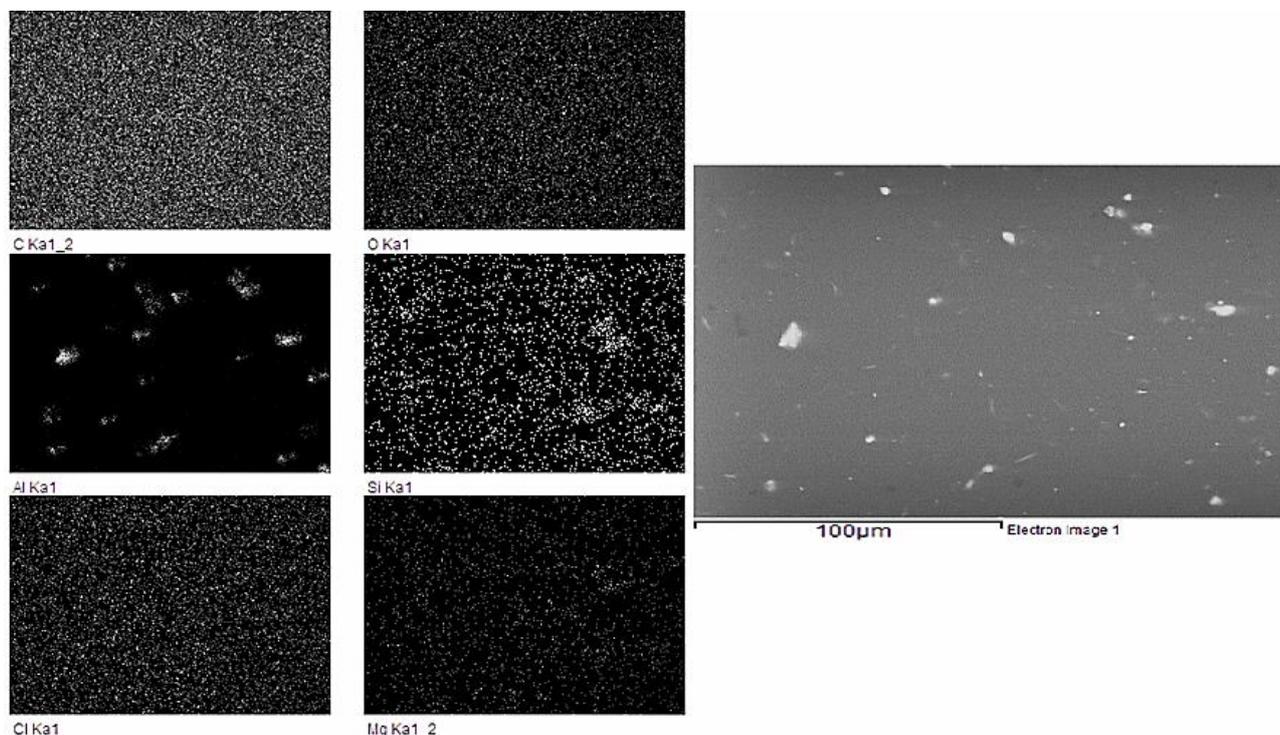


Figura 4-47. Mapeo y composición de la muestra para un enfoque puntual de 100µm.

En la Figura 4-48 se puede apreciar que el silicio sigue concentrándose en pequeñas áreas que generan una sombra más brillante. El mapa obtenido se realiza para una microestructura de 40µm. La composición es la misma, pero en esta se puede apreciar que el aluminio aparece en la esquina derecha. El tamaño de las partículas de aluminio es mayor que las del resto de sustancias. Además, aparece como elemento a tener en cuenta el azufre, aunque su visualización en las imágenes sea difícil debido a su bajo número atómico. Sirva la Tabla 4-25 un aclarativo de su composición:

Composición típica de la Cera Candelilla refinada

	(%) en peso		(%) en peso
Hidrocarburos	50-57	Esteroles	7-8
Nonacosano ($H_3C(CH_2)_{27}CH_3$)	2,5	Ácidos libres	7-9
Hentriacontano ($C_{31}H_{64}$)	46-46,5	Ésteres simples y Lactonas	20-21
Tritriacontano ($H_3C(CH_2)_{31}CH_3$)	2,5	Acetato de Beta-amirina	5-6
Ésteres (<i>compuestos</i> -COOH)	28-29	Alcoholes, resinas	12-14
Ésteres hidroxiliados	6-8	Residuos inorgánicos	0,7

Tabla 4-25. Composición de la Cera Candelilla típica refinada [52].



Figura 4-48. Mapeo y composición de la muestra para un enfoque puntual de 40µm.

En la Figura 4-49 las coloraciones rojas que conforman superficies grandes de la figura 1 corresponden a las inclusiones no metálicas del aluminio, en la figura 2 las coloraciones rojas se reducen a los pequeños puntos de silicio homogeneizados. Finalmente, en la figura 3, se realiza la combinación de las dos imágenes anteriores, donde la coloración verde se asocia a aluminio y la roja silicio. Las imágenes están realizadas para una microestructura de 100µm. Las fases están dispersas, pero si la cantidad de aluminio fuera superior, tendería a formar fases aisladas con otros metales evitando la homogeneidad de la que goza actualmente. El aluminio es una carga metálica que en grandes proporciones es propensa a formar inclusiones no metálicas.

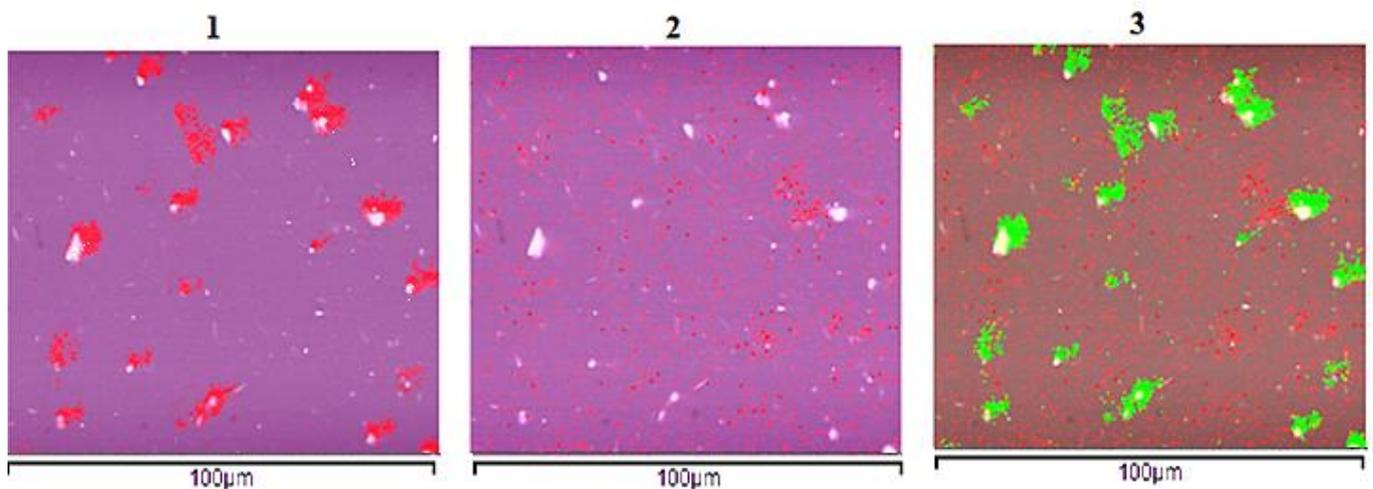


Figura 4-49. Coloraciones detectadas en función del componente dominante.

Las sustancias que aparecen en el mapa cualitativo contienen más de un compuesto conocidos como complejos inclusiones no metálicas, se encuentran en la muestra de la siguiente forma:

Elemento	Fórmula	Compuesto
C	$CaCO_3$	Carbonato de calcio
Mg	MgO	Óxido de magnesio
Al	Al_2O_3	Alúmina
Si	SiO_2	Dióxido de silicio
S	FeS_2	Pirita

Tabla 4-26. Naturaleza de los componentes de la muestra AC3_3.

La morfología de las partes analizadas de la muestra es semejante. Los análisis EDS comparados, muestran un enriquecimiento en carbono y oxígeno (propios de la naturaleza de la cera candelilla y del grupo epoxi), de lo que se concluye la posibilidad de ser reciclable por su alto porcentaje carbono (material compuesto mayoritariamente orgánico). Además, cabe destacar la presencia de otras sustancias como azufre, procedente del espesante o el cloro, típico elemento químico base del endurecedor de la resina.

A continuación, en la Figura 4-50 se presentan datos cuantitativos: tanto por ciento en masa y tanto por ciento de peso atómico de los distintos elementos químicos identificados. Los datos están dispuestos en orden alfabético.

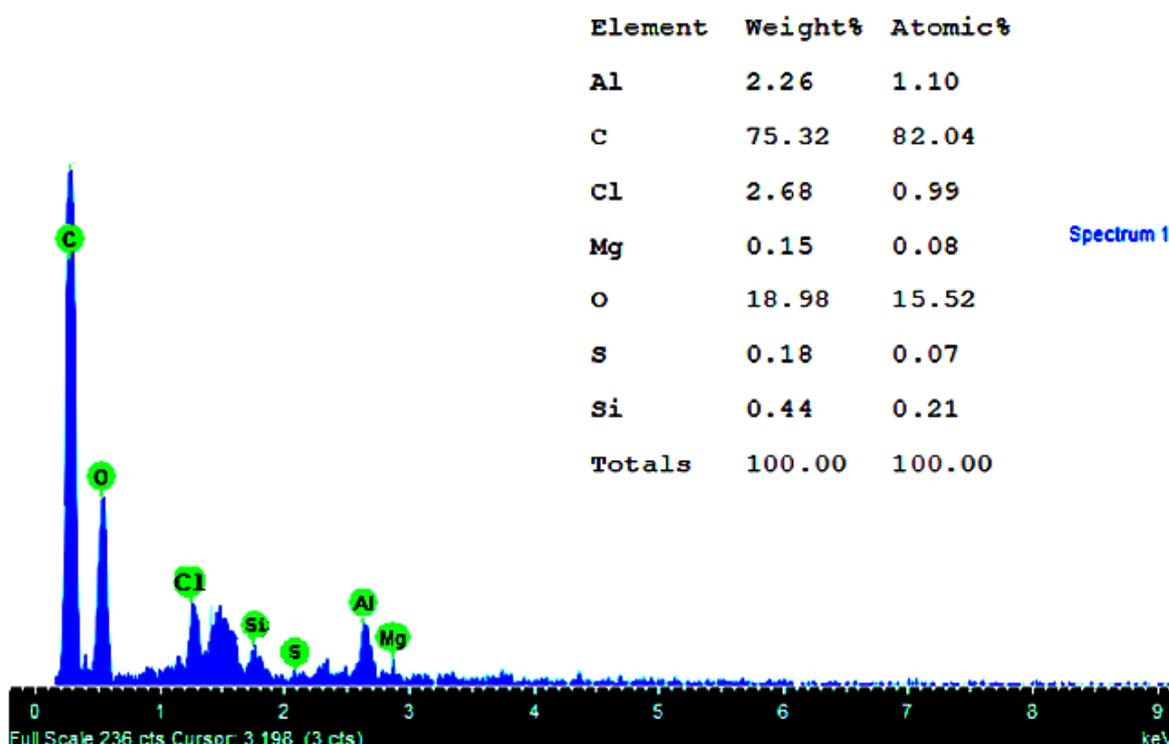
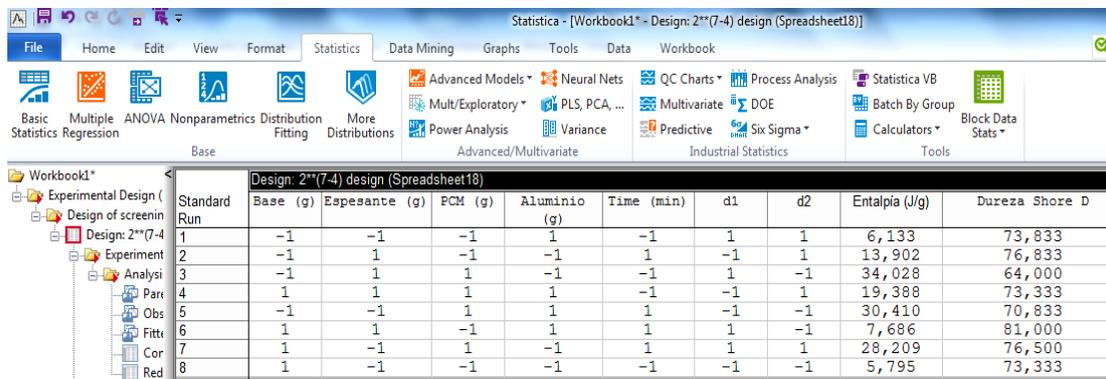


Figura 4-50. Espectro atómico y cuantificación por el equipo SEM-EDS.

4.3 Gráficos estadísticos

Mediante el software *Statistica* se obtendrán gráficos que organizan la clasificación de datos de forma ordenada obteniendo como resultado la importancia de los factores independientes sobre una variable establecida como dependiente. Se introduce el experimento siguiendo fielmente el diseño inicial a dos niveles (± 1) Figura 4-51. En los resultados que se presentan a continuación, se fijan como propiedades dependientes: la entalpía y la dureza; y como variables independientes las siguientes:

1. Base (Resina epoxi y catalizador).
2. Espesante.
3. PCM, cera candelilla.
4. Cargas metálicas: Aluminio en polvo.
5. Tiempo.
6. Variable dummy d1.
7. Variable dummy d2.



Standard Run	Base (g)	Espesante (g)	PCM (g)	Aluminio (g)	Time (min)	d1	d2	Entalpia (J/g)	Dureza Shore D
1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	6,133	73,833
2	-1	1	-1	-1	1	-1	1	13,902	76,833
3	-1	1	1	-1	-1	1	-1	34,028	64,000
4	1	1	1	1	-1	-1	1	19,388	73,333
5	-1	-1	1	1	1	-1	-1	30,410	70,833
6	1	1	-1	1	1	1	-1	7,686	81,000
7	1	-1	1	-1	1	1	1	28,209	76,500
8	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	5,795	73,333

Figura 4-51. Interface Statistica para diseño Plackett-Burman.

Con *Statistica* se puede conseguir una amplia variedad de resultados estadísticos, pero serán de especial interés los diagramas de Pareto, valores predichos vs. valores observados, bajo la comprobación del análisis de la varianza ANOVA, las superficies computacionales 3D, y los contornos para clarificar los resultados en 2D (Figura 4-52).

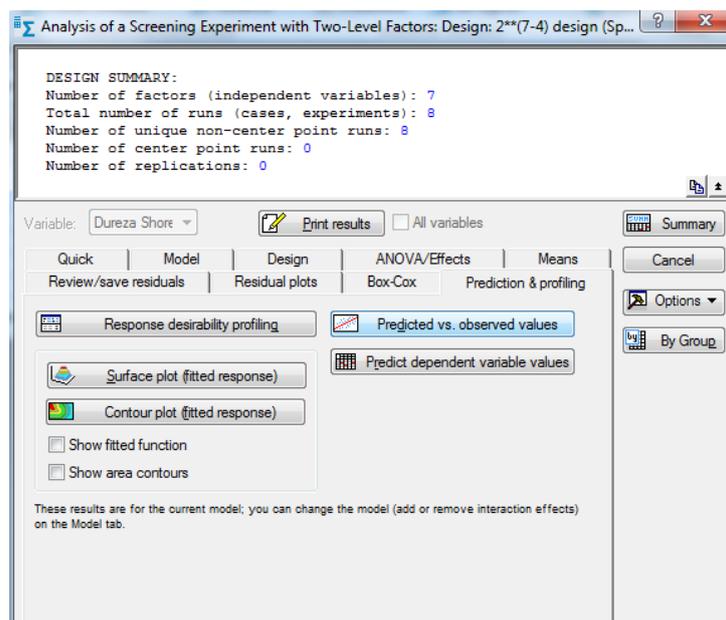


Figura 4-52. Interface para obtener resultados estadísticos en Statistica.

4.3.1 Resultados asociados a Plackett-Burman y entalpías

El diagrama espina de pez es una representación de tipo causa-efecto utilizada para identificar las causas potenciales (o reales) que afectan en conseguir una mayor característica o propiedad. Se excluyen de la Figura 4-53 las variables dummy d1y d2 por ser esencialmente cualitativas.

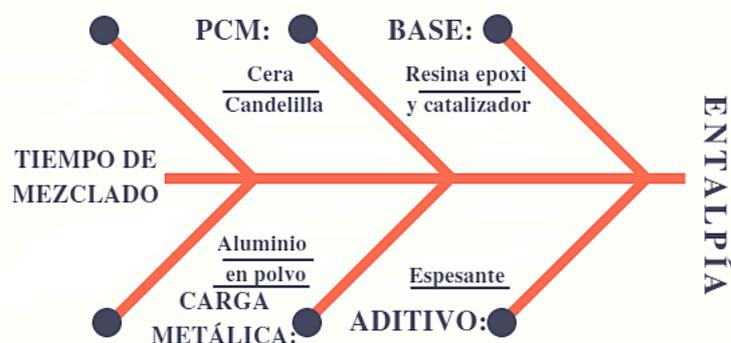


Figura 4-53. Diagrama espina de pez para representar las variables que afectan a la entalpía.

El diagrama de Pareto que se presenta, es un vehículo para ordenar de forma concentrada y según la importancia, los factores que han contribuido a la entalpía de las distintas probetas que conforman el experimento de Plackett Burman. Es una gráfica compuesta por barras que organiza los factores por orden descendente de influencia sobre las variables dependientes (Figura 4-54).

Debe observarse el signo que acompaña a las barras para identificar si la presencia de los distintos factores influye directa/inversamente proporcional a las propiedades térmicas.

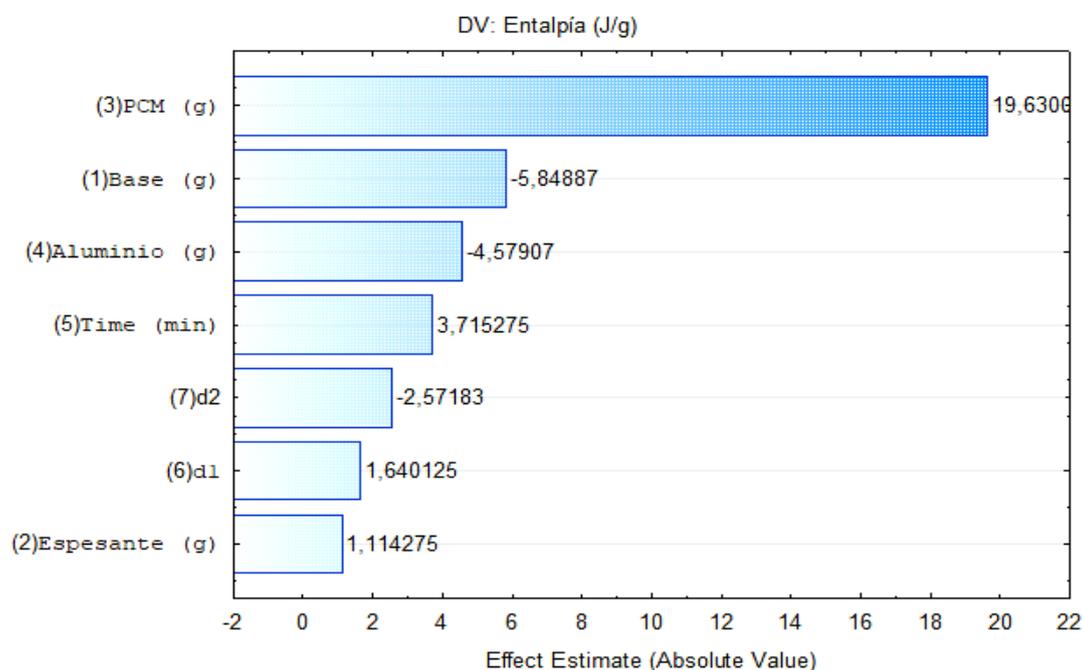


Figura 4-54. Diagrama de Pareto con siete variables independientes y entalpía como variable dependiente.

Los resultados (Tabla 4-27) establecen al PCM y tiempo como los factores más decisivos en la determinación de unas óptimas características térmicas de forma directa. Por el contrario, la base y el aluminio, (resina epoxi y endurecedor) son los factores más importantes en la búsqueda de una mayor entalpía de forma inversa (en tanto que se reduzca la cantidad de base en el recubrimiento, se aumentarán las propiedades entálpicas). El resto de variables independientes no suponen relevancia suficiente para ser tenidas en cuenta, descartando el estudio de las variables dummy y del espesante.

Variable **Porcentaje**

PCM	50,21 %
Base	14,26 %
Aluminio	11,71 %
Tiempo de mezclado	9,5 %
VARIABLES DUMMY (d1 y d2)	10,77 %
Espesante	2,85 %

Tabla 4-27. Porcentajes del diagrama de Pareto para maximizar las propiedades térmicas.

En la Figura 4-55 se obtiene como resultado un ajuste perfecto entre los valores estimados y los observados. La recta recoge todos los puntos sobre la misma. Esto, supone un claro indicativo de que el modelo está diseñado correctamente, por tanto, el diagrama de Pareto ofrece resultados realistas. Se comprueba mediante la tabla que muestra los resultados ANOVA (Análisis de varianza).

El resultado del error es 0, es decir, los puntos con respecto al punto medio estimado no se desplazan, implicando la existencia de una correlación perfecta, lo cual, puede deberse a que son sólo siete factores los considerados en el análisis y a dos niveles.

- **SS:** Las sumas ajustadas de cuadrados son medidas de variación para diferentes componentes del modelo. El orden de los valores predichos en el modelo no afecta el cálculo de la suma ajustada de cuadrados [53].

- **MS:** Los cuadrados promedios ajustados miden la cantidad de variación para explicar un término o un modelo, suponiendo que todos los demás factores están en el modelo, independientemente del orden en que se introdujeran [53].

- **df:** Los grados totales de libertad son la cantidad de información de los datos. El análisis usa esa información para estimar los valores de parámetros de población desconocidos. El DF de un término muestra cuanta información utiliza ese término. Aumentar el tamaño de muestra proporciona más información sobre la población, por tanto, es destacable que en el trabajo valdrá sólo uno [53].

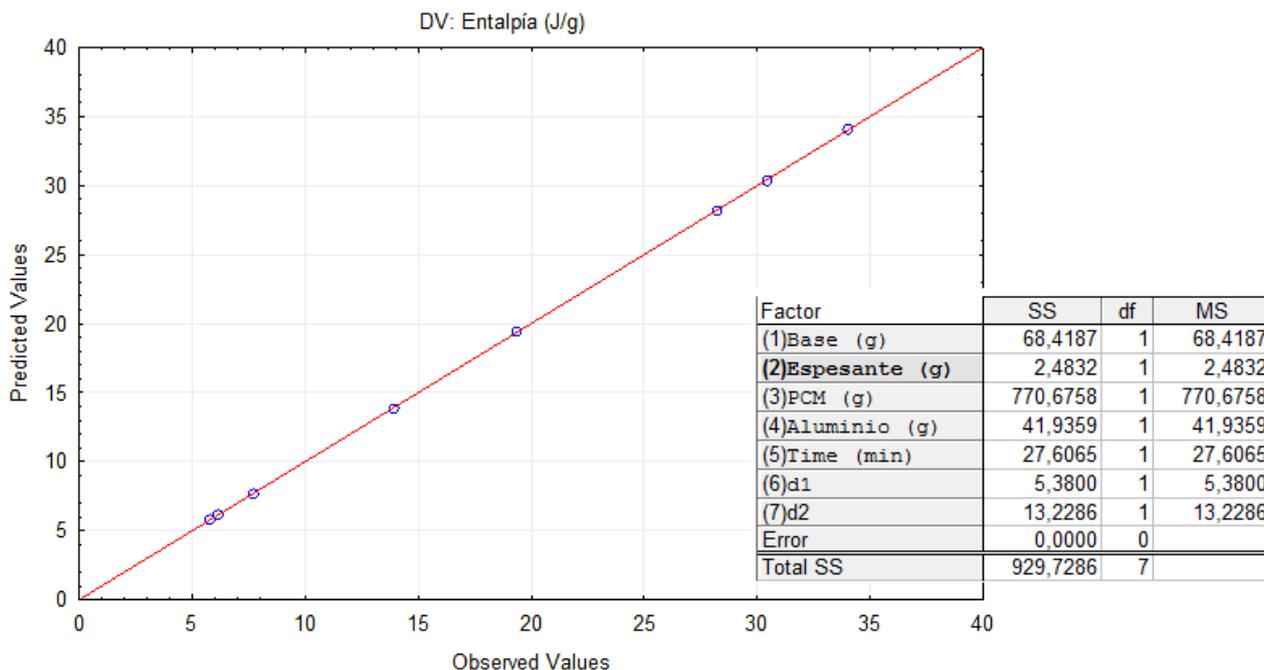


Figura 4-55. Diagrama predicción vs obtenidos de siete factores a dos niveles para la entalpía.

La Figura 4-56 es la superficie de respuesta 3D eligiendo como factores de mayor relevancia el PCM y la base. Se normalizan los valores, de manera que existirán números negativos con efecto de ajustar los valores a una escala común (Base y PCM $\pm 1,2$).

La superficie de respuesta es un plano lineal que se construye sobre cuatro puntos. Adquieren los máximos valores la esquina inferior derecha del que se concluye:

- A mayor cantidad de PCM, mayor entalpía.
- A mayor cantidad de base, menor entalpía.

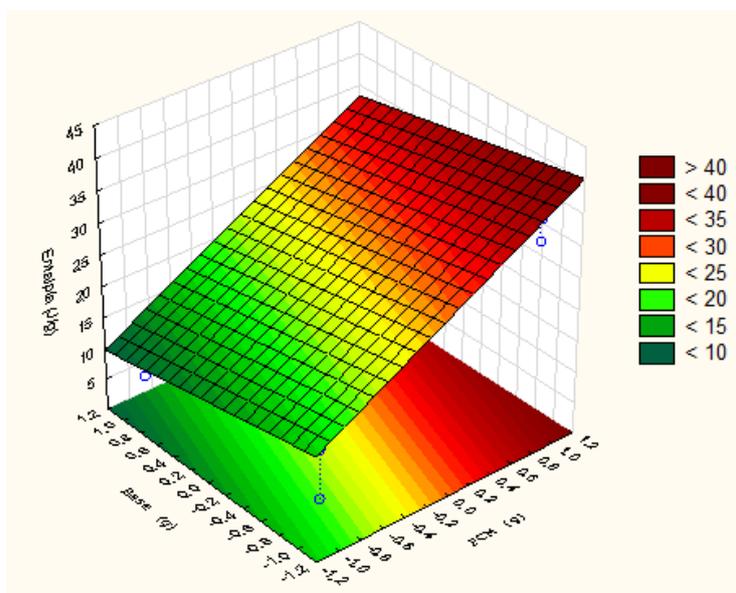


Figura 4-56. Superficie de respuesta 3D con los factores más representativos relativos a la entalpía.

La representación topográfica (Figura 4-57) muestran los contornos terrestres mediante líneas de altura constante. Es una manera bidimensional de explicar la superficie 3D, los resultados son los mismos que los indicados en la gráfica anterior en 2D. Los valores de los factores están normalizados ($\pm 1,2$), las superficies más cálidas se concentran en la esquina inferior derecha, resultado de combinar la mínima base y la máxima cantidad de PCM.

A mayores cantidades de PCM, mejor aprovechamiento de las características que ofrecen estos materiales tal y como suponen la absorción/cesión de energía calorífica. Mientras que las resinas epoxi son buenos aislantes, atenuando estas propiedades, es por ello que influyen inversamente proporcional.

