



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ANÁLISIS DE LA POLIMERIZACIÓN DE RESINA FENÓLICA
UTILIZADA EN LA FABRICACIÓN DE MATERIALES DE FRICCIÓN
CON APLICACIÓN AUTOMOTRIZ

T e s i s

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

DIANA ITZEL MENDOZA MEJÍA



CIUDAD DE MÉXICO, 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: DRA. TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA BERESTNEVA

VOCAL: DR. BERNARDO CARREÓN CALDERÓN

SECRETARIO: DR. ALBERTO ROSAS ABURTO

1º SUPLENTE: DRA. ANNA KOZINA

2º SUPLENTE: IQ. YAMILETH YAZMIN MARTINEZ VEGA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO FRITEC, FRICCIÓN Y TECNOLOGÍA S.A. DE C.V.

LABORATORIO 213 DEL EDIFICIO E, FACULTAD DE QUÍMICA UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

DR. ALBERTO ROSAS ABURTO

SUPERVISOR TÉCNICO:

IQ. OSCAR RICARDO GARCÍA GONZÁLEZ

SUSTENTANTE:

DIANA ITZEL MENDOZA MEJÍA

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

A GRUPO KUO, FRICCIÓN Y TECNOLOGÍA S.A. DE C.V. *por los recursos y facilidades brindadas para la realización de este trabajo.*

A EL PROGRAMA DE APOYOS A PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN TECNOLÓGICA (PAPIIT) DE DGAPA-UNAM PAPIIT TA100818.

A LA FACULTAD DE QUÍMICA-UNAM, DR. ALBERTO ROSAS ABURTO
PAIP 5000–9167 *por todo el apoyo brindado.*

AL PROGRAMA UNIVERSITARIO DE LA DIVERSIDAD CULTURAL E INTERCULTURALIDAD (PUIC) *por todo el apoyo recibido a lo largo de mis estudios universitario.*

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO (UNAM) *por mi formación académica y por todas las oportunidades que me ha brindado.*

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES.....	I
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I.....	3
MARCO TEÓRICO	3
1.1. Tribología	3
1.2. Sistema tribológico	4
1.3. Clasificación de sistemas tribológicos.....	5
1.4. Sistema de frenado.....	6
1.5. Elementos de un sistema de frenado	7
1.6. Tipos de frenos (Elemento de frenado)	9
1.7. Materiales de fricción y su historia.....	12
1.8. Proceso de producción de un material de fricción.....	24
1.9. Definición de fricción y coeficiente de fricción	25
1.10. Desgaste.....	32
OBJETIVOS	33
Objetivo General.....	33
Objetivos Particulares	33
Hipótesis.....	33
Alcance	33
CAPITULO II.....	34
DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	34
2.1. Cinética de reacciones	34
2.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	35
2.3. Análisis termogravimétrico (TGA)	37
2.4. Método de Kissinger	38
2.5. Método de Ozawa	40
2.6. Caracterización de la resina fenólica por DSC y TGA	41
2.7. Fabricación de materiales de fricción.....	41
Técnicas para la evaluación de materiales de fricción.....	42
2.8. Análisis mecánico dinámico (DMA)	42
2.9. Dureza	44
2.10. Gravedad específica.....	44

2.11. Coeficiente de fricción y desgaste.....	46
2.12. Resistencia interna al corte.....	49
2.13. Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	50
CAPITULO III.....	52
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	52
3.1. Resultados TGA Y DSC.....	52
3.2. Resultados de análisis mecánico dinámico (DMA).....	70
3.3. Resultados de dureza.....	73
3.4. Resultados de gravedad específica.....	73
3.5. Resultados de coeficiente de fricción.....	75
3.6. Resultados de resistencia interna al corte.....	79
3.7. Resultados de morfología.....	81
3.8. Resumen de propiedades mecánicas y tribológicas.....	81
CONCLUSIONES.....	83
BIBLIOGRAFÍA.....	85

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Elementos de un sistema tribológico y sus interacciones.....	4
Figura 2. Elementos de un sistema de frenado.....	9
Figura 3. Componentes de freno de tambor.....	10
Figura 4. Componentes de freno de disco.....	12
Figura 5. Etapas de curado de una resina.....	21
Figura 6. Intermediarios de la reacción de la resina fenólica Novalaca®.....	22
Figura 7. Polimerización de una resina Novalaca® adicionada con hexametilentetramina (HMTA).....	23
Figura 8. Representación gráfica del coeficiente de fricción $\mu_f = \tan\alpha$ en un plano inclinado.....	27
Figura 9. Representación esquemática del torque en función del tiempo, aplicado durante el proceso de frenado.....	29
Figura 10. Comportamiento del coeficiente de fricción en función del tiempo.....	30
Figura 11. Representación gráfica del desgaste adhesivo y abrasivo.....	32
Figura 12. Curva típica de DSC asociada a la conversión del material.....	36
Figura 13. Curva típica de TGA asociada a la conversión del material.....	38
Figura 14. Dispositivo de resistencia interna al corte.....	49
Figura 15. Análisis vía TGA de la resina fenólica problema.....	52
Figura 16. Análisis térmico vía DSC de la resina fenólica problema.....	53
Figura 17. Análisis dinámicos vía DSC.....	55
Figura 18. Comparativo del análisis DSC a diferentes temperaturas isotérmicas.....	56
Figura 19. Curva DSC experimento isotérmico condición 140°C.....	57
Figura 20. Determinación de Tg de la resina sin curar y Tg máx. resina curada.....	60
Figura 21. Curvas DSC a 130°C y 145°C curados isotérmicos.....	62
Figura 22. Curva DSC y la conversión de la resina como función del tiempo a 130 °C.....	63
Figura 23. Curva DSC y la conversión de la resina como función del tiempo a 145°C.....	64
Figura 24. Determinación de Ea por el método de Kissinger.....	65
Figura 25. Determinación de Ea por el método de Ozawa.....	67
Figura 26. Energía de activación como función de la conversión.....	68
Figura 27. Gráfica DSC Mezcla de fricción.....	69
Figura 28. Comparativo de las curvas Tan delta de las diferentes condiciones de procesamiento.....	71
Figura 29. Módulo de almacenamiento resultados DMA.....	72
Figura 30. Valores promedio de dureza.....	73
Figura 31. Etapa de línea base de la prueba J661.....	76
Figura 32. Etapa de 1er desvanecimiento de la prueba J661.....	76
Figura 33. Etapa de primera recuperación de la prueba J661.....	77
Figura 34. Etapa de desgaste de la prueba J661.....	77
Figura 35. Etapa de 2do desvanecimiento de la prueba J661.....	78
Figura 36. Etapa de 2da recuperación de la prueba J661.....	78
Figura 37. Etapa de línea base final de la prueba J661.....	79
Figura 38. Curvas esfuerzo deformación de resistencia interna al corte.....	80
Figura 39. Morfología de la pastilla a las diferentes condiciones de procesamiento.....	81

INDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Ventajas y desventajas de freno de tambor.....</i>	<i>10</i>
<i>Tabla 2. Ventajas y desventajas de freno de disco.</i>	<i>11</i>
<i>Tabla 3. Componentes principales de un material de fricción [12]</i>	<i>17</i>
<i>Tabla 4. Etapas de prueba metodología SAE J661.....</i>	<i>47</i>
<i>Tabla 5. Clasificación del coeficiente de fricción acorde a SAE J866.....</i>	<i>48</i>
<i>Tabla 6. Condiciones isotérmicas utilizadas en el análisis vía DSC de la resina fenólica problema.....</i>	<i>54</i>
<i>Tabla 7. Condiciones dinámicas utilizadas en el análisis vía DSC de la resina fenólica problema.....</i>	<i>54</i>
<i>Tabla 8. Resultados cuantitativos de experimentos dinámicos vía DSC.....</i>	<i>56</i>
<i>Tabla 9. Resultados cuantitativos de experimentos isotérmicos vía DSC.....</i>	<i>58</i>
<i>Tabla 10. Condiciones experimentales de procesamiento de los materiales de fricción acorde a resultados DSC.</i>	<i>61</i>
<i>Tabla 11. Datos experimentales para el cálculo de E_a por el Método de Kissinger.....</i>	<i>65</i>
<i>Tabla 12. Datos experimentales para el cálculo de E_a por el método de Ozawa.....</i>	<i>66</i>
<i>Tabla 13. Resultados de T_g materiales de fricción.</i>	<i>71</i>
<i>Tabla 14. Resultados de gravedad específica.</i>	<i>73</i>
<i>Tabla 15. Resultados de densidad aparente.....</i>	<i>74</i>
<i>Tabla 16. Resultados de porosidad.....</i>	<i>74</i>
<i>Tabla 17. Resultados de coeficiente de fricción y desgaste</i>	<i>75</i>
<i>Tabla 18. Resultados de resistencia interna al corte.....</i>	<i>79</i>
<i>Tabla 19. Comparativo de propiedades de las diferentes condiciones de procesamiento</i>	<i>81</i>

ABREVIATURAS

<i>HMTA</i>	<i>Hexametilentetramina</i>
<i>Tg</i>	<i>Temperatura de transición vítrea</i>
<i>DSC</i>	<i>Calorimetría diferencial de barrido</i>
<i>TGA</i>	<i>Análisis termogravimétrico</i>
<i>DMA</i>	<i>Análisis mecánico dinámico</i>
<i>HRR</i>	<i>Escala de dureza Rockwell R</i>
<i>SEM</i>	<i>Microscopía electrónica de barrido</i>
<i>Ea</i>	<i>Energía de activación</i>
<i>CFF</i>	<i>Coeficiente de fricción en frío</i>
<i>CFC</i>	<i>Coeficiente de fricción en caliente</i>
<i>130°C S/H</i>	<i>Piezas fabricadas a temperatura de 130°C sin horneadas</i>
<i>130°C H</i>	<i>Piezas fabricadas a temperatura de 130°C horneadas</i>
<i>145°C S/H</i>	<i>Piezas fabricadas a temperatura de 145°C sin horneadas</i>
<i>145°C H</i>	<i>Piezas fabricadas a temperatura de 145°C horneadas</i>



INTRODUCCIÓN

Dentro del ámbito de la industria automotriz, la mejora en sus procesos de diseño y manufactura es una constante, incluyendo el diseño de los materiales. En estos procesos de mejora los sistemas de frenado de los vehículos constantemente buscan nuevos materiales que mejoren el desempeño en el frenado, que brinden un alto confort, además de que buscan reducir el riesgo ambiental derivado del desgaste de las partes por la acción del frenado mismo.

Durante décadas el asbesto fue utilizado como la principal materia prima para la fabricación de materiales de fricción debido a sus buenas propiedades de estabilidad térmica, resistencia al desgaste, baja densidad, alto punto de fusión y alto coeficiente de fricción. Pero en el año de 1986 investigaciones médicas encontraron que el uso de asbesto tiene efectos perjudiciales al sistema respiratorio, además de que se identificó como un agente carcinógeno si las personas están expuestas a este material por largos periodos de tiempo. Por ello la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) prohibió el uso del asbesto. Esto implicaba que las fabricaciones de materiales de fricción para carros nuevos fueran libres de su uso para septiembre de 1993, mientras que en el mercado de refacciones fuera para el año de 1996. Esta prohibición fue revocada, sin embargo, este hecho representó un cambio importante para los fabricantes de vehículos y de materiales de fricción [1] .

Desde entonces diversas fibras han sido utilizadas como sustituto del asbesto, sin embargo, las resinas fenólicas en combinación con otras materias primas (abrasivos, lubricantes, fibras, cargas) han sido las que presentan un mayor rendimiento tribológico por lo que estos materiales se han utilizado como aglomerante en la fabricación de materiales de fricción.



Por lo anterior, el propósito del presente trabajo es analizar las principales variables que afectan la polimerización de la resina fenólica, así como la evaluación de características tribológicas de diferentes materiales de fricción en la aplicación de freno de disco automotriz mediante pruebas a nivel laboratorio.

El análisis se centrará en el estudio de la polimerización de la resina fenólica utilizada en la fabricación de materiales de fricción, la etapa de prensado y horneado del proceso de producción de freno de disco donde las variables que inciden principalmente son temperatura, tiempo y presión.



CAPITULO I

MARCO TEÓRICO

1.1. Tribología

La palabra tribología deriva del griego *tribos* que significa frotamiento (fricción), incluye la interacción de superficies en movimiento ya sea la interacción de superficies sólidas, interacción entre sólidos-gases o sólidos-líquidos.

El término fue usado por primera vez en 1966 en la Gran Bretaña en donde se describía la pérdida anual de dinero causada por fricción ya que este fenómeno promueve el desgaste y la pérdida de energía, por lo tanto, el control de fricción representa un significativo ahorro económico.

La tribología es la ciencia que estudia todos los fenómenos involucrados cuando dos superficies estando en contacto bajo la acción de una carga y presentan un desplazamiento relativo entre ellas.

Estos fenómenos a los que refiere la definición de la tribología son la fricción, el desgaste y la lubricación [2].

Algunos de los principales temas de estudios de la tribología son los siguientes:

- La reducción del desgaste
- El manejo adecuado de la fricción
- La selección adecuada del sistema de lubricación
- La selección adecuada de los materiales a emplear en un sistema tribológico
- El tercer cuerpo (material consecuencia del desgaste de las superficies originales)

Los problemas en tribología son complejos debido a que involucran las propiedades de los materiales, las características de las superficies de contacto y las interacciones con el medio ambiente que rodea al sistema tribológico, entre otros



factores. Resolver un fenómeno tribológico requiere un enfoque multidisciplinario combinando técnicas mecánicas, químicas y físicas.

