

## **ELABORACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO EPÓXICO REFORZADO CON NANOESTRUCTURAS DE CARBURO DE ZIRCONIO**

### **ELABORATION OF AN EPOXY COATING REINFORCED WITH ZIRCONIUM CARBIDE NANOSTRUCTURES**

**Lucia G. Díaz-Barriga<sup>1</sup>, Eduardo Palacios<sup>2</sup>, Manuel J. Macías-Hernández<sup>1</sup>, Vicente Garibay-Febles<sup>2</sup>**

(1) Departamento de Metalurgia, ESIQIE-UPALM, IPN, Apdo. Postal 118-395, C.P. 07051 D.F. - México

(2) Programa de Ingeniería Molecular, I.M.P., Lázaro Cárdenas 152, C.P. 07730 D.F. -México  
(e-mail: maciash@yahoo.com)

*Recibido: 12/12/2012 - Evaluado: 21/02/2013 - Aceptado: 01/06/2013*

#### **RESUMEN**

En este trabajo se muestra la preparación de un recubrimiento epóxico transparente reforzado con 200 ppm de nanoestructuras de carburo de zirconio (ZrC). Las nanoestructuras de ZrC se elaboraron mediante mecano-síntesis. Se presentan las características del aditivo analizadas mediante difracción de rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). El contacto del recubrimiento epóxico con la placa de acero se observó por MEB. A las pinturas reforzadas se les realizó un análisis termogravimétrico (TGA) entre 20-700°C. El esmalte reforzado fue comparado con un esmalte sin nanoestructuras. Se observó que no hay vaporización en los recubrimientos reforzados en las temperaturas 95 y 100 °C con tamaños de partículas de 10 µm y 120 nm respectivamente. La degradación final del esmalte es más lenta cuando se tiene un 14% en peso del residuo y 426 °C con partículas de diámetros de 120nm.

#### **ABSTRACT**

This work shows the preparation of a transparent epoxy coating reinforced with 200 PPM of zirconium carbide nanostructures. The nanostructures of ZrC were prepared by mecano-synthesis. The additive characteristics analyzed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were presented. Epoxy coating adhesion on a steel plate was analyzed using MEB. Thermogravimetric analysis (TGA) was performed to the reinforced paints between 20-700 °C. The reinforced enamel was compared with an enamel without nanostructures. There is not vaporization of reinforced enamel at a 95 y 100 °C with ZrC particles size of 10 µm y 120 nm respectively. The final enamel degradation is slower when there is a 14% by weight of the residue and 426 °C with 120nm diameter particles.

Palabras clave: pintura epóxica; compuesto reforzado; nanoestructuras; aleado mecánico  
Keywords: epoxy paint; composite reinforced; nanostructures; mechanical alloying

## INTRODUCCIÓN

Existe una gran variedad de situaciones y zonas en las que puede aparecer la corrosión y la degradación de materiales, y por los efectos dañinos que se producen en equipos y componentes, es necesario implementar medidas que impidan o dificulten la presencia y el progreso de este fenómeno. Un método consiste en la alteración química directa de los materiales a proteger para aumentar su resistencia química y física y el diseño de tratamientos térmicos con igual propósito. Este es el caso de materiales como los aceros, cuya composición se diseña para su aplicación según las condiciones de trabajo. Sin embargo esto puede ser mejorado usando otros métodos conocidos como de protección pasiva que son aquellos en los que se elaboran los procesos en los que no participa el material que se va a proteger. Consisten en la utilización de recubrimientos que aislen al acero o al material que se use, del medio agresivo, para impedir o dificultar el contacto con las sustancias que los deterioran. Estos recubrimientos se pueden clasificar en metálicos y no metálicos. Dentro de los recubrimientos no metálicos: los inorgánicos y los orgánicos.

Particularmente por su costo son muy apreciados los recubrimientos orgánicos. En estos los procedimientos de protección más frecuentes son el lacado, y el recubrimiento plástico además del recubrimiento con polvo. Respecto del lacado, la protección del metal se realiza mediante la aplicación de pinturas o esmaltes. Las capas depositadas sobre el metal pueden proporcionar un carácter aislante (mediante el simple efecto barrera) o inhibidor (cuando el metal absorbe algún componente químico de la pintura, dificultando la corrosión). Las pinturas más frecuentes son: nitrocelulósicas, sintéticas (alquílicas, fenólicas, acrílicas, epóxicas), de aceite, poliméricas (base solvente o agua), etc.

Dentro de las pinturas más empleadas se encuentran las resinas epóxicas, las cuales son polímeros termoestables de dos componentes una resina base y un endurecedor, cuya mezcla da lugar a un material que tiene gran resistencia química, y también alta resistencia a la tracción y el impacto, lo cual no impide que el material presente también gran flexibilidad, además de buenas propiedades eléctricas. Otra propiedad muy apreciada de este material es su alta adherencia prácticamente sobre cualquier tipo de material (Askelan & Phulé, 2003).