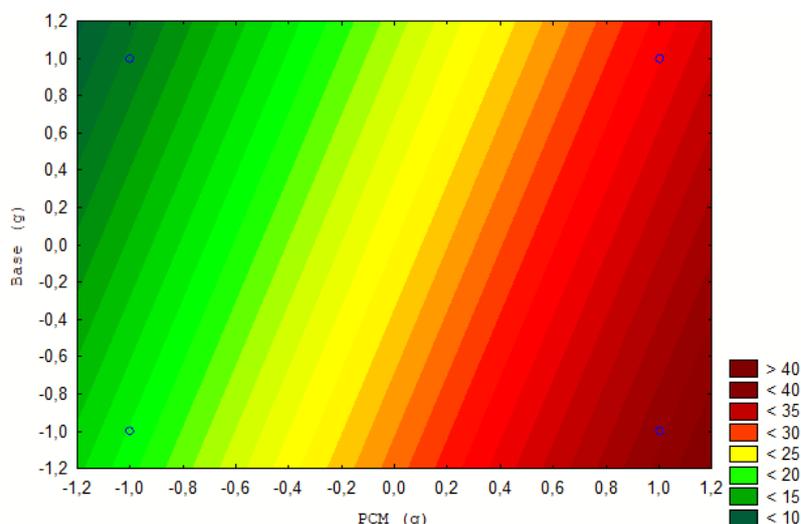


Figura 4-57. Representación topográfica de contorno Base-PCM para entalpía como variable dependiente.

4.3.2 Resultados asociados a Plackett-Burman y durezas

Se definen las variables independientes aquellas que componen en el diagrama la espina de pez (se excluyen las variables dummy), y variable dependiente la conseguida según el factor de importancia de las mismas: la dureza ocupando el extremo derecho (Figura 4-58).

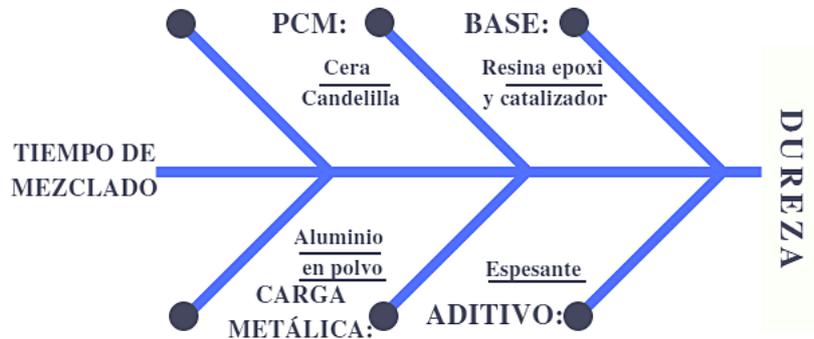


Figura 4-58. Diagrama espina de pez para representar las variables que afectan a la dureza.

En el diagrama de Pareto para la dureza (Figura 4-59) revela en un orden descendente las barras asociadas a cada uno de los factores establecidos como independientes.

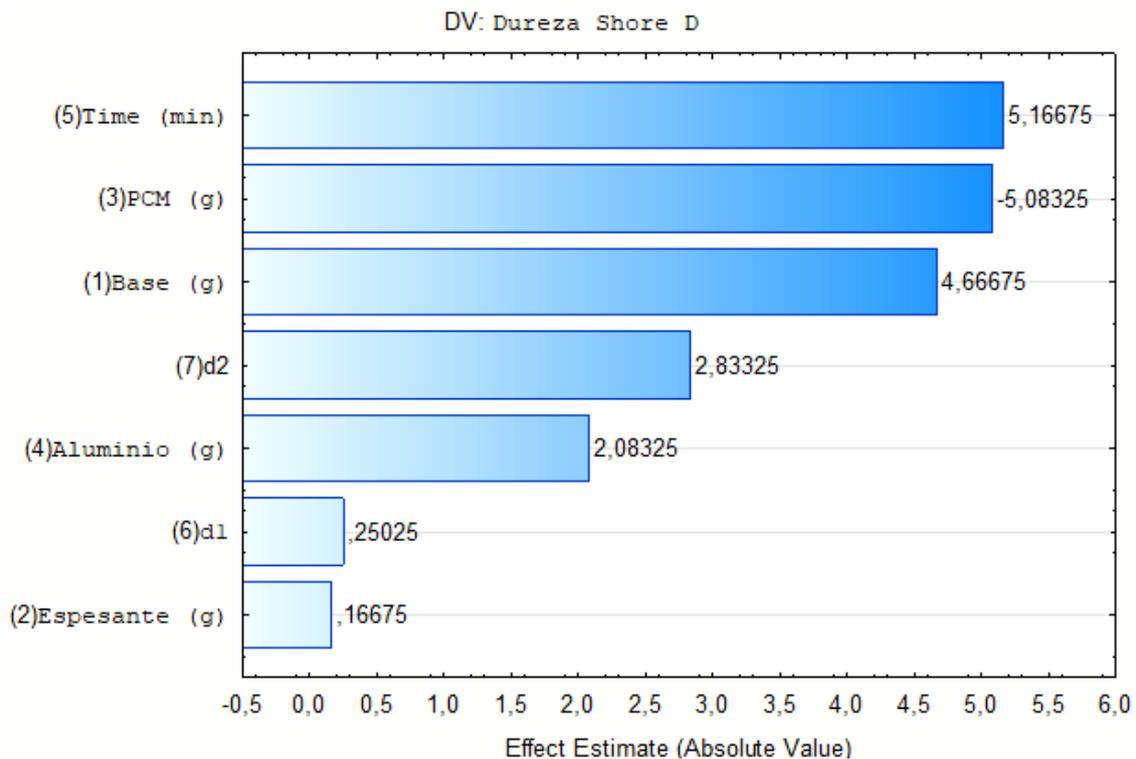


Figura 4-59. Diagrama de Pareto con siete variables independientes y dureza como variable dependiente.

En este caso, hay dos factores prácticamente con el mismo nivel de influencia en la determinación de las propiedades mecánicas. El tiempo de mezclado es directamente proporcional, de forma que cuanto más tiempo se invierta en homogeneizar la mezcla antes de la deposición y correspondiente curado, mayor dureza presentará el recubrimiento. Por otra parte, el PCM es el único factor que toma valor negativo, es lógico pensar que este tipo de material tiene como fin principal sufrir cambios de fase que, inevitablemente afectan a la dureza del compuesto. Los porcentajes de influencia de los factores individuales se relacionan en la Tabla 4-28.

Variable	Porcentaje
Tiempo de mezclado	25,51 %
PCM	25,10 %
Base	23,05 %
d2	14 %
Aluminio	10,28 %
d1 y espesante	2,06 %

Tabla 4-28. Porcentajes del diagrama de Pareto para maximizar las propiedades mecánicas.

En la Figura 4-60 se puede apreciar que los puntos están dentro de la línea de ajuste, además de que se distribuyen a lo largo de ella. El conjunto de datos es ordenado y vuelve a existir una correlación entre los valores estimados y observados perfecta, suponiendo en la tabla de ANOVA, un error en la variación despreciable por diferir en el valor de la cuarta posición decimal.

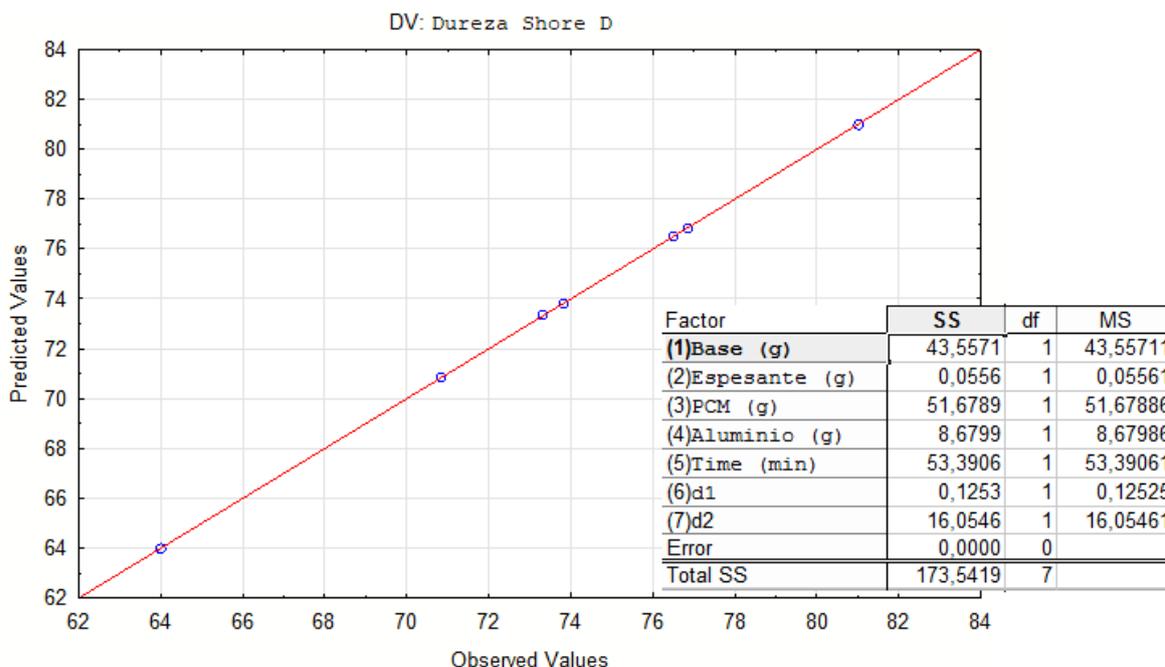


Figura 4-60. Diagrama predicción vs obtenidos de siete factores a dos niveles para la dureza.

La superficie 3D de la Figura 4-61 es una superficie lineal levantada sobre cuatro puntos, cuyos valores máximos se vuelven a concentrar en la esquina inferior derecha.

Se concluye de los dos diagramas de Pareto presentados:

- El PCM (cera candelilla en este caso) ayuda a potenciar el recubrimiento térmicamente a costa de perder dureza, debiendo quedar siempre definido cuál es la función principal del recubrimiento.
- El espesante es un factor poco decisivo en la consecución de los objetivos a priori. En las conclusiones se definirá la importancia de su utilización y por qué no puede obviarse en la mezcla multicomponente.
- La base epoxi actúa de forma contraria al PCM. Su contribución favorece las propiedades mecánicas en detrimento de perjudicar notablemente a la entalpía. Su actuación está estrechamente relacionada con el aluminio, observándose que varían de la misma forma en sus dos vertientes.

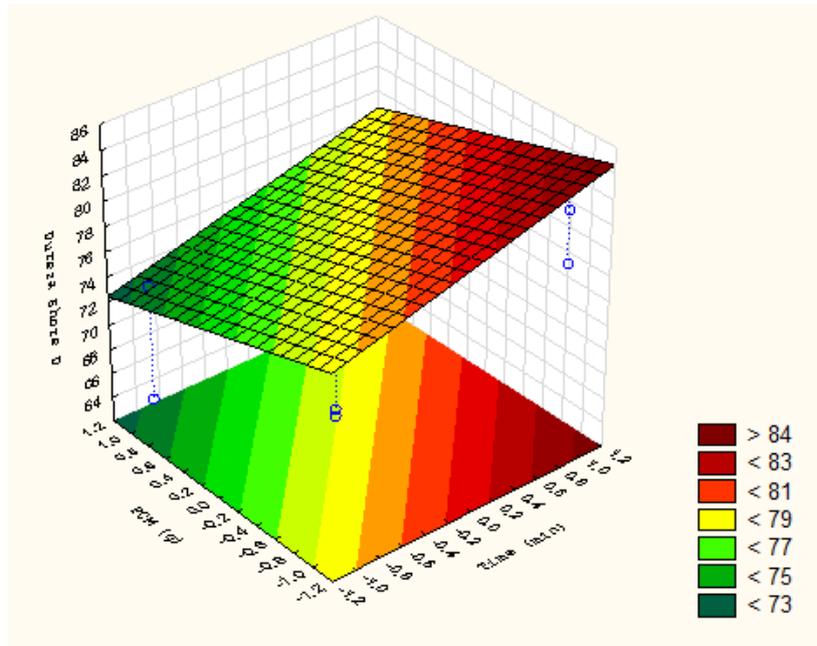


Figura 4-61. Superficie de respuesta 3D con los factores más representativos relativos a la dureza.

La Figura 4-62 acompaña a la superficie lineal anterior, donde los factores más influyentes pueden tomar como cualquier valor entre $\pm 1,2$. Cuanto más tiempo de mezclado y menos cantidad de PCM se utilicen en los experimentos, mayor dureza se conseguirá.

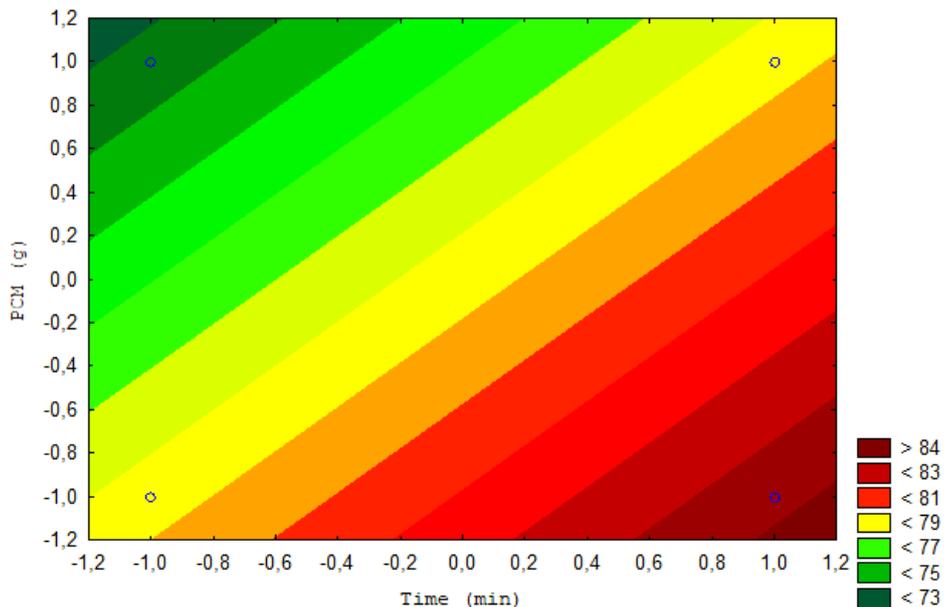


Figura 4-62. Representación topográfica de contorno Base-PCM para dureza como variable dependiente.

4.3.3 Sumario de resultados

De los diagramas de Pareto, se obtiene que para conseguir mayor entalpía se necesita una cantidad elevada de PCM y base (nivel +1); Mientras, para conseguir una dureza superior, se debe incrementar el tiempo de mezclado (nivel +1). El inconveniente principal entre estas dos dependientes, reside en que la parafina disminuye la dureza (PCM al nivel -1), por tanto, se debe estudiar y valorar cuál es la relación precisa para que maximice las dos propiedades dentro del compromiso que supone tener efectos adversos. Con todas las muestras analizadas, se testa la existencia de una probeta que cumple con las premisas indicadas: AC7_4, cuya composición es la mostrada en la Tabla 4-29:

<i>id</i>	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	d1	d2
	Base	Espesante	PCM	Aluminio	Tiempo	D1	D2
7	+1	-1	+1	-1	+1	+1	+1

Tabla 4-29. Comprobación de los factores en la muestra propuesta como recubrimiento.

La conclusión toma forma en la probeta AC7_4, cumpliendo las condiciones deseadas y esperadas acorde al diseño previo. En función de las propiedades físicas que se deseen conseguir, deberá evaluarse qué factores han aportado más en la obtención de los resultados y cómo han intervenido en el proceso hasta alcanzar dichas soluciones: **elevada entalpía endotérmica, reversibilidad de los ciclos, homogeneidad y dureza**. Prevalece establecer a qué nivel se han elevado los cinco factores reales. Deberán cumplir unas proporciones adecuadas en la disolución, y será de suma importancia el orden y sentido en el que afectan todas las variables dependientes.

4.4 Valoración del ahorro económico como alternativa

La valoración económica que se presenta a continuación, está referida al posible ahorro económico que podría suponer si el motor llegara a fallar por fatiga térmica. Se presenta el caso más desfavorable, el gripado de un motor C18 como el de la Lancha de Instrucción. El presupuesto ha sido facilitado por la empresa CATERPILLAR, con oficina en La Coruña (Figura 4-63).

Las reparaciones llevadas a cabo en las Lanchas de Instrucción hasta ahora han sido por razones relativas a la humedad, y equipos que han estado sometidos a inclemencias hidrometeorológicas. El motivo principal de no haber efectuado reparaciones de fatiga térmica en los motores de dichas plataformas se debe a que su CVP se encuentra todavía en la fase de crecimiento, por este motivo debe valorarse la posibilidad de implementar un protector térmico como medida de mantenimiento preventivo. De esta manera se ahorrarán los costes de reparación o sustitución completa del motor, y se aumentará su CVP.

El recubrimiento conseguido es pues, un composite con efecto de barrera térmica con numerosas aplicaciones:

- Resistencia a la fatiga térmica y mecánica, (se potencia gracias a la adición de partículas de aluminio, base epoxi y material de cambio de fase).
- Inertes a la corrosión (favorecidos por la base epoxi).
- Pueden fabricarse a mayor escala atendiendo a las proporciones que resulten necesarias.
- Las sustancias individuales son económicas y se pueden ajustar a los requerimientos de particulares.

Su implementación cobra importancia en vista de un ahorro económico para evitar que ocurra la situación más adversa: la reparación integral de la máquina. Supondría evitar un coste total de 11.382,14€ para el motor de una Lancha de Instrucción. Se convertiría en una alternativa de mantenimiento predictivo a tener en cuenta, especialmente cuando se prevé que las plataformas comienzan la etapa de madurez de su CVP en 2020, esperándose los primeros fallos térmicos de importancia en los motores.

DESCRIPCIÓN	LOTE	CANTIDAD PEDIDA	IMPORTE UNITARIO	IMPORTE TOTAL
EQ MOTOR	R	6	1.014,63	6.087,78
* ABONO CORE TOTAL: 289,70 + IVA.				6.087,78
COJINETES BIELA		6	56,12	336,72
				336,72
JUEGO DE EMPAQUETADURA		1	381,92	381,92
				381,92
JUEGO DE EMPAQUETADURA		1	567,56	567,56
				567,56
JUEGO DE EMPAQUETADURA		1	1.224,51	1.224,51
				1.224,51
JUEGO DE EMPAQUETADURA		1	414,66	414,66
				414,66
KIT JUNTAS		6	31,11	186,66
				186,66
JUEGO DE EMPAQUETADURA		1	206,92	206,92
				206,92
<hr/>				
DESCRIPCIÓN	LOTE	CANTIDAD PEDIDA	IMPORTE UNITARIO	IMPORTE TOTAL
				Importe Total sin IVA (EUR)
				9.406,73
				Base imponible (EUR)
				9.406,73
				% IVA
				21,00
				Cuota IVA (EUR)
				1.975,41
				Importe Total con IVA (EUR)
				11.382,14

Figura 4-63. Presupuesto desglosado de la reparación de un motor C18.

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

5.1 Conclusiones

Basándonos en los resultados obtenidos y las lecciones aprendidas a lo largo del desarrollo del presente trabajo, se pueden extraer un conjunto de **conclusiones**, resumidas en los siguientes puntos:

- **Las resinas epoxi pueden actuar como material de soporte de PCMs y otros aditivos:**

Ejerce de base para encapsular la parafina y el resto de aditivos, sin interferir en su capacidad calorífica y permitiendo crear ciclos de calentamiento-enfriamiento termodinámicamente reversibles. Esto resulta trascendental, pues permite reducir costes a la hora de realizar recubrimientos, ya que no es necesario el encapsulamiento (envases fabricados de materiales con propiedades acordes a las de las parafinas) previo del PCM. Además, al hacer de base la superficie de intercambio de calor es total.

- **Situaciones de compromiso:**

1. A mayor cantidad de PCM agregada en la mezcla multicomponente, mejores propiedades térmicas y peores propiedades mecánicas:

Añadir parafina en abundancia ofrece resultados superiores en términos de protección térmica. En un sistema de recuperación entálpico como el desarrollado en el trabajo, el intercambio de energía se lleva a cabo en forma de calor sensible y calor latente, aprovechando especialmente este último (objeto del PCM).

La proporción óptima de parafina es compleja de definir. Por una parte, en la caracterización térmica de los compuestos desarrollados, se determina que el PCM es el factor más influyente: permite conseguir gran absorción calorífica (elevadas entalpías endotérmicas durante procesos reversibles). Sin embargo, por otra parte, en la caracterización mecánica, su inclusión resulta negativa, pues se ha observado que cuanto mayor es la cantidad de parafina menor es la dureza del compuesto. La causa principal reside en que el material por sí mismo, es fácilmente deformable.

2. A mayor cantidad de base agregada en la mezcla multicomponente, mejores propiedades mecánicas y peores propiedades térmicas:

Como sucede con el PCM, las resinas epoxi afectan de forma completamente contraria. Equilibra la pérdida de dureza por causa del material de cambio de fase y limita la transferencia calorífica del recubrimiento. Las resinas termoestables ofrecen gran resistencia mecánica, efecto favorecido por la presencia de aluminio (choque térmico interno). Sufrir consecuencias opuestas, supone una compensación en las pérdidas termo-mecánicas asumibles.

Como resultado final, se destaca la importancia de los materiales compuestos y su necesidad a la hora de contrarrestar los efectos indeseables que tienen los materiales simples, y que tras su debida combinación ofrecen soluciones únicas.

- **La adición de espesante favorece la homogeneidad y compacidad de las muestras:**

Se ha demostrado que la adición de agentes espesantes en la matriz de base epoxi, resulta clave para poder realizar compuestos con elevados porcentajes de PCM. Gracias a estas sustancias se consigue mejorar la tixotropía y se modifica la viscosidad de la resina epoxi. Además, las muestras no presentan porosidad beneficiando directamente a la compacidad. Los resultados del análisis SEM-EDS son un claro indicativo de que la muestra es homogénea, no presenta estratificación, confirmando la necesidad de utilizar dicho fluido.

- **El aluminio tiende a formar inclusiones no metálicas que perjudican a la homogeneidad:**

Del análisis SEM-EDS se concluye del aluminio ser un elemento que tiende a formar inclusiones no metálicas (fases no metálicas que contienen más de un compuesto), y que en presencia abundante podría originar problemas en la homogeneidad microestructural, debiendo conocerse la proporción exacta (en el experimento la carga metálica disuelta es del 5 y 10% en peso, resultando ser una cantidad idónea). En los mapas composicionales se observa que las fases están unidas en la matriz.

- **Rango de temperaturas de fusión y solidificación teóricas y experimentales análogas:**

Se ha podido confirmar que el rango de temperaturas de fusión y solidificación experimentales de la parafina empleada se ajusta al teórico indicado por el fabricante.

- **Composite mayoritariamente orgánico:**

Los resultados del análisis SEM-EDS indican que la muestra es cuantitativamente orgánica compuesta en su mayoría por carbono (75,32% en peso). Asimismo, gracias al mapeo microscópico se obtiene en qué forma de compuesto se encuentran las sustancias, facilitando su post-tratado.

- **Reacciones de curado con mayor exotermia, favorecen las propiedades mecánicas:**

En relación a las resinas termoestables se ha demostrado que cuanto mayor es la energía térmica de reacción resultante (flujo de calor), más se endurece el material, y con ello se pueden conseguir mejores propiedades mecánicas. Este hecho enfatiza la importancia de introducir aditivos metálicos como el aluminio, favoreciendo el incremento de las temperaturas de curado debido al choque térmico interno. Por tanto, la base epoxi está directamente relacionada con las partículas de aluminio, variando siempre en el mismo sentido (si aumenta una de ellas, la otra también lo hará).

- **La pérdida de masa depende directamente de la entalpía:**

En el análisis TGA-DSC se ha podido apreciar una disminución en el peso de la muestra introducida en el crisol. Esta se inicia a la temperatura de fusión, y a continuación la solución acuosa que compone la muestra comienza a evaporarse. La rapidez del proceso depende de la cantidad de muestra introducida en el crisol ($8 \pm 0,5$ mg). Dado que la cantidad en mg es prácticamente la misma en todos los experimentos, la pérdida de masa y la velocidad en la que la pierden también lo será. Se infiere que la pérdida de masa depende directamente de la capacidad de absorción de energía calorífica: entalpía.

La implementación del recubrimiento multicomponente con matriz epoxi, se aplicaría con el fin principal de aliviar térmicamente los sistemas elegidos en un rango de temperaturas consideradas como excesivas y aprovechables.

Será necesario depositar la mezcla líquida en la zona que se desee recubrir tras el tiempo pertinente de mezclado. El protector debe curar y solidificar sobre la zona que se pretenda proteger de manera que la matriz contenga al resto de sustancias repartidas lo más uniformemente posible, y adquiera unas características definidas e inmodificables que precedentemente carecía.

Debido a su viscosidad es posible aplicarlo en superficies verticales, además, puede presumir de ligereza en peso la cual, beneficia su adherencia a cualquier objeto y facilita su permanencia sobre él.

5.2 Líneas futuras y retos

Se distinguirá entre líneas futuras relacionadas con el presente trabajo para su mejora, incluyendo en esta tendencia los denominados retos: campos de investigación todavía no abiertos para su desarrollo e implementación; y en qué ámbitos podría aplicarse dentro de la Armada española.

5.2.1 Líneas futuras generales

Se presentan las siguientes líneas de estudio para su continuación:

- Aplicación práctica del recubrimiento en las Lanchas de Instrucción y ofrecer una solución a cómo retirarlo en caso de no brindar los resultados esperados; Incluso en el supuesto de ser eficiente energéticamente, cómo sustituirlo una vez alcanzado su CVP.
- Estudio del CVP del recubrimiento, siendo vastamente útil para el fabricante y el comprador. Favorecería la implantación del protector térmico bajo unas condiciones reales de estudio y fichas técnicas, las cuales, son unas pautas y directrices públicas orientadas a maximizar su vida útil.
- Estudio de la reacción del composite ante ataques químicos propios de ambientes marinos.
- La posibilidad de estudiar la combinación de resinas epoxi, PCM y otros tipos de materiales para ser buenos aislantes acústicos. La línea de estudio propuesta adquiere un especial interés de cara a insonorizar compartimentos que alberguen maquinaria pesada. Es un área de estudio desconocido que supondría un aumento de la calidad de vida y cobraría un valor nada desdeñable si se ampliara en vista a reducir la firma acústica de un barco (sónar, turbinas y motores principales entre otros).

5.2.2 Aplicación en la Armada

El abanico de posibilidades que ofrecen los materiales compuestos diseñados para cumplir una función determinada, como los desarrollados en el trabajo son excepcionales, pero además, su estudio para combinar y potenciar sus cometidos, suscita a una infinidad de aplicaciones (Figura 5-1).



Figura 5-1. Ámbitos de aplicación en la Armada.

- Las resinas epoxi podrían estudiarse ampliamente dentro de la Armada, en el ámbito de guerra NBQR (Nuclear, biológica, química y radiológica). Se plantea la opción de impregnar las superficies en contacto con el ambiente, señalando de primera mano a la modernización de la industria textil. Se presenta, pues, un proyecto de vanguardia que combina la comodidad y protección individual del personal que, vista un nuevo uniforme capaz de hacer frente a las distintas amenazas, gracias a su alta resistencia química, y a que es fácilmente combinable con otro tipo de sustancias que pueden potenciar la defensa ante este tipo de ataque o mitigar sus efectos.

Dentro del mismo ámbito se puede estudiar la incorporación de microarrays sobre un soporte sólido con un nivel alto de compactación recubiertos por un material específico que eviten un ataque o contaminación por parte de grupos básicos de agentes biológicos, que con mayor probabilidad se utilizan como armas (bacterias, rikettsias, virus y toxinas).

- Climatización y ahorro energético a bordo de los buques de la Armada. Como es sabido, los buques y su habitabilidad se ven en gran medida condicionadas por el espacio. Es por ello que se propone el PCM como una posibilidad de acumulación de grandes cantidades de calor en espacios reducidos. Incluso, en las propias instalaciones en tierra de las Fuerzas Armadas (acuartelamientos) podría implantarse como solución a los máximos relativos de las curvas de demanda, en los cuales, los rendimientos de las instalaciones de climatización son poco rentables.