La importancia de la tribología radica en el estudio de la interacción de las superficies ya que este fenómeno determina o controla el funcionamiento de prácticamente todos los dispositivos desarrollados por el hombre.

Uno de los objetivos de la tribología es minimizar las dos principales desventajas del contacto entre superficies: la fricción y el desgaste; por lo que los especialistas en este tema han utilizado lubricantes con la finalidad de reducir el desgaste y la fricción, por consiguiente, lograr prolongar la vida útil de diversas maquinas, pero este no siempre es el caso, en la industria automotriz particularmente en frenos el objetivo es minimizar desgaste y maximizar la fricción.

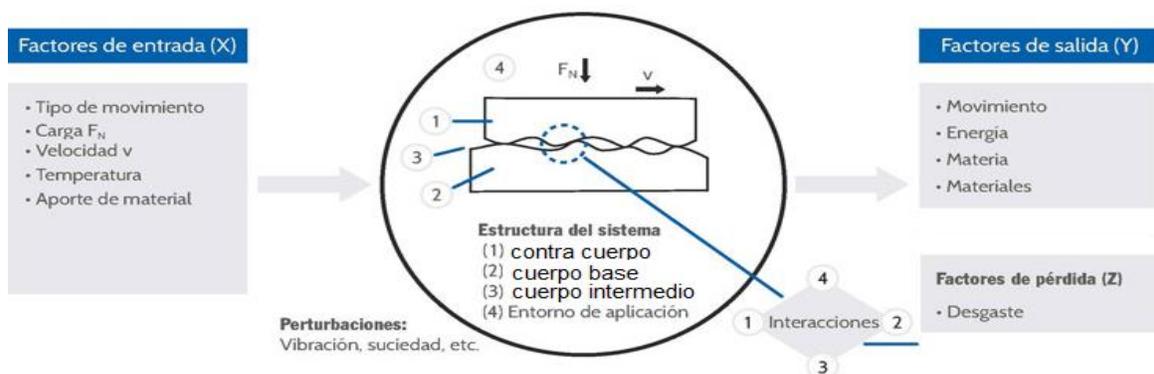


Figura 1. Elementos de un sistema tribológico y sus interacciones.

1.2. Sistema tribológico

Los sistemas tribológicos describen la fricción y el desgaste del contacto entre dos cuerpos. El cuerpo base y el contra cuerpo que se encuentran en movimiento con o sin un cuerpo intermedio. El cuerpo base siempre es sólido mientras que los otros dos cuerpos pueden ser sólido, líquido o gaseoso. Los sistemas tribológicos se centran en el estudio de la fricción y el desgaste como propiedades del sistema y no como características del material, si los aspectos dimensionales o geométricos del sistema son modificados, las propiedades de fricción y desgaste cambiarán considerablemente ver Figura 1 [3].



1.3. Clasificación de sistemas tribológicos

Existen dos clasificaciones de sistemas tribológicos:

Sistema tribológico cerrado. En este tipo de sistemas los componentes no interactúan con el entorno, sus elementos son partes permanentes de este y constantemente participan en el proceso tribológico. Por lo que el estudio de fricción y desgaste de estos sistemas debe de considerar todos los elementos que se encuentran dentro de él, principalmente las interacciones con el tercer cuerpo. Ejemplo de este tipo de sistemas tribológicos es la caja de velocidades de un automóvil donde sus componentes tales como engranes, válvulas no son afectados por el ambiente ya que no están un contacto directo y todo se mueve y recircula dentro de la caja [4].

Sistema tribológico abierto. Este tipo de sistemas es caracterizado por tener uno o más tribo-elementos que son movidos por el sistema y no están constantemente en contacto tribológico, además de ser afectados por las condiciones de flujo, temperatura y humedad del entorno.

Ejemplo de este tipo de sistema es el sistema de frenos, donde el material de fricción interactúa con el disco y/o tambor y a su vez con el ambiente que lo rodea.

En el tribo-sistema de frenos existen los tres fenómenos más relevantes del transporte:

- Transferencia de cantidad de movimiento, en la acción misma del frenado, al pasar de un elemento en movimiento a uno en reposo
- Transferencia de energía, debida al calentamiento por fricción y su disipación en el aire circundante
- Transferencia de masa, debida a la pérdida constante de material de fricción, desde las superficies originales al tercer cuerpo o al medio circundante También existe transferencia de masa del medio circundante al tribo-sistema de frenos, por ejemplo, la incorporación de lodo, residuos de asfalto, etc.



Ahora todos estos fenómenos involucrados causan efectos no previstos como la descomposición o deterioro de los materiales debido a la alta temperatura generada en la interfase entre el disco y la pastilla de frenado o el excesivo desgaste de los materiales en la superficie debido a la incorporación de material ajeno al tribo-sistema original. Por lo que estudiar de forma rigurosa estos sistemas es complicado como se puede observar.

En términos de transferencia de energía un sistema de frenos transforma energía cinética en calor y ruido en un periodo de tiempo muy corto. El calor es transferido a la atmosfera mediante un proceso de disipación por convección y por radiación y el resto del calor es disipado en el material de fricción por conducción a otros elementos del vehículo. La energía térmica generada proviene en parte del frenado mismo debido al roce entre las superficies rugosas involucradas, pero en otro sentido también proviene de la presencia de reacciones químicas que se generan debido a la degradación térmica de los materiales, área de estudio de la Triboquímica [5]. El sistema de frenos busca obtener un equilibrio térmico con el ambiente, para lograr esto el calor se transfiere del sistema con más alta temperatura al de menor temperatura de acuerdo con la ley cero de la termodinámica, es decir, de los componentes del sistema de frenos al ambiente [6, 7].

1.4. Sistema de frenado

El frenado en un vehículo es el fenómeno que ocurre cuando interacciona el material de fricción y la superficie en movimiento (disco o tambor de un automóvil) con el objetivo de frenar el vehículo. Como ya se mencionó el rozamiento entre la superficie del disco y las pastillas de fricción produce la transferencia de energía cinética (momentum), el cual se transfiere del elemento en movimiento (tambor o disco) al elemento estático (material de fricción), quienes a su vez descargan en el sistema llanta-piso. Además, este proceso en el freno genera calor por la acción de la fricción y residuos debido al desgaste de los cuerpos.



Pero hablar acerca de un sistema de frenado en la industria automotriz involucra otros elementos más allá de los cuerpos en contacto, también involucra: fluidos, líneas, pedales, palanca, llantas, carrocería, materiales de fricción etc. ya que todos estos elementos afectan el frenado.

Un sistema de frenado es diseñado para realizar una sola cosa “detener el vehículo”. Esto no es una tarea sencilla, ya que conlleva detener el vehículo en condiciones de alta velocidad, distancias cortas, además de parar el vehículo una y otra vez; por lo que los usuarios esperan un sistema libre de fallas y sin pérdida del control [8].

Las características preferentes que se buscan en un sistema de frenado son:

- El freno debe de ser capaz de detener un vehículo en movimiento, en distancias cortas cuando se presenten emergencias o frenados de pánico
- El conductor debe de tener el control durante el frenado y el vehículo no debe patinar o deslizarse lateralmente
- El freno debe de tener buena resistencia y bajo desgaste
- Los frenos deben de tener buenas características de confort en el frenado y su efectividad no debe de reducirse con el tiempo

1.5. Elementos de un sistema de frenado

Un completo sistema de frenado está constituido por tres elementos principales:

- 1. Elemento de accionamiento:** Es el encargado de la puesta en acción del dispositivo de frenado. Puede ser accionado por el conductor mediante el pedal o la mano, o sin la intervención directa del conductor.
- 2. Elemento de transmisión:** Es la unión de los elementos entre el pedal y el freno; el sistema puede ser mecánico, hidráulico, eléctrico o una combinación de estos. El elemento de transmisión de los sistemas de frenado funciona con el mismo principio, cuando los conductores presionan el pedal los frenos son aplicados. Existen diferentes tipos de elementos de transmisión:



- **Mecánico.** El sistema de frenado más simple cuenta con un elemento transmisor mecánico, su principio de funcionamiento se basa en presionar el pedal de freno y con esto asegurar que el material de fricción entre en contacto con el tambor o el disco.
 - **Hidráulico.** Otro tipo de elemento de transmisión es un sistema hidráulico que funciona a través del principio de Pascal: “La presión ejercida sobre un fluido incompresible y confinado dentro de un recipiente de paredes indeformables, se transmite con igual intensidad en todas las direcciones y en todos los puntos del fluido, es decir, la presión en todo el fluido es constante”. Todos los carros modernos usan un sistema hidráulico para operar los frenos, este sistema consta de cilindros, válvulas, mangueras, tuberías, etc., estando todos estos accesorios llenos de un fluido hidráulico. Un sistema hidráulico tiene dos funciones mover el material de fricción en contra del disco o el tambor y aplicar la fuerza para que el material de fricción actúe, y se lleve a cabo el frenado. Esto sucede cuando el conductor aplica una fuerza al pedal de frenado, el sistema hidráulico se encarga de amplificar y transferir esta fuerza hacia los pistones y estos a su vez localizados en el caliper, se encargan de presionar el material de fricción contra el disco o tambor
 - **Neumático.** En este tipo de sistemas los frenos son controlados por aire comprimido; este sistema es utilizado principalmente en vehículos comerciales y camiones. Una ventaja de los sistemas neumáticos es que son altamente seguros ya que una pequeña fuga de líquido de frenos no causa la pérdida total del frenado debido a que este es constantemente alimentado por un compresor [8].
- 3. Elemento de frenado:** Es la parte en el cual se originan las fuerzas que se oponen al movimiento del vehículo. El frenado generalmente se alcanza mediante la fricción o por acción eléctrica.



El funcionamiento del sistema de frenado se basa en aplicar una fuerza en el pedal por el conductor (elemento de accionamiento), esta es transmitida al sistema mecánico, hidráulico o neumático (elemento de transmisión) el cual se encarga de amplificar la fuerza y la trasmite a los pistones y estos a su vez presionan el material de fricción en contra del disco o tambor (elemento de frenado) ver Figura 2 [9].

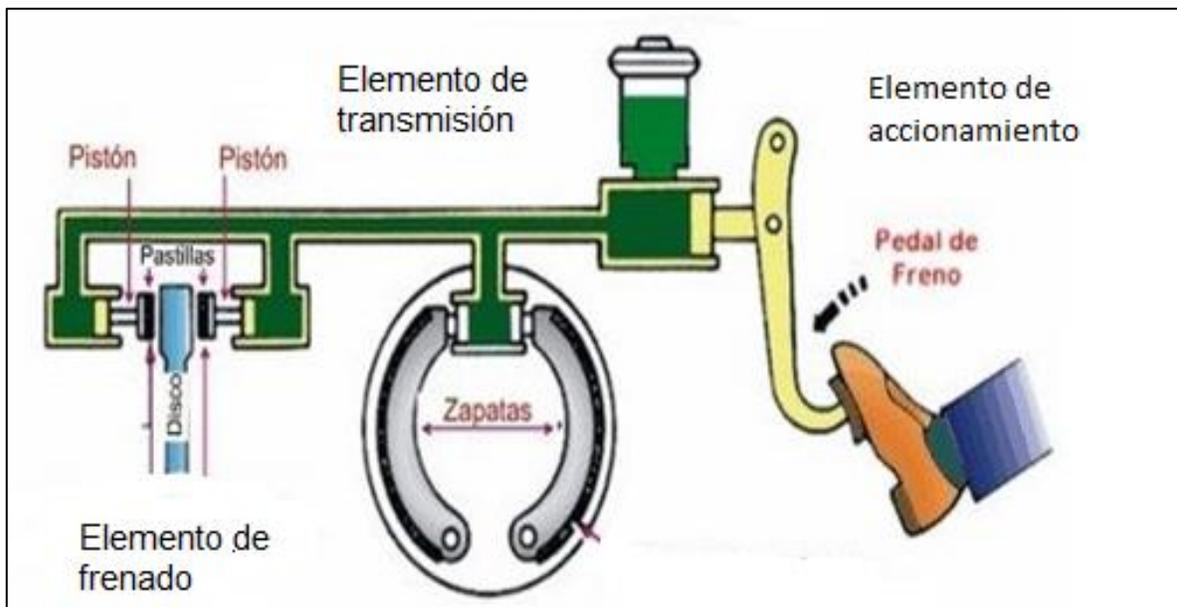


Figura 2. Elementos de un sistema de frenado.

1.6 Tipos de frenos (Elemento de frenado)

En el mercado se utilizan frenos de disco o frenos de tambor o una combinación de ambos en la mayoría de los vehículos. Su principal diferencia reside en la geometría del rotor, además de que el freno de disco tiene una mayor resistencia al desgaste ya que fueron diseñados para trabajar a altas temperaturas y tienen la ventaja de que el mantenimiento es más fácil.

Frenos de tambor

Este tipo de frenos está compuesto por una parte móvil, llamada tambor, que está montada sobre el buje de la rueda por medio de unos espárragos y tuercas, y un



elemento fijo, llamado plato, el cual lleva instalados los materiales de fricción y los mecanismos de accionamientos para que pueda desplazarse. El tambor es una parte crítica del sistema de frenado ya que, si es demasiado pequeño o flexible los frenos se desempeñarán de una manera pobre después de haber sido usados algunas veces. Por lo que el tamaño y el peso del freno de tambor son importantes ya que determinan cuanta energía puede absorber (ver Figura 3). Este tipo de frenos son usados principalmente en vehículos pesados para carga y pasajeros.