Las resinas epóxicas son polímeros que se forman a partir de la unión de cadenas que tienen un anillo de tres miembros C-O-C conocido como "anillo epoxi". Se unen durante la polimerización, mediante reacciones de condensación (en presencia de hidróxido de sodio) entre la epíclorhidrina (1-clor-2,3-epoxi-propano) y el bisfenol A [2,2- bis(4'-hidroxifenil) propano], el cual es obtenido a partir del fenol y la acetona. El resultado de esta reacción es un polímero de cadena larga con anillos epoxi en sus extremos.

Este material es muy versátil, pues permite que se le agreguen aditivos o refuerzos tales como: cargas minerales, pigmentos diluyentes y flexibilizadores para mejorar sus propiedades y bajar sus costos. El material resultante es un material compuesto que permite que el material adquiera algunas de las propiedades del refuerzo que se empleó en él (Odián, 2004).

Actualmente los nanocompuestos son muy apreciados, por ser materiales en los que se requiere una cantidad pequeña de refuerzo, el cual usualmente son nanopartículas metálicas ó cerámicas, nanotubos ó nanocristales de algún material que pueden cambiar drásticamente las propiedades del polímero. Uno de los aspectos más importantes del uso de materiales de refuerzo en una pintura es hacerla resistente no sólo al ataque por químicos inorgánicos sino al ataque por algas y bacterias, disminuir las tensiones del polímero debido a gradientes de temperatura y densificar al polímero de modo que las impurezas no entren en él y lo opaquen.

Una aplicación importante de las resinas epóxicas es la protección de ductos, expuestos a medios muy corrosivos y con variaciones amplias de temperatura, por lo cual es muy deseable conocer su resistencia térmica (Su *et al.*, 2002). Un buen candidato para refuerzo de un esmalte epóxico pueden ser los carburos de metales de transición nanoestructurados. En general los carburos de metales de transición son cerámicos resistentes al

ataque químico, tienen alta dureza, tienen muy altos puntos de fusión, tienen cierta conductividad eléctrica, alta resistencia a la compresión y al impacto.

Un carburo que puede resultar interesante para estudio es el carburo de zirconio (ZrC), el cual es una cerámica covalente avanzada que presenta propiedades similares al nitruro de Titanio (NTi), tales como un punto de fusión muy alto (3445°C), una dureza muy alta (2900 kg/mm<sup>2</sup>) la cual solo es superada por la del carburo de titanio y el diamante y gran estabilidad mecánica, una conductividad cercana a la metálica y absorción óptica en el ultravioleta cercano (Tienbao *et al.*, 1996). Su resistencia en medios altamente corrosivos, bajo radiaciones de isotopos pesados y a altas temperaturas, lo hace un material muy apreciado en aplicaciones tales como barreras de difusión para productos de fisión en reactores nucleares (Kim *et al.*, 2010). De modo convencional es un carburo, que se prepara en el horno eléctrico a partir de la reacción de óxido de zirconio y de negro de humo a muy alta temperatura (usualmente la de fusión del carburo) (Mark *et al.*, 1978).

Este material es por lo tanto sumamente atractivo y hay grandes expectativas respecto de su morfología, especialmente en el caso de los nanomateriales tales como nanopartículas, nanoesferas, nanocapas, nanoalambres y nanoestructuras. Sin embargo su síntesis se ha logrado hasta épocas muy recientes (Shen *et al.*, 2004; Leconte *et al.*, 2007). Una técnica muy favorable para la elaboración de nanoestructuras de carburos de metales de transición es el aleado mecánico, que representa una alternativa ecológica de muy bajo costo para producir polvos nanoestructurados a temperatura ambiente y con muy pocas reacciones químicas (Yasuda *et al.*, 2003; Suryanarayana, 2001; Díaz-Barriga *et al.*, 2004; Cullity, 1956).

El objetivo del presente trabajo es elaborar nanoestructuras de carburo de zirconio, para emplearlas como refuerzo de un esmalte epóxico catalizado comercial y estudiar el comportamiento de degradación con la temperatura en un intervalo de 20-700 °C este material compuesto.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Debido a que se requiere la elaboración de nanoestructuras del carburo, en analogía con el trabajo de Leconte *et al.* (2007), se decidió que una ruta adecuada para obtener el material a escala nanométrica es partir de los polvos de carburo de zirconio y emplear mecanosíntesis.