- Reducción de la firma infrarroja por medio de la reducción de gases de exhaustación consecuencia de la inherente disminución de consumo de combustible, e incluso, del aislamiento térmico de las fuentes de calor. Supondría de alguna manera, una ventaja táctica a la hora de dificultar la detección por medio de sistemas optoelectrónicos enemigos. Cabría destacar la posibilidad de engañar y evadir ser detectados empleando recubrimientos alternativos absorbentes en forma de pinturas de curado químico (resinas epoxi y PCM). Se conseguiría reducir la sección equivalente radar de un buque para evitar la fácil detección por sistemas radar desconocidos, disimulando incluso la silueta o estructura de una plataforma.

6 BIBLIOGRAFÍA

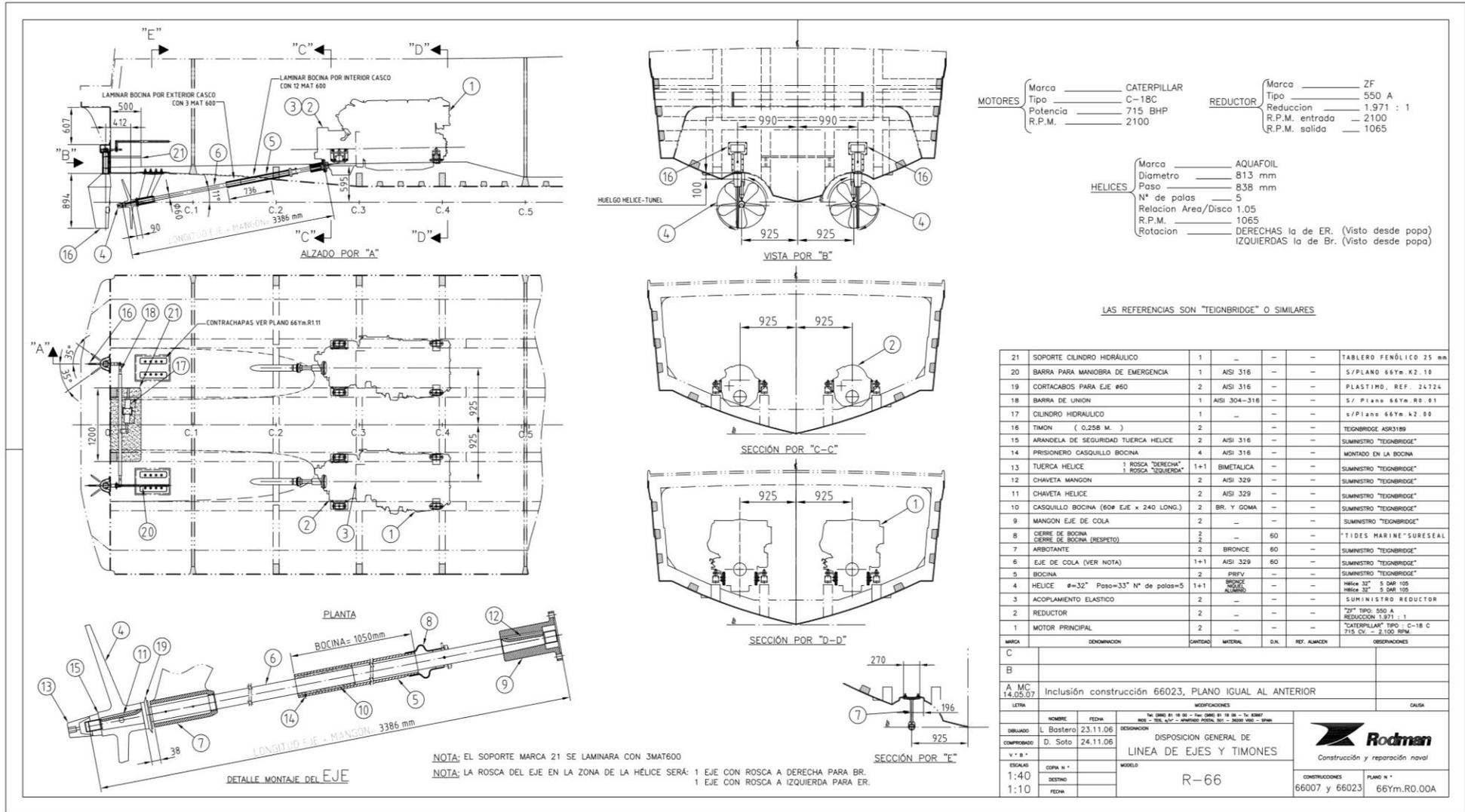
- [1] H. Criado de Pastors y J. De la Parra, «Ventajas y aplicaciones de los plásticos y composites en el sector de defensa y seguridad,» *Boletín de observación tecnológica en defensa*, p. 54, 2017.
- [2] M.Bizarro, «Historia de los Materiales,» [En línea]. Available: <http://www.iim.unam.mx/mbizarro/1-Historia%20de%20los%20materiales%202013-2.pdf>. [Último acceso: Enero 2018].
- [3] J. F.Shackelford, *Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros.*, Pearson, 2010.
- [4] T. Palucka y B. Bensaude-Vincent, «History of recent science and technology,» Arne Hessenbruch., 2002. [En línea]. Available: https://authors.library.caltech.edu/5456/1/hrst.mit.edu/hrs/materials/public/composites/Composites_Overview.htm. [Último acceso: 30 Enero 2018].
- [5] C. Mijangos y J. Moya, *Nuevos materiales en la sociedad del siglo XXI*, CSIC, 2005.
- [6] CATERPILLAR, «Departamento de Servicios Barloworld,» Bergondo, A Coruña.
- [7] Escuela Naval Militar, *Manual Lanchas de Instrucción*, 2008.
- [8] T. Martínez Creixenti, *ESTUDIO Y ANÁLISIS DE LOS RECUBRIMIENTOS DE BARRERA TÉRMICA EN MOTORES DIESEL*, Barcelona: Universidad Politécnica de Cataluña, 2014.
- [9] AVEN, «PLAN DE AHORRO Y EFICIENCIA ENERGÉTICA,» Agencia valenciana de la energía.
- [10] INEGA, «Instituto Enerxético de Galicia,» [En línea]. Available: <http://www.inega.gal/>. [Último acceso: 3 Febrero 2018].
- [11] S. Osorio, «Almacenamiento energético,» de *Energética internacional*, 2013, p. 33.

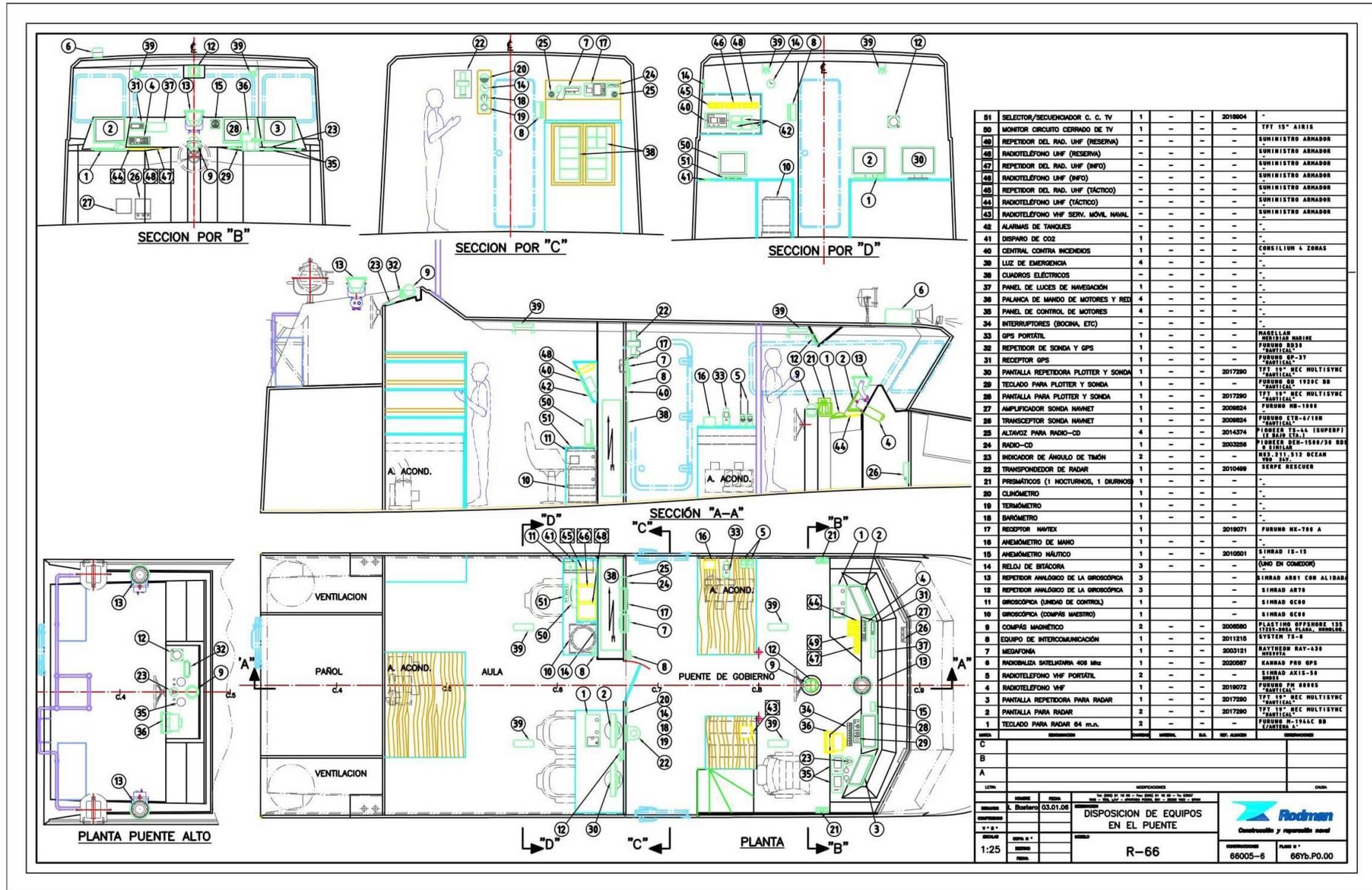
- [12] Scopus, «Base de datos Scopus: Phase Change Material,» [En línea]. [Último acceso: 30 Enero 2018].
- [13] C. UVIGO, Centro de Apoyo Científico y Tecnológico a la Investigación, Vigo, 2018.
- [14] W. Callister, Ciencia e ingeniería de los materiales, Reverté, 2007.
- [15] Howell, John; Buckius, Richard.O, Principios de Termodinámica para ingenieros, McGrawHill.
- [16] G. Castellan, Fisicoquímica, Maryland: Pearson, 1987.
- [17] A. Fleischer, Thermal Energy Storage Using Phase Change Materials, Springer, 2015.
- [18] R. E. Hummel, Understanding Materials Science: History, Properties, Applications, Springer.
- [19] Q. Liceo, «Química 3º. Cambios de estado,» 2012. [En línea]. Available: <http://quimicaterceroliceo42.blogspot.com.es/2012/04/cambio-de-estado.html>. [Último acceso: 15 Enero 2018].
- [20] M. J. Moran y N. Howard, Fundamentos de termodinámica técnica, Ohio, Iowa: Reverté, 2004.
- [21] E. Guggenheim, Thermodynamics. An Advanced Treatment for Chemists and Physicists, North Holland, Amsterdam, 1985.
- [22] M. Domínguez, «Eficiencia energética en las instalaciones de frío y de climatización.,» *El instalador*, p. 48, 2005.
- [23] M. Potter y C. Somerton, Termodinámica para ingenieros, McGraw-Hill, 2004.
- [24] D. Juárez, R. Balart, S. Ferrándiz y D. García, «ESTUDIO DE MATERIALES CON CAMBIO DE FASE Y ANÁLISIS SEM DE MICRO (PCM),» *3c Tecnología*, p. 25, 2012.
- [25] «Elección de los materiales termoplásticos,» de *Introducción a los materiales compuestos*, 2012, p. 29.
- [26] NASIMBA y V. P. PACHACAMA, DISEÑO, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN DE UN MATERIAL COMPUESTO CON BASE DE RESINA EPOXI, Ecuador, 2015.
- [27] F. Adzerias, J. Ramírez Pérez y J. Ruiz, «Últimos desarrollos en MMC, usos y aplicaciones presentes y futuras,» 2011. [En línea]. Available: www.revistametalurgia.revistas.csic.es. [Último acceso: 17 Enero 2018].
- [28] S. Raoux y M. Wuthing, Phase Change Material. Science and applications, Springer, 2008.
- [29] A. Oliver Ramírez, INTEGRACIÓN DE MATERIALES DE CAMBIO DE FASE EN PLACAS DE YESO REFORZADAS CON FIBRAS DE POLIPROPENO, Universidad

- Politécnica de Madrid: Madrid, 2009.
- [30] M. Á. Álvarez Feijoo, ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE DISTINTOS TIPOS DE PANELES DE HORMIGÓN EMPLEADOS EN LA CONSTRUCCIÓN, Vigo, 2015.
- [31] M. Shehata, LATENT HEAT STORAGE FOR AN OFF-GRID PV COOLING SYSTEM IN EGYPT, Egypt, 2014.
- [32] J. Kosny, PCM-Enhanced Building Components. An Application of Phase Change Materials in Building Envelopes and Internal Structures., Springer, 2015.
- [33] Á. Yedra, «CTC y los materiales con cambio de fase: gestión térmica eficiente,» 2011. [En línea]. Available: http://www.interempresas.net/Componentes_Mecanicos/Articulos/98083-CTC-y-los-materiales-con-cambio-de-fase-gestion-termica-eficiente.html. [Último acceso: 20 Diciembre 2017].
- [34] T. Steven y L. Cabeza, High-Temperature Thermal Storage Systems Using Phase Change Materials, Academic Press, 2017.
- [35] Rubitherm, «Rubitherm,» [En línea]. Available: <https://www.rubitherm.eu/en/pcm.html>. [Último acceso: Enero 2018].
- [36] Oliver y A. García Santos, Clasificación y selección de materiales de cambio de fase según sus características para su aplicación en sistemas de almacenamiento de energía térmica, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, 2012.
- [37] B. Ellis, Chemistry and Technology of Epoxy Resins, Springer, 1993.
- [38] M. Dornbusch, R. Rasing y U. Christ, Epoxy Resins, European Coatings library, 2016.
- [39] M. J. Ariza, «Materiales Industriales, Ingeniería Técnica Industrial y Mecánica,» [En línea]. Available: <https://w3.ual.es/~mjariza/pract10.pdf>. [Último acceso: 4 Febrero 2018].
- [40] C. Massobrio, J. Du, M. Bernasconi y P. Salmon, Molecular Dynamics Simulations of Disordered Materials, Springer, 2015.
- [41] J. Ramis, «Características de los termoestables,» p. 25.
- [42] CASTRO COMPOSITES, «Castro composites,» [En línea]. Available: <https://www.castrocompositesshop.com/es/4-resinas>. [Último acceso: 2018 Febrero 7].
- [43] J. J. Manso, «Aprovechamiento integral de los composites fuera de uso,» Revista ENVIROPRES, 2013. [En línea]. Available: <https://www.interempresas.net/Reciclaje/Articulos/105966-Aprovechamiento-integral-de-los-composites-fuera-de-uso.html>. [Último acceso: 20 Febrero 2018].
- [44] A. Freddy Leonard, El reciclaje de polímeros, alternativa para la síntesis de resinas epóxicas en la industria, 2009.

- [45] CIDETEC, «ECOXY,» 2018. [En línea]. Available: <http://www.cidetec.es/es/proyectos/surface-engineering/ecoxy-2>. [Último acceso: 22 Febrero 2018].
- [46] «Tipos de gráficos y diagramas para la visualización de datos,» [En línea]. Available: <http://www.ingeniovirtual.com/tipos-de-graficos-y-diagramas-para-la-visualizacion-de-datos/>. [Último acceso: 23 Enero 2018].
- [47] R. Pérez Orozco, Estudio da influencia dos parámetros operativos na combustión de biomasa a través da análise termogravimétrica dos residuos, Vigo, 2014.
- [48] C. Chaves Villarreal, «Evaluación de las técnicas SEM y EDS en la investigación nanotecnológica de catalizadores para producción de biocombustibles.,» Costa Rica, 2013.
- [49] I. PCE, «Medidores de dureza,» [En línea]. Available: <http://www.pce-iberica.es/medidor-detalles-tecnicos/instrumento-de-dureza/medidor-dureza-pce-dx-a.htm>. [Último acceso: 12 Febrero 2018].
- [50] I. PCE, «Medidores de dureza,» [En línea]. Available: <http://www.pce-iberica.es/medidor-detalles-tecnicos/instrumento-de-dureza/durometro-pce-dx-ds.htm>. [Último acceso: 12 Febrero 2018].
- [51] STRUERS, [En línea]. Available: <https://www.struers.com/es-ES/Knowledge/Hardness-testing#>. [Último acceso: 6 Febrero 2018].
- [52] «Instituto de la Candelilla,» [En línea]. Available: http://www.candelilla.org/?page_id=534&lang=es. [Último acceso: 14 Febrero 2018].
- [53] «Minitab,» [En línea]. Available: <http://www.minitab.com/es-mx/>. [Último acceso: 23 Febrero 2018].
- [54] D. R. Askeland, Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Paraninfo.
- [55] O. University, «The Design of Optimum Multifactorial Experiments,» *Biometrika trust*, vol. 33, n° 4, p. 20, 1946.
- [56] W. Smith y J. Hashemi, Foundations of Materials Science and Engineering, McGraw-Hill, 2011.
- [57] Widmann, J., «Información de termoanálisis,» *Mettler Toledo*, vol. 2, p. 24, 2000.
- [58] D. Zambrano Mera, «Estudio calorimétrico mediante análisis por DSC y TGA de la degradación de recubrimientos de SYZ,» 2015.
- [59] M. Domínguez y C. García, Aprovechamiento de los Materiales de Cambio de Fase en la climatización, 2009.
- [60] A. Navarra Sáez y J. Blanco Tirado, «El programa BAM, reducciones firmas magnéticas y acústicas.,» *Revista Armada Española*, p. 8, 2011.

- [61] H. J. Erquicia González, Análisis del fenómeno de desgaste por abrasión en conjuntos fibra-matriz de fibra de carbono-epoxi, Cantabria: Escuela Técnica de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación, 2017.





51	SELECTOR/SECUENCIADOR C. C. TV	1	-	-	2018004	-
50	MONITOR CIRCUITO CERRADO DE TV	1	-	-	-	TFT 15" AIRIS
49	REPETIDOR DEL RAD. UHF (RESERVA)	-	-	-	-	SUNINISTRADO ARMADOR
48	RADIOTELEFONO UHF (RESERVA)	-	-	-	-	SUNINISTRADO ARMADOR
47	REPETIDOR DEL RAD. UHF (INFO)	-	-	-	-	SUNINISTRADO ARMADOR
46	RADIOTELEFONO UHF (INFO)	-	-	-	-	SUNINISTRADO ARMADOR
45	REPETIDOR DEL RAD. UHF (TACTICO)	-	-	-	-	SUNINISTRADO ARMADOR
44	RADIOTELEFONO UHF (TACTICO)	-	-	-	-	SUNINISTRADO ARMADOR
43	RADIOTELEFONO VHF SERV. MOVIL MARIN	-	-	-	-	SUNINISTRADO ARMADOR
42	ALARMAS DE TANQUES	-	-	-	-	-
41	DISPARO DE CO2	1	-	-	-	-
40	CENTRAL CONTRA INCENDIOS	1	-	-	-	CONSILIUM 4 ZONAS
39	LUZ DE EMERGENCIA	4	-	-	-	-
38	CUADROS ELECTRICOS	-	-	-	-	-
37	PANEL DE LUCES DE NAVEGACION	1	-	-	-	-
36	PALANCA DE MANDO DE MOTORES Y RED	4	-	-	-	-
35	PANEL DE CONTROL DE MOTORES	4	-	-	-	-
34	INTERRUPTORES (BOCINA, ETC)	-	-	-	-	-
33	GPS PORTATIL	1	-	-	-	MARILLAN HERIZIAZ MARINE
32	REPETIDOR DE SONDA Y GPS	1	-	-	-	FURUBO 8034
31	RECEPTOR GPS	1	-	-	-	FURUBO GP-37
30	PANTALLA REPETIDORA PLOTTER Y SONDA	1	-	-	2017280	TFT 15" REC MULTISVRC "NABTICAL"
29	TECLADO PARA PLOTTER Y SONDA	1	-	-	-	FURUBO DE 1930C BB "NABTICAL"
28	PANTALLA PARA PLOTTER Y SONDA	1	-	-	2017280	TFT 15" REC MULTISVRC "NABTICAL"
27	AMPLIFICADOR SONDA NAVNET	1	-	-	2008824	FURUBO HB-1000
26	TRANSCCEPTOR SONDA NAVNET	1	-	-	2008824	FURUBO E7A-6710H "NABTICAL"
25	ALTAVOZ PARA RADIO-CD	4	-	-	2014374	PIONEER TS-L4 (SUPERFI 1.5 BASS CT.L.)
24	RADIO-CD	1	-	-	2003206	PIONEER DEH-1500/30 RDS 2 DISCAN
23	INDICADOR DE ANGULO DE TAJON	2	-	-	-	MBS 211 512 OCEAN 100 300
22	TRANSPONDEDOR DE RADAR	1	-	-	2010499	SERPE RESCUEER
21	PRISMATICOS (1 NOCTURNOS, 1 DIURNOS)	1	-	-	-	-
20	CLINOMETRO	1	-	-	-	-
19	TERMOMETRO	1	-	-	-	-
18	BAROMETRO	1	-	-	-	-
17	RECEPTOR HAVTEK	1	-	-	2019071	FURUBO HX-700 A
16	ANEMOMETRO DE MANO	1	-	-	-	-
15	ANEMOMETRO NAUTICO	1	-	-	2010001	SIMRAD IS-15
14	RELOJ DE BITACORA	3	-	-	-	(LUNO EN COMEDOR)
13	REPETIDOR ANALOGICO DE LA GROSOCOPICA	3	-	-	-	SIMRAD AR81 CON ALIDADA
12	REPETIDOR ANALOGICO DE LA GROSOCOPICA	3	-	-	-	SIMRAD AR70
11	GROSOCOPICA (UNIDAD DE CONTROL)	1	-	-	-	SIMRAD GC80
10	GROSOCOPICA (COMPAS MAESTRO)	1	-	-	-	SIMRAD GC80
9	COMPAS MAGNETICO	2	-	-	2008860	PLASTING OFFSHORE 130 (1300-0000 PLANS, 00000000 SYSTEM TS-8
8	EQUIPO DE INTERCOMUNICACION	1	-	-	2011210	-
7	MEDAFONIA	1	-	-	2003211	HAYTHEON RAY-630 00000000
6	INDICADORA SATELEGNRA 408 MHz	1	-	-	2020287	KANBARD P80 GPS
5	RADIOTELEFONO VHF PORTATIL	2	-	-	-	SIMRAD AXIS-50 00000000
4	RADIOTELEFONO VHF	1	-	-	2019072	FURUBO FM 8888 "NABTICAL"
3	PANTALLA REPETIDORA PARA RADAR	1	-	-	2017280	TFT 15" REC MULTISVRC "NABTICAL"
2	PANTALLA PARA RADAR	2	-	-	2017280	TFT 15" REC MULTISVRC "NABTICAL"
1	TECLADO PARA RADAR 64 m.n.	2	-	-	-	FURUBO P-1944C BB "/NABTICAL L"

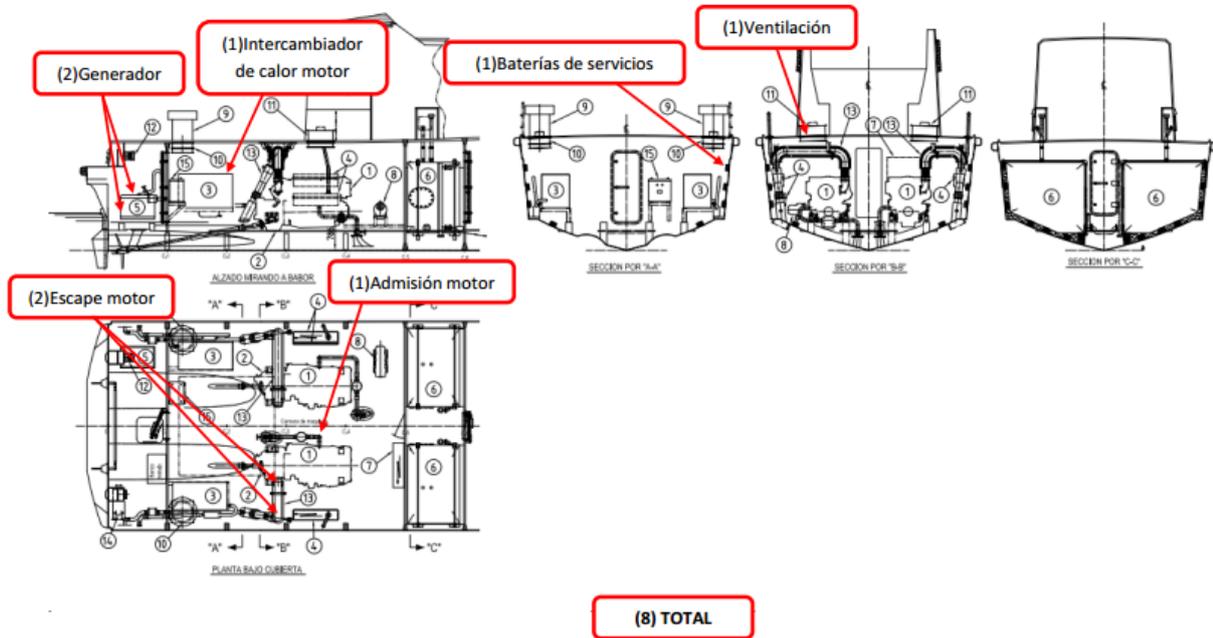
LETRA	DESCRIPCION	CANTIDAD	UNIDAD	VAL.	REF. ARMADOR	COMENTARIOS
C						
B						
A						

LETRA	DESCRIPCION	FECHA	MODIFICACIONES	CREA

REVISADO	C. Bostero	03.01.06		
COMPROBADO				
V. P. B.				
ESCALA				
1:25				

DISPOSICION DE EQUIPOS EN EL PUENTE		<p>Construcción y reparación naval</p>
R-66		
CONTROLES	66005-6	PLANO N.º 66Yb.P0.00

DISPOSICIÓN DE SENSORES DE TEMPERATURA Y HUMEDAD EN LA LANCHA DE INSTRUCCIÓN “GUARDIAMARINA SALAS”



DISPOSICIÓN DE SENSORES DE TEMPERATURA Y HUMEDAD EN LA LANCHA DE INSTRUCCIÓN “GUARDIAMARINA SALAS”

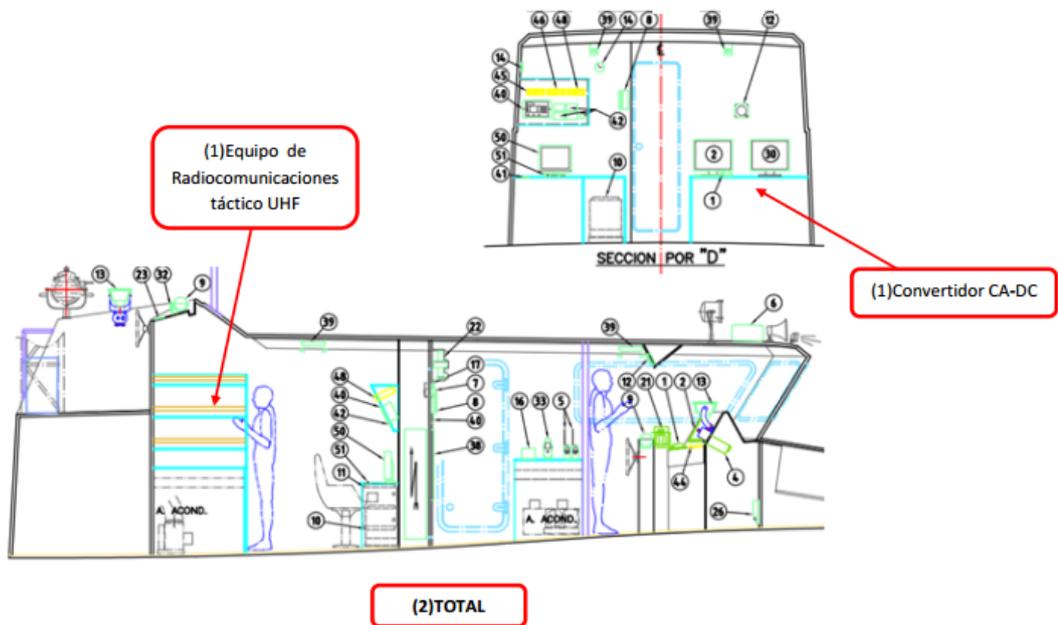


Figura A1-1. Ubicación de los diez sensores en la Lancha de Instrucción “GM Salas”.