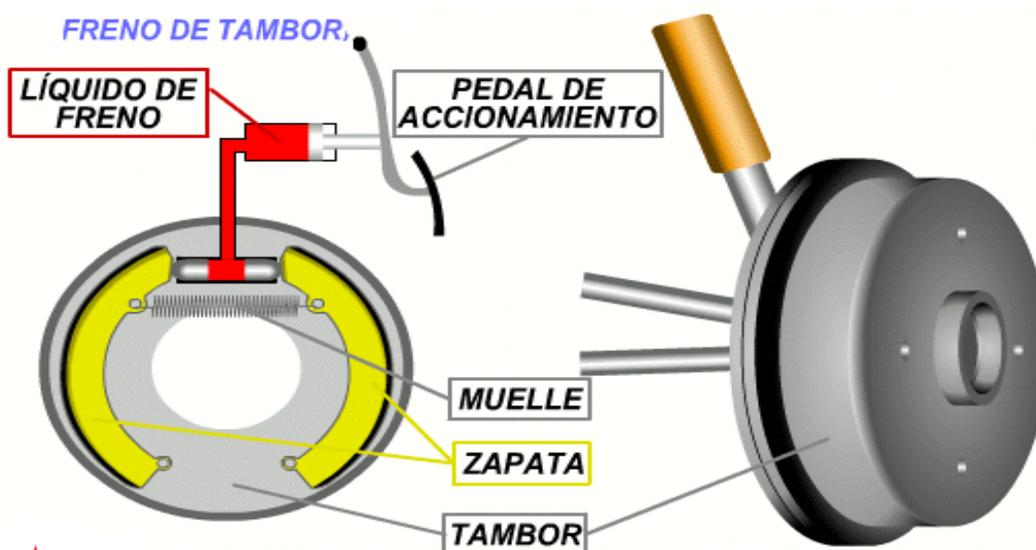


Figura 3. Componentes de freno de tambor.

Tabla 1. Ventajas y desventajas de freno de tambor.

Ventajas	Desventajas
Bajo costo y una larga duración	La disipación del calor no es muy efectiva por la geometría
Protegen el sistema en condiciones ambientales de lluvia o nieve	La modernización del sistema de frenos



Frenos de disco

Las dos principales funciones del freno de disco son la transmisión de la fuerza mecánica y la disipación de calor producido en la operación mediante la transformación de energía cinética del vehículo en energía térmica a través de fricción. Los frenos de disco son usados en las llantas delanteras de la mayoría de los vehículos modernos y en las cuatro llantas en autos de carreras. Fueron usados en los vehículos a finales de los 40s y a principios de los 70s reemplazaron los frenos de tambor en las llantas delanteras. Los principales componentes de los frenos de disco son:

Caliper: Es la parte que contiene los pistones y las pastillas de freno, su funcionalidad es conectar estos elementos con el disco/rotor ejerciendo presión hidráulica.

Rotor / Disco: Es la principal parte de rotación de este tipo de frenos, deben de ser durables y resistentes a ser dañados por las altas temperaturas que se puedan presentar en el frenado.

Pastillas de fricción: se encuentran localizadas adentro del caliper y son los responsables de que al contacto con el rotor disminuyan la velocidad o detengan al vehículo. Las pastillas de fricción están constituidas por un respaldo metálico, material de fricción y accesorios como el shim el cual reduce las emisiones de ruido, un detector de desgaste, entre otros aditamentos Figura 4 [8].

Tabla 2. Ventajas y desventajas de freno de disco.

Ventajas	Desventajas
Transfieren el calor con mayor facilidad a la atmosfera	Son más propensos al ruido
Mantenimiento más fácil	Provocan un daño mayor a los rotores
Tiene un mejor desempeño en el frenado ya que su diseño es más resistente	
Mayor resistencia al desgaste	

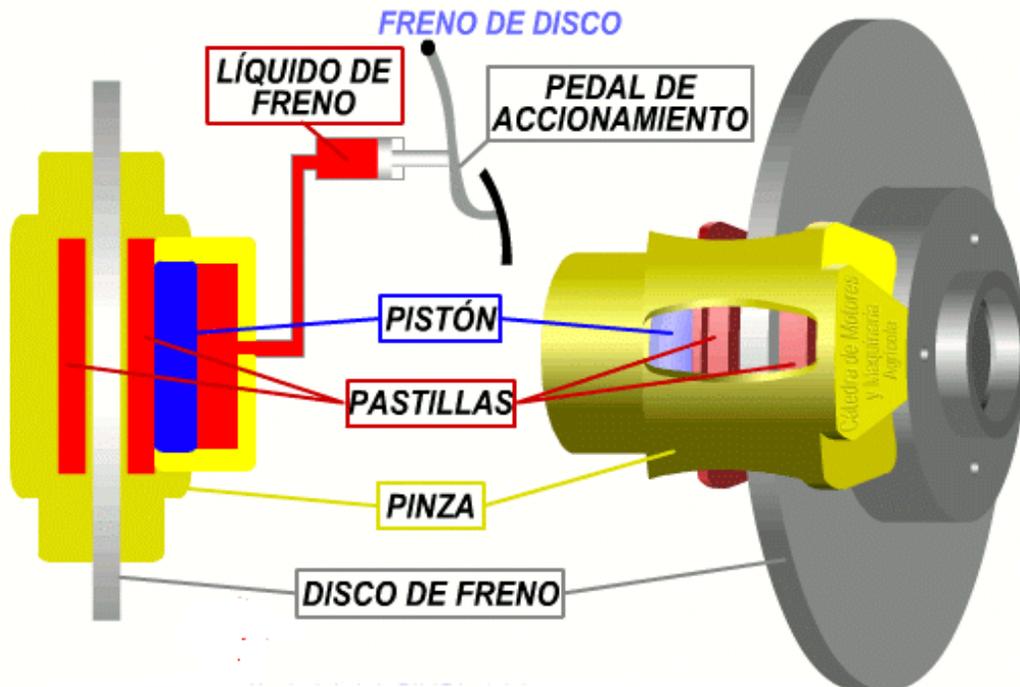


Figura 4. Componentes de freno de disco.

1.7 Materiales de fricción y su historia

La historia de la industria automotriz comenzó en el año de 1700 cuando Nicholas Cugnot convenció al rey de Francia de financiar el diseño de un vehículo de casi 10 toneladas para cargar cañones, sin embargo, él no pensó en como detener el vehículo, por lo que al ponerlo en funcionamiento este provocó el primer accidente automovilístico. En 1886, en Alemania, Gottlieb Daimler y Carl Benz cambiaron la historia del mundo al crear el primer prototipo de un motor de combustión interna; este hecho dio lugar al desarrollo de varios componentes del automóvil entre ellos el sistema de frenos. En 1890, el Estadounidense Elmer Ambrose Sperry inventó un disco conocido como freno magnético. Este fue colocado en contacto con otro disco. Sperry se dio cuenta que la fricción entre ambos discos daba como resultado el frenado. En 1897, Hebert Froad en Reino Unido es el primero en utilizar un material con la finalidad de frenar un vehículo; este material fue algodón el cual fue utilizado en vagonetas de trenes y en los primeros automóviles. Esta invención dio origen a



la creación de la compañía Ferodo que sigue fabricando materiales de frenado hasta la actualidad. Sin embargo, el uso de algodón presentaba problemas a altas temperaturas, es por lo que en 1908 Froot introduce asbesto el cual mejora sustancialmente el problema de temperatura; este material se convirtió en la base de materiales de fricción por las siguientes seis décadas, quien rápidamente sustituyó al algodón y mejoró el rendimiento y el tiempo de vida de los materiales de fricción. En los 60's los efectos perjudiciales a la salud del asbesto empezaron a ser documentados, pero fue a principios de la década de los 70's cuando la industria automotriz decidió eliminar su uso en materiales de fricción en favor de la salud [10] .

Las resinas orgánicas aparecieron en el mercado como reemplazo del asbesto, sin embargo, este tipo de materiales no son los ideales para cada aplicación que demanda el mercado, es por eso por lo que a lo largo de los años muchos investigadores se han preocupado por perfeccionar el sistema de frenos ya que es necesario contar con sistemas de frenado que garanticen que un automóvil frene cuando el conductor deba o desee detenerse.

Un material de fricción es la mezcla de componentes que friccionan con el tambor o el rotor en un vehículo. En frenos de disco son colocadas dos balatas constituidas por materiales de fricción y soporte metálico en el caliper. La superficie de fricción de los frenos es colocada frente al rotor y por lo tanto tienen una posición estacionaria, el rotor por su parte, se coloca en la llanta experimentando la misma velocidad de esta; durante el frenado el material de fricción es presionado contra el disco o tambor en movimiento y por lo tanto es susceptible a desgastarse.

Un material de fricción es un material compuesto (compósito) el cual puede ser definido como un material que resulta de la combinación de dos o más materiales con mejores propiedades que sus componentes por sí solos. Los materiales compósitos están constituidos por dos fases: la matriz y el refuerzo. La fase matriz



suele ser la más tenaz, aunque la menos resistente y dura. La fase reforzante, por el contrario, es la de mayor resistencia, con más alto módulo elástico y la de mayor fragilidad. Se puede decir que la fase reforzante aporta rigidez y resistencia y que la fase matriz aglomera a la fase reforzante dando forma y transmitiendo los esfuerzos. Por lo que en un material de fricción la fase matriz está constituida por la resina y las fibras constituyen la fase reforzante [11].

Aunado a las propiedades mecánicas, es importante la evaluación de las propiedades tribológicas. El coeficiente de fricción entre el material de fricción y el disco o tambor determina en gran medida la energía necesaria para el frenado. Un buen material de fricción debe de tener las siguientes características:

- Coeficiente de fricción acorde a la aplicación a utilizar
- La composición adecuada para el coeficiente de fricción requerido
- Coeficiente de fricción estable a cambios de temperatura
- Resistencia al desgaste
- Que no dañe la superficie con la que se encuentre en contacto
- Bajas frecuencias de ruido cuando los frenos sean aplicados
- Equilibrio entre la abrasión y el desgaste
- Deformación adecuada que asegure que el material absorba vibraciones e irregularidades al entrar en contacto con una superficie
- Resistencia a la corrosión
- Buena conductividad térmica
- No absorba agua, aceite, líquido de frenos

Sin embargo, el desempeño de un material de fricción no es una característica inherente de este material, más bien es el resultado de diversos factores. Investigaciones al respecto han encontrado que los materiales de fricción son afectados principalmente por los siguientes aspectos.



- Composición y características de los materiales (físicas, químicas y mecánicas)
- Condiciones de frenado (presión de frenado, temperatura inicial de frenado, tiempo de frenado, incrementos de temperatura, velocidad inicial de frenado)
- Condiciones ambientales tales como temperatura, humedad, corrientes de aire
- Parámetros estructurales tales como tamaño, forma del material de fricción
- Condiciones superficiales (rugosidad)

Existen diferentes tipos de materiales de fricción, cada uno con características particulares para alguna aplicación.

Materiales orgánicos: La mayoría de los materiales de fricción en el mercado son de este tipo y son utilizados en su mayoría en vehículos ligeros, generalmente trabajan bien a bajas temperaturas, sin embargo, el coeficiente de fricción cae a altas temperaturas y ocurre un desgaste prematuro. Están constituidos de resinas o caucho como aglomerante, fibras orgánicas como kevlar, además de aditivos y cargas inorgánicas. Una de sus grandes ventajas es que son considerados amigables con el medio ambiente además de su bajo costo.

Materiales metálicos: Este tipo de materiales fueron desarrollados para operar a temperaturas altas, son más costoso que los materiales orgánicos, no tiene el mejor rendimiento en frío ya que su coeficiente de fricción es bajo además de ocasionar un desgaste mayor en la superficie de contacto y pueden ser precursores de altas frecuencias de ruido.

Existen diversos materiales metálicos fabricados a base de hierro, cobre o una combinación de hierro-cobre. Los fabricados a base de hierro tienen una alta resistencia térmica y alta dureza. Los materiales a base de cobre tienen un menor coeficiente de fricción, pero más estable, una buena conductividad térmica y resistencia al desgaste más alta. Los fabricados a base de hierro-cobre tienen las características de ambos, destacando la alta conductividad térmica.



Materiales semimetálicos: Para resolver algunos de los problemas que presentan los materiales orgánicos y los metálicos surgieron los semimetálicos, este tipo de materiales tienen algunas de las características de los mencionados previamente. A altas temperaturas tienen un coeficiente de fricción y una resistencia al desgaste similar a los materiales que se producían con asbestos y a bajas temperaturas su coeficiente de fricción es superior y su resistencia al desgaste es similar o menor. Los materiales semimetálicos tienen características de fricción estables con un bajo porcentaje de desgaste cuando la temperatura aumenta en comparación con otros tipos de materiales de fricción, sus limitaciones son que en vehículos pesados donde la temperatura tiende a incrementar drásticamente el material de fricción puede descomponerse. Los principales componentes de este tipo de materiales son fibras metálicas, fibras cerámicas, polvo de hierro y cobre.

Las principales características de este tipo de materiales son:

- Buena resistencia térmica
- Baja generación de frecuencias de ruido
- Excelentes propiedades tribológicas

Algunas de las desventajas de estas aplicaciones es que tienden a oxidarse fácilmente y provocar daños serios al disco del freno [6].

Generalmente los materiales de fricción son elaborados con diversos componentes, todos ellos contribuyen a su desempeño final. La formulación típica de materiales de fricción presenta una composición como la que se muestra a continuación en la Tabla 3.



Tabla 3. Componentes principales de un material de fricción [12] .