Se emplearon inicialmente polvos de carburo de zirconio (ZrC) (marca ALDRICH), con una pureza del 99%, estructura cúbica FCC y tamaño de partícula de 5µm. Para reducir el tamaño de partícula del ZrC, éstos se pulverizaron en un molino planetario de bolas Modelo SPECS PM400 (marca RETSCH), el cual se operó a 300 rpm de velocidad, con una relación de peso entre bolas y polvo de 10 a 1, en atmósfera normal, esto es sin gas inerte, a 5, 10, 15, 20 y 25 horas de molienda de cada uno de los polvos. El tiempo de molienda se seleccionó de modo que se evitara contaminación de los polvos por el medio de molienda. Los contenedores y bolas fueron de acero inoxidable al bajo carbono.

Posteriormente a las moliendas se realizó un estudio de las fases presentes del ZrC por difracción de rayos X en un Difractómetro Brucker D8 Advance con radiación de CuKα de longitud de onda de 1.54 Å asistido por la base de datos de las tarjetas de información cristalográfica ICDD PDF-2 (2013), para la identificación de los materiales y su estructura cristalina. Se analizó la morfología de los polvos obtenidos por microscopía electrónica de barrido (MEB) empleando un Microscopio FEI NovaNanolab Dual Beam SEM/FIB con resolución de 2nm, el cual cuenta con un detector de espectroscopia por dispersión de electrones (EDS) para análisis químico.

Una vez identificadas las fases de los polvos y determinada su estructura cristalina, se procedió a impregnar el esmalte comercial con ellos. Aunque previo a este paso se elaboraron unas muestras de referencia. Para el propósito de este trabajo, se eligió un Esmalte Epóxico Catalizado PT-230 transparente de la marca "COMEX" que cuenta con una resina y su catalizador PT-234. Este esmalte transparente es ampliamente usado en

exteriores y particularmente en ductos que se colocan en ambientes altamente corrosivos y es de interés conocer que alteraciones ópticas puede tener por la adición del carburo.

Para aplicar el esmalte a una superficie, es necesario mezclar la resina con el catalizador. En la elaboración del esmalte se consideraron se tres diferentes concentraciones de resina con respecto de su catalizador (PT-234), como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1: Relación Resina –Catalizador.

| No. de Muestra | Esmalte Epóxico PT-230 | Catalizador PT-234 |
|----------------|------------------------|--------------------|
| 1              | 4                      | 1                  |
| 2              | 4                      | 2                  |
| 3              | 4                      | 3                  |

Cada una de las muestras se mezcló por separado en un vaso de precipitados, de cada mezcla se toma una muestra y se aplica a una placa de acero de 4 X 5 cm por 1/8" de espesor, hasta cubrir la superficie de esta usando un rodillo liso pequeño. Las placas se lavaron con agua y detergente para posteriormente lijarse con lijas de varios grados (400 a 1200) y pulirse con paño y alúmina con la intención de tener una superficie lo más plana y limpia posible. Por microscopía óptica, se determinó que la muestra que permitía mejor contacto con la placa y homogeneidad en su superficie y espesor era la muestra número 2, razón por la que se eligió la composición de este esmalte para la impregnación.

La muestra 2 seleccionada se preparó en diferentes vasos, agregando en el catalizador los polvos de ZrC de cada una de las moliendas (5, 10, 15, 20 y 25 horas), procurando una agitación constante por medio de una espátula hasta disolver los polvos dentro de la pintura. Este proceso se torna un poco lento, pues los polvos se agregaron en 200 partes por millón y debido a su ligereza tienden a flotar, por lo que la dispersión no es inmediata y se debe tener al material en agitación hasta su homogenización.

Posteriormente se aplica la pintura en placas de acero de 8x12 cm (con espesor de 3mm), dejándose secar aproximadamente 72 horas. Una vez que están secas las placas se cortan en dimensiones de 1x 0.5 cm, con el propósito de realizar microscopía de barrido para observar el contacto de la pintura con la superficie y su homogeneidad.

Además el esmalte, también es aplicado en vidrios portaobjetos para microscopía óptica para determinar sus propiedades ópticas. Este esmalte a pesar de tener una excelente contacto con la superficie del metal y no se despega fácilmente, en el caso del vidrio es fácil de desprender, por lo que al secar se puede obtener una placa del esmalte que puede analizarse sin intervención del vidrio. El secado tarda alrededor de 76 horas.