ANEXO II: HISTOGRAMAS TÉRMICOS

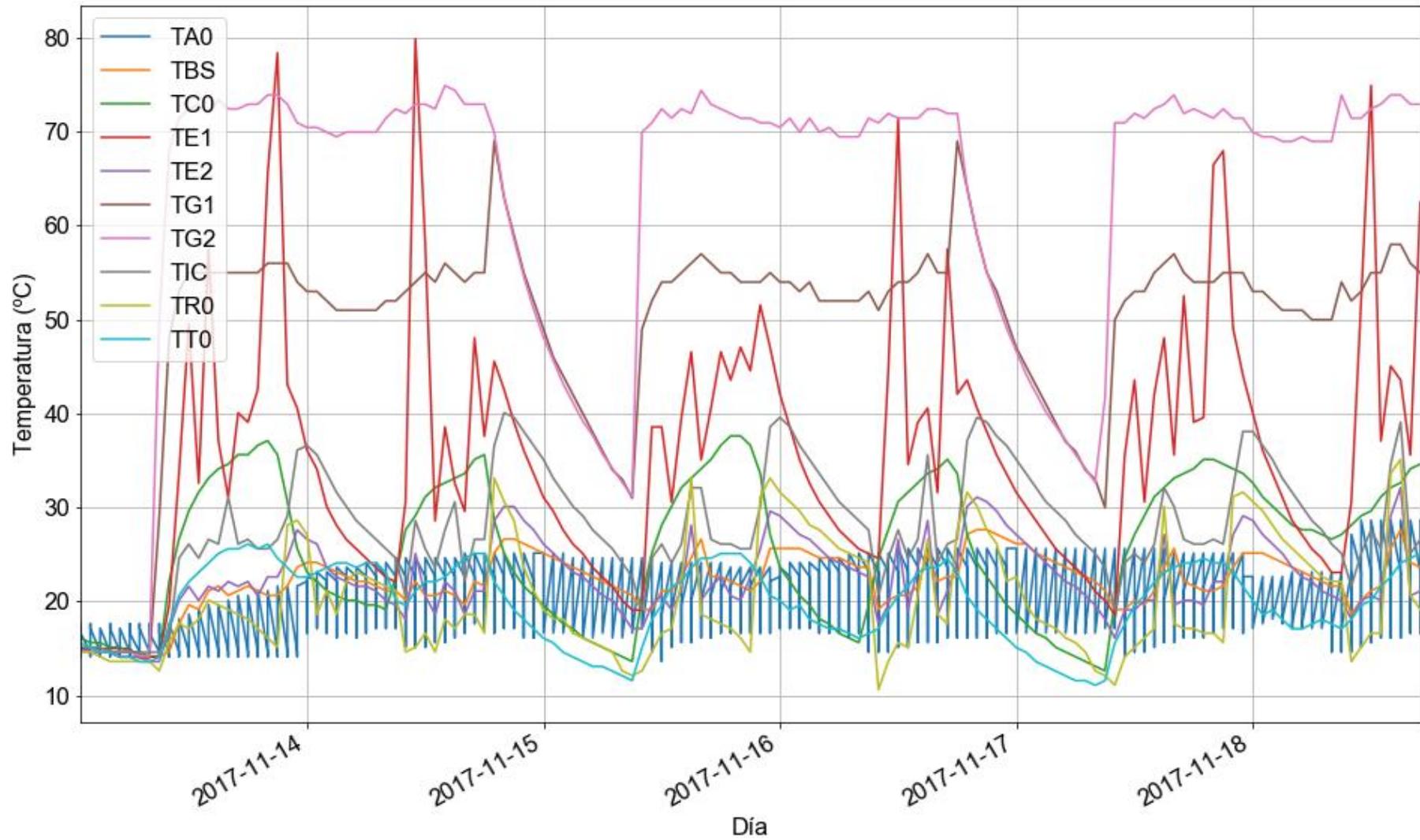


Figura A2-1. Histograma térmico recogido por los sensores iButton.

ANEXO III: LABORATORIO

1. Material de laboratorio

Todas las imágenes que se presentan a continuación, son de elaboración propia.

- **Báscula analítica Blauscal:** precisión de $\pm 0,01\text{g}$, peso máximo de 600g



Figura A3-1. Báscula analítica Blauscal.

- **Vasos de precipitado de cristal,** capacidad 250 ml



Figura A3-2. Vaso de precipitado de cristal sin graduación numérica.

- **Mortero con mano con pico,** de porcelana capacidad 300 ml



Figura A3-3. Mortero y pico de porcelana.

- **Varilla agitadora de vidrio**



Figura A3-4. Varilla agitadora usada para batir la mezcla multicomponente en vaso de precipitado.

- **Jeringas de 24 ml para recoger resina y endurecedor (líquidos)**



Figura A3-5. Jeringas para las soluciones líquidas.

- **Termómetro compacto:** termómetro digital con sonda de acero inoxidable, $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ en el rango entre -30 y 120°C y $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$ en el resto del rango.



Figura A3-6. Termómetro digital de Hanna.

Moldes de hielo de 3 cm de diámetro y 3cm de profundidad hecho de goma.

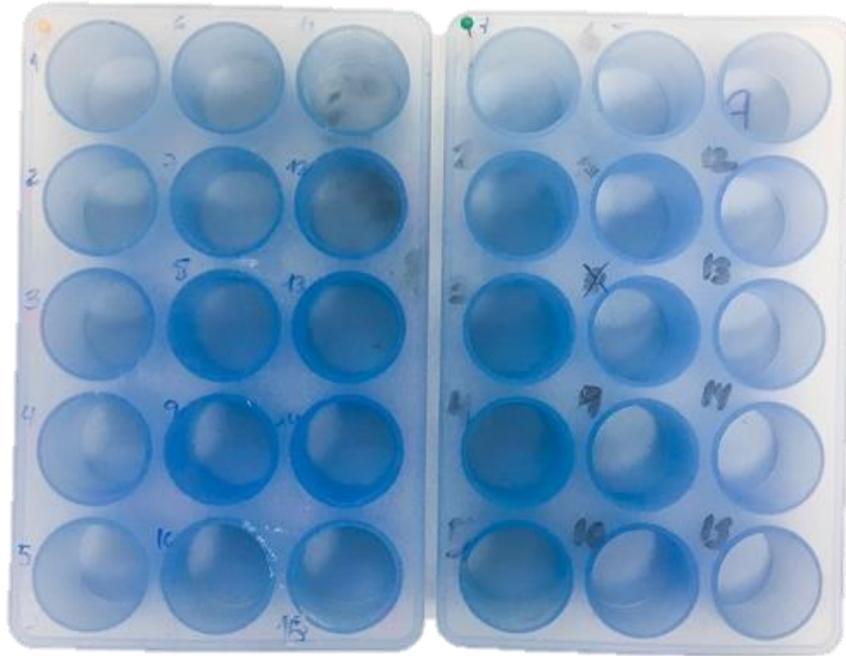


Figura A3-7. Moldes probetas series largas y estrechas.

Moldes de hielo de 4 cm de diámetro y 1,5cm de profundidad hecho de goma.



Figura A3-8. Moldes probetas series cortas y anchas.

2. Elaboración de las probetas

1ª SESIÓN LABORATORIO, 24 de Enero del 2018

Título: “Prueba de selección de cargas metálicas”.

Objetivo: Dos objetivos principales:

- Comprobar que los cálculos en las proporciones son adecuados, favoreciendo a la mezcla homogénea de todos los componentes. Se realizará con el caso +1 (contiene mayor cantidad de aditivos), ya que, si la proporción se cumple para este caso, también lo hará para -1.
- Seleccionar la carga metálica en función de sus resultados

Condiciones ambientales: T^a= 19,1°C / P= 1029 mbar

Equipo de laboratorio:

1. Resina epoxi 1070 ECO y endurecedor
2. Espesante Garamité
3. PCM (3 tipos: Soja, abeja blanca y candelilla)
4. Cargas metálicas (Cobre, aluminio y grafito)
5. Muflas
6. Báscula
7. Mortero
8. Molinillo eléctrico
9. Vaso de precipitados de 250 ml
10. Jeringas de 24 ml
11. Varilla agitadora
12. Cubiteras/molde

Procedimiento:

Componentes	+1		-1	
	Cantidad (g)	%	Cantidad (g)	%
Base	8,52	42,6	12,37	61,9
Endurecedor	2,98	14,9	4,33	21,6
Espesante	0,50	2,5	0,30	1,5
PCM	6,00	30,0	2,00	10,0
Partículas metálicas	2,00	10,0	1,00	5,0
Tiempo	30 min		10 min	

Se realizarán un total de 3 posibles PCM x 3 posibles cargas metálicas, resultando un total de 9 probetas. Designación **XYZ_a**

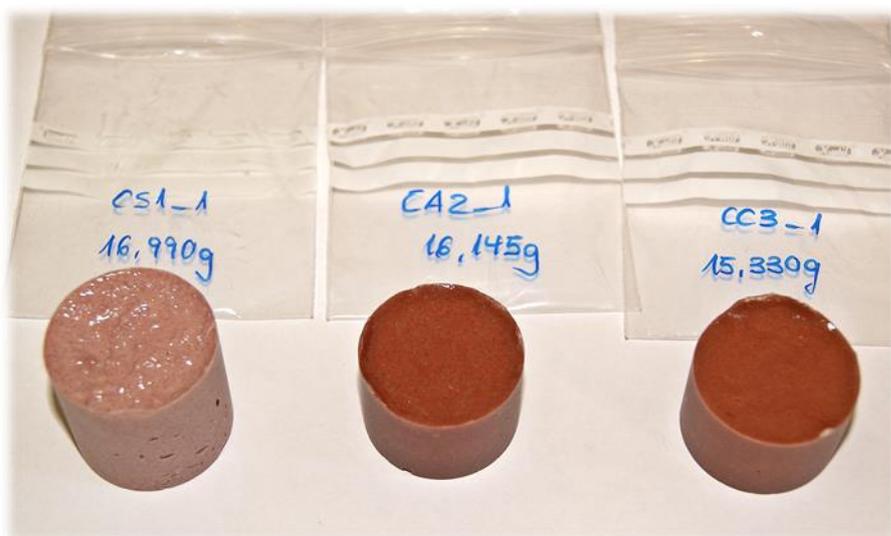
X: Carga metálica → C/Cobre, A/Aluminio, G/grafito

Y: PCM → S/Soja de alto punto de fusión, A/Abeja blanca, C/Candelilla

Z: N° de posición que ocupa en el molde

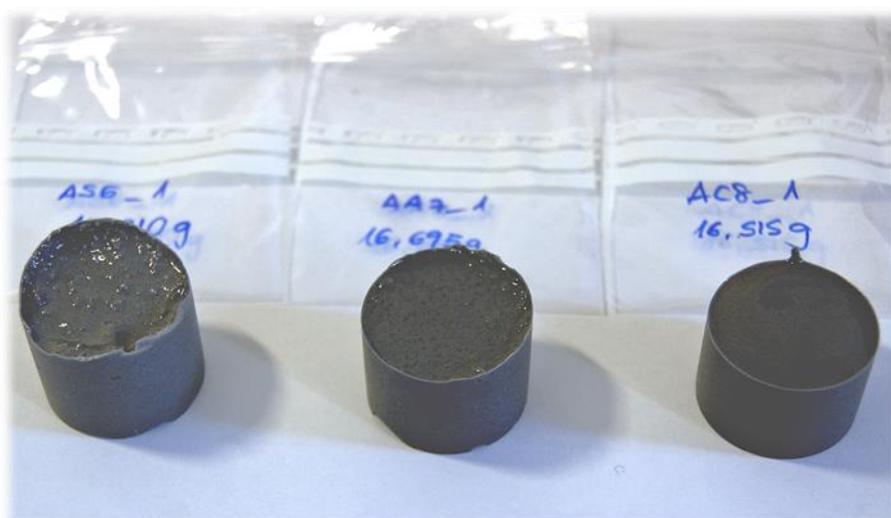
a: N° de sesión de laboratorio correspondiente

Resultados:



CS1_1: 16,990g
CA2_1: 16,145g
CC3_1: 15,330g

Figura A3-9. Probetas al cobre para tres parafinas distintas.



AS6_1: 15,310g
AA7_1: 16,695g
AC8_1: 15,515g

Figura A3-10. Probetas al aluminio para tres parafinas distintas.



GS11_1: 15,785g
GA12_1: 15,545g
GC13_1: 13,410g

Figura A3-11. Probetas al grafito para tres parafinas distintas.

Las cantidades son correctas, se aprecian que las probetas de aluminio son las que poseen mejor acabado superficial. Se observa deposición gradual. Ninguna muestra estratificación. Las probetas con cobre son las más porosas y las de grafito las más brillantes, lo que podría significar que la resina ha quedado suspendida en la superficie, o lo que es lo mismo, que la viscosidad ha sido incapaz de retener el PCM.

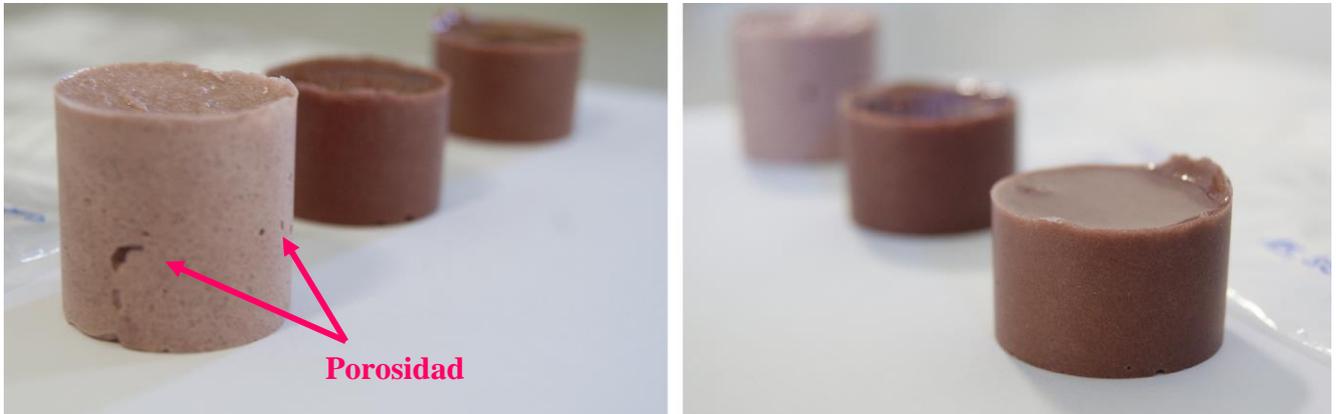


Figura A3-12. Vista de las características físicas de las probetas al cobre.

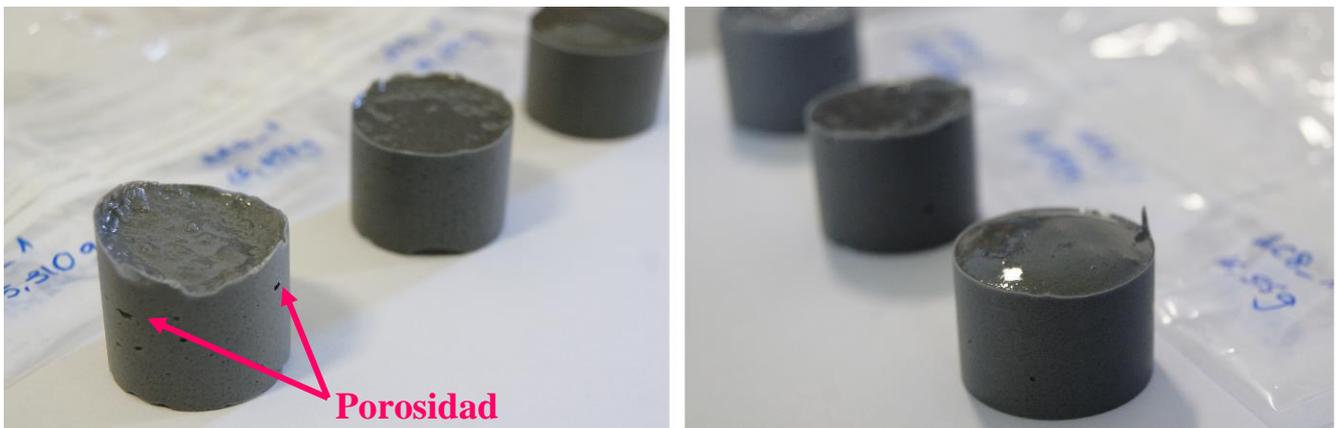


Figura A3-13. Vista de las características físicas de las probetas al aluminio.



Figura A3-14. Vista de las características físicas de las probetas al grafito.

2ª SESIÓN LABORATORIO, 25 de Enero del 2018

Título: “Selección de PCM con probetas al Aluminio”.

Objetivo: Seleccionar PCM (Cera candelilla, soja de alto punto de fusión o cera de abeja blanca) realizando tanto el caso +1 como el -1 en función de sus características.

Condiciones ambientales: $T^a = 19,6^{\circ}\text{C}$ / $P = 1022$ mbar

Equipo de laboratorio:

1. Resina epoxi 1070 ECO y endurecedor
2. Espesante Garamité
3. PCM (3 tipos: Soja, abeja blanca y candelilla)
4. Aluminio en polvo
5. Báscula
6. Vaso de precipitados de 250 ml
7. Jeringas de 24 ml
8. Varilla agitadora
9. Cubiteras/molde

Procedimiento: Igual que en sesión 1, mismo criterio de designación de probetas.

Resultados:



Figura A3-15. Vista en planta de las superficies de las probetas en contacto con el ambiente para sesión 2.

Se observa que hay reacción exotérmica durante el vertido y el proceso de curado de las muestras. Además, se observa que la que alcanza mayores temperaturas es la probeta AA7_2, correspondiente a la cera de abeja blanca, mientras que la que alcanza la temperatura más baja es AS6_2. Al mismo tiempo se puede apreciar que el PCM que presenta un mejor comportamiento de curado (lineal) es la cera candelilla. Se proseguirá con su estudio para la selección del PCM idóneo para Plackett-Burman.

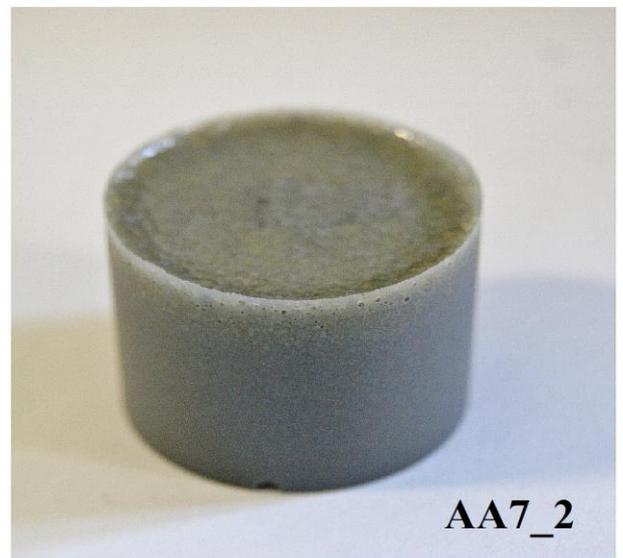
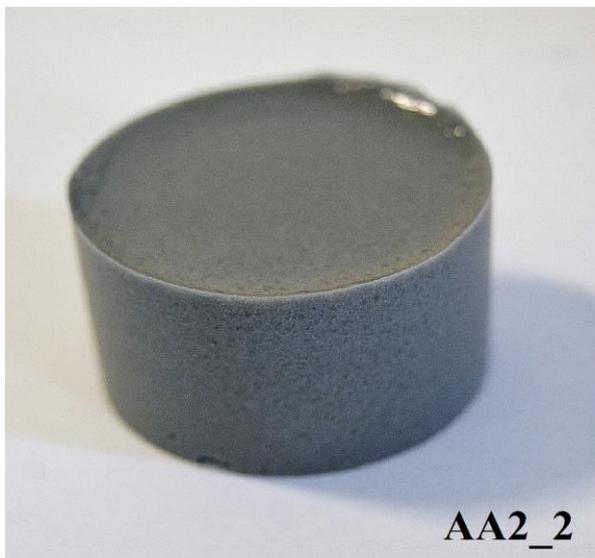
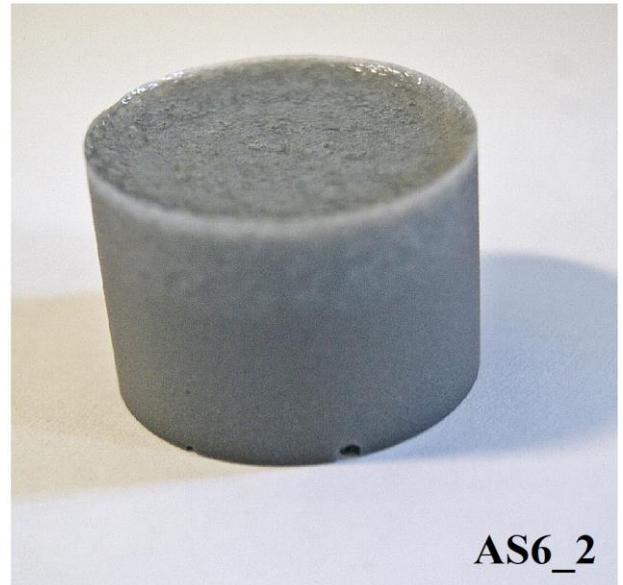
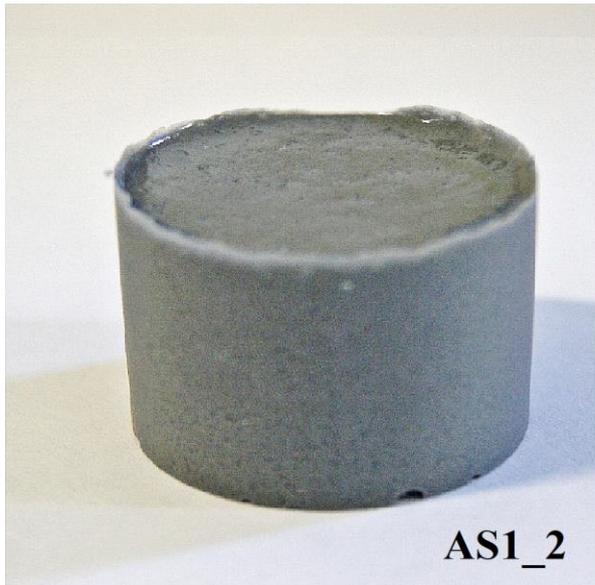


Figura A3-16. Detalle individual de las muestras del experimento de la sesión 2.

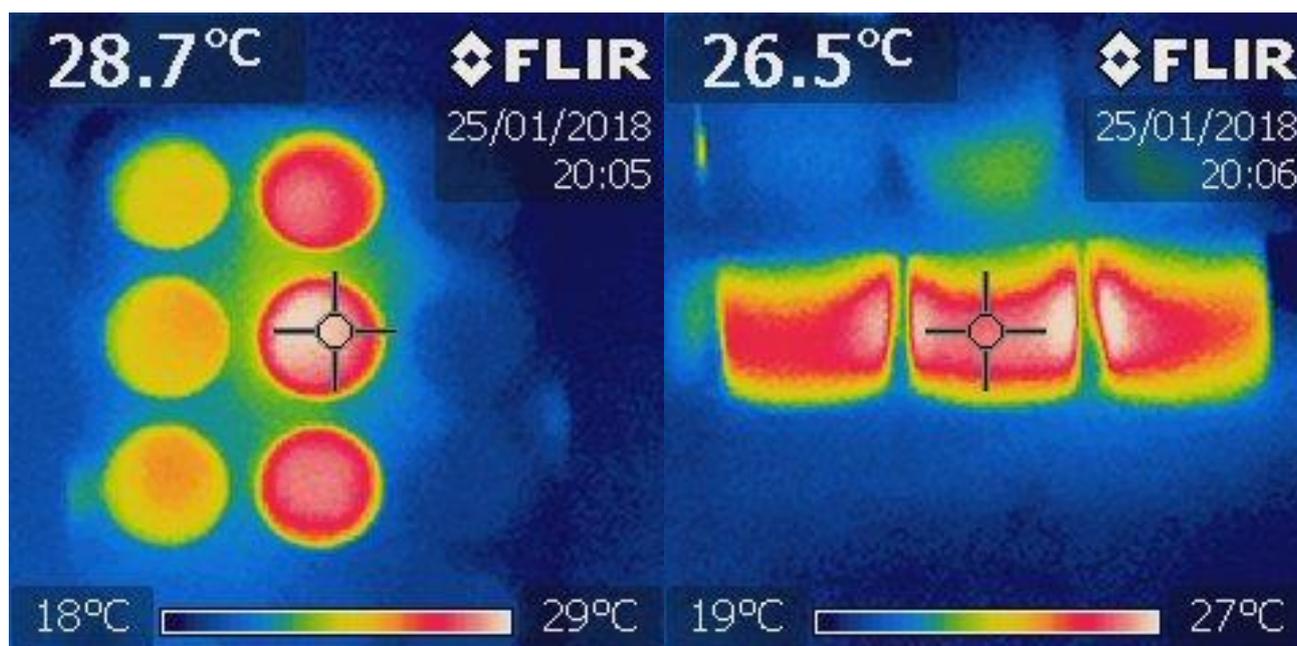


Figura A3-17. Imagen termográfica tomada con la cámara Flir i7 de la muestra AA7_2.

La hora H se corresponde con el momento exacto en el que termina de verterse la mezcla multicomponente. Se comprueba con el termómetro digital Hanna.

REACCIONES EXOTÉRMICAS

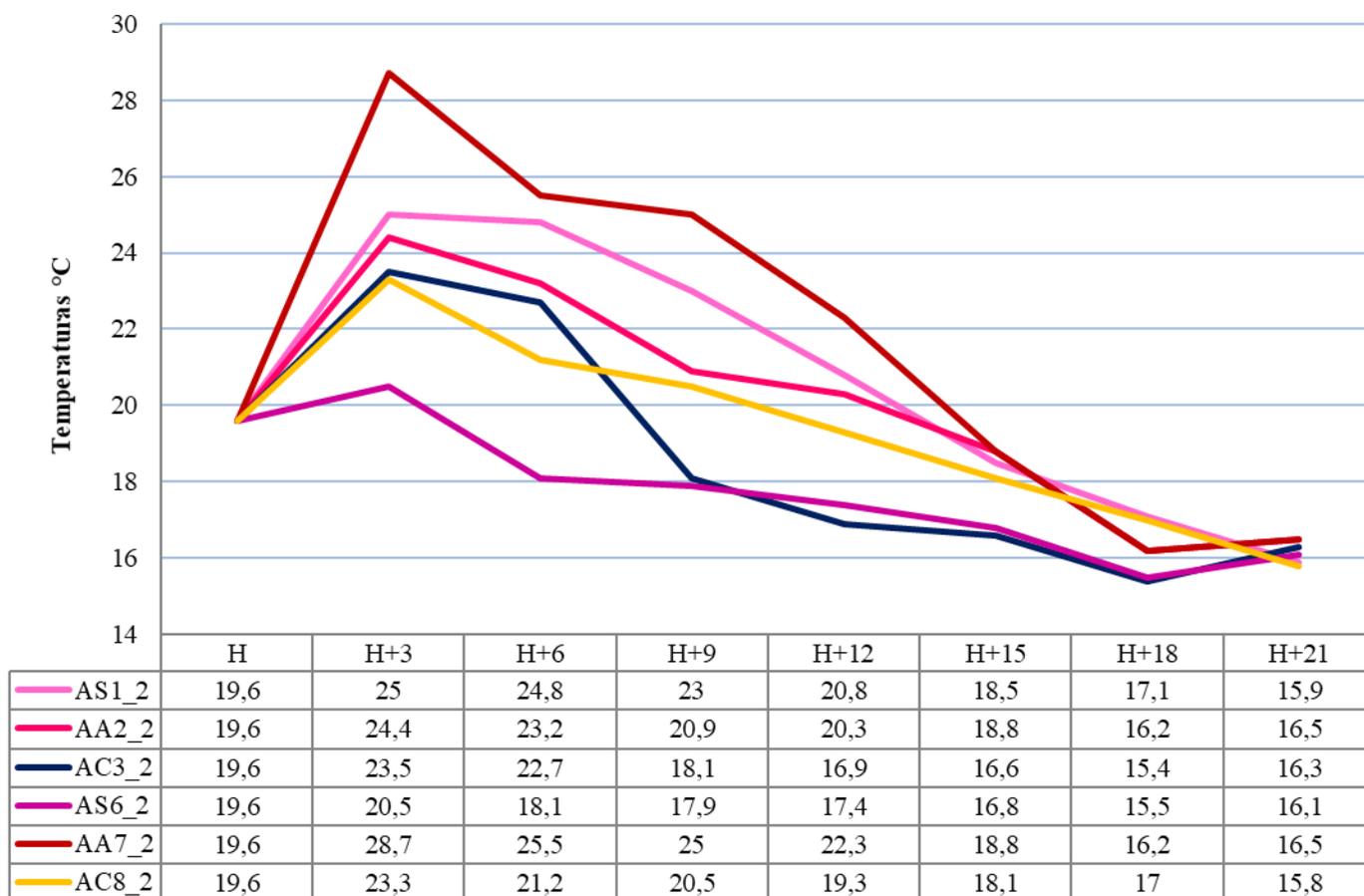


Figura A3-18. Reacciones exotérmicas relacionadas con el curado de las muestras a partir de la hora H, sesión 2.