Componente	(Volumen %)	Función principal
Resina	20-25	Aglomerar los componentes
Cargas	20-25	Incrementar propiedades tribológicas, mecánicas y disminución de costo
Fibras	15-20	Reforzar el material de fricción, dando estructura.
Lubricantes	5-10	Disminuir desgaste
Abrasivos	3-5	Aumentar el coeficiente de fricción

Fibras. La principal función de las fibras es reforzar el material de fricción, proveer fuerza mecánica, mejora la estabilidad del coeficiente de fricción, la resistencia a la tracción, la tenacidad. Las fibras son principalmente utilizadas para mejorar el rendimiento del material de fricción, existen diferentes tipos de fibras usadas en el mercado tales como fibras de acero, cerámicas, vidrio o silicatos de aluminio. La fibra de vidrio tiene un punto de fusión alto 1430°C , pero su conductividad tiende a ser baja 0.04 W/mK por lo que no puede ser utilizada como el único reforzamiento en materiales de fricción, también son utilizadas las fibras metálicas de acero, latón y cobre que por sus altas conductividades son capaces de remover el calor generado en la superficie de fricción rápidamente.

Cargas. Las cargas son agregadas a la matriz polimérica con la finalidad de incrementar sus propiedades tribológicas, mecánicas y disminuir los costos; estos materiales pueden ser orgánicos, inorgánicos o metálicos. Son agregadas a los materiales de fricción básicamente para reducir los costos, adicionalmente ellos mejoran propiedades del material tales como dureza, desempeño en fricción y mecánico. El uso de cargas depende de la aplicación en la que será utilizada el material de fricción, por ejemplo, en materiales metálicos se genera un alto ruido lo que requiere una mayor cantidad de cargas que eviten la emisión de este tipo de frecuencias. En cambio, las mezclas con un alto contenido de orgánicos y metales



con diferentes coeficientes de expansión térmica requieren una significativa cantidad de trióxido de molibdeno para evitar la formación de grietas.

Cargas minerales. Este tipo de materiales le dan propiedades al material de fricción tales como resistencia a la abrasión, resistencia a altas temperaturas. Algunas cargas minerales comunes son la barita, magnesita, carbonatos.

Cargas metálicas. Sus principales funciones en un material de fricción es homogenizar el coeficiente de fricción, así como mejorar la transferencia de calor del material de fricción al caliper, ejemplos comunes son el cobre o el bronce.

Modificadores de fricción o aditivos. En los materiales que son adheridos como modificadores de fricción deben de tener un impacto directo en las propiedades de fricción y en el control de desgaste del material, en el desempeño del frenado y en el contacto entre la balata y el disco. Son clasificados en tres tipos abrasivos, lubricantes y otros.

Abrasivos. Los abrasivos mejoran el coeficiente de fricción, especialmente al iniciar una parada incrementan el coeficiente de fricción, sin embargo, una gran cantidad de abrasivos puede dañar la superficie del disco, tener una alta variación en el coeficiente de fricción y una inestabilidad en el frenado. El abrasivo tiene efectos óptimos en un rango de temperatura determinada, el desgaste depende del tipo de abrasivo y de la morfología de este. Los abrasivos son capaces de estabilizar o destruir el tercer cuerpo, removiendo óxidos de hierro generados en la superficie de frenado (tercer cuerpo), que es la capa formada entre el material de fricción y el disco, el cual tiene una influencia directamente con el desgaste y la posible pérdida de frenado. El principal material utilizado es el óxido de aluminio conocido como alúmina que es resistente a todos los gases excepto flúor, ácido clorhídrico y ácido fosfórico, el cual puede ser atacado en presencia de vapores alcalinos con baja pureza. Otros materiales utilizados son óxidos de zirconio, cromo y silicatos



Lubricantes. Los lubricantes en los materiales de fricción tienen la finalidad de modificar o estabilizar el coeficiente de fricción durante el frenado y reducir el desgaste principalmente a altas temperaturas. En algunas ocasiones reaccionan con oxígeno para ayudar a la interacción de las superficies de frenado. Son generalmente añadidos en pequeñas cantidades y en un sistema de frenado sus funciones son reducir el desgaste, ruido y mejorar el contacto entre el disco y las balatas. Una de sus desventajas es la reducción de propiedades mecánicas en el material de fricción y al igual que los abrasivos tienen un desempeño adecuado en un rango de temperatura determinado. El principal material usado como lubricante es el grafito el cual es capaz de disipar calor por ser un excelente conductor del calor y la electricidad, resistente a ácidos y sulfatos de amonio. Otros materiales utilizados son silica y sulfuros. En general incrementar el contenido de lubricantes en materiales de fricción incrementa la estabilidad del material y reduce el área de contacto de fricción.

Otros modificadores de fricción. Entre estos modificadores de fricción tenemos el hierro debido a su dureza, ductilidad, resistencia al calor y estabilidad, uno de sus beneficios es la reducción de vibraciones, es utilizado en forma de polvo [6, 12].

Resinas fenólicas:

El propósito de la utilización de la resina en un material de fricción es que sea el aglomerante, es decir, que cumpla con la función de mantener la integridad de la estructura bajo esfuerzos mecánicos y térmicos.

Aunque un material de fricción es compuesto por aproximadamente 30 componentes, la resina fenólica ha desempeñado un papel importante, ya que durante el frenado cuando el material de fricción alcanza temperaturas elevadas en su superficie dependiendo de la tensión y tipo de vehículo, el desempeño de la resina juega un papel muy importante y debido a esto ha sido catalogado como el que mejor mantiene la integridad del sistema de frenado.



Durante el proceso de producción de los materiales de fricción la resina fluye y aglomera a los componentes de la mezcla. La elección de la resina fenólica radica en las características requeridas para el material de fricción a fabricar. En efecto la resina tiene una directa relación con estabilidad térmica, durabilidad y dureza del material de fricción debido a sus características tales como:

- Excelente estabilidad térmica y mecánica
- Buena resistencia a la humedad
- Baja toxicidad

Sin embargo, su comportamiento mecánico, químico y térmico se encuentra condicionado por el desarrollo de su proceso de polimerización. El conocimiento de los mecanismos y las reacciones que se llevan a cabo durante este proceso permiten establecer modelos cinéticos y simular la reacción y en algunos casos predecir y controlar las propiedades finales del material.

El grado de polimerización depende fuertemente de diversos factores como el tiempo, la temperatura de proceso, el agente de curado; por lo que es necesario considerar la variación de estos factores. En materiales de fricción las resinas epoxy, siliconas y principalmente resinas Novalaca® son altamente utilizadas ya que proveen un balance entre el desempeño del producto final y el costo.

Las resinas fenol-formaldehído son polímeros termoestables, sintetizados en condiciones básicas o ácidas. Un resol, resina catalizada en condiciones alcalinas, en la que su relación molar fenol/formaldehído es inferior a la mitad, la etapa de polimerización se realiza por sí misma, sin la necesidad de añadir un agente endurecedor. Las resinas conocidas como Novalacas® son sintetizadas en condiciones ácidas, poseen una relación molar fenol/formaldehído superior a la mitad, es decir, el reactivo en exceso es fenol, adicionadas con un agente de curado como hexametilentetramina (HMTA) con la finalidad de que el prepolímero policondense y forme una resina termoestable. Antes de la etapa de polimerización



se comportan como un termoplástico y después de su polimerización cambia de un estado termoplástico a un denso y presenta mayor resistencia al calor.

El curado de las resinas consiste en el aumento del tamaño de sus moléculas a través de procesos de alargamiento, ramificación y entrecruzamiento de las cadenas para formar una red tridimensional de elevado peso molecular; este es un proceso complejo que tiene lugar en varias etapas (ver Figura 5).

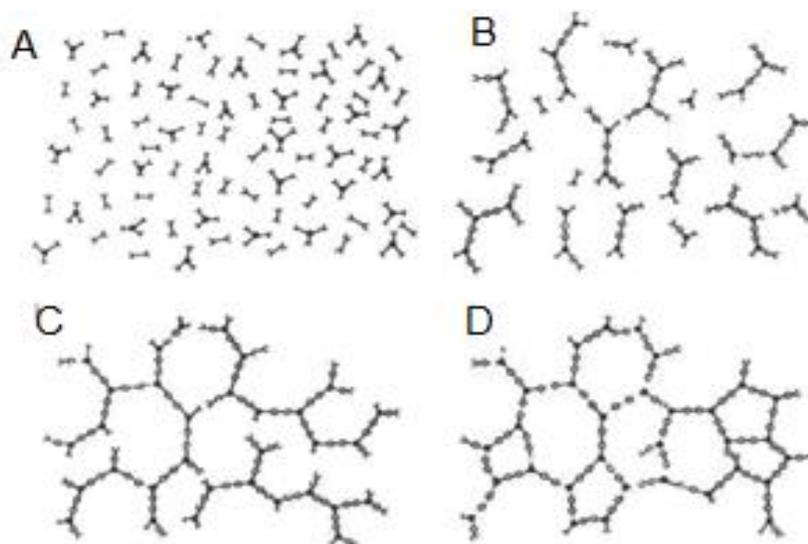


Figura 5. Etapas de curado de una resina.

Etapa A: Al someter al prepolímero formulado a la acción del calor, sus cadenas, que son más o menos lineales (monómeros), empiezan a crecer y ramificarse.

Etapa B: El fenómeno de vitrificación consiste en la transformación de un líquido viscoso, de un gel elástico o de ambos estados en una estructura cristalina, tiene lugar cuando se alcanza la temperatura de transición vítrea (T_g). Durante este proceso se produce la práctica interrupción del curado, ya que en el estado cristalino dicho proceso es extremadamente lento. La causa de esta disminución se debe a que la cinética del proceso global pasa a estar controlada por la difusión en lugar de la reacción química que es el momento previo al punto de gel o gelificación.



Si continúa la reacción, aumenta rápidamente el peso molecular, produciéndose un aumento del entrecruzamiento.

Etapa C: Se lleva a cabo la condensación de cadenas entre sí.

Etapa D: Finalmente, se obtiene el polímero termoestable completamente desarrollado, formado por el entrecruzamiento total de sus cadenas [13, 14] .

La polimerización de una resina Novalaca® adicionada con hexametilentetramina (HMTA) se lleva a cabo en dos etapas (ver Figura 7):

1ª Etapa: formación de intermediarios tales como benzoxazinas y bencilaminas ver Figura 6 (la cantidad de cada intermediario depende de las posiciones orto y para libres disponibles).

2ª Etapa: Descomposición, oxidación y reacciones posteriores de los intermediarios iniciales para producir puentes de metileno entre anillos fenólicos, aminas, amidas, metilfenol, benzaldehído entre otras trazas de materiales para la extensión de la cadena y la reticulación.

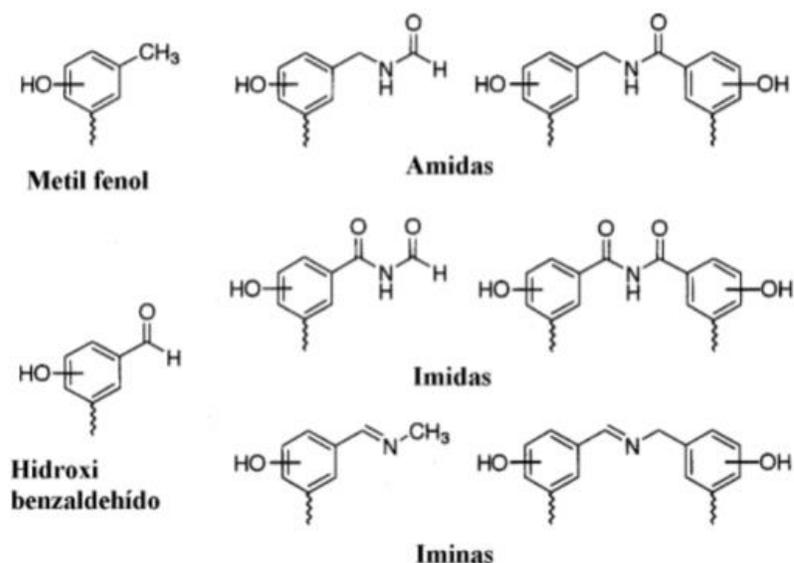


Figura 6. Intermediarios de la reacción de la resina fenólica Novalaca®.