Posteriormente a las placas con esmalte se les caracterizó por microscopía de barrido. El comportamiento del material con la temperatura, se estudió mediante un analizador termogravimétrico TA Instruments, modelo TGAQ500, en un rango de 30 - 600°C a 10 grados/min.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1, se muestra la difracción de rayos x de una secuencia de los polvos de carburo de zirconio ZrC, desde su condición inicial, y durante el proceso de molienda a 5, 10, 15, 20 y 25 horas. Los polvos iniciales tienen una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (cúbica F o también conocida como FCC) con parámetro de red  $a = 4.690 \text{ \AA}$  y teniendo como grupo espacial el  $Fm\bar{3}m$  (225). El parámetro de red es muy cercano al reportado en la literatura, con una discrepancia de 0,17%. La tarjeta de la base de datos ICDD PDF-2 del año 2003 que se consultó para establecer la fase presente del carburo fue la número 65-4932. Los patrones de difracción de las muestras molidas, se encuentran en las mismas posiciones que las de los polvos iniciales, lo

cual demuestra que básicamente se conserva la estructura cristalina. Los picos se engrosan conforme el número de horas de molienda aumenta, lo cual es normal, de acuerdo a la ecuación de Scherrer, esto es indicativo de la disminución del tamaño de cristalito.

La ecuación (1), expresa que el tamaño de cristalita orientado en la dirección del pico B es inversamente proporcional al ancho del pico medido a la mitad de su altura B, igualmente, en la ecuación (1),  $\theta_B$  es el ángulo del pico B y  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación empleada (Cullity, 1956) :

$$t = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta_B} \quad (1)$$

De acuerdo a la ecuación los tamaños promedio de los cristalitos durante el proceso de aleación mecánica son los que se muestran en la Tabla 2 y permite observar la evolución de la disminución de partícula durante el proceso de molienda (a pesar de que al adquirir los polvos, se indica que en promedio tienen diámetro de 5  $\mu\text{m}$ , no es así).

Tabla 2: Tamaño de cristal vs. Horas de molienda (DRX)

| Horas de Molienda    | 0                  | 5                  | 10                 | 15       | 20       | 25       |
|----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------|----------|----------|
| Tamaño de Cristalito | 65.3 $\mu\text{m}$ | 10.4 $\mu\text{m}$ | 6.18 $\mu\text{m}$ | 307.8 nm | 243.7 nm | 120.5 nm |

Como se observa en la Tabla 2, un hecho de notarse, es que a 15 horas el tamaño de partícula decae drásticamente de 6 micrómetros a prácticamente 0,3 micrómetros, esto da una idea de que posiblemente la dureza máxima del material se encuentre a un tamaño de partícula entre esos dos valores, y por eso aumenta la fragilidad del carburo y es más fácil de fragmentar, esto unido a la energía cinética almacenada por el material durante las colisiones entre el polvo y los balines. La decisión de detener la molienda se justificaría a partir de los resultados de la microscopía de barrido y el análisis químico como se verá más adelante.

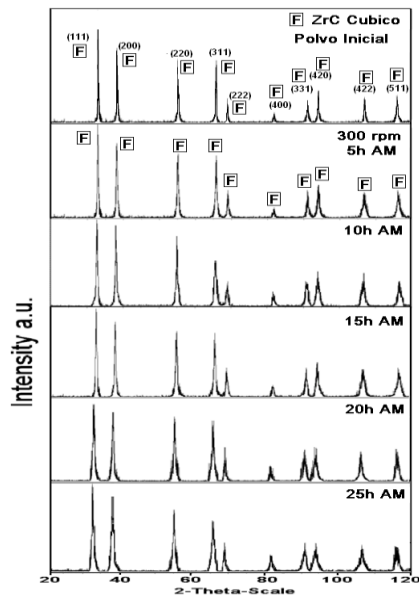


Fig. 1: Patrones de Difracción de Rayos X, de los polvos de ZrC, antes y después de ser molidos a 5, 10, 15, 20 y 25 hrs. La estructura cristalina en todos los casos fue cúbica centrada en las caras y el la figura se observa sobre cada pico los índices de Miller del plano correspondiente.

En la Figura 2, se muestra la evolución de las disminuciones de tamaño de los polvos observadas en el microscopio de barrido. Los polvos iniciales, como se observa en la Figura 2a consta de partículas que tienen tamaños del orden de los 500 micrómetros y estas partículas se forman de la aglomeración estructuras más pequeñas. Posteriormente, con la molienda mecánica, los polvos adquieren formas de hojuelas, formadas por estructuras laminares apiladas. Las partículas de mayor tamaño se forman por láminas de diversos diámetros apiladas sobre ellas.