3ª SESIÓN LABORATORIO, 27 de Enero del 2018

Título: “Selección de PCM con probetas al Aluminio”.

Objetivo: Se desea realizar el mismo experimento de la sesión anterior con un mol de distinto, que evite los defectos superficiales. También es conveniente volver a realizar el seguimiento de las reacciones exotérmicas de todas las probetas y comprobar si hay similitud en los resultados.

Condiciones ambientales: $T^a = 14,2^{\circ}\text{C}$ / $P = 1037$ mbar

Equipo de laboratorio: Mismo que en las sesiones anteriores.

Procedimiento: Mismo que en las sesiones anteriores. Mismo criterio de designación para todas las muestras.

Resultados:

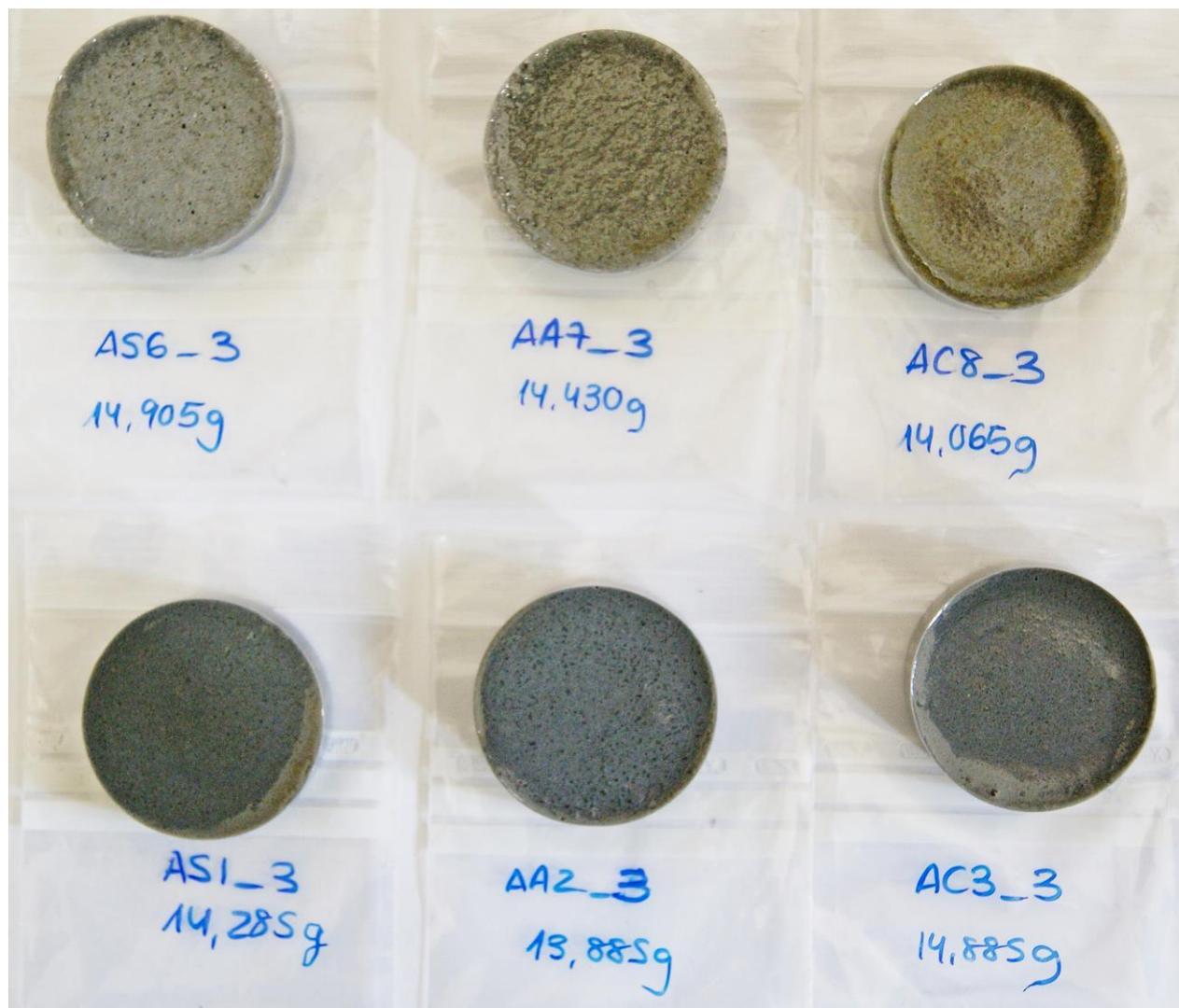


Figura A3-19. Vista en planta de las superficies de las probetas en contacto con el ambiente para sesión 3.

Se observa las mismas reacción exotérmicas que en el experimento 2 durante el vertido y el proceso de solidificación. En este caso, la que mayor temperatura alcanza es la probeta AS1_3 correspondiente al PCM soja de alto punto de fusión, y la más baja AA7_3 compuesta por PCM de abeja blanca. Sucede el caso contrario que en el estudio anterior, sin embargo la cera candelilla sigue presentado una linealidad en su reacción de curado. Se concluye con esta sesión que el PCM elegido es la cera candelilla.

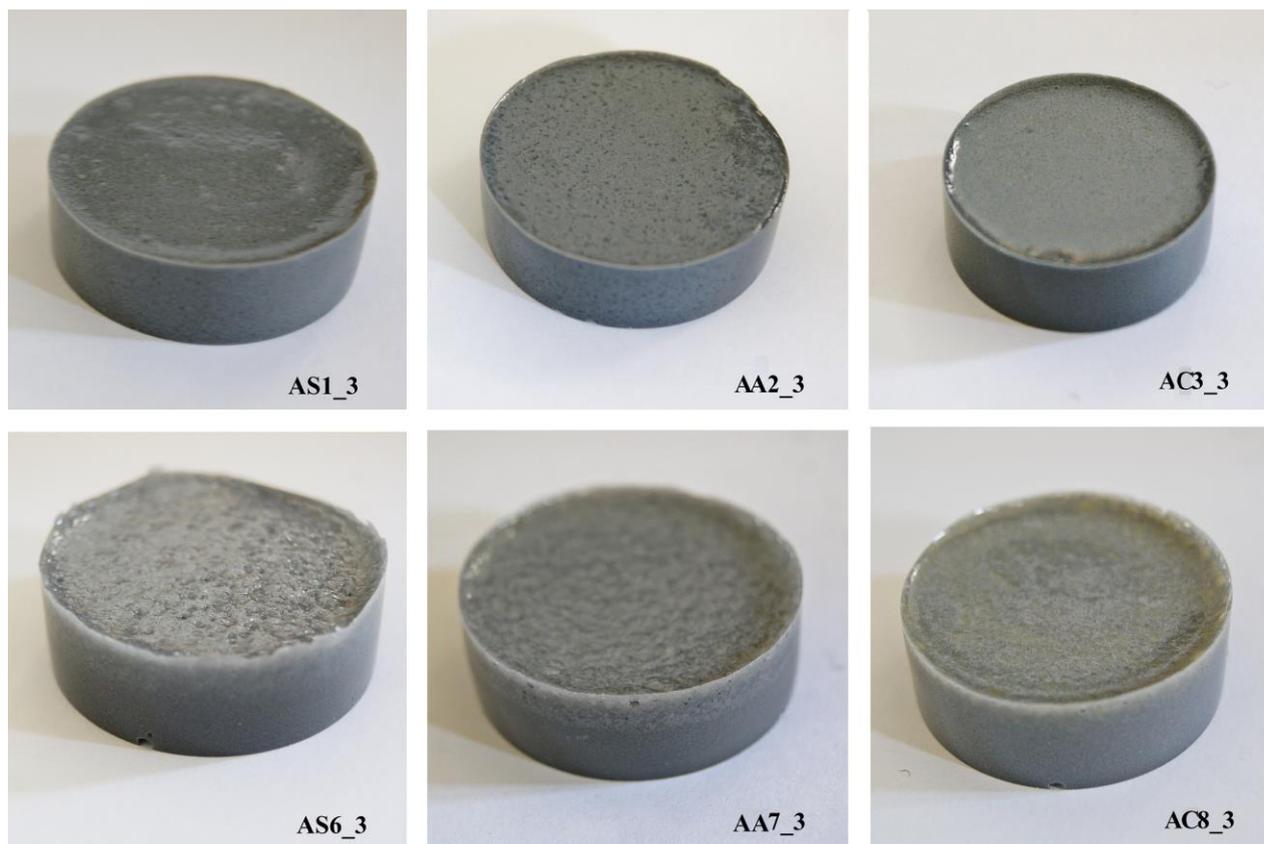


Figura A3-20. Detalle individual de las muestras del experimento de la sesión 3.

REACCIONES EXOTÉRMICAS

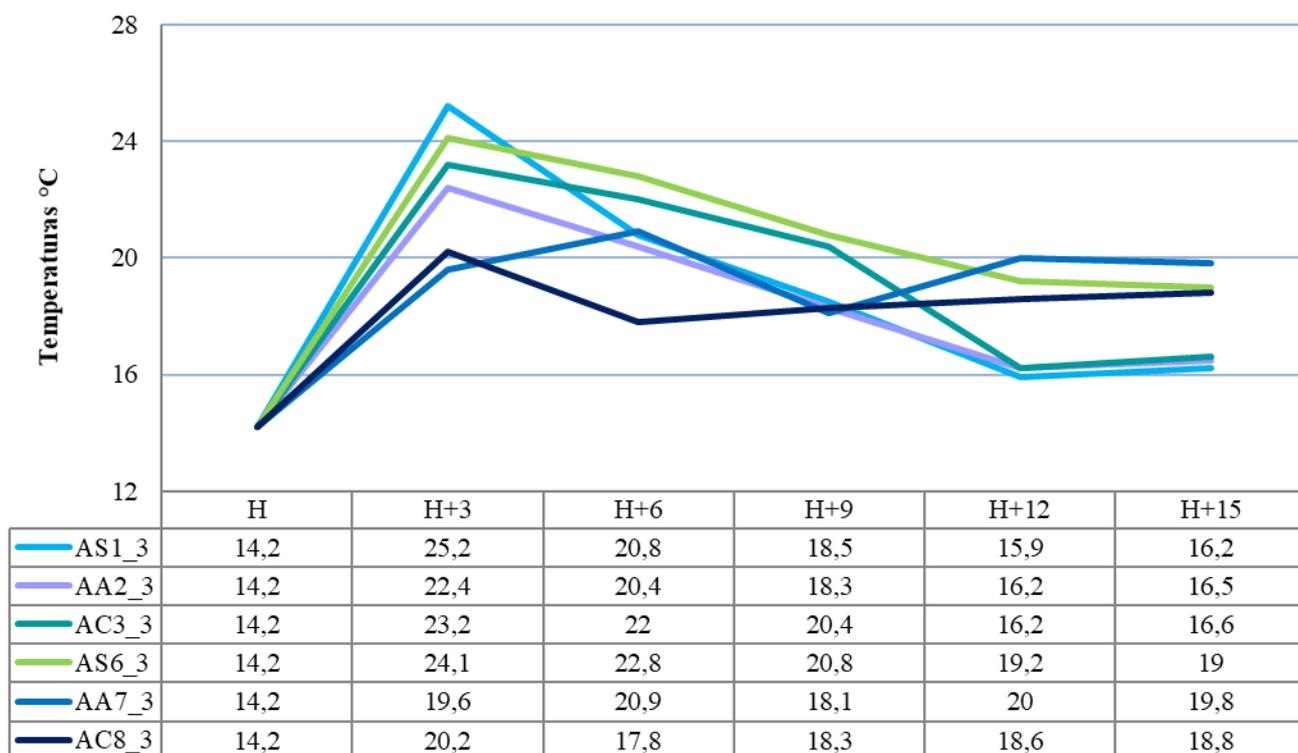


Figura A3-21. Reacciones exotérmicas relacionadas con el curado de las muestras a partir de la hora H, sesión 3.

Título: “*Experimento Plackett-Burman para otras dimensiones*”.

Objetivo: Se desea el experimento de Plackett-Burman para otro molde con el fin de conseguir superficies más lisas para el estudio de dureza. Se añaden cuatro probetas más de resina y catalizador (caso+ y caso+) y de resina, catalizador y espesante (caso+ y caso-).

Condiciones ambientales: $T^a = 19,7^{\circ}\text{C}$ / $P = 1023\text{mbar}$

Equipo de laboratorio: Mismo que en las sesiones anteriores.

Procedimiento: Mismo que en las sesiones anteriores. Mismo criterio de designación para todas las muestras.

Resultados:



Figura A3-22. Vista en planta de las superficies de las probetas en contacto con el ambiente para sesión 5.



Figura A3-23. Detalle de las probetas combinación de resina y espesante (amarillas) a dos niveles.

El fin de la obtención de las probetas sin ningún aditivo, es conocer los efectos térmicos y mecánicos por sí mismas y clarificar de qué manera influyen en el resto de muestras.



Figura A3-24. Detalle de las probetas puras en resina (transparentes) a dos niveles.

Se realiza el mismo experimento que el del desarrollo del trabajo con probetas cortas y anchas debido a que el microscopio no permite la observación de las muestras obtenidas en la sesión 4.

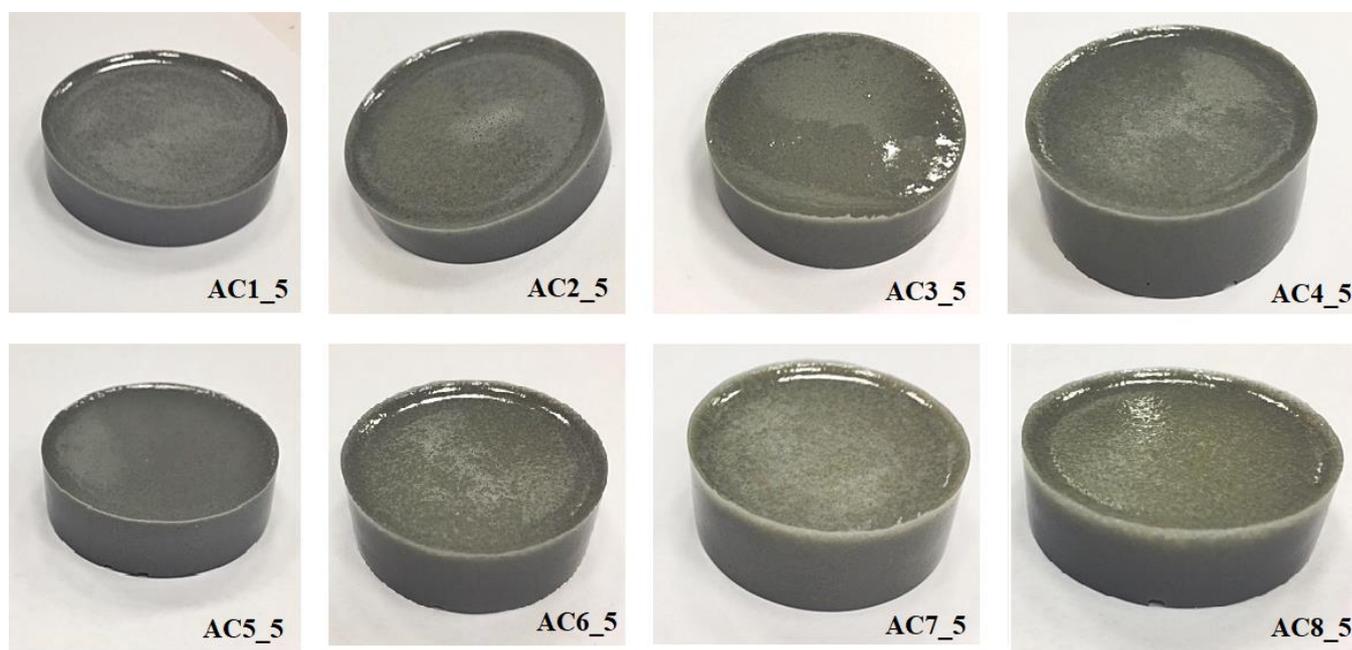


Figura A3-25. Detalle individual de las muestras del experimento de la sesión 5.

3. Ensayos de dureza (Shore A)

DUREZA Shore A													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Desviación típica
probeta	CARA DELANTERA						CARA TRASERA						
1	76	84	99	82	80	83	97	87	98	98	96	95	8,372
2	70	83	99	85	82	87	94	95	95	90	94	96	8,189
3	87	92	93	96	92	85	80	94	81	94	91	92	5,259
4	84	84	100	88	84	80	100	98	100	97	91	95	7,473
5	73	86	98	87	92	93	95	98	99	97	95	94	7,325
6	88	85	97	83	90	88	96	98	92	93	92	97	4,926
7	86	86	98	90	92	84	97	98	96	95	94	90	4,951
8	80	91	97	86	90	88	95	93	99	94	96	98	5,562
9	80	88	98	86	83	82	88	87	100	95	99	98	7,253
													MAX
													8,372
													MÍN
													4,926

DUREZA Shore A										
probeta	CARA TRASERA						Media aritmética	Desviación típica	Varianza	
1	97	87	98	98	96	95	95,167	4,167	17,367	
2	94	95	95	90	94	96	94,000	2,098	4,400	
3	80	94	81	94	91	92	88,667	6,439	41,467	
4	100	98	100	97	91	95	96,833	3,430	11,767	
5	95	98	99	97	95	94	96,333	1,966	3,867	
6	96	98	92	93	92	97	94,667	2,658	7,067	
7	97	98	96	95	94	90	95,000	2,828	8,000	
8	95	93	99	94	96	98	95,833	2,317	5,367	
9	88	87	100	95	99	98	94,500	5,683	32,300	
							MAX	96,833	6,439	41,467
							MÍN	88,667	1,966	3,867

Figura A3-26. Ensayos de dureza shore A de las muestras del experimento Plackett-Burman.

Resistencia a tracción (kg/mm ²)	Shore A (DIN 53505)	Shore D (DIN 53505)
-	100	58
-	95	46
229,5	90	39
214,17	85	33
199,16	80	29
186,19	75	25
174,9	70	22
156,93	65	19
143,05	60	16
130,46	55	14
117,64	50	12
104,4	45	10
90,82	40	8
78,22	35	7
65,62	30	6
55,4	25	-
43,5	20	-

Figura A3-27. Equivalencia de las durezas shore A y D a resistencia a tracción.

ANEXO IV: FICHAS TÉCNICAS



Pol. Ind. Can Clapers
C/ Can Clapers, 29 2-B
08181 Sentmenat (BCN)

Tel.: 93 715 06 48
www.cerasmarti.com
info@cerasmarti.com

ESPECIFICACIONES

REFERENCIA PRODUCTO	CERA CANDELILLA REFINADA
NOMBRE PRODUCTO	Candelilla Refinada

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	LÍMITES		MÉTODO
		Mín.	Máx.	
Punto de fusión.	°C	69	73	USP 741 CLASE II
Índice de acidez	mg/g KOH	12	22	USP 401
Índice de Esteres	mg/g KOH	31	43	USP 401
Índice de Saponificación	mg/g KOH	43	63	USP 401
Penetración	Dmm	0	2	ASTM D 1321
Color		Amarillo		VISUAL

Cera de Alta pureza elaborada a partir de la planta silvestre de Candelilla (Euphorbia Cerifera). Su composición química se caracteriza por un alto contenido de hidrocarburos (alrededor del 50%) y una cantidad relativamente baja de ésteres volátiles. Su contenido de resina puede llegar hasta un 9% en peso, lo cual contribuye a sus propiedades adhesivas. La Cera de Candelilla además posee propiedades protectoras, plastificantes, alta estabilidad química, punto de fusión elevado, impermeabilidad, propiedades dieléctricas y brillo.

La Cera de Candelilla es una cera sometida a un proceso de filtrado y blanqueo, la cual se diferencia de las demás por presentar un color amarillo claro y una presentación en escamas. Al igual que la cera de carnauba es altamente reconocida por su alta dureza con resistencia al desgaste pero a diferencia de ésta presenta un mejor desempeño en cuanto a la impartición de barrera contra la humedad, eso es debido al alto contenido de hidrocarburos que contiene.

Tiene una composición basada principalmente en: Hidrocarburos (50-57%), Ésteres (28-29%), Alcoholes, estroles y resinas (12-14%) y Ácidos libres (7-9%). La Cera de Candelilla, es reconocida por la Administración de Alimentos y Drogas de Estados Unidos (FDA), como sustancia natural segura – GRAS, Generally Recognized As Safe- para su aplicación en la industria alimenticia, gracias a su procedencia vegetal y a las propiedades únicas de protección y consistencia que imparte.

Resina 1070 ECO

Endurecedor 1074 ECO

Technical Datasheet– 10/04/2015

RELACIÓN DE MEZCLA

EN PESO

Resina 1070 ECO	100
Endurecedor 1074 ECO	35

Advertencia: La relación de mezcla debe ser respetada con total precisión. No se puede cambiar la relación de mezcla, ya que ello resulta en una pérdida de propiedades mecánicas. La mezcla debe ser realizada y agitada de forma completa para que resulte homogénea. Es muy importante señalar que los sistemas epoxi tienden a calentarse más en recipientes cilíndricos que en bandejas planas. Es preferible mezclar únicamente la cantidad necesaria y usarla dentro del tiempo de disponible. Mantener la mezcla en recipientes planos abiertos reducirá el riesgo de exotermia.

APLICACIÓN

El sistema epoxi Resoltech 1070 ECO puede ser aplicado mediante espátula, brocha o rodillo. En caso de laminar sobre una superficie curada sin tejido pelable, se necesita realizar un lijado, limpiar y desengrasar el soporte antes de realizar el laminado. Se recomienda que la temperatura del taller de trabajo esté entre **18-25°C** para facilitar la mezcla y la impregnación de las fibras de refuerzo. Una menor temperatura incrementará la viscosidad de la mezcla así como su pot life. Por el contrario, una mayor temperatura reducirá la viscosidad y el tiempo de gel de la mezcla.

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

Aspecto visual

1070 ECO: líquido púrpura
 1074 ECO : líquido transparente
 Aspecto de la mezcla: líquido ligeramente púrpura

Densidades	1070 ECO	1074 ECO
Densidad @ 23°C (g/cm ³)	1.18	0.96
Densidad de la mezcla @ 23°C		1.22

(ISO 1675, values with ± 0.05 tolerance)

Viscosidad

	1070 ECO	1074 ECO
Viscosidad @ 23°C (mPa.s)	1750	50
Viscosidad de la mezcla @ 23°C (mPa.s)		700

(ISO 12058.2, values with $\pm 15\%$ tolerance)

Resina 1070 ECO

Endurecedor 1074 ECO

Technical Datasheet– 10/04/2015

REACTIVIDADES

	Tiempo de gel para 70mL @ 23°C (mezcla de 4 cm de	Tiempo de pico exotérmico para 70mL @ 23°C	Temperatura de pico exotérmico para 70mL @ 23°C	Tiempo de gel para película de 2mm de espesor @ 23°C
1070 ECO / 1074 ECO	28 min	31 min	185°C	2h50 min

Medidas de reactividad en el Trombotech®

CURADO & POST CURADO

T_g obtenida con los siguientes endurecedores y ciclos de curado:

Sistemas	14 días @ 23°C		16h @ 60°C	
	T _G	Dureza Shore D	T _G	Dureza Shore D
1070 ECO / 1074 ECO	49°C	86	73,7°C	88

T_G medida en el Kinetech (TMA)
Dureza: ISO 868

PROPIEDADES MECÁNICAS

	Flexión según norma ISO 178					
	Modulo (GPa)		Máxima fuerza (MPa)		Elongación a rotura (%)	
	Ciclos de curado					
	14 días @23°C	16h @ 60°C	14 días @23°C	16h @ 60°C	14 días @23°C	16h @ 60°C
1070 ECO /	3.55	3.24	89,8	110.6	2.7	5,3

ROCKWOOD ADDITIVES LIMITED / ROCKWOOD CLAY ADDITIVES GMBH
PRODUCT BULLETIN/Garamite®
WWW.GARAMITE.COM



Rheological Additive for Epoxy, Vinyl Ester and Unsaturated Polyester Resins
GARAMITE® 1958

GARAMITE® 1958 is a unique rheological additive developed for epoxy and vinyl ester systems. GARAMITE® 1958 is also recommended for use in unsaturated polyester resins such as Orthophthalic, Isophthalic, DCPD and PET resins. Compared to fumed silica, GARAMITE® 1958 provides improved sag (drainage) resistance, rheology control and stability, is more efficient and is easier to handle in manufacturing (less dusty, higher bulk density and not sensitive to shear).

Because the recovery properties obtained with GARAMITE® 1958 are unique, it is recommended application properties such as sag resistance or spray trials be used instead of viscosity to evaluate the efficiency of GARAMITE® 1958. GARAMITE® 1958 use levels are system dependent. A loading ladder from equal loading to 20-40% less than fumed silica should be evaluated. Air release agents such as BYK®-A 555 and rheological enhancers such as BYK®-R 605 (typically added at 5-10% based on the weight of GARAMITE. 1958) are beneficial in many systems and should be included in the overall optimization evaluation.

Benefits

- Dispersion Ease
- Viscosity Stability
- Shear Stable
- Syneresis Prevention
- Gel Time Stability
- Settling Prevention
- Drainage/Sag Prevention
- Increased Efficiency

Typical Physical Properties

Color	Off White
Form	Fine Powder
Moisture Content	< 6%
Bulk Densit	ca. 130 g/l
Specific Gravity	1.5 – 1.7 kg/l

Southern Clay Products, Inc., Rockwood Additives Limited and Rockwood Clay Additives GmbH are wholly owned subsidiaries of Rockwood Specialties Group, Inc.