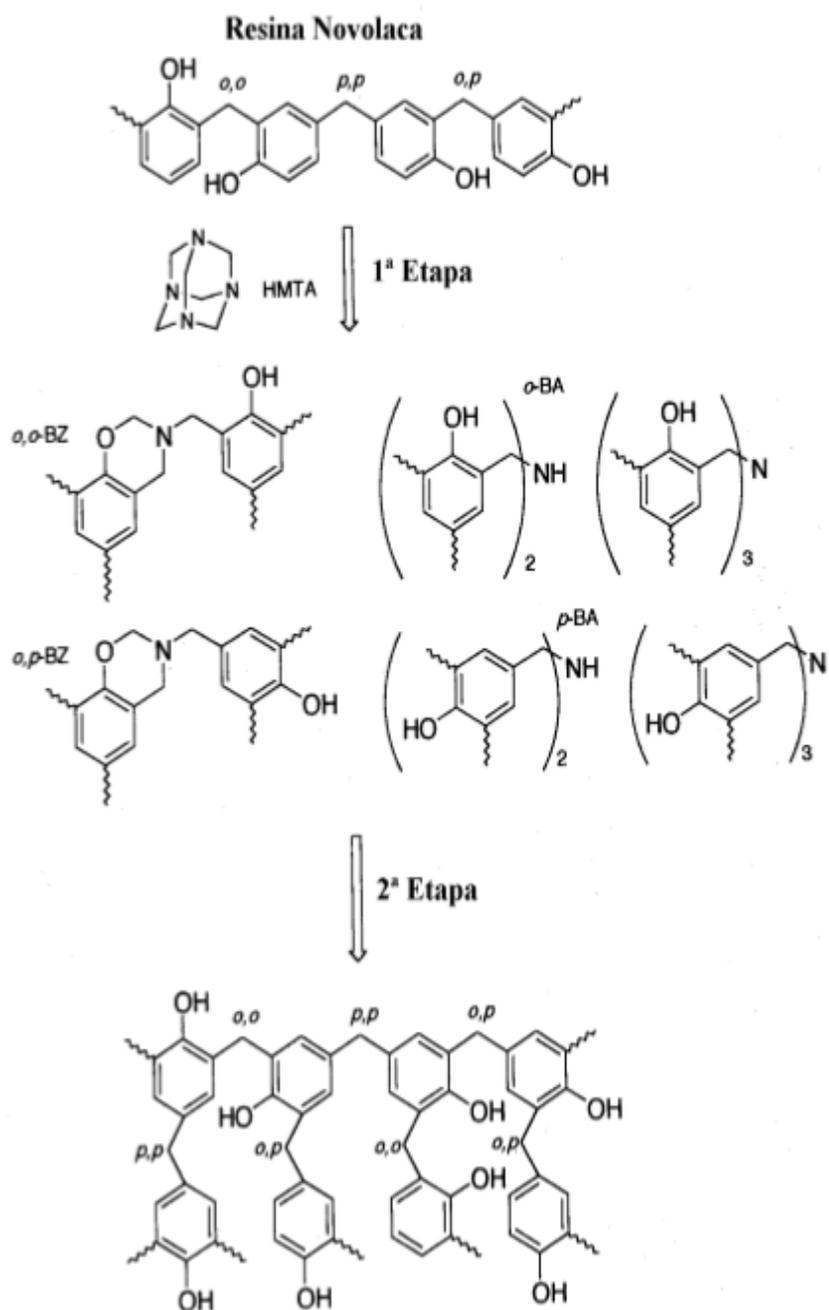


Figura 7. Polimerización de una resina Novolaca® adicionada con hexametilentetramina (HMTA).



La resina Novolaca® es un prepolímero termoplástico que mediante la adición de agentes de curado tales como HMTA se transforma en un polímero termoestable.

El curado de la resina Novolaca® en polvo mezclada con HMTA da lugar a una primera etapa de fusión durante su calentamiento. A continuación, el prepolímero adquiere un aspecto elástico, se incrementa su módulo de almacenamiento, aumenta su densidad de entrecruzamiento y rigidez. El curado de la resina implica la descomposición térmica del HMTA en amoníaco que se libera y formaldehído que reacciona con la resina Novolaca® contribuyendo a potenciar su entrecruzamiento [15].

1.8 Proceso de producción de un material de fricción

El desempeño de un material de fricción no solo depende de la composición del material sino también del proceso de fabricación. Las principales etapas en la fabricación son:

Mezclado: No existe un proceso de mezclado definido, es de acuerdo con el tipo de formulación y las materias primas utilizadas. El principal objetivo de este proceso es homogeneizar la formulación, el cual se realiza en seco después de pesar las materias primas; en 1960 se desarrolló el mezclado a alta velocidad lo que permitió eliminar la necesidad de mezclar en dos etapas.

Prensado: En esta etapa la mezcla del material de fricción es introducido en un molde y es sometido a diferentes condiciones de temperatura, presión, ciclos de desgaseos que dependen de la composición del material de fricción, las dimensiones finales deseadas, la presión a la que es sometido el material debe ser suficiente para asegurar su compactación, además que con el efecto de la temperatura en esta etapa facilita el flujo de la resina que debe de aglomerar todos los componentes. Los moldes en los que es colocada la mezcla generalmente tienen agujeros que permiten una mejor evacuación de los gases producidos en el proceso, lo que mejora la resistencia mecánica del material de fricción y previene el ampollamiento, lo cual es considerado una falla estructural en el material de fricción.



Uno de los aspectos importantes en esta etapa es la impregnación del soporte metálico con la mezcla del material de fricción.

Horneado: El objetivo de esta etapa es complementar la polimerización de las resinas que se inició en el proceso previo (prensado), además de lograr una compactación perfecta y pérdida de volátiles. Esta etapa se lleva a cabo en un horno a una temperatura necesaria para complementar la polimerización y obtener una adecuada cohesión en el material. Este proceso tiene que ser optimizado de acuerdo con la descomposición del material, además de que si los gases se generan rápidamente en esta etapa pueden difundirse y quedar atrapados formando ampollas en la superficie del material de fricción.

Escorchado: Este tratamiento a la superficie del material de fricción principalmente consiste en aplicar una alta temperatura por un periodo corto de tiempo con la finalidad de eliminar el exceso de materiales orgánicos en la superficie y evitar pérdidas de frenado al lograr un asentamiento adecuado entre el material de fricción y el rotor [6].

1.9 Definición de fricción y coeficiente de fricción

Se define la fuerza mecánica que existe cuando dos superficies que están en contacto, deslizándose una con otra, siempre existe oposición al movimiento que se llama fuerza de fricción y actúa en dirección contraria al deslizamiento; el trabajo de esta fuerza puede traducirse en una deformación, desgaste o generación de calor. La magnitud de esta resistencia está en función de los materiales, geometrías, las características superficiales de los cuerpos en movimiento, las condiciones de operación y ambientales. En términos generales la fricción aumenta con la carga, la rugosidad y puede disminuir con el uso de lubricantes. En 1699 el francés Guillaume Amontons presentó los resultados de su investigación en relación con la fricción y definió la primera y la segunda ley de la fricción [3].



Primera ley de fricción: la fuerza de fricción es directamente proporcional a la fuerza normal aplicada donde la constante de proporcionalidad es el coeficiente de fricción

$$F_f = \mu_f W \quad (1)$$

Donde F_f es la fuerza de fricción [N], W es la fuerza normal aplicada [N] y μ_f es el coeficiente de fricción del sistema.

Segunda ley de fricción: La fuerza de fricción es independiente de la aparente área de contacto.

Charles-Augustin Coulomb fue quien introdujo la diferencia entre la fricción estática y fricción dinámica y con esto formulo la tercera ley de fricción en 1780.

Tercera ley de fricción: El coeficiente de fricción es independiente de la velocidad de desplazamiento.

Coefficiente de fricción cinético o dinámico: La Sociedad Americana de Ensayos y Materiales define el coeficiente cinético o dinámico de fricción como el coeficiente bajo condiciones de movimiento relativo macroscópico de dos cuerpos.

Coefficiente de fricción estático: se define como el coeficiente de fricción correspondiente a la fuerza máxima que debe superarse para iniciar el movimiento macroscópico entre dos cuerpos, el valor máximo de la fricción estática a veces se conoce como fricción limitante, definido de esta manera por la Sociedad Americana de Ensayos y Materiales.

Es decir, antes de iniciar el movimiento se le llama coeficiente de fricción estático, después del movimiento coeficiente de fricción dinámico. Este coeficiente dinámico de fricción es usualmente menor que el coeficiente estático.

El coeficiente de fricción no es una propiedad del material sino es mejor descrita como propiedad de sistema. Por ejemplo, una de las formas cómo es definido el



coeficiente de fricción se refiere al ángulo máximo que un plano inclinado alcanza antes de que uno de los elementos se deslice, iniciando así el movimiento (Figura 8).

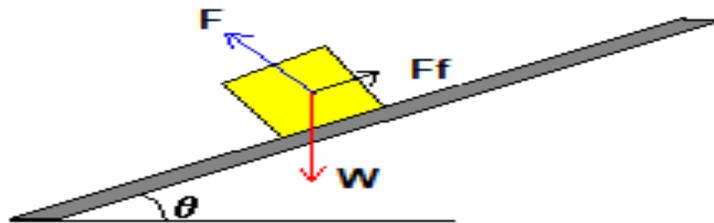


Figura 8. Representación gráfica del coeficiente de fricción $\mu_f = \tan(\alpha)$ en un plano inclinado.

Su ecuación correspondiente sería la siguiente donde α es el ángulo de inclinación del plano.

$$\mu_f = \frac{F_f}{N} = \tan(\alpha) \quad (2)$$

El coeficiente de fricción también es visto más como una propiedad material que como una propiedad de un sistema en elementos lubricados. Para ello requerimos las definiciones precisas de la fuerza de fricción y la carga [16]:

$$F_f = A_e \tau_e \quad (3)$$

Donde F_f es la fuerza de fricción [N], A_e es el área de contacto real [m²] (considerando la rugosidad del material) y τ_e es el esfuerzo cortante efectivo del material [Pa].

Por otro lado, la carga aplicada se expresa como:

$$W = A_e P_y \quad (4)$$

Donde W es la carga aplicada [N], P_y es el esfuerzo de flujo plástico del material relacionado con la dureza superficial del mismo [Pa].



$$P_y = 3\sigma_y \quad (5)$$

Donde σ_y es el límite elástico del material. Este principio aplica a materiales rígidos elásticos como los metales.

De aquí podemos definir el coeficiente de fricción μ_f derivado del contacto entre dos cuerpos como:

$$\mu_f = \frac{F_f}{W} = \frac{\tau_e}{P_y} \quad (6)$$

Donde μ_f es el coeficiente de fricción del sistema. Considerando la ecuación 6 se puede expresar de una forma más general el cálculo del coeficiente de fricción al sustituir el área efectiva de contacto, la cual es una función de la carga. Entre mayor carga se asume que un cuerpo se deforma sobre el otro dejando una huella mayor. La expresión general del coeficiente de fricción queda como sigue [16]:

$$\mu_f = \frac{F_f}{W} = \frac{\int_0^L \int_0^{2\pi R} \tau_e \, dx \, dy}{\int_0^L \int_0^{2\pi R} P_y \, dx \, dy} \quad (7)$$

Ahora bien, tanto τ_e como P_y son función de la posición x o y y así como de variable en particular como la velocidad de los elementos, la rugosidad, la viscosidad de un fluido si el sistema está lubricado, el espesor de capa de lubricante, entre otros factores. En este caso el coeficiente de fricción se asume como el contacto entre una superficie recta y otra semiesférica, por ello el término $2 \pi R$ y L que es la longitud de la huella dejada entre cuerpos.

En un sistema de freno en general (no solo pensado en la industria automotriz), el coeficiente de fricción puede calcularse no como el cociente del producto de un área por un esfuerzo cortante entre esa misma área por un esfuerzo normal, sino como una relación de torques (fuerza por distancia).



En la Figura 9 observamos una representación esquemática que muestra la relación que guarda el torque aplicado a un sistema para frenarlo vs el tiempo [17]. Cabe señalar que el proceso para detener un elemento en movimiento (frenarlo), habitualmente se lleva a cabo en fracciones de segundo, por lo que se observa en la Figura 9 no pasaría de unos segundos para el frenado de un vehículo. Al frenar un elemento este incrementa su torque en forma considerable y en corto tiempo (pendiente pronunciada), posterior a ello hay un corto tiempo donde el torque se mantiene en un valor constante o torque promedio (meseta) τ_{av} donde se lleva a cabo la desaceleración del cuerpo. Al final del proceso de frenado el torque aumenta debido al efecto de vencer la inercia del sistema, alcanzando un torque máximo τ_{max} el cual posteriormente disminuye hasta cero cuando el elemento se encuentra en total reposo [17].

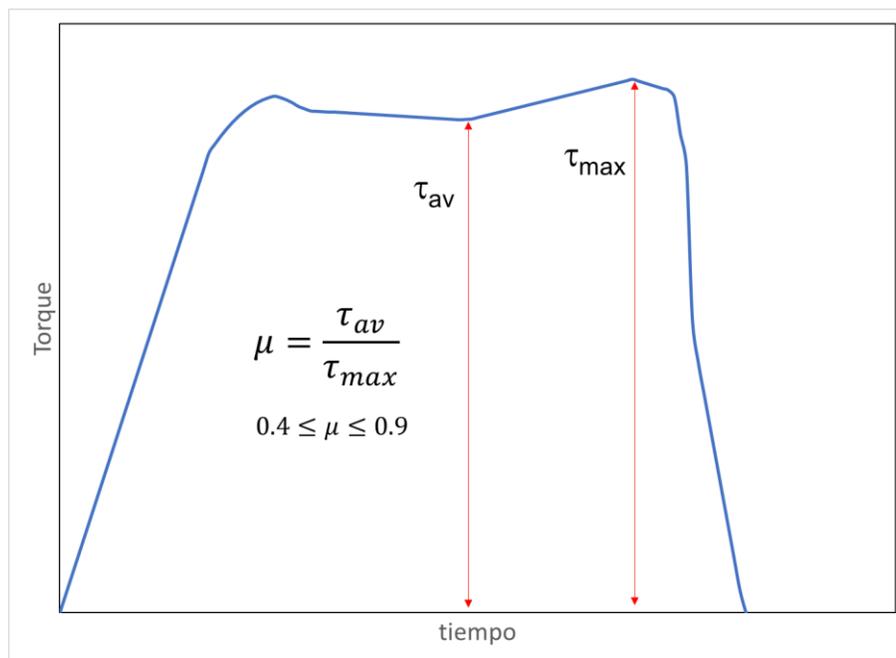


Figura 9. Representación esquemática del torque en función del tiempo, aplicado durante el proceso de frenado.

En este caso, el coeficiente de fricción para un elemento de frenado cualquiera se define como la relación entre el torque promedio y el torque máximo:



$$\mu_{frenado} = \frac{\tau_{av}}{\tau_{max}} = \frac{F_{av} R_{disco}}{F_{av} R_{disco}} \quad (8)$$

Donde R_{disco} sería el radio del disco o tambor para frenado y F son las fuerzas promedio y máxima alcanzadas por el sistema al frenarlo.