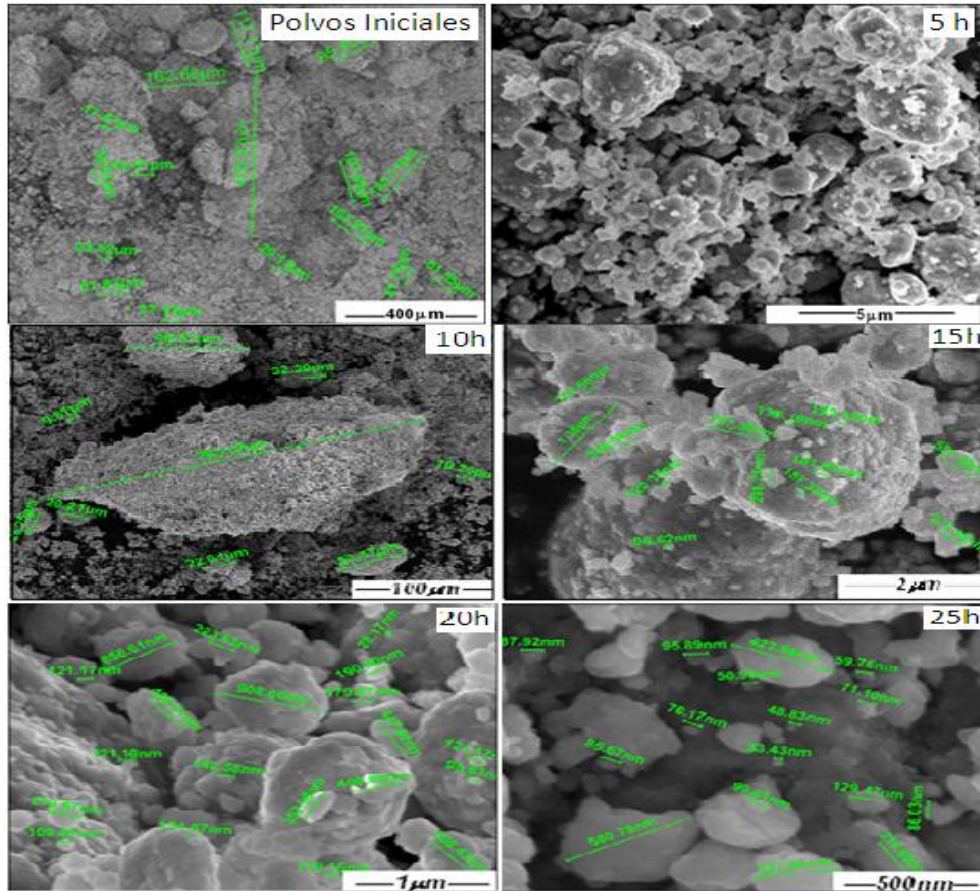


Fig. 2: Micrografías del ZrC, de los polvos iniciales y de los polvos molidos a 5,10,15,20 y 25 horas

Tabla 3: Tamaño de partícula vs. Horas de molienda (SEM)

| Horas de Molienda   | 0        | 5        | 10       | 15       | 20       | 25       |
|---------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Tamaño de Partícula | 345.3 µm | 101.4 µm | 60.18 µm | 277.8 nm | 258.7 nm | 150.3 nm |

El promedio de los diámetros de partículas medidos por esta técnica se muestran en la Tabla 3.

En la Figura 3 se observa la sección transversal de la lámina de acero recubierta con el esmalte reforzado con los polvos molidos a 25h, respecto del peso del esmalte, se añadieron los polvos en 200 partes por millón (ppm). Se observa en Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) que la capa de esmalte tiene un espesor de

entre 157 a 187  $\mu\text{m}$  , no se observa separación ni ruptura del esmalte aún con el corte. Algo de notar es que no se hizo ninguna preparación especial al polímero para su ingreso en el microscopio de barrido, salvo el hecho de montar verticalmente la lámina en el portamuestras en la zona donde se realizó el corte.

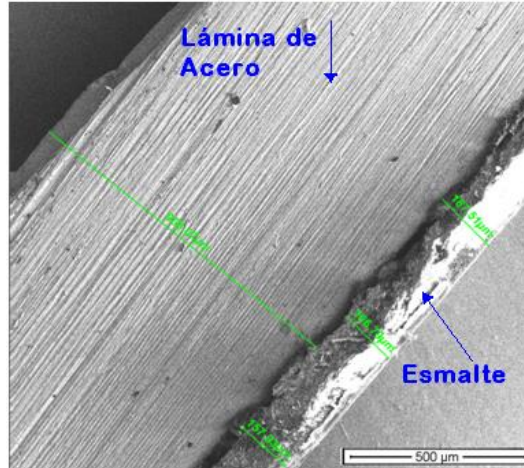


Fig. 3: Lámina de acero con el esmalte reforzado.

En la Figura 4, se muestra el análisis químico cualitativo de las muestras molidas a 20 y 25 h. En la muestra molida a 20 horas el porcentaje atómico de carbono es de 30 % y el resto corresponde al zirconio, mientras que la muestra molida a 25 horas presenta un porcentaje atómico de oxígeno de 5.22%, de carbono el 23.28% y zirconio de 71.50%, esta oxidación indica que al reducir el tamaño de partícula hasta un tamaño de alrededor de los 150nm, el carburo de zirconio, presenta actividad química y el material deja de ser inerte.