Rockwood Additives Limited
Moorfield Road Widnes
Cheshire UK WA8 3AA
Tel: +44 (0)151 495 2222 Fax: +44 (0)151 420 4401

Rockwood Clay Additives GmbH
Stadtwaldstr. 44
85368 Moosburg, Germany
Tel: +49 (0) 8761 72 150-0 Fax: +49 (0) 8761 72 150-334

Rockwood Specialties (Singapore) Pte. Limited
171 Chin Swee Road
Unit No: #10-08 San Centre Singapore 169877
Tel: +65 6532 0676 Fax: +65 6532 0502

ANEXO V: IMÁGENES SOFTWARE DSC-TGA E INTEGRACIÓN DE ENTALPÍAS

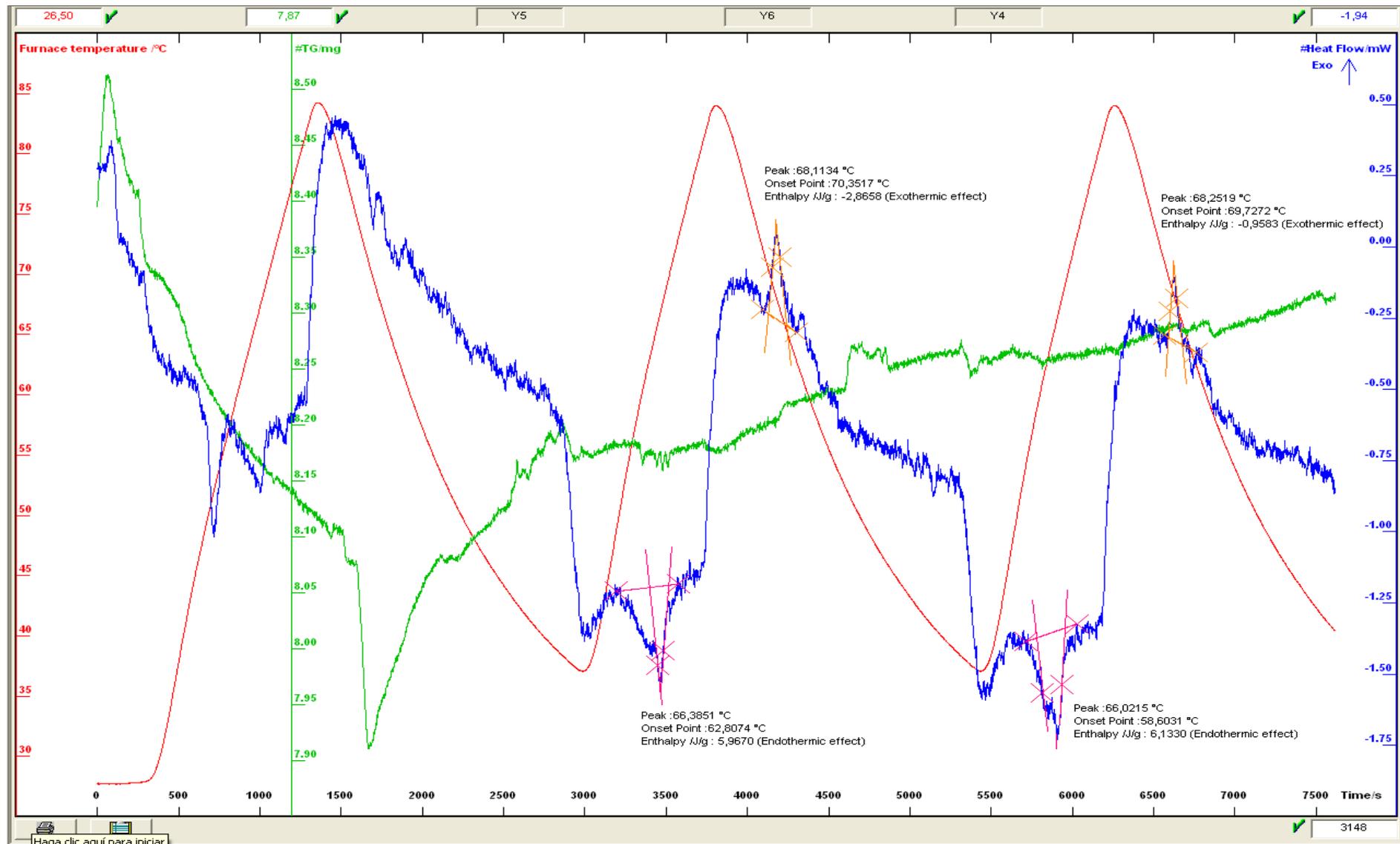


Figura A5-1. Imagen con integración de picos. Entalpías de la muestra AC1_4.

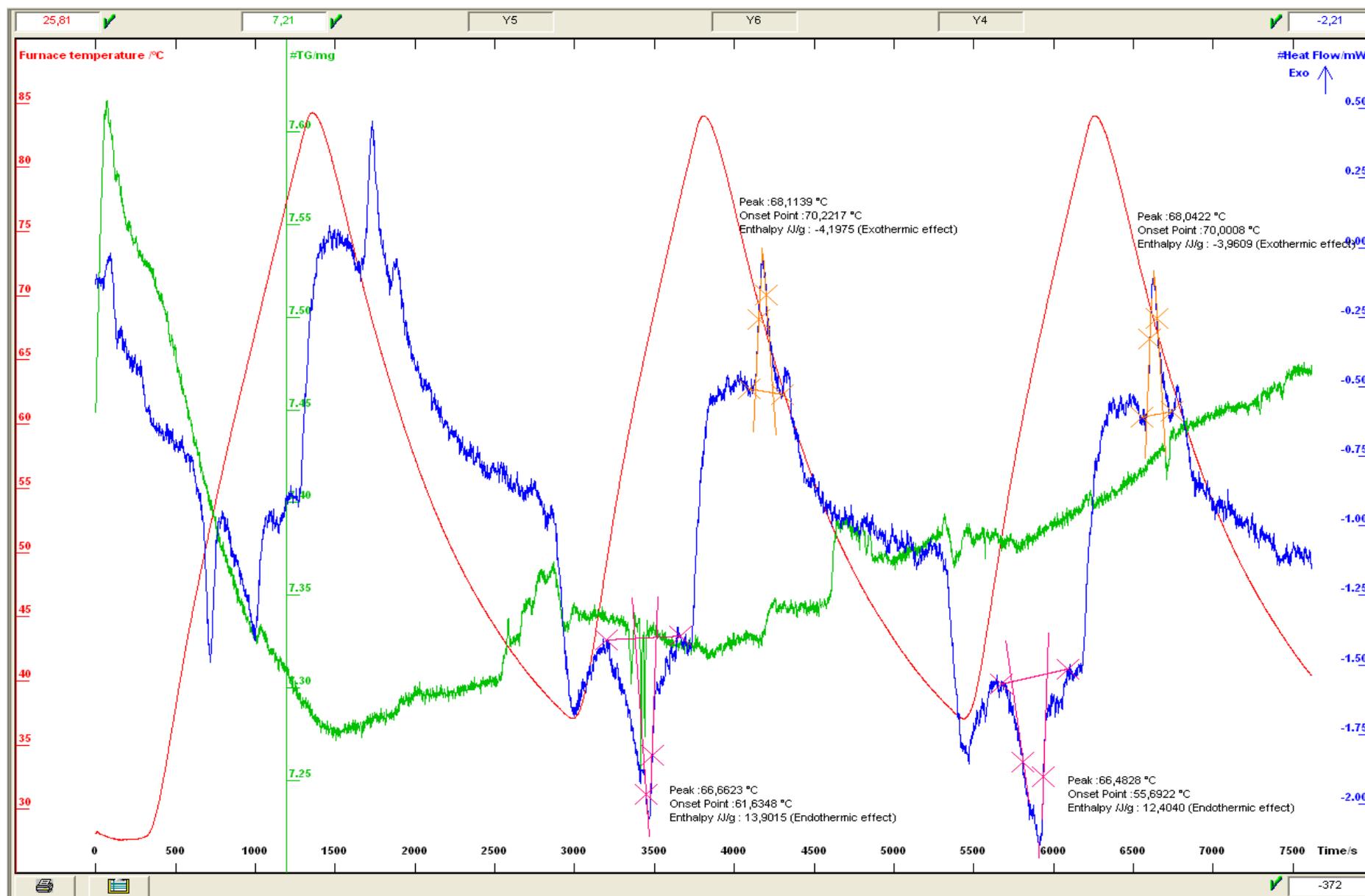


Figura A5-2. Imagen con integración de picos. Entalpías de la muestra AC2_4.

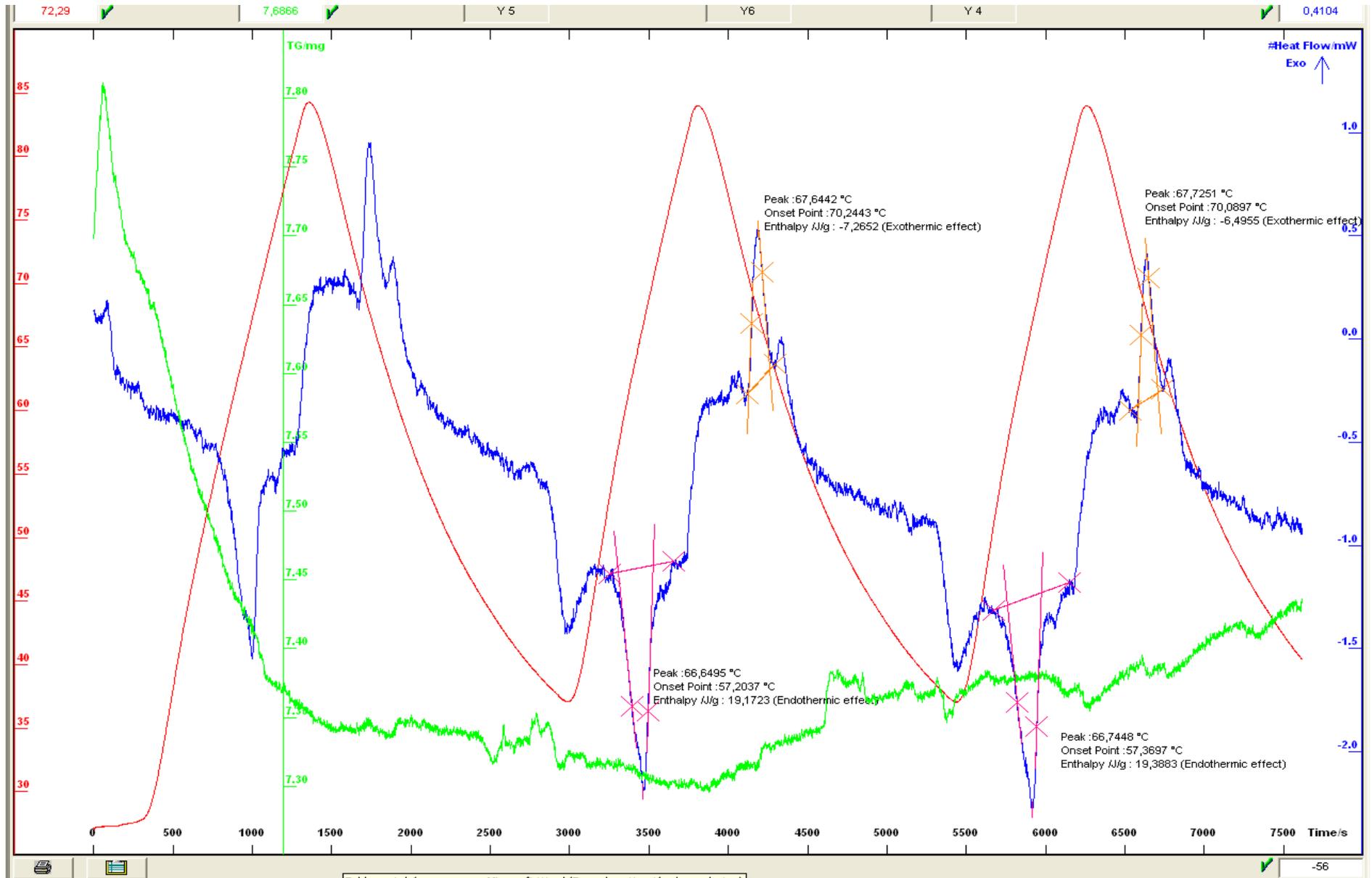


Figura A5-3. Imagen con integración de picos. Entalpías de la muestra AC4_4.

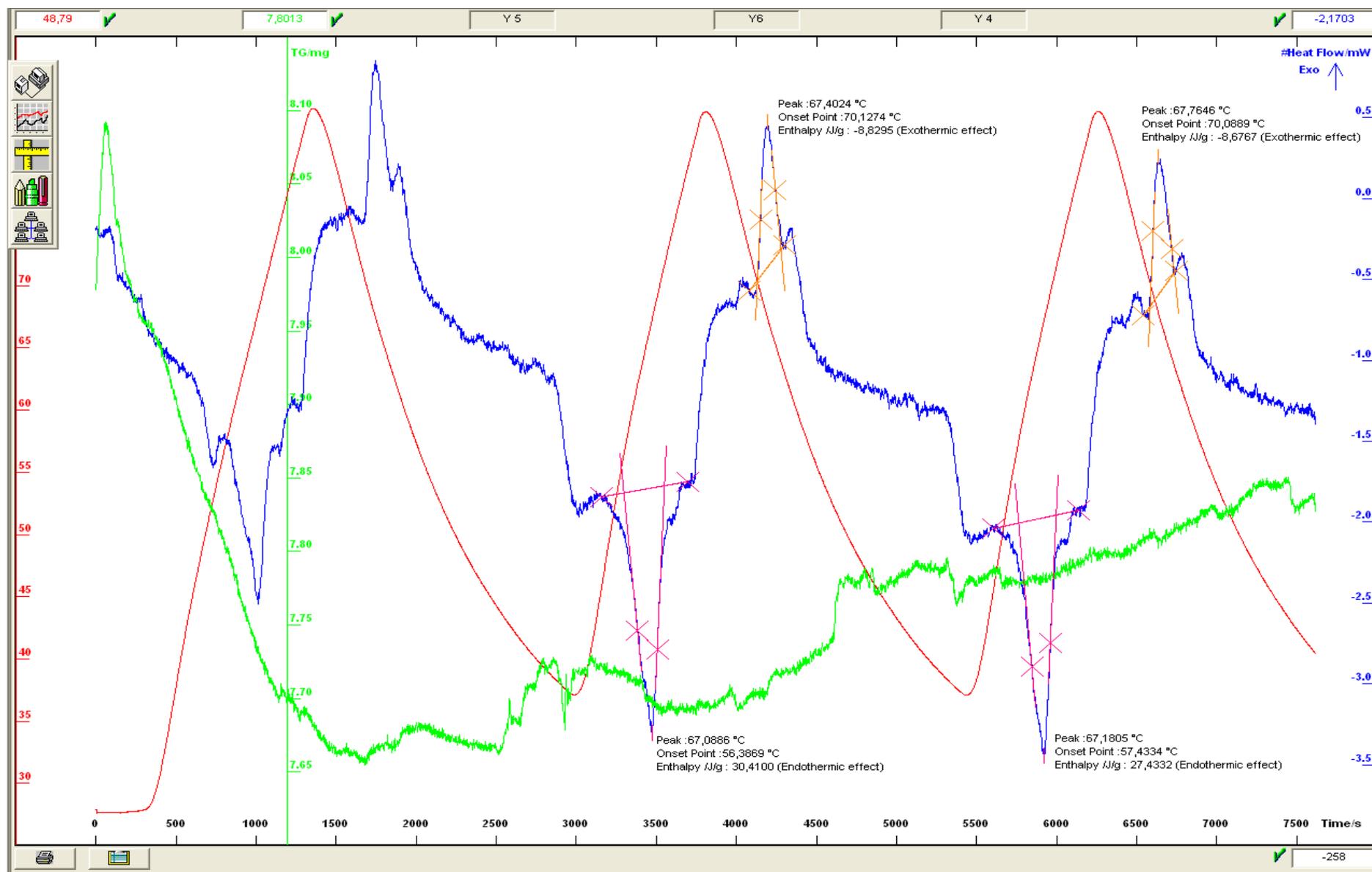


Figura A5-4. Imagen con integración de picos. Entalpías de la muestra AC5_4.

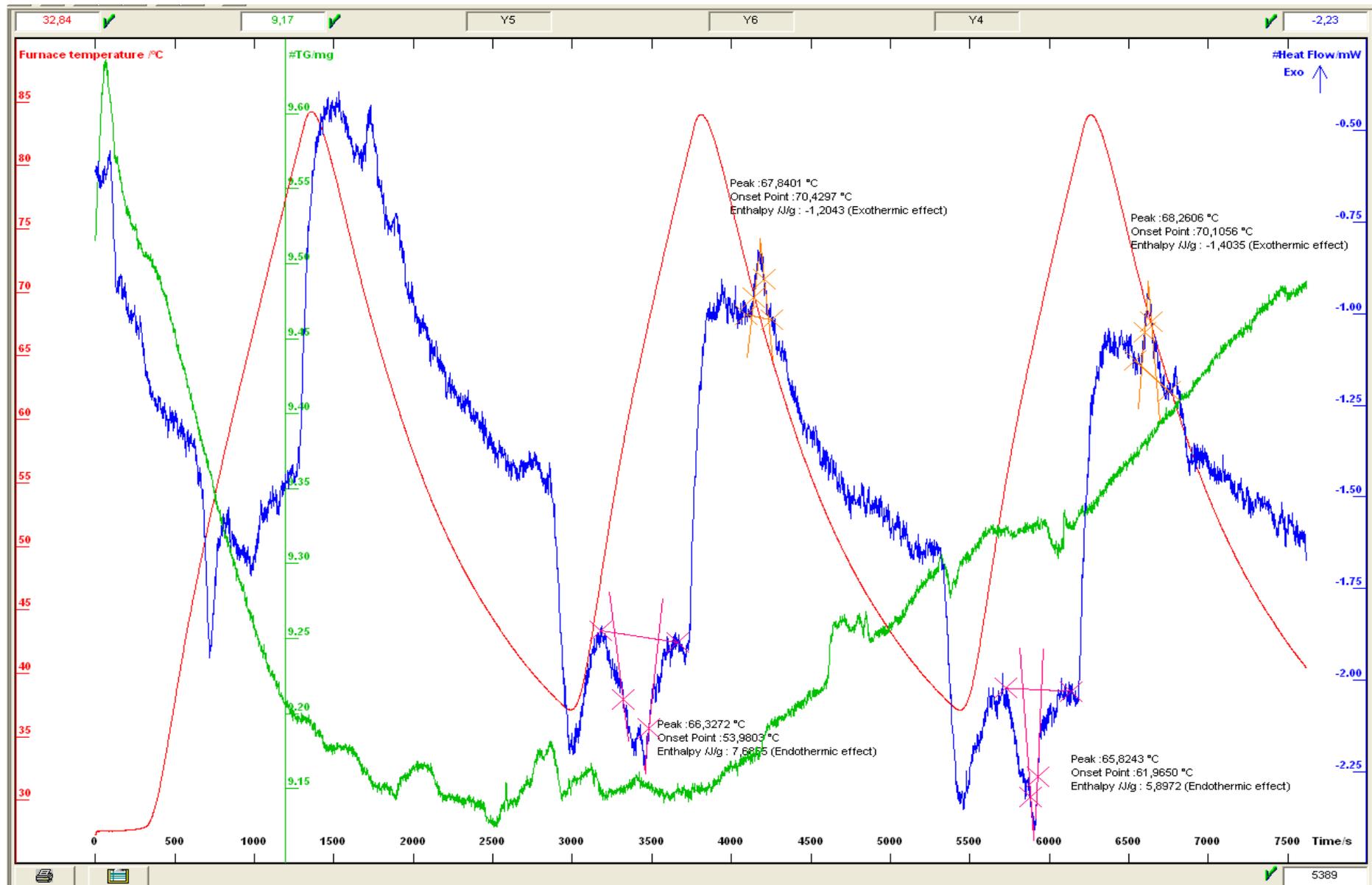


Figura A5-5. Imagen con integración de picos. Entalpías de la muestra AC6_4.

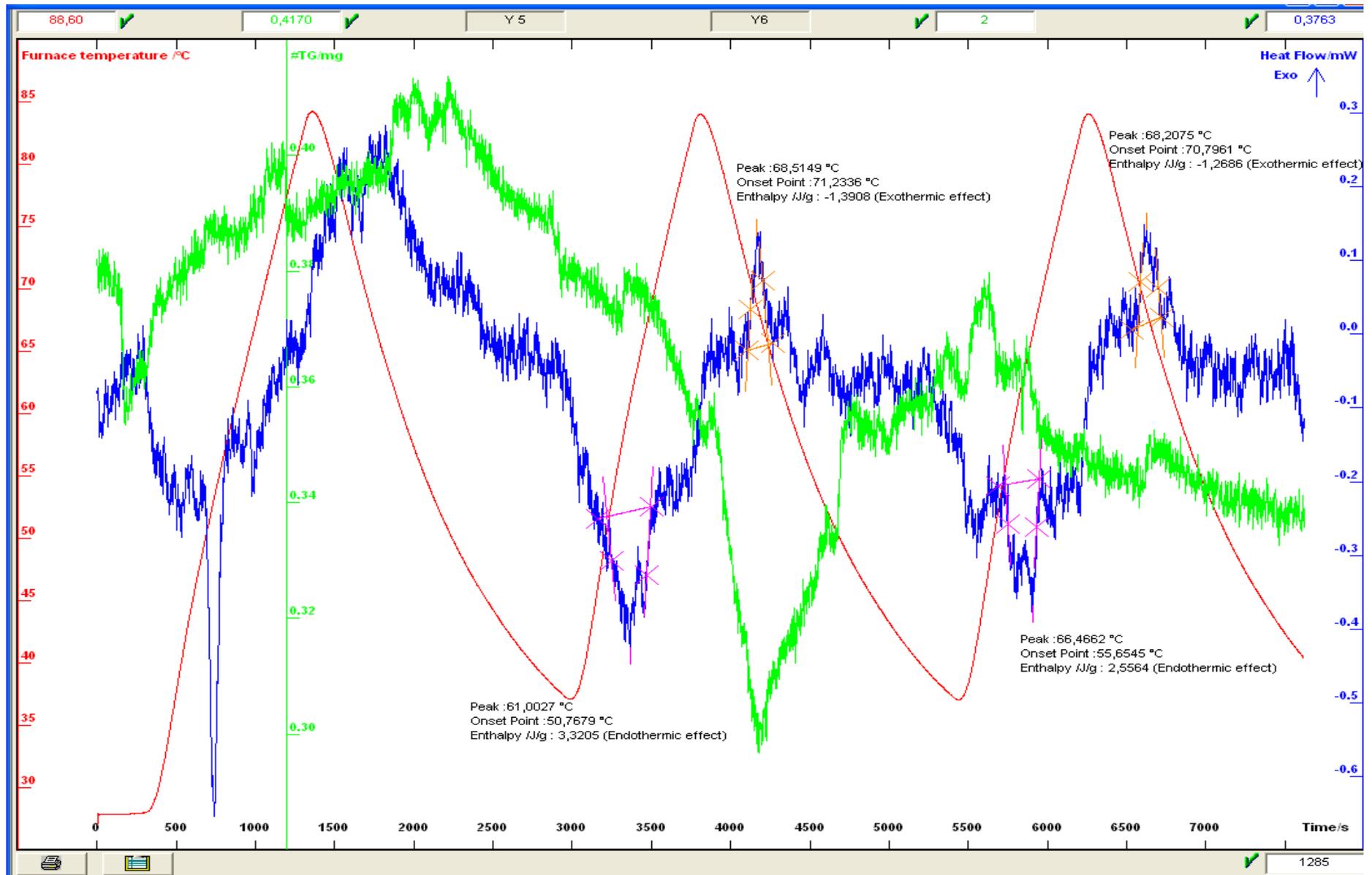


Figura A5-6. Imagen con integración de picos. Entalpías de la muestra AC8_4.

ANEXO VI: IMÁGENES SEM-EDS

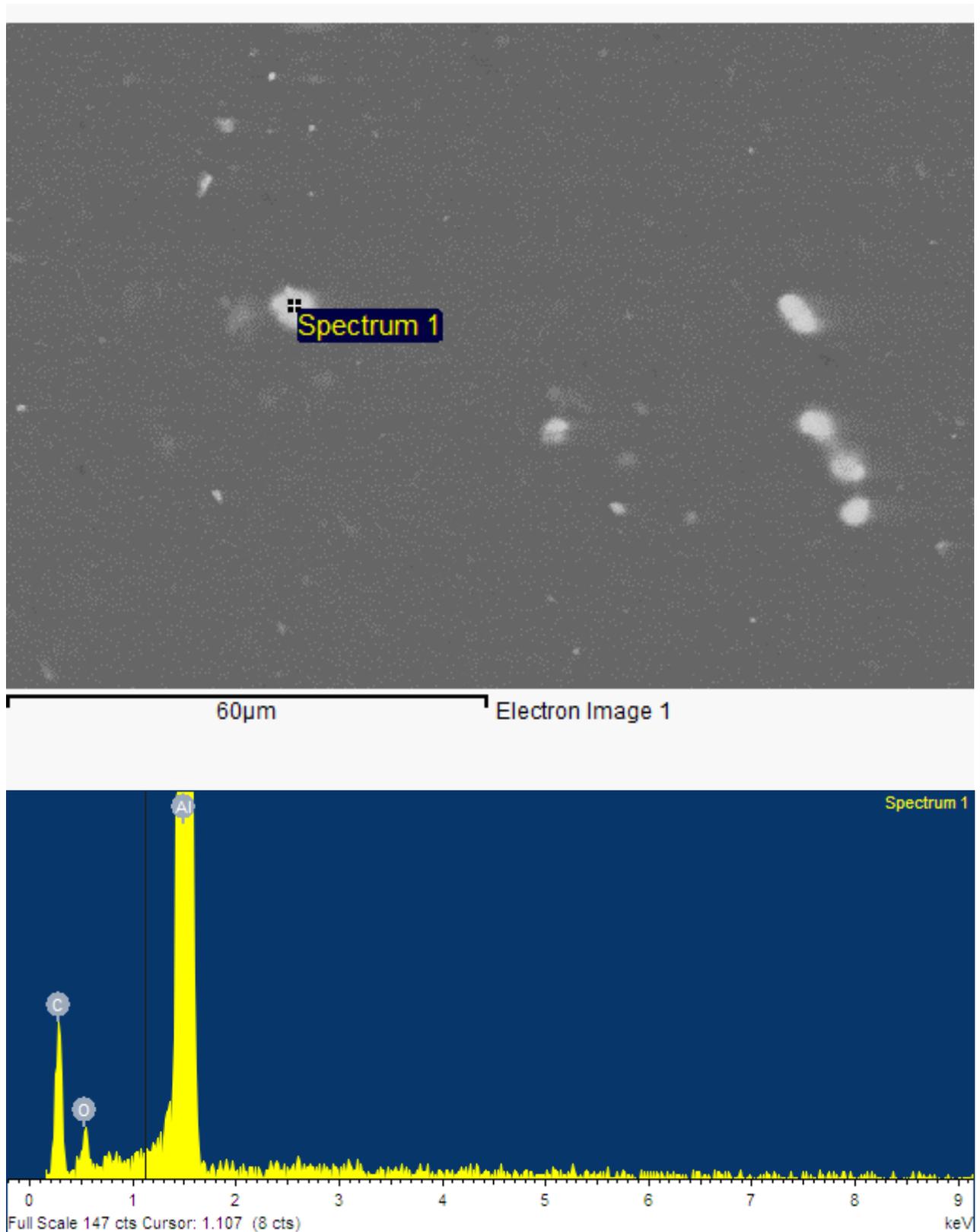


Figura A6-1. SEM-EDS, superficial de microestructura 60µm.