Ahora en sistemas de freno este coeficiente de fricción ($\mu_{frenado}$) típicamente adquiere valores experimentales entre $0.4 \leq \mu \leq 0.9$. Los valores más bajos corresponden al contacto entre elementos metálicos como aceros, mientras que el valor de 0.9 corresponde al valor de un elemento metálico contra asbesto. Cabe señalar, como se mencionó en la introducción de este trabajo, que el sistema que típicamente se empleaba en frenos era el asbesto, por sus propiedades tribológicas idóneas, pero se dejó de emplear debido a restricciones de salud pública y ambientales. Así que cualquier elemento de fricción que se quisiera emplear como sistema de frenado, debería acercarse en su valor del coeficiente de fricción calculado de esta forma al valor del asbesto 0.9.

Por último, el comportamiento del coeficiente de fricción como función del tiempo presenta diferentes tendencias dependiendo de la naturaleza de los materiales, las condiciones de las superficies en contacto, la estructura química de las superficies de deslizamiento, las modificaciones que sufren los materiales al estar en contacto tales como la oxidación, cristalización, difusión, desgaste entre otros (ver Figura 10).

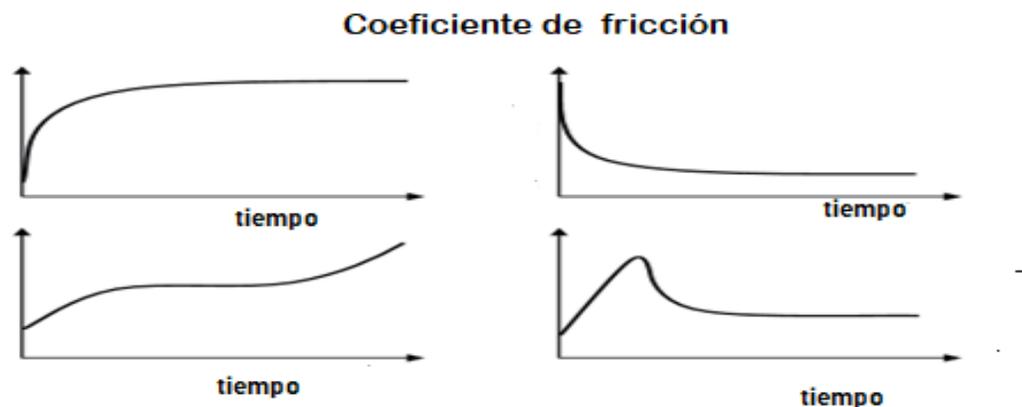


Figura 10. Comportamiento del coeficiente de fricción en función del tiempo.



Durante el proceso de fricción, solo una parte de energía es disipada debido al desgaste, la demás energía es transformada en los siguientes tipos ocasionando los fenómenos mencionados a continuación.

Energía térmica: causando un incremento de temperaturas en los cuerpos de rozamiento.

Energía acústica: produce efectos auditivos.

Energía eléctrica: responsable de la generación de cargas electrostáticas.

Energía mecánica: causa desgaste de los cuerpos en contacto.

Adicionalmente la entropía del sistema aumenta derivado de la desfragmentación de las partículas que ocasionan el desgaste de los cuerpos.

En un material de fricción existe contacto entre el material de fricción y el tambor o la superficie del rotor, siendo el problema es controlar la suma de la fuerza de fricción y usarla para detener el auto. Este fenómeno ocurre cuando el coeficiente de fricción dinámico es aplicado en un automóvil, el resultado de la fricción entre la superficie de fricción y el disco reduce la velocidad angular del disco, por lo tanto, las ruedas y el vehículo reducen su velocidad. Si el agarre de la superficie de fricción es alto el coeficiente de fricción (μ) será alto, es decir, las llantas en un pavimento seco tienen un alto μ , pero en hielo el μ será bajo.

La determinación del coeficiente de Fricción se lleva a cabo usando un tribómetro, de acuerdo con la norma SAE J661 donde una probeta del material de fricción es evaluada a diferentes condiciones de temperaturas, velocidad y presión [3].



1.10 Desgaste

El desgaste se define como la pérdida de material generalmente debido a la fricción, es un fenómeno no deseado, pero se presenta como una condición natural de la fricción y este es minimizado usando lubricantes con el objetivo de separar la superficie de dos cuerpos y evitar el contacto entre ellos (Figura 11).

Desgaste adhesivo: El desgaste adhesivo se caracteriza por la aparición de uniones entre las superficies que están sujetas a la fricción esto produce un esfuerzo en la interfase de las dos superficies, cuando las uniones son débiles no hay desgaste, Sin embargo, cuando las uniones son fuertes, el material más blando está sujeto a esfuerzos y como consecuencia, se transfiere sobre el material más duro.

Desgaste abrasivo: Ocurre cuando un material duro se pone en contacto con un material blando. Este tipo de desgaste provoca que el material duro remueva materia del más suave; este desgaste tiende a ser más severo que el desgaste adhesivo [18].

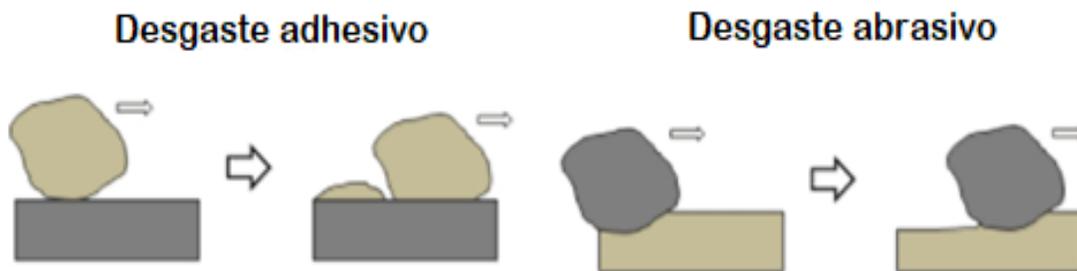


Figura 11. Representación gráfica del desgaste adhesivo y abrasivo.

Desgaste triboquímico: Es un fenómeno que implica el crecimiento de una película de productos de reacción debido a interacciones químicas entre las superficies en contacto y el ambiente que los rodea. Una de las formas más comunes de desgaste triboquímico es desgaste por tribo-oxidación; debido al aumento de la temperatura la fricción acelera el crecimiento de una película de óxido que se separa de la superficie cuando alcanza un cierto grosor crítico. El desgaste puede ser cuantificado de diferentes maneras, la mayoría involucra el cambio de la masa o el tamaño de la región desgastada [3].



OBJETIVOS

Objetivo General

Analizar las variables que afectan la polimerización de la resina fenólica utilizada en la fabricación de materiales de fricción para sistemas de frenado con la finalidad de llevar a cabo un adecuado control de estas variables durante su proceso de fabricación en planta.

Objetivos Particulares

1. Caracterizar fisicoquímicamente la polimerización de la resina fenólica utilizada en la fabricación de materiales de fricción.
2. Caracterizar la cinética de polimerización de la resina fenólica a través de los modelos Kissinger y Ozawa.
3. Cuantificar el grado de polimerización obtenido de la resina fenólica, a través de un análisis térmico.
4. Evaluar el material de fricción a través de técnicas mecánicas y tribológicas.

Hipótesis

A partir de correlacionar técnicas de caracterización de la polimerización de la resina fenólica y pruebas de desempeño del material de fricción es posible establecer variables de proceso como tiempo y temperatura que afecten en la fabricación y calidad de estos materiales.

Alcance

Caracterización de la polimerización de la resina fenólica empleada en la fabricación de materiales de fricción y evaluación del desempeño del material de fricción.



CAPITULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen el fundamento teórico de cinética de reacciones, las técnicas utilizadas para la caracterización de la materia prima, el proceso de fabricación utilizado para el material de fricción y la evaluación del producto realizada como etapas experimentales de este trabajo.

2.1. Cinética de reacciones

Cinética es el estudio de las velocidades de reacciones químicas, con el objetivo de entender como diferentes condiciones experimentales tienen una influencia en los procesos químicos, obtener información acerca de los mecanismos de reacciones y las transiciones de fases.

Principales aplicaciones de cinética de reacciones

- Nos permite desarrollar teorías y modelos matemáticos que describan las características de cada reacción química en particular y posteriormente predecir el comportamiento de la reacción en otras condiciones.
- Cinética es un método que tiene una gran importancia en el desarrollo y optimización de procesos químicos, ya que provee información acerca de la influencia de la temperatura, tiempo, concentración, catalizadores o inhibidores.



Principio de cinética de reacciones

Ecuación de velocidad de reacción.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (9)$$

Donde $\frac{d\alpha}{dt}$ es la velocidad de reacción, α es la conversión de la reacción, $f(\alpha)$ describe la influencia de la conversión independiente de la temperatura y es una función de la α que describe la transformación del material y $k(T)$ es la función de temperatura.

La ecuación 9 describe la velocidad de reacción como una función de la temperatura y de la conversión, donde la función de temperatura es descrita por la ecuación de Arrhenius

$$k(T) = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (10)$$

Donde A corresponde al factor preexponencial, E_a es la energía de activación, R es la constante universal de los gases y T es temperatura absoluta.

Para describir la velocidad de reacción es necesario determinar los términos individuales de la función α , E_a y A por lo que obtener datos experimentales de la conversión (α) y de la velocidad de reacción ($\frac{d\alpha}{dt}$) es esencial. Los métodos utilizados para obtener este tipo de información son a través de técnicas de análisis térmico como calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA) [19]

2.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis DSC permite medir la temperatura o flujo de calor asociado con las transiciones en los materiales, como función de la temperatura o tiempo en una atmosfera controlada a través de la suma de energía absorbida o liberada cuando una muestra es sometida a calentamiento, enfriamiento o mantenida a temperatura constante por un periodo de tiempo. Esta técnica provee información cuantitativa y cualitativa acerca de los cambios físicos o químicos que involucran los procesos exotérmicos o endotérmicos o los cambios en la capacidad calorífica de un material.



Es una de las técnicas más efectivas para caracterizar propiedades de polímeros, permite determinar capacidades caloríficas en sólidos y líquidos, temperaturas de transición vítrea y los correspondientes cambios de entalpía y entropía.

Además, la técnica de DSC se puede utilizar para el monitoreo del curado de termoestables como lo es la polimerización de resinas fenólicas; para este análisis se determina la conversión de la reacción como una función del tiempo o temperatura y se asume que el área de la curva del termograma incrementa proporcional a la conversión, la conversión a un tiempo determinado es igual al área parcial en ese tiempo dividida entre el área total [20]. Es decir, mediante la integración del área del pico de reacción se obtiene la entalpía total de reacción ΔH_{Tot} (calor) que corresponde al 100% de conversión, por lo que se puede obtener la conversión α por cada punto de la reacción con la división de la entalpía parcial de la reacción en ese punto (ΔH_t) dividido entre la entalpía total (Figura 12)

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{Tot}} \quad (11)$$

Donde α es la conversión, ΔH_t corresponde a la entalpía de reacción parcial al tiempo t y ΔH_{Tot} es la entalpía de reacción total.

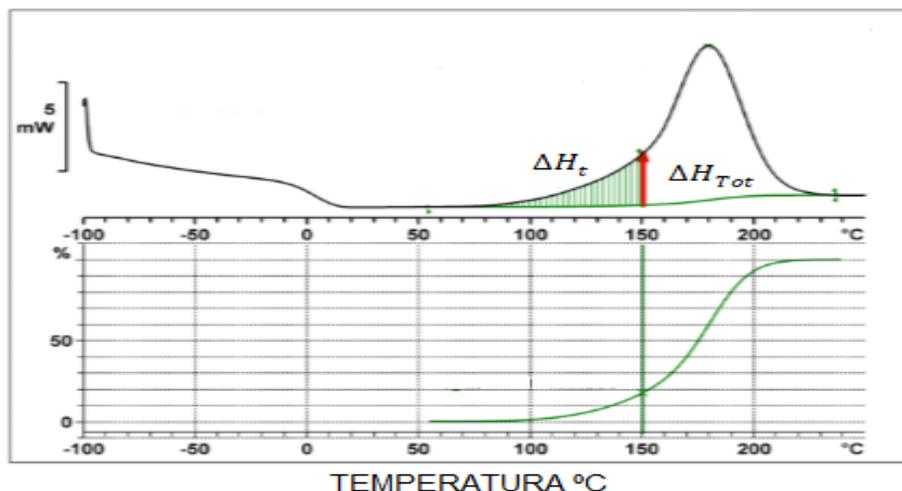


Figura 12. Curva típica de DSC asociada a la conversión del material.



2.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

Es una técnica de análisis térmico la cual mide el cambio de peso de un material en función de la temperatura o el tiempo en una atmósfera controlada. Es usada principalmente para determinar la composición o pureza de los materiales, predecir su estabilidad térmica a temperatura elevada y caracterizar un material por la pérdida o ganancia de peso debido a la descomposición, oxidación o deshidratación de este.

Esta técnica bajo condiciones isotérmicas y dinámicas es utilizada para la determinación de parámetros cinéticos en reacciones poliméricas, a pesar de algunas desventajas como el traslape de etapas en el proceso, baja reproducibilidad entre otros factores [20].

De igual manera se puede obtener la conversión (α) y la velocidad de reacción ($\frac{d\alpha}{dt}$) con la técnica de análisis térmico TGA, utilizando la gráfica de peso vs temperatura que nos muestra la descomposición en etapas de un compuesto. La pérdida de peso asociada a la etapa de reacción corresponde al 100% de conversión, por lo tanto, la conversión α esta dada por la pérdida de peso en un punto dividida entre la pérdida de peso total del proceso de reacción (Figura 13).

$$\alpha = \frac{\Delta m_t}{\Delta m_{Tot}} \quad (12)$$

Donde α corresponde a la conversión, Δm_t es la masa perdida al tiempo t y Δm_{Tot} es la masa pérdida total.