El resultado anterior puede ser interesante pues permite ver la importancia del tamaño de partícula, incluso en materiales como los carburos de metales de transición. Con el control adecuado de la atmósfera de molienda se podrían obtener diversos materiales por aleación mecánica, a partir incluso de materiales considerados inertes, como es el caso de este carburo, si se le mezcla con otros materiales.

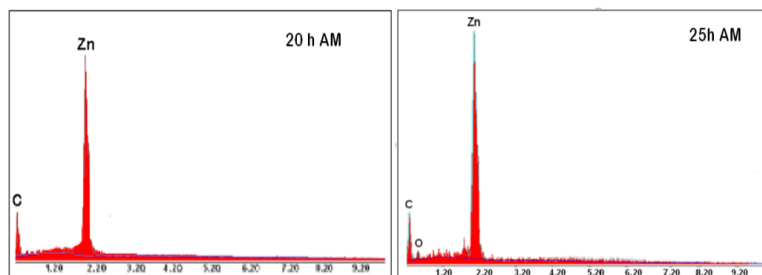


Fig. 4: Análisis químico cualitativo de las muestras de ZrC molidas a 20 y 25 h.

En la Figura 5 se observa el análisis termogravimétrico de las pinturas epóxicas.

En la Figura 5a, al comienzo del tratamiento térmico de los 20 a los 80  $^{\circ}\text{C}$  permanece constante la masa de la pintura sin polvos en un 100%. Mientras en la figura 5b y 5c, el intervalo se incrementa conforme disminuye el tamaño de partícula del ZrC en el polímero. Esto es, en la pintura de la figura 4b con partículas de 10 micras, el

intervalo donde permanece constante la masa del polímero (100%) es de 20-95°C y en la figura 5c, las partículas de ZrC tienen 120 nm de diámetro y este intervalo varia de 20-100°C.

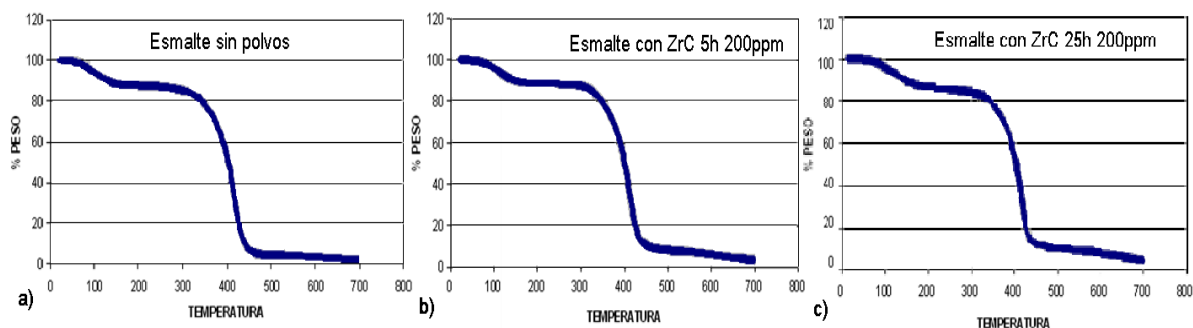


Fig. 5: Análisis termogravimétrico de las pinturas epóxicas a) Sin refuerzo, reforzadas con 200 ppm de ZrC molido a b) 5 horas y molido a c) 25h

Como se observa en todos los casos, la pintura presentó muy buena resistencia a la temperatura, ya que en el intervalo entre los 20 y 150°C, se degrada tan solo entre 10 y 17 por ciento, esta degradación puede considerarse debida al catalizador que usualmente es más volátil que la resina. A partir de los 150°C la degradación más alta ocurrió en la resina con los polvos con menor tamaño de partícula (ZrC molido a 25h y reforzante en 200 ppm, Figura 5c), como se observa la pendiente de la curva es mayor y su altura es menor entre los 150 y 400 grados centígrados. La menor pérdida de peso y menor degradación ocurre en la pintura con los polvos de mayor diámetro, aquellos molidos solo a 5 horas en este caso la pendiente de la curva se mantiene casi constante en un intervalo de temperatura entre 147 y 330°C. Entre los 150 y los 355°C en promedio, el esmalte con y sin refuerzo soporta bien la temperatura manteniendo una masa casi constante, hasta que finalmente a partir de los 355°C sufre degradación y alrededor de los 450°C se evapora la mayor parte del esmalte quedando tan solo un residuo. Este residuo solo se mantiene durante cierto intervalo de temperatura como se evidencia en la Figura 5, el esmalte que tiene una cantidad mayor de residuo es aquel que tiene las partículas de menor tamaño, puesto que son las más molidas. Si se incrementa la temperatura, vemos que lentamente el residuo tiende a desaparecer hacia los 700°C.