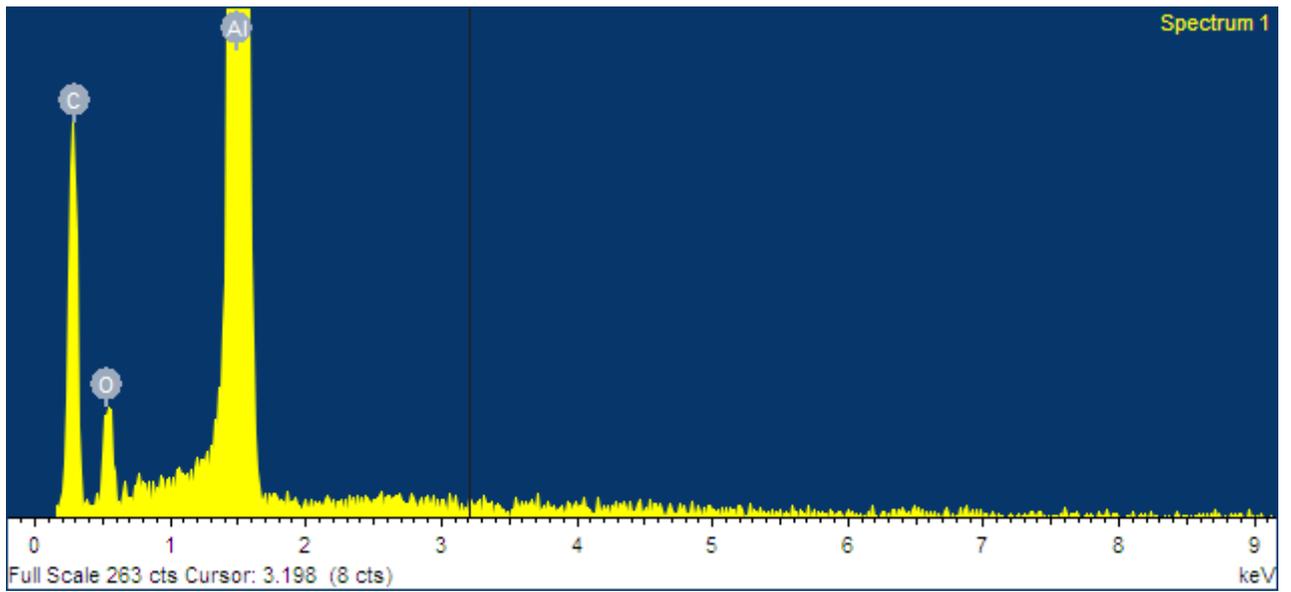
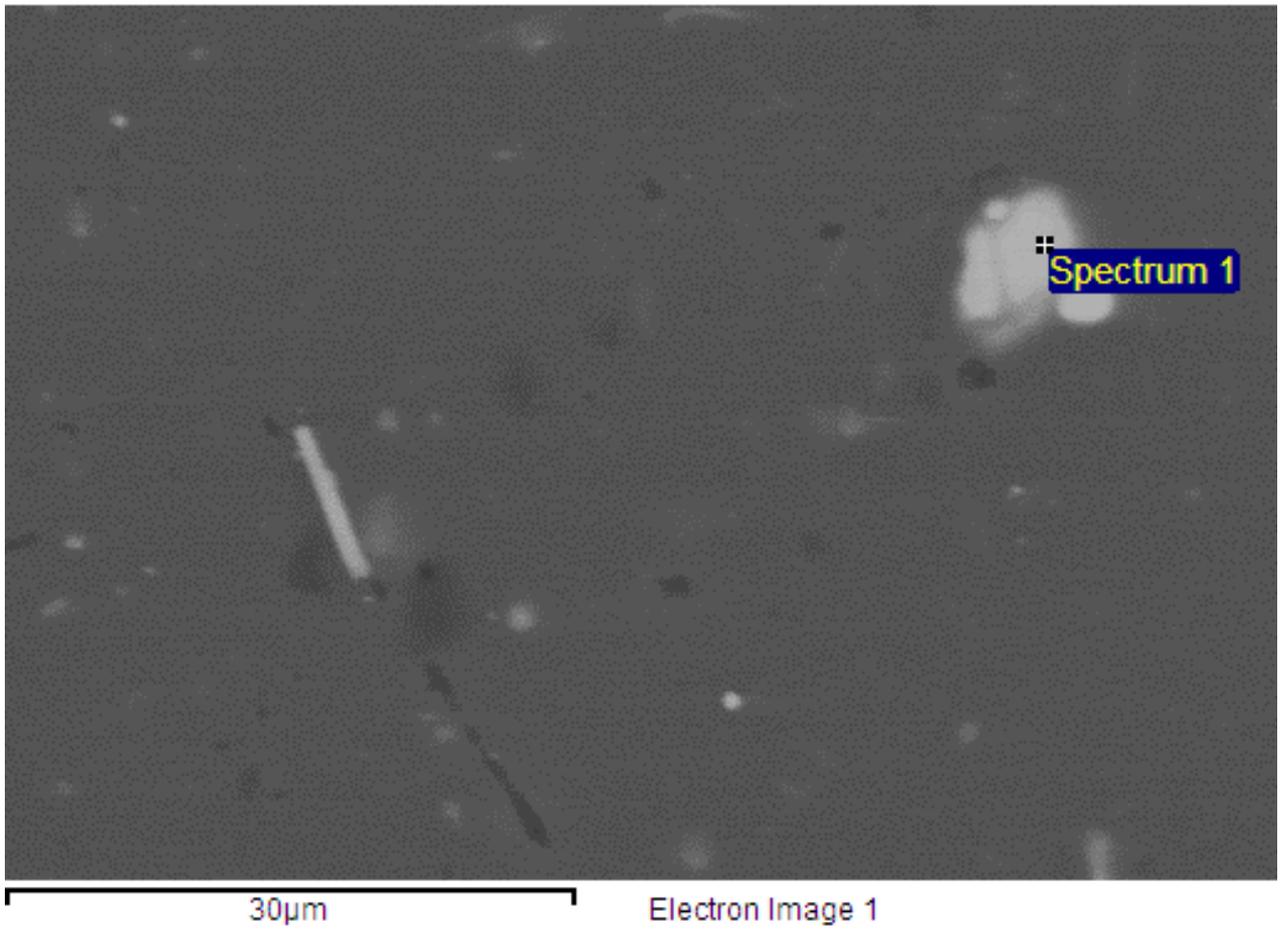


Figura A6-2. SEM-EDS, superficial de microestructura 30µm, en partícula de aluminio.

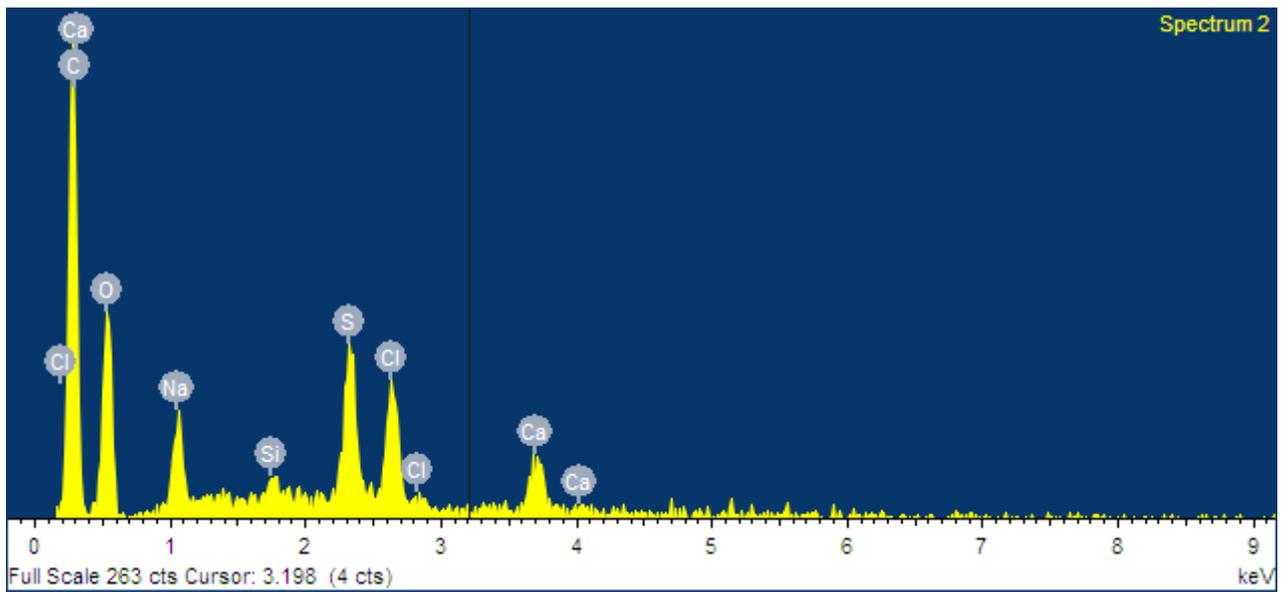
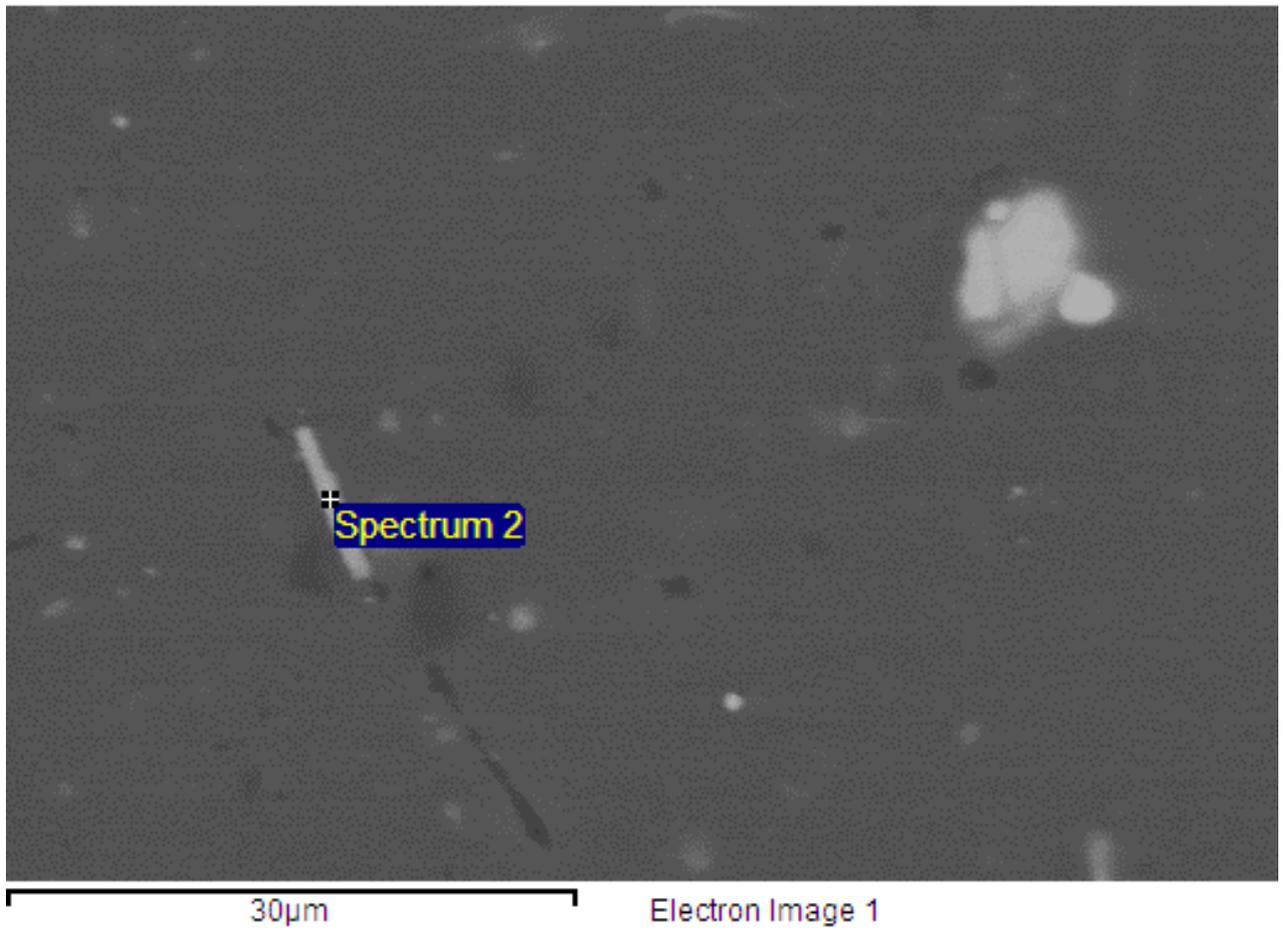


Figura A6- 3. SEM-EDS, superficial de microestructura 30µm, en partícula de calcio.

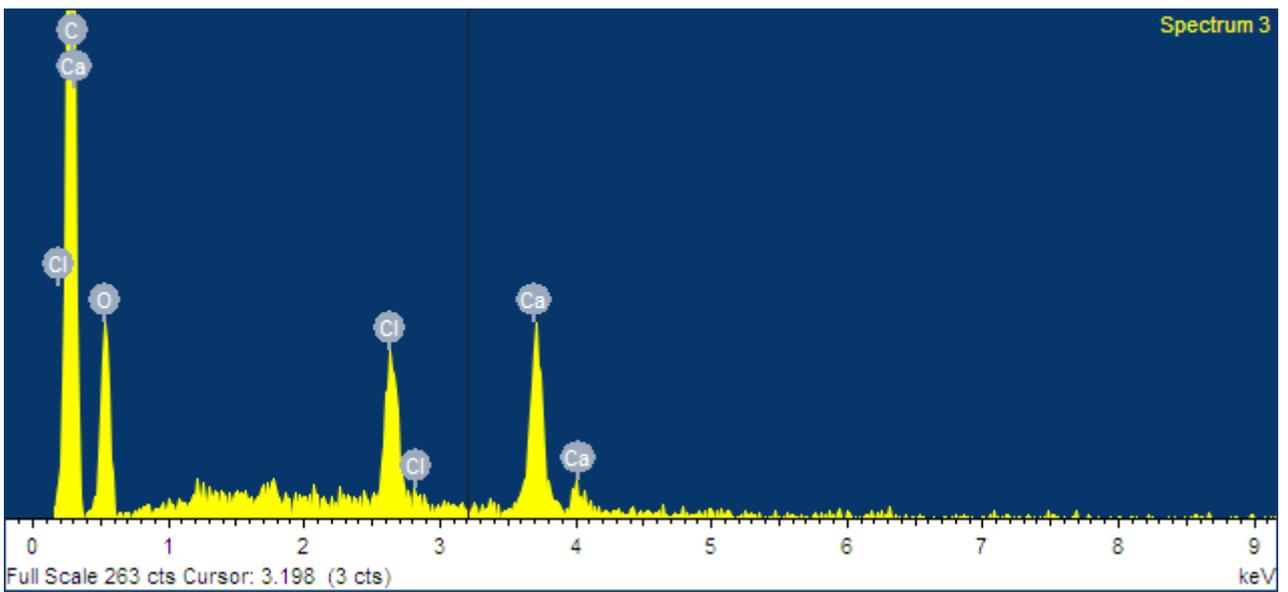
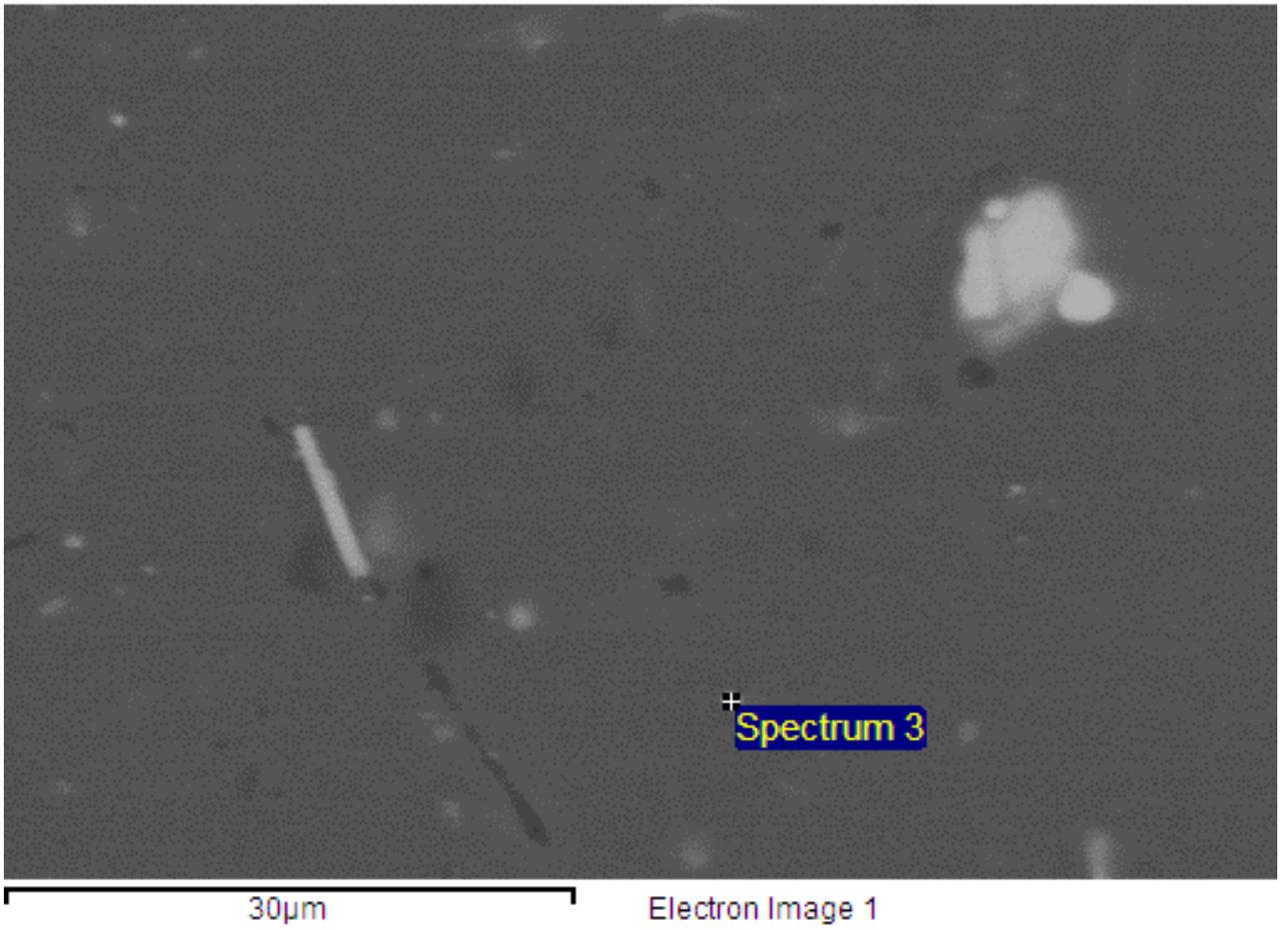


Figura A6-4. SEM-EDS, superficial de microestructura 30µm, en partícula de carbono.

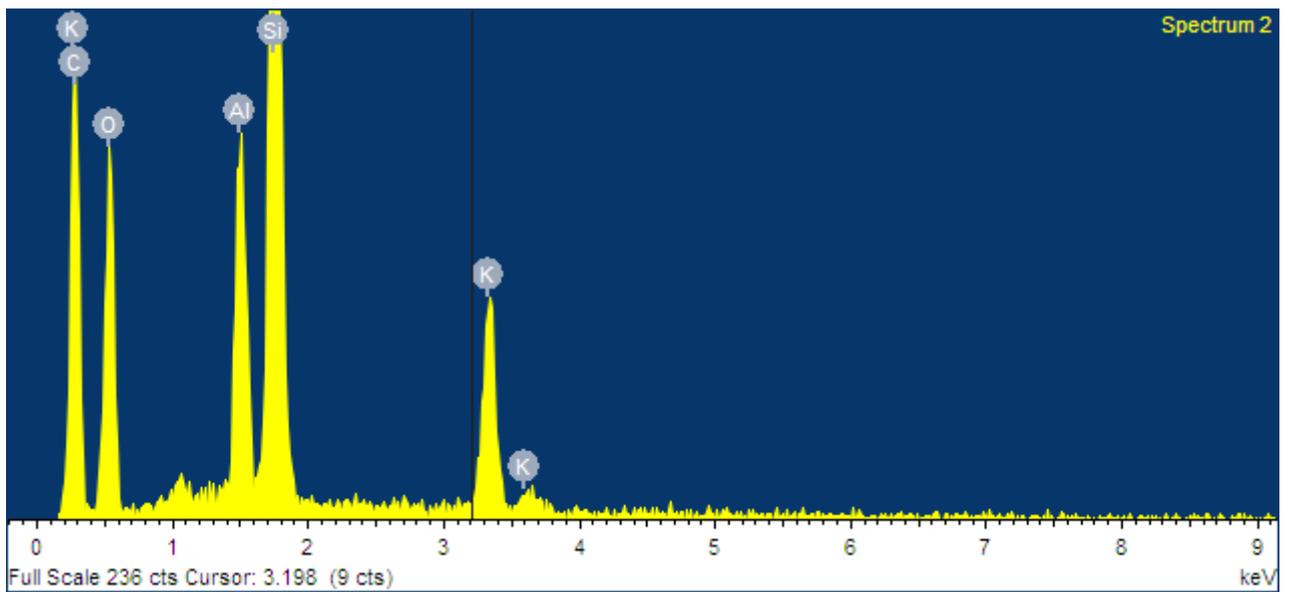
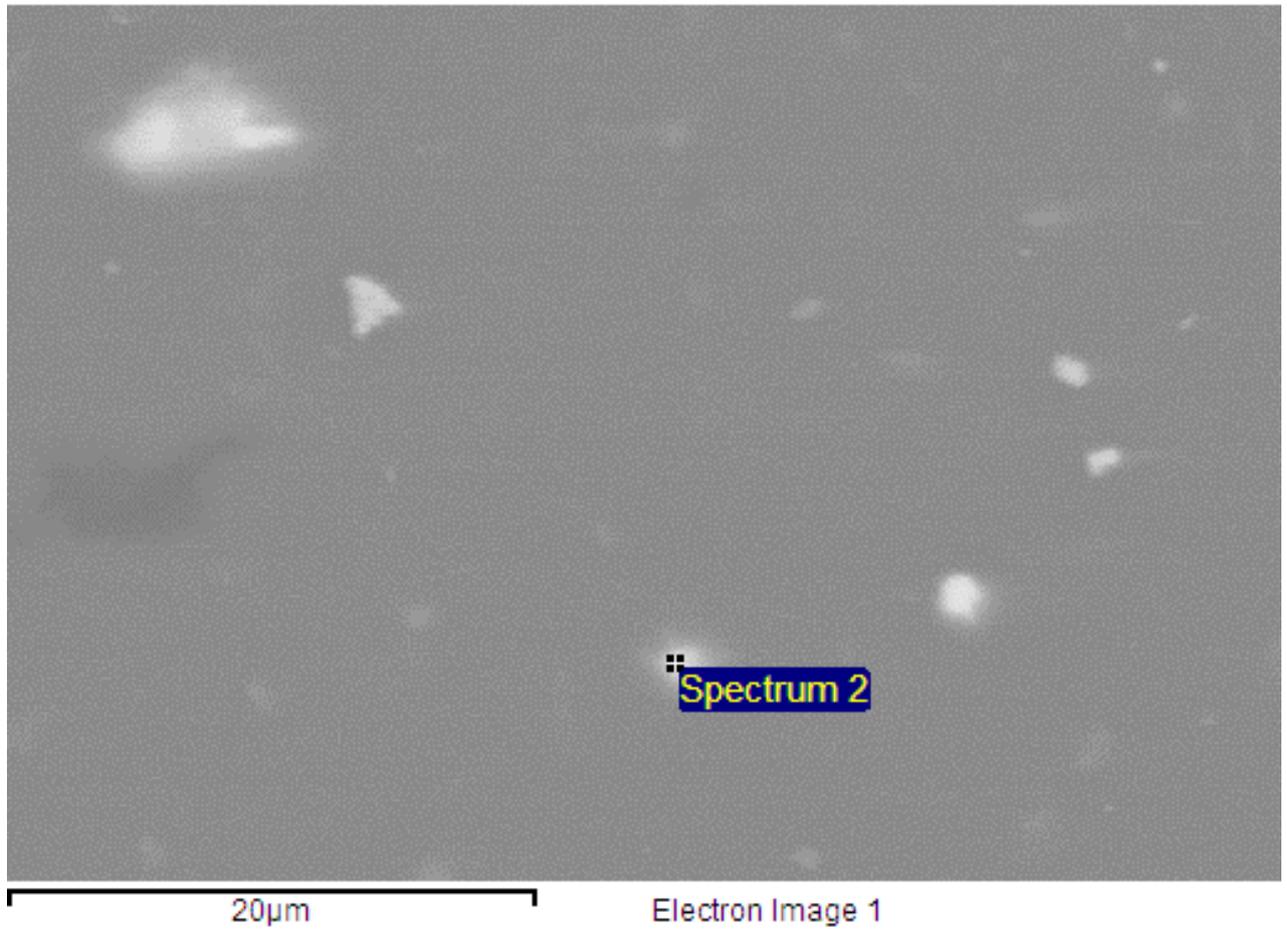


figura A6-5. SEM-EDS, superficial de microestructura 20µm, en partícula que contiene silicio y potasio.

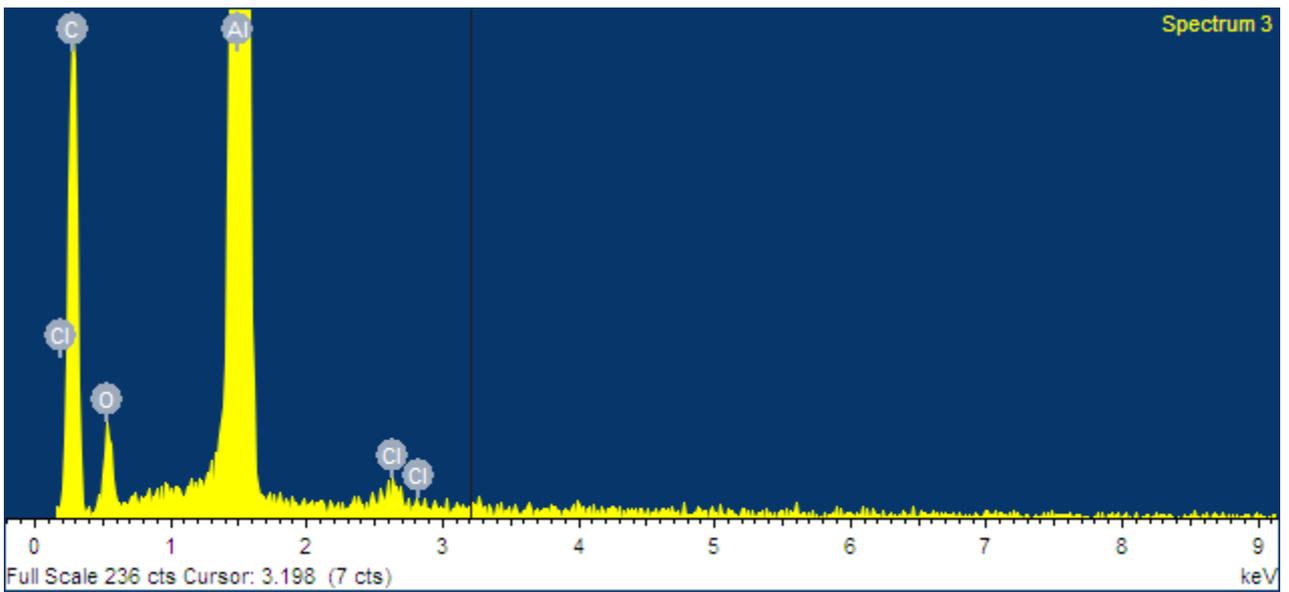
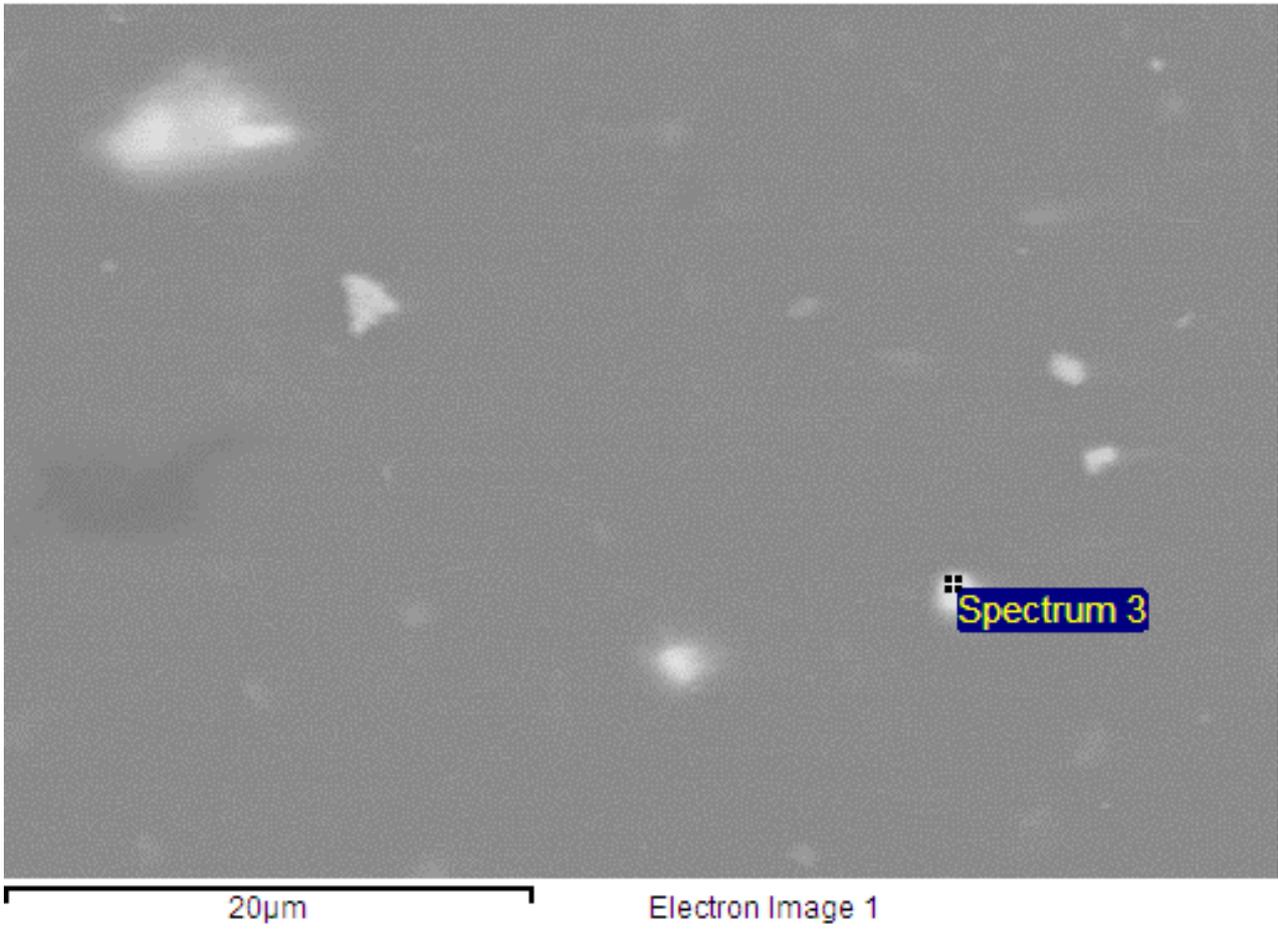


Figura A6-6. SEM-EDS, superficial de microestructura 20µm, en partícula de aluminio.