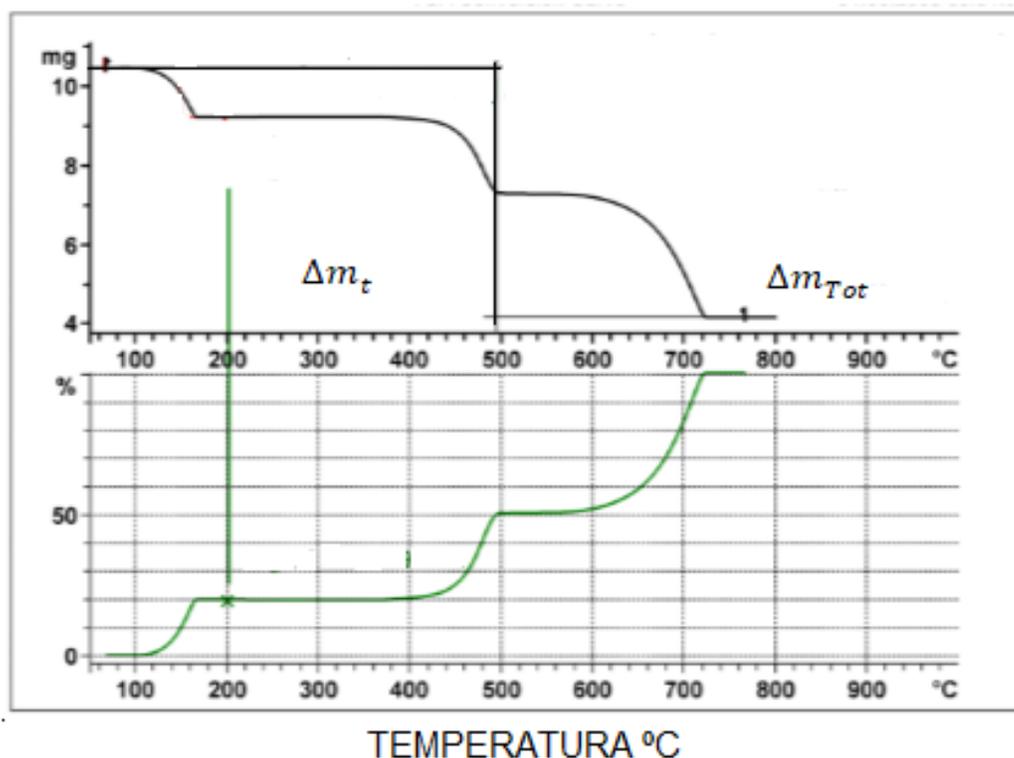


Figura 13. Curva típica de TGA asociada a la conversión del material.

Las técnicas utilizadas para la evaluación de parámetros cinéticos mediante análisis termogravimétricos se dividen en isotérmicos y dinámicos los cuales a su vez se dividen en modelos de ajuste y modelos libres o isoconversionales. Con los modelos libres o también llamados isoconversionales no es necesario asumir una cinética de reacción y los parámetros cinéticos se obtienen en función de la conversión constante, por lo tanto, la conversión solo depende de la temperatura de acuerdo a la ecuación 9. De esta manera se puede calcular la energía de activación (E_a) en función de la conversión (α). Independientemente del modelo de reacción, $f(\alpha)$ [19]

2.4. Método de Kissinger

Este método se clasifica como modelo de ajuste y utiliza el punto de inflexión del termograma para la determinación de la energía de activación. Kissinger diferenció la ecuación 9 velocidad de reacción considerando lo siguiente.



Velocidad de calentamiento experimental

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (13)$$

Sustitución β en la ecuación 9 velocidad de reacción.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dT}{dt} \frac{d\alpha}{dT} = k(T)f(\alpha) \quad (14)$$

Sustitución de la ecuación de Arrhenius

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = A e^{\frac{-Ea}{RT}} f(a) \quad (15)$$

Considerando el modelo de degradación de polímeros

$$f(a) = (1-\alpha)^n \quad (16)$$

Sustitución de la función $f(a)$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-Ea}{RT}} f(a) = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-Ea}{RT}} (1-\alpha)^n \quad (17)$$

Diferenciación de la ecuación 17 (ecuación de velocidad)

$$\frac{d^2\alpha}{dT^2} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-Ea}{RT}} \frac{Ea}{RT^2} (1-\alpha)^n - \frac{A}{\beta} e^{\frac{-Ea}{RT}} n(1-\alpha)^{n-1} \frac{d\alpha}{dT} \quad (18)$$

$$\frac{d^2\alpha}{dT^2} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-Ea}{RT}} \frac{Ea}{RT^2} (1-\alpha)^n - \frac{A}{\beta} e^{\frac{-Ea}{RT}} n \frac{(1-\alpha)^n}{(1-\alpha)} \frac{d\alpha}{dT} \quad (19)$$

$$\frac{d^2\alpha}{dT^2} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-Ea}{RT}} (1-\alpha)^n \left[\frac{Ea}{RT^2} - \frac{n}{(1-\alpha)} \frac{d\alpha}{dT} \right] \quad (20)$$

$$\frac{d^2\alpha}{dT^2} = \frac{d\alpha}{dT} \left[\frac{Ea}{RT^2} - \frac{n}{(1-\alpha)} \frac{d\alpha}{dT} \right] \quad (21)$$

En el punto de inflexión T_m , ocurre la máxima degradación y se anula la segunda derivada, por lo tanto:

$$\frac{d^2\alpha}{dT^2} = 0 \quad (22)$$

$$\frac{Ea}{RT^2 m} = \frac{n}{(1-\alpha m)} \frac{d\alpha}{dT m} \quad (23)$$

Sustituyendo $\frac{d\alpha}{dT m} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-Ea}{RT m}} (1-\alpha m)^n \quad (24)$

$$\frac{Ea}{RT^2 m} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-Ea}{RT m}} (1-\alpha m)^n \frac{n}{(1-\alpha m)} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-Ea}{RT m}} n (1-\alpha m)^{n-1} \quad (25)$$



Aplicando logaritmos a la ecuación obtenemos

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2 m}\right) = \ln\left(\frac{AR}{Ea} n(1-\alpha m)^{n-1}\right) - \frac{Ea}{RTm} \quad (26)$$

De esta forma podemos conocer Ea graficando $\ln\left(\frac{\beta}{T^2 m}\right)$ vs $1/Tm$ [21].

2.5. Método de Ozawa

Este método es clasificado como isoconversional, Ozawa en 1965 desarrolló un método integral, para determinar los parámetros cinéticos de las reacciones en estado sólido, al igual que Kissinger partió de la ecuación 15 de velocidad considerando la velocidad de calentamiento β y la ecuación de Arrhenius.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = A e^{\frac{-Ea}{RT}} f(\alpha) \quad (15)$$

Considerando los límites de integración $\alpha=0 T = T_0$ $\alpha=\alpha T = T$ la ecuación de velocidad puede expresarse de forma integrada como:

$$g(\alpha) = \int_{\alpha=0}^{\alpha=\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_{T=T_0}^T \frac{A}{\beta} e^{\frac{-Ea}{RT}} dT \quad (27)$$

Siendo T_0 la temperatura al inicio de la reacción cuando el grado de conversión es 0 y $g(\alpha)$ una integral función de la conversión.

Introduciendo la variable $x = \frac{Ea}{RT}$ despejando T $T = \frac{Ea}{Rx}$ y diferenciando se obtiene

$$dT = -\frac{Ea}{Rx^2} dx$$

Cambiando los límites de integración por $x = \infty T = T_0$ $x = \frac{Ea}{RT} T = T$ y sustituyendo en la ecuación.

$$g(\alpha) = \int_{x=\infty}^{x=\frac{EA}{RT}} \frac{A}{\beta} e^{-x} \left(-\frac{Ea}{Rx^2} dx\right) = \int_{x=\infty}^{x=\frac{EA}{RT}} \frac{A}{\beta} \frac{Ea}{R} \frac{e^{-x}}{x^2} = \int_{x=\infty}^{x=\frac{EA}{RT}} \frac{A}{\beta} \frac{Ea}{R} P(x) \quad (28)$$

Donde $p(x) = \frac{e^{-x}}{x^2}$ usando la aproximación de Doyle, válida para $20 \leq x \leq 60$ se puede expresar $p(x)$ como $\log p(x) \approx -2.3150 - 0.457x$.

Se toman logaritmos en ambos lados de la ecuación y sustituyendo $p(x)$

$$\log \beta = \log\left(\frac{AEa}{R}\right) - 2.3150 - 0.457 \frac{Ea}{RT} \quad (29)$$

Graficando $\log \beta$ vs $1/T$ podemos obtener el valor de Ea [22].

$$\log(\beta) = A - 0.457 \frac{Ea}{RT} \quad (30)$$



2.6. Caracterización de la resina fenólica por DSC y TGA

La resina es uno de los componentes más importantes de los materiales de fricción, debido a que ésta permite que los demás componentes se unan firmemente y contribuyan eficazmente a un buen desempeño del material de fricción. Sin embargo, durante el frenado se genera calor de manera excesiva y afecta directamente el desempeño del material de fricción ya que puede ser relacionado con la degradación de la resina y a su vez con la pérdida de su capacidad de unión. Por lo tanto, la estabilidad térmica, la capacidad de mantener sus propiedades mecánicas y su capacidad para unir sus componentes bajo condiciones adversas de frenado del material de fricción dependen principalmente de la resina y de su proceso de producción. Es por esta razón la importancia del análisis de esta materia prima para predecir el desempeño del material de fricción.

Se caracterizó la resina fenólica utilizada en la mezcla de fricción mediante las técnicas TGA/DSC bajo condiciones isotérmicas y dinámicas en una atmósfera controlada, de acuerdo con los resultados obtenidos se propusieron temperaturas y tiempos óptimos de polimerización de la resina, además, se realizó la evaluación de parámetros cinéticos de la resina fenólica mediante las metodologías Kissinger y Ozawa. Así mismo se caracterizaron la mezcla de fricción y la resina para obtener la temperatura de transición vítrea T_g de la resina sin curar y curada, y de esta manera cuantificar la conversión.

El equipo utilizado en esta caracterización fue el modelo SDT Q600 (Analizador simultáneo DSC/TGA) de la marca TA Instruments. El tamaño de muestra utilizado fue menor a 10 mg y se utilizó un crisol de alúmina en una atmósfera de nitrógeno.

2.7. Fabricación de materiales de fricción

Posterior a la caracterización de la resina fenólica se seleccionaron dos condiciones de polimerización propuestas para el procesamiento de material de fricción, donde las variables fueron tiempo y temperatura en la etapa de prensado. Las etapas de procesamiento del material de fricción se describen a continuación.



Proceso de producción de materiales de fricción

Etapa 1: *Mezclado* de las materias primas durante 2 minutos a 1200 RPM para lograr una mezcla física homogénea.

Etapa 2: *Preforma*, una vez obtenida la mezcla se le dio la forma del número de parte a procesar 7021 (Combi Volkswagen), área de moldeo 5.8 in². Este proceso es a través de la aplicación de presión a un molde con el área y forma del número de parte a producir.

Etapa 3: *Prensado*, la pastilla preformada es colocada en moldes de las dimensiones del número de parte a procesar en conjunto con el respaldo metálico, posteriormente se coloca un punzón. El sistema se debe de encontrar a la temperatura de procesamiento y se somete a un ciclo de prensado con tres desgaseos para liberar los gases generados por los compuestos orgánico a un tiempo determinado.

Etapa 4: *Horneado*, posterior a la etapa de prensado las pastillas son colocadas en un horno infrarrojo para completar el proceso de curado del material de fricción durante 15 minutos a temperatura de 200-220°C

Con el objeto de evaluar el efecto de la etapa de prensado y horneado en el proceso de producción de materiales de fricción, se fabricaron piezas de la siguiente manera:

- Fabricación de piezas hasta etapa de prensado (Etapa3)
- Fabricación de piezas hasta etapa de horneado (Etapa 4)

Técnicas para la evaluación de materiales de fricción

2.8. Análisis mecánico dinámico (DMA)

La técnica análisis mecánico dinámico (DMA), es un análisis que se utiliza para evaluar propiedades mecánicas de los materiales, mide la respuesta del material ante deformaciones oscilantes periódicas a una frecuencia determinada, debido al comportamiento viscoelástico de los polímeros se puede caracterizar su comportamiento elástico por el módulo de almacenamiento E' donde se almacena la energía en forma de energía potencial elástica y corresponde totalmente a una energía recuperable, también se puede determinar su comportamiento viscoso por



el módulo de pérdida E'' relacionado con la energía que se disipa en forma de calor cuando se deforma la muestra en un ciclo.

El amortiguamiento es el parámetro que evalúa la razón entre el módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento por ciclo en el material, y se define como la tangente del ángulo de desfase o factor de pérdidas $\tan \delta$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (31)$$

La tensión oscilatoria que se le aplica a la muestra casi siempre es de forma sinusoidal por lo que produce una deformación y esta tiene como valores límites de δ 0° (comportamiento puramente elástico) y 90° (comportamiento puramente viscoso).

El pico de amortiguamiento se asocia con la pérdida parcial de la estructura polimérica, por lo que se pueden mover grupos o segmentos de la cadena, esto ocurre en las proximidades de la Temperatura de transición vítrea (T_g). Cualquier deformación mecánica que experimente un polímero conlleva ajustes moleculares internos.