Tabla 4: Comportamiento de los esmaltes

| Muestra                       | 1ª. Pérdida de Peso (%P)/ΔTemp (°C) | Intervalo de Resistencia ΔT(°C) | Degradación ΔT(°C) | % Residuo/ΔT(°C) |
|-------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|--------------------|------------------|
| <b>Esmalte Solo</b>           | 16%/20-150                          | 20-330                          | 330-450            | 5% /450-550      |
| <b>Esmalte ZrC 5h 200ppm</b>  | 12% / 20-147                        | 20-330                          | 330-436            | 10% /436-580     |
| <b>Esmalte ZrC 25h 200ppm</b> | 17% /20-157                         | 20-378                          | 378-426            | 14%/426-620      |

En la Tabla 4 se detalla el comportamiento de estos esmaltes. En la primera columna de esta tabla se observa que la pintura reforzada con las partículas más pequeñas volatiliza más rápido el catalizador, esto puede ser, porque estas partículas son más activas químicamente y reaccionan con la pintura. También se observa que se volatiliza menos el catalizador con los carburos de mayor tamaño de partícula. Su baja reactividad también podría deberse a que no presentan oxidación, como vimos en la figura 3. La pintura que soporta más la temperatura sin degradarse es la de los polvos con menor tamaño de partícula. Sin embargo una vez que inicia la degradación la pintura sin polvos se evapora a menor velocidad que las otras dos. Mientras la pérdida de masa es mayor en la pintura con los polvos molidos a 25h. Posteriormente, en las tres pinturas se presenta residuo, y el residuo es mayor en la pintura con los polvos de menor diámetro, incluso el intervalo de



temperaturas donde este residuo es casi constante es mayor en la pintura ya mencionada. De acuerdo a Mohd *al.* (2012), el residuo en las resinas epóxicas tratadas térmicamente es debido principalmente a carbono, presente en un alto porcentaje en las cenizas del polímero, sin embargo los aditivos en la resina pueden alterar la composición del residuo, esto podría explicar los resultados antes presentados. El carburo de zirconio en partículas muy pequeñas puede formar parte de la composición del residuo y volverlo más resistente en cierto intervalo de temperatura, luego de este, también pierde resistencia y se degrada.

A manera de comparación, esta resina tiene un buen desempeño respecto de otras resinas como las reportadas por Su *et al.* (2002), ellos analizaron la degradación térmica de una resina epoxy-propoxy-bisfenol curadas con sustancias que contenían átomos de Br en proporciones mayores a las empleadas en el presente trabajo y encontraron que el esmalte tenía un índice de refracción de 1.8 y su resistencia térmica estaba entre los 20 y 317°C, a partir de esta temperatura estos esmaltes tuvieron residuos entre los 10 y 29 % del peso total. Un dato interesante sobre el estudio del comportamiento bajo temperatura de los esmaltes, es que en eventualidades como estallamiento de tuberías o incendios, el análisis podría arrojar datos sobre la temperatura alcanzada por el material ante dicha contingencia. Además es de resaltar que otro tipo de aplicaciones se pueden dar debido a la resistencia del esmalte a evaporarse en estos rangos de temperaturas.

Con el fin de comparar las propiedades de nuestro esmalte con el de la literatura se determinó el índice de refracción en un refractómetro ABBE Reichert Mark II Plus con lámpara emisora de luz visible. Y los resultados se reportan en la Tabla 5.

Tabla 5: Índice de refracción en los esmaltes.

| <b>Muestra<br/>4:2 resina:catalizador</b> | <b>Temperatura<br/>(°C)</b> | <b>Índice de refracción</b> |
|---|-----------------------------|-----------------------------|
| Esmalte sin ZrC                           | 21.9                        | 1.3631                      |
| Con ZrC 5h 200 ppm                        | 21.9                        | 1.3670                      |
| Con ZrC 25h 200 ppm                       | 22.2                        | 1.3656                      |

Como se puede ver en la tabla anterior, el esmalte inicial es transparente y esa transparencia a simple vista permaneció con ligeras alteraciones, como el hecho de que el esmalte con polvos se torna ligeramente amarillento. Estos cambios en la tonalidad del esmalte pueden explicarse al observar la Tabla 5. El índice de refracción en su parte real, presenta ligeras variaciones en función del tamaño de partícula. Si las partículas son más grandes dispersan más la luz visible (ZrC 5h 200ppm) respecto de aquellas más pequeñas (ZrC 25h 200 ppm), esto sin impedir que el esmalte se conserve transparente a la luz visible. Esto indica el material presentado en este trabajo, respecto al de Su *et al.* (2002), presenta una resistencia térmica excelente, e incluso mayor, aunque la cantidad de residuo es menor.