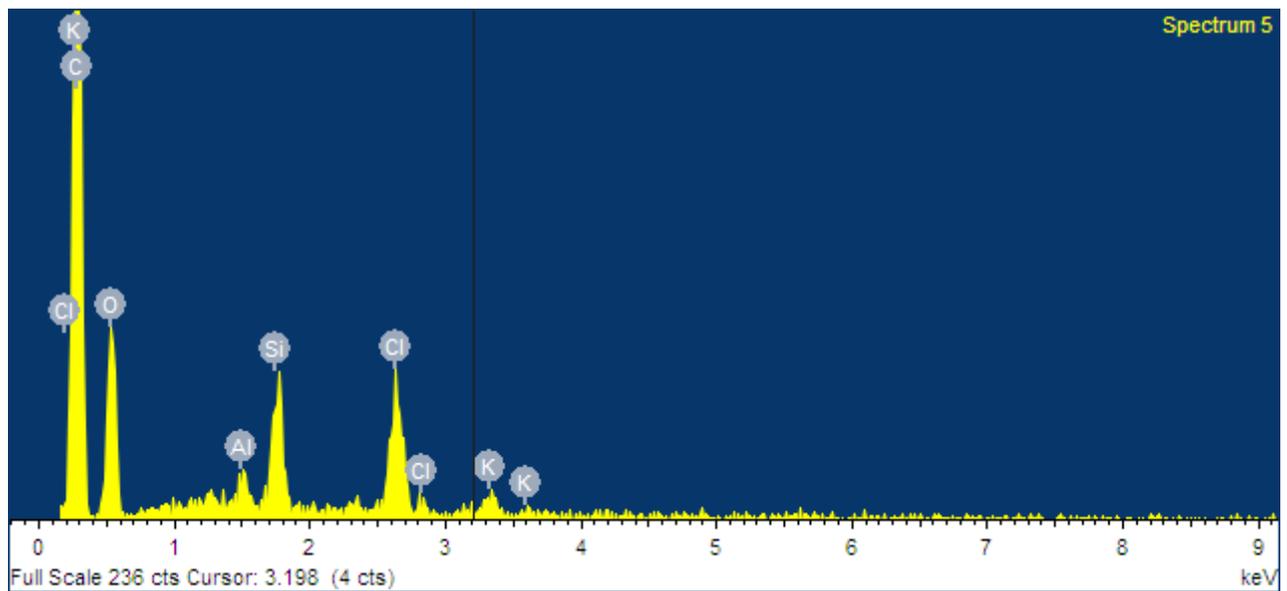
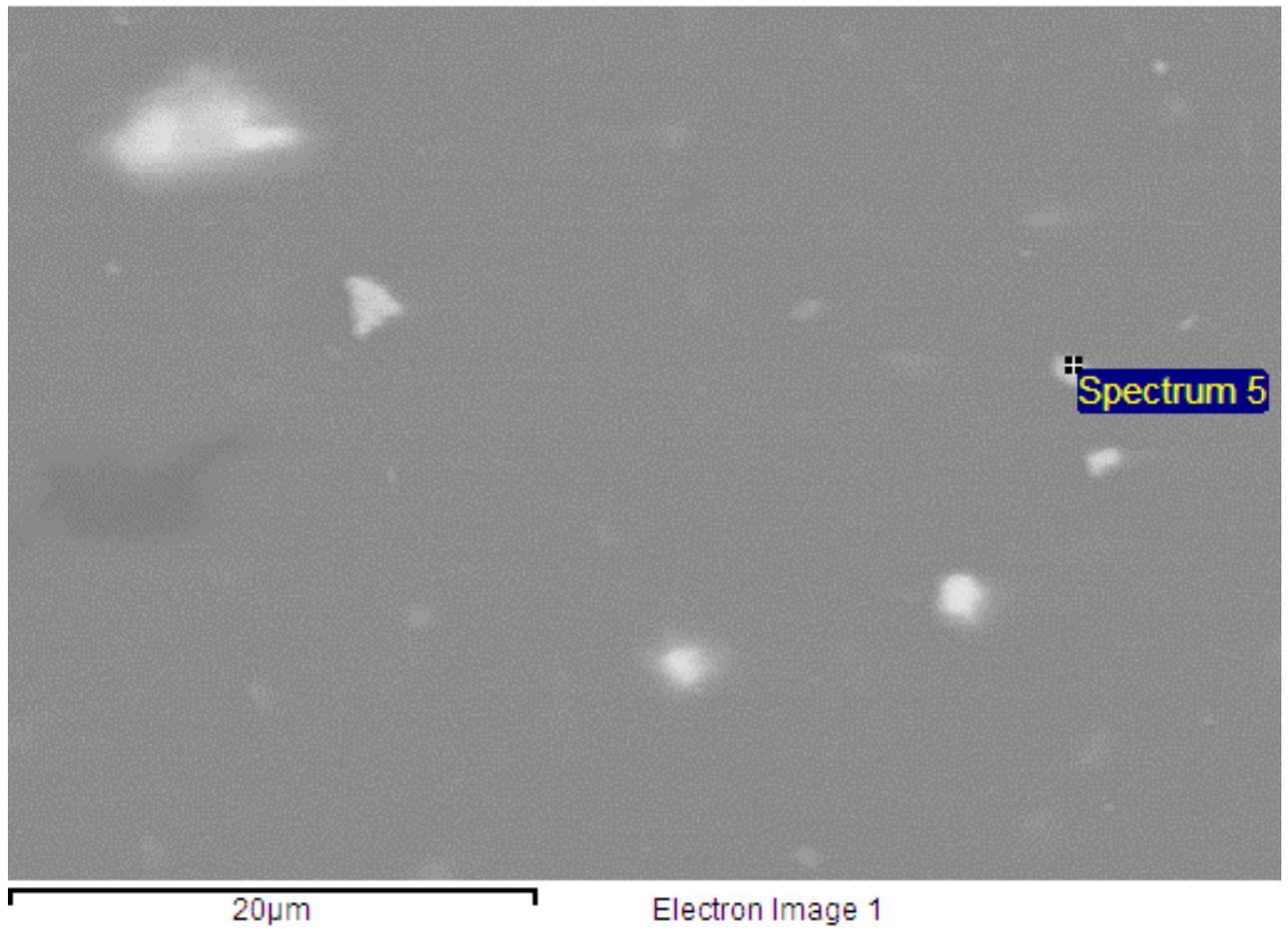


Figura A6-7. SEM-EDS, superficial de microestructura 20µm, en partícula de potasio.

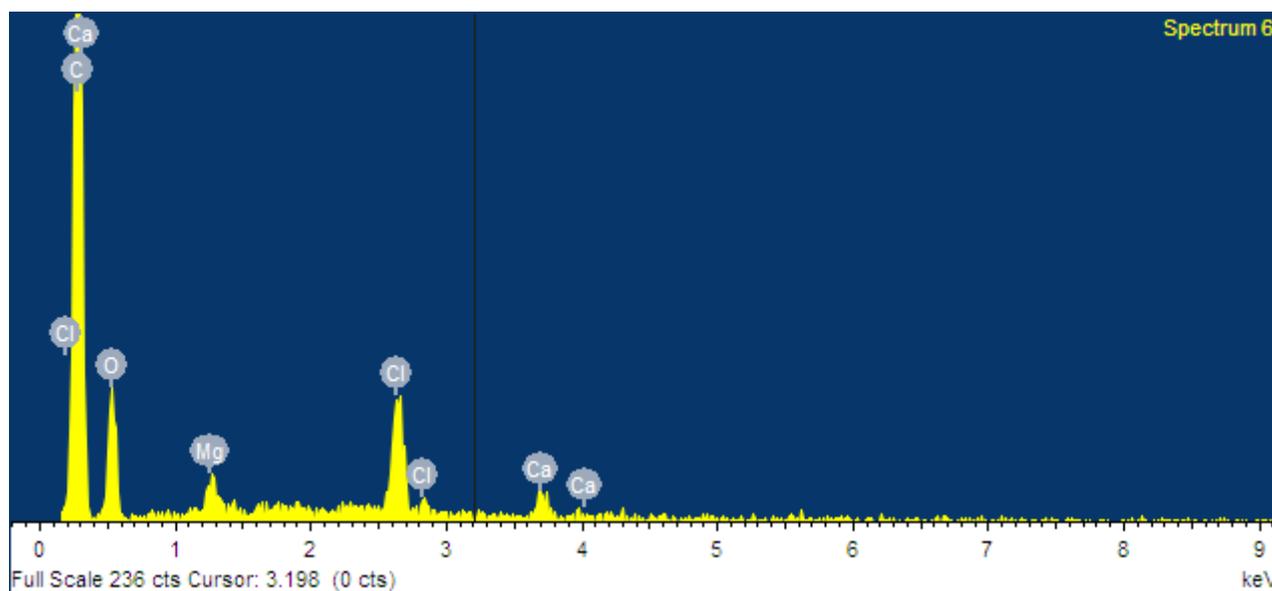
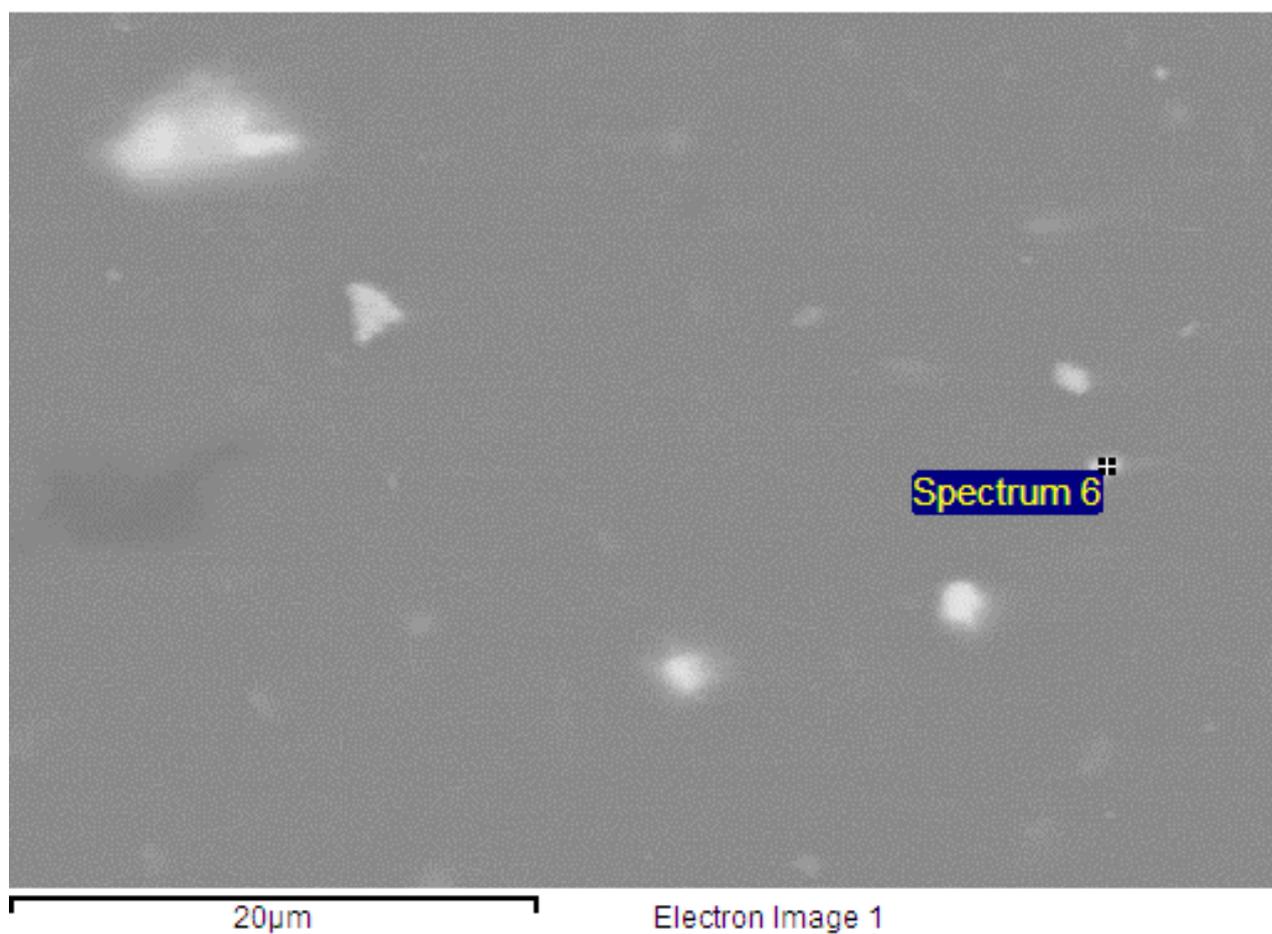


Figura A6-8. SEM-EDS, superficial de microestructura 20µm, en partícula de calcio.

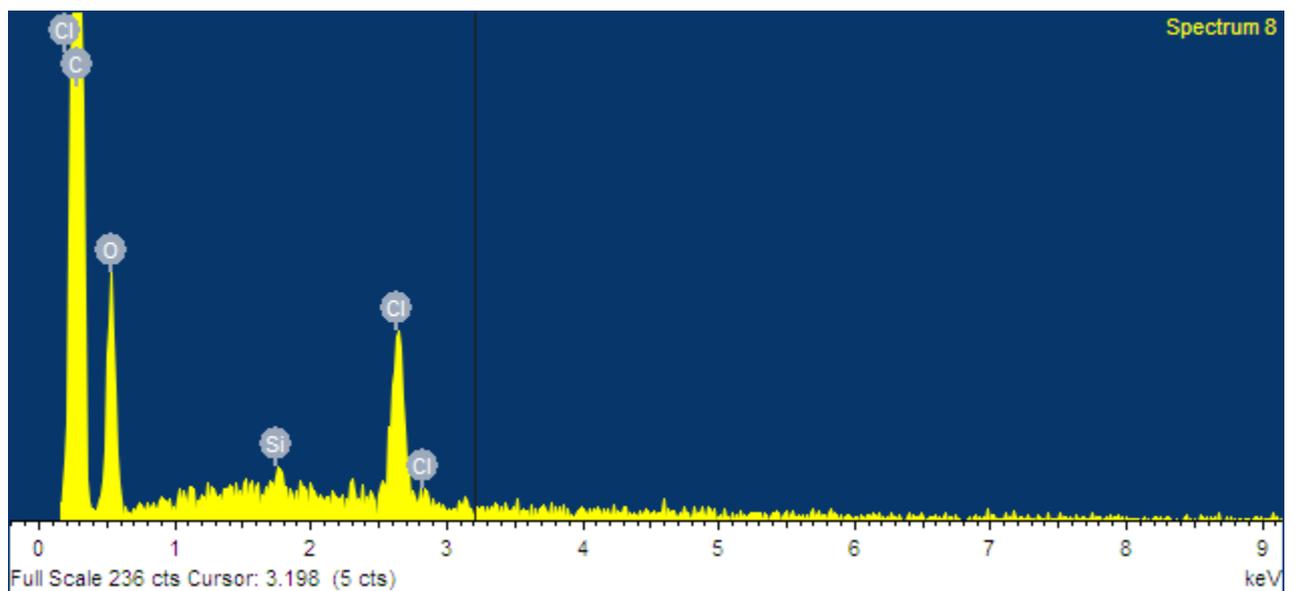
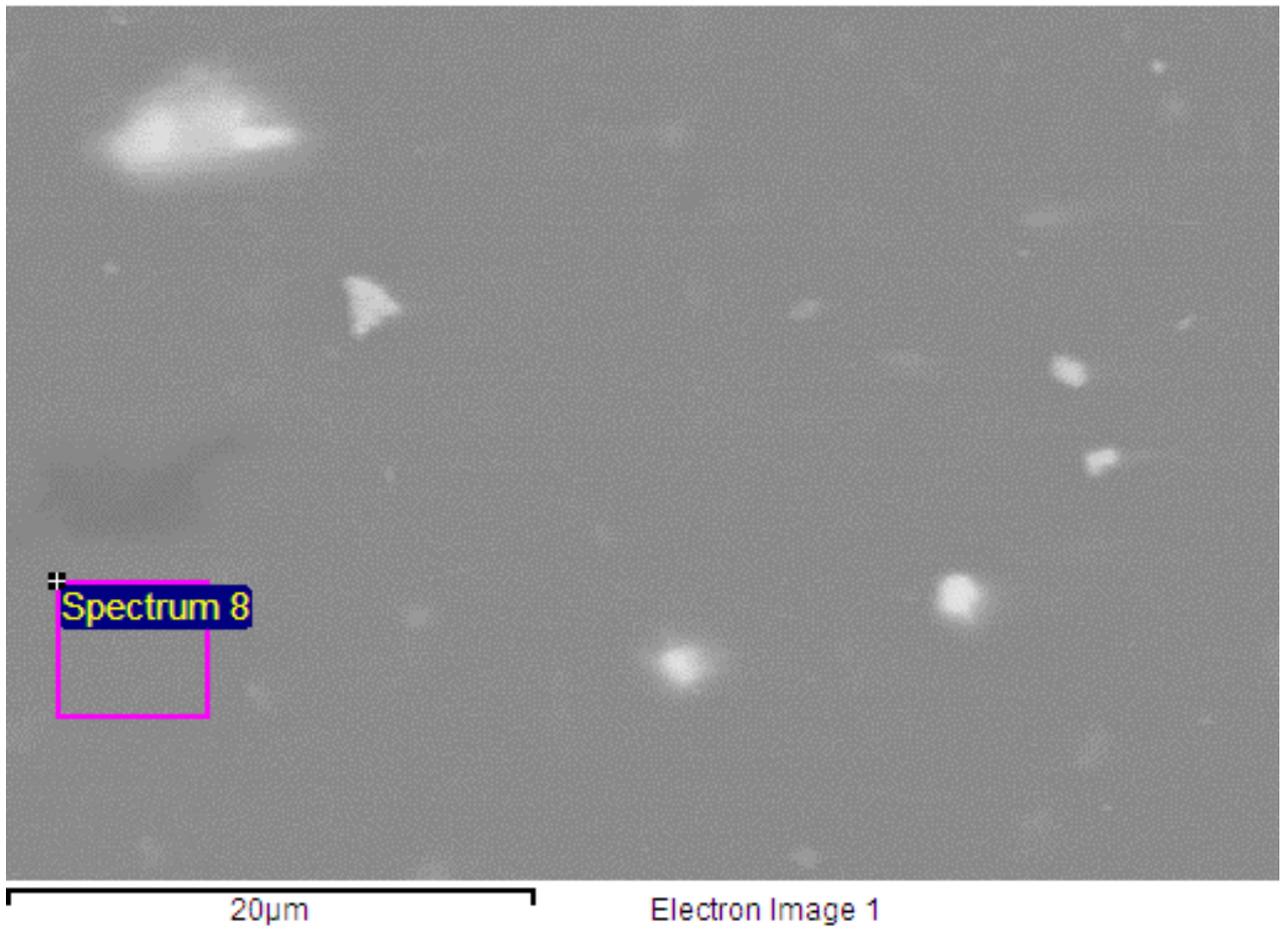


Figura A6-9. SEM-EDS, superficial de microestructura 20µm, en partícula de cloro (1).

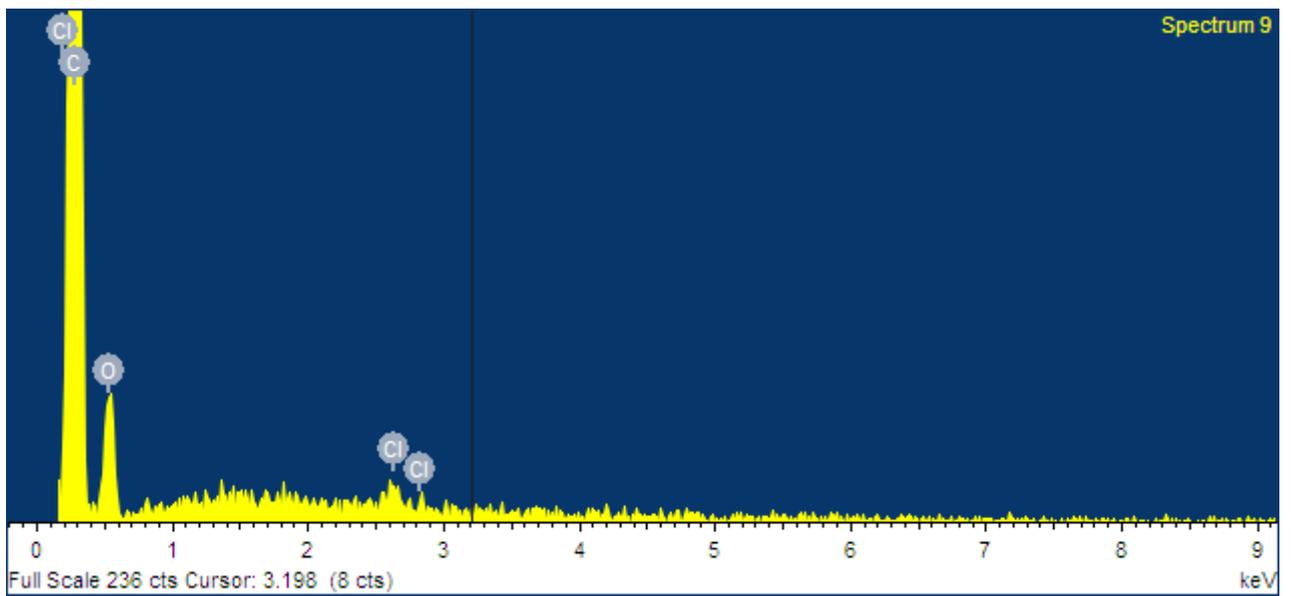
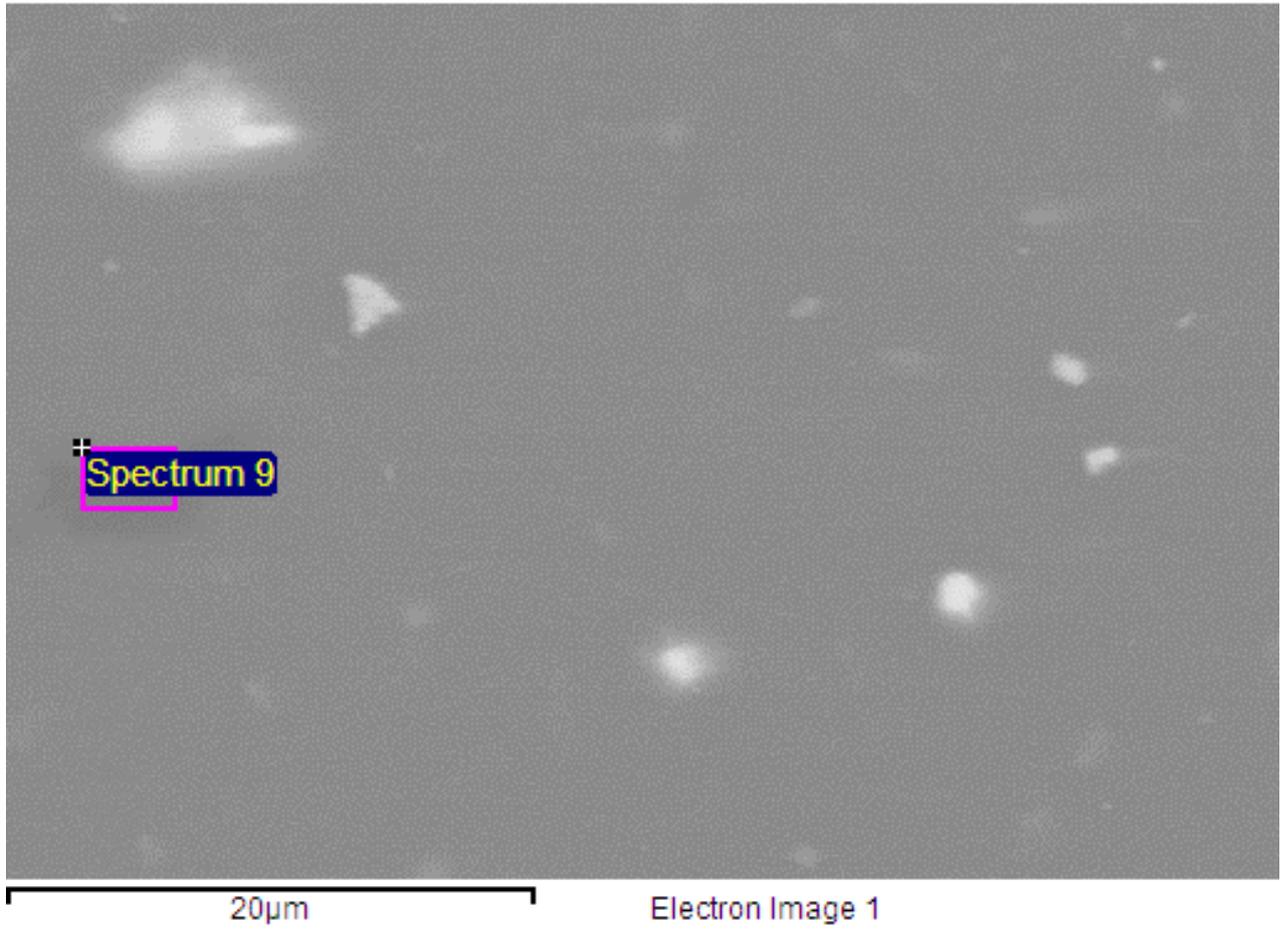


Figura A6-10. SEM-EDS, superficial de microestructura 20µm, en partícula de cloro (2).