## CONCLUSIONES

En el presente trabajo se produjeron polvos nanoestructurados de carburo de zirconio, mediante aleación mecánica. Después de 25 horas los polvos adquirieron un tamaño promedio de 120nm. La estructura cristalina y la fase química de este material se preservaron hasta las 25 horas de molienda, tiempo a partir del cual el material presenta una ligera oxidación. Posteriormente, los polvos molidos se emplearon como refuerzo de un esmalte epóxico transparente y se observó que cuando se añaden al esmalte en una cantidad de 200 ppm, se preserva la transparencia del esmalte en la región visible del espectro electromagnético.

En cuanto al comportamiento térmico del esmalte epóxico con y sin polvos, al añadir ZrC en 200ppm en el esmalte epóxico, el intervalo de resistencia a la temperatura aumentó ligeramente de 330°C a 378°C en la pintura en la que los polvos cuyo tamaño de partícula promedio era de 120 nm. Sin embargo la degradación del

polímero a temperaturas mayores era menor si los polvos presentaban un tamaño de partícula mayor de 10.4  $\mu\text{m}$  en promedio. Al terminar la calcinación de la película se presenta un residuo cuyo porcentaje es función del tamaño de partícula del carburo usado como reforzante.

La pintura reforzada con 200 ppm de ZrC soporta la temperatura sin pérdida de masa entre 95 y 100 °C, con tamaños de partículas ZrC de 10  $\mu\text{m}$  y 120 nm respectivamente. La adición de polvos de ZrC a 200 ppm permite preservar la transparencia ante el espectro electromagnético visible.

## REFERENCIAS

1. Askelan, D.R. & Phulé, P. (2003). *The Science and Engineering of Materials*. 4ª. Edición: Brooks Cole, USA, pp. 703-708.
2. Cullity, B.D. (1956). *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison –Wesley Publishing Co., USA, pp. 99.
3. Díaz-Barriga, L., Orozco, E., Garibay-Febles, V., Bucio-Galindo, L., Mendoza-León, H., Castillo-Ocampo, P., *et al.* (2004). Nanofiber growth from cobalt carbide produced by mechanosynthesis. *J. Phys. Condens Matter*, 16, S2273-S2277.
4. Kim, S., Szlufarska, I. & Morgan, D. (2010). *Ab initio* study of point defect structures and energetics in ZrC. *J. Appl. Phys.*, 107(5), 53521-53529.
5. ICDD-The International Centre for Diffraction Data (2013). ICDD-PDF-2. <http://www.icdd.com/products/pdf2.htm>
6. Leconte, Y., Leparoux, M., Swiderska-Sroda, A., Gierlotka, S., Le Gallet, S., Portier, X., *et al.* (2007). SiC, TiC and ZrC Nanostructured Ceramics: Elaboration and Potentialities for Nuclear Applications. MRS Fall Meeting Proceedings, 1043 (1557-1559).
7. Mark, H.F., Othmer, D.F., Overberger, C.G. & Seaborg, G.T. (1978). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 3rd ed.: John Wiley & Sons Ed., New York, USA, pp. 480-497.
8. Mohd, M.F., Mohd M.S., Najmi, M., Alias, N., Abd, M.W., Alias, Y., *et al.* (2012). Corrosion and Heat Treatment of Paint Coating Containing Battery Cathode Waste Material-Epoxy Resin in 3.5 wt% Sodium Chloride Solution. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, 9633-9642.
9. Odian, G. (2004). *Principles of Polymerization*. 4ª Edición, John Wiley and Sons Ed., USA, pp. 128.
10. Shen, G., Tang, K., Qian, Y. & Chen, D. (2004). Assembly of carbide nanostructures at low temperature. *International Journal of Nanotechnology*, 1 (3), 366-378.
11. Su, W-F., Fu, Y-Ch. & Pan, W-P. (2002). Thermal properties of high refractive index epoxy resin system. *Acta Thermochimica*, 392-393, 385-389.
12. Suryanarayana, C. (2001). Mechanical Alloying and Milling. *Progress in Materials Science*, 46 (1-2), 1-184
13. Tienbao, X., Mackie, W.A. & Davis, P.R. (1996). Field Emission from ZrC films on Si and Mo Single Emitters and Emitter Arrays, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 14 (3), 2090-2092.
14. Yasuda, E., Inagaki, M., Kaneko, K., Endo, M., Aoya, A. & Tanabe, Y. (2003). *Carbon Alloys*. 1st Edition: Elsevier, Amsterdam, pp. 33-34.