Los componentes oscilatorios en general, se utilizan junto con los perfiles de temperatura para caracterizar eventos térmicos, como la transición vítrea, la fusión, la cristalización, el curado y el envejecimiento.

Para el cálculo de T_g este estudio lo considera como el máximo en la curva $\tan \delta$ vs Temperatura [23].

Para los análisis de DMA se utilizó el Analizador Mecánico Diferencial serie Q800 de la marca TA INSTRUMENTS.



2.9. Dureza

La Dureza es una prueba no destructiva, se define como la resistencia de un material al ser penetrado. Esta propiedad del material es medida en la industria con la finalidad de evaluar la consistencia de la formulación del material de fricción; es un parámetro para evaluar la calidad en el procesamiento principalmente en los procesos de mezclado y prensado.

El principio de medición del durómetro se basa en la aplicación de una carga menor de 10kgf en el caso de la escala HRR, esta aplicación de carga sirve como punto de referencia y posteriormente la aplicación de la carga mayor 60 kgf para después regresar al punto de referencia. La penetración que tiene el material durante aplicación de carga mayor es correlacionada con un valor de dureza.

El valor de dureza es calculado de acuerdo con la siguiente formula.

$$HRR = 130 - \left(\frac{h}{0.002} \right) \quad (32)$$

Donde h es la diferencia de la profundidad entre la aplicación de la carga menor y la carga mayor [mm] y 0.002 corresponde a la resolución de la escala con la que cuenta el durómetro [24].

Se utilizó un durómetro marca Wilson Rockwell modelo 574 con un indentador de tungsteno de punta esférica de $\frac{1}{2}$ "de diámetro y un yunque que permitió que la medición se realizara de manera puntual.

2.10. Gravedad específica

La gravedad específica es la densidad de un material o sustancia con respecto a una densidad de referencia comúnmente el agua a condiciones iguales de temperatura.

La gravedad específica es una prueba no destructiva utilizada como un control de calidad en la consistencia de la mezcla de fricción y del proceso de fabricación del material de fricción la cual es peculiar de cada mezcla, por lo tanto, los valores o



rango aceptable debe ser establecido para cada formulación y es utilizada además para la evaluación de los procesos de prensado y mezclado.

Está relacionada con la porosidad que es definida como el espacio no ocupado por partículas de material. Esta característica juega un papel muy importante en el desempeño del material de fricción ya que afecta el contacto de este con el disco, ayuda a evacuar los gases creados por la descomposición del material, remueve el calor generado y tiene una influencia en el ruido generado.

La determinación de la gravedad específica es a través de una balanza analítica donde es pesado el material en seco y posteriormente sumergido en agua, la cuantificación de la gravedad específica sigue el método de pesada de Arquímedes en el que el volumen del agua desplazada será proporcional al empuje que experimenta el material; este empuje es proporcional a su masa, por lo que al considerar la diferencia de las masas y la densidad del líquido de empuje se puede determinar la gravedad específica de un material:

$$g_e = \frac{m_0}{V_0 * \rho_{H_2O}} \quad (33)$$

Donde g_e es gravedad específica del material, m_0 es la masa del material en seco [g], V_0 es el volumen del material [ml] y ρ_{H_2O} es la densidad del agua [g/ml].

El volumen puede ser calculado como $V_0 = \frac{m_0 - m_1}{\rho_{H_2O}}$ a través del principio de Arquímedes y considerando la densidad del agua 1g/ml a 23.0°C al sustituir en la ecuación (33) el cálculo de gravedad específica es:

$$g_e = \frac{m_0}{m_0 - m_1} \quad (34)$$

Donde g_e gravedad específica del material, m_0 masa del material en seco [g] y m_1 masa del material en agua [g] [25].

Para la determinación de gravedad específica se utilizó una balanza analítica SHIMADZU modelo AUW220D acondicionada con un Kit de densidades gravedad específica para sólidos modelo SMK-401.



2.11. Coeficiente de fricción y desgaste

El coeficiente de fricción acorde a la metodología SAE J661 utiliza un tribómetro con las siguientes características:

- a. Medir la temperatura del tambor.
- b. Calentar el tambor.
- c. Controlar la velocidad de calentamiento del tambor.
- d. Enfriar el tambor por la parte posterior.
- e. Medir la fuerza de fricción.
- f. Medir la velocidad a la que gira el tambor.

Preparación de la muestra

La muestra debe de ser obtenida del centro de la pieza del material de fricción con las siguientes dimensiones 25.4 mm x 25.4 mm (1in*1in) con un espesor de aproximadamente de 6 mm (0.24 in) debe de ser plana de la parte inferior y en la parte superior tener el radio del tambor.

Acondicionamiento de la muestra

La muestra es sometida a un periodo de asentamiento donde el principal objetivo es acoplar el material de fricción con el tambor. Las condiciones de asentamiento fueron: 312 rpm a 440 N (100Lb) y un máximo de temperatura de 93°C (200°F) donde el material de fricción debe obtener al menos 95 % de superficie de contacto.

Línea

Etapas de la prueba

Después de la etapa de asentamiento se debe pesar y medir el espesor de la probeta en tres posiciones cerca de los bordes y al centro de esta. Las etapas de prueba son descritas en la Tabla 4.



Tabla 4. Etapas de prueba metodología SAE J661.

Etapa	Características
Prepresentamiento	5 minutos a 222 N (50 lb) y 208 rpm.
Primera línea base (First baseline)	20 aplicaciones con una carga de 150 lb (667N) durante 10 segundos a 417 rpm y retirar la carga por 20s, la temperatura máxima debe de ser de 82 a 104 °C
Primer desvanecimiento (First fade run).	El sistema se debe de enfriar a 82°C, con una aplicación de carga de 150 lb a 417 rpm. Tomar las lecturas de fuerza de fricción en intervalos de 28°C comenzando de 93°C a 288°C. Esta etapa debe de durar 10 minutos o alcanzar 288°C lo que ocurra primero.
Primer recuperación (First recovery run)	Esta etapa inicial al finalizar el primer desvanecimiento, el sistema de calentamiento se debe de apagar y encender el enfriamiento se debe de realizar 10 aplicaciones a 150 lb a 417 rpm a 260°C, 204°C, 149°C Y 93°C durante el enfriamiento.
Desgaste (Wear)	100 aplicaciones a 150 lb con 417 rpm, la aplicación de carga debe de durar 20 segundos y 10 segundos entre aplicaciones, las temperaturas mínimas deben de ser de 193°C y la máxima 216°C.
Segundo desvanecimiento (Second fade run)	El sistema se debe de enfriar a 82°C, la aplicación de carga de 150 lb a 417 rpm. Tomar las lecturas de fuerza de fricción en intervalos de 28°C comenzando de 93°C a 343°C. Esta etapa debe de durar 10 minutos o alcanzar 343°C lo que ocurra primero.
Segunda recuperación (Second recovery run)	Esta etapa inicia al finalizar el segundo desvanecimiento, el sistema de calentamiento se debe de apagar y encender el enfriamiento se debe de realizar 10 aplicaciones a 150 lb a 417 rpm a 316°C, 260°C, 204°C, 149°C y 93°C durante el enfriamiento.
Segunda línea base (Second baseline)	Condiciones iguales a Línea base
Medición de espesor y peso	Realizar medición de espesor y peso de espesor



Resultados de la prueba

Coefficiente de fricción en frío o normal es definido como el promedio de 4 puntos en la curva del segundo desvanecimiento, ubicados en 93 °C (200 °F), 121 °C (250 °F), 149 °C (300 °F), y 204 °C (400 °F),

El *coeficiente de fricción en caliente* es definido como el promedio de 10 puntos ubicados en 204 °C (400 °F) y 149 °C (300 °F) en la primera recuperación; 232 °C (450 °F), 280 °C (500 °F), 288 °C (550 °F), 316 °C (600 °F), y 343 °C (630 °F) en el segundo desvanecimiento; y 280 °C (500 °F), 204 °C (400 °F), y 149 °C (300 °F) en la segunda recuperación.

El código de fricción en un material viene representado por dos letras. La primera representa el coeficiente de fricción normal y la segunda el coeficiente de fricción en caliente (Tabla 5) [26].

Tabla 5. Clasificación del coeficiente de fricción acorde a SAE J866.

Código de fricción	
Letra Código	Coefficiente de fricción
C	No mayor de 0.15
D	Mayor de 0.15 pero menor de 0.25
E	Mayor de 0.15 pero menor de 0.25
F	Mayor de 0.25 pero menor de 0.35
G	Mayor de 0.35 pero menor de 0.45
H	Mayor de 0.55
Z	Sin clasificar

El desgaste de la probeta en porcentaje es determinado mediante:

$$Desgate = \frac{(P_i - P_f) * 100}{P_i} \quad (35)$$

Donde P_f es la masa final de la probeta [g] y P_i corresponde a la masa inicial de la probeta [g]

Para la determinación de coeficiente de fricción se utilizó el equipo para ensayos tribológicos maquina Chase LINK Modelo 200.



2.12. Resistencia interna al corte

Durante del frenado el material de fricción sufre un esfuerzo cortante de manera constante, por lo que es importante medir la resistencia mecánica del material de fricción esta prueba conocida como resistencia interna a corte.

El equipo utilizado fue una maquina universal de ensayos, acoplada con un dispositivo de dos bloques capaces de deslizarse con la menor fricción entre sí, con un movimiento máximo de 0.1mm a una tasa de aplicación de carga de 4500N/s (Figura 14).

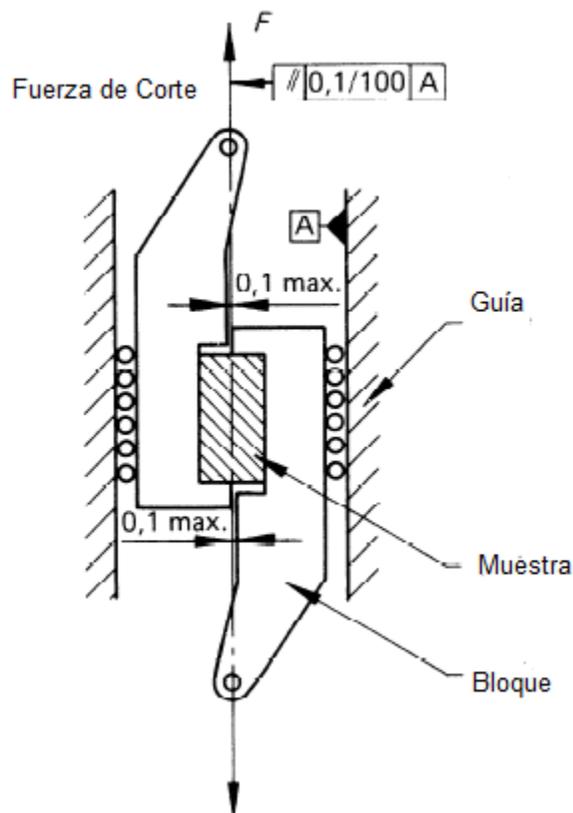


Figura 14. Dispositivo de resistencia interna al corte.

Preparación de probetas muestras

Las probetas deben de ser planas y tomadas de la superficie paralela de uso normal de la pastilla de fricción, además de cumplir en dimensiones de largo y ancho de 20 mm con un espesor de 10 mm.



Prueba

Se debe de colocar la muestra en el dispositivo e incrementar de manera constante la aplicación de la fuerza en dirección paralela de la tensión en condiciones normales de uso del material. La aplicación de la fuerza debe ser al en el centro de la probeta [27].

Resultados de prueba

$$\delta = \frac{F}{A} \quad (36)$$

Donde δ ($\frac{N}{mm^2}$) es la resistencia interna al corte [N/mm²], F es el esfuerzo de corte [N] y A corresponde al área de la probeta [mm²]

Para la determinación de la resistencia interna al corte se utilizó una maquina universal SHIMATZU modelo AG-100KNIC

2.13. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Debido a que las propiedades macroscópicas de los materiales dependen en gran medida de las microscópicas es necesario conocer la morfología de los materiales, para establecer alguna relación entre la microestructura y las propiedades mecánicas.

Las características de un material como su morfología, su composición y estructura se puede determinar mediante la técnica de microscopia electrónica de barrido SEM.

Los microscopios electrónicos constan de un cañón electrónico en una columna de alto vacío del orden de 10⁻⁵ mm de Hg, en el cual se genera a través de un filamento un haz de electrones que son acelerados por un ánodo polarizado positivamente a una tensión variable de 5-30 kV.

El diámetro de este haz de electrones es uno de los factores que determina la resolución final de la imagen. Un sistema de bobinas desvía este haz de tal manera



que una zona de la superficie de la muestra es continuamente explorada (escaneo) y las señales resultantes son registradas por los detectores.

Los detectores registran las señales originadas del haz de electrones que incidió sobre la muestra analizada y son procesadas y visualizadas en la computadora [28].El equipo utilizado fue un Microscopio Electrónico de Barrido SEM PHILLIPS-XL-30 SFEG.



CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Resultados TGA Y DSC

En una primera etapa se analizó a la resina fenólica problema tipo Novalaca® con hexametilentetramina vía TGA/DSC bajo las siguientes condiciones de prueba: de temperatura ambiente hasta 900°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min en una atmosfera de nitrógeno.

Del análisis vía TGA se puede establecer lo siguiente (ver Figura 15):

- La resina presenta tres pérdidas de peso significativas, siendo la primera de 0.38 %w asociada a la pérdida de humedad y volátiles presentes en la muestra, una segunda de 3.95 %w asociada al proceso de polimerización de la resina, posteriormente una última pérdida de peso correspondiente a la degradación del material
- La polimerización de la resina presenta su mayor pico de reacción a 147.05 °C
- La degradación del material tiene un pico máximo de temperatura de 399.71 °C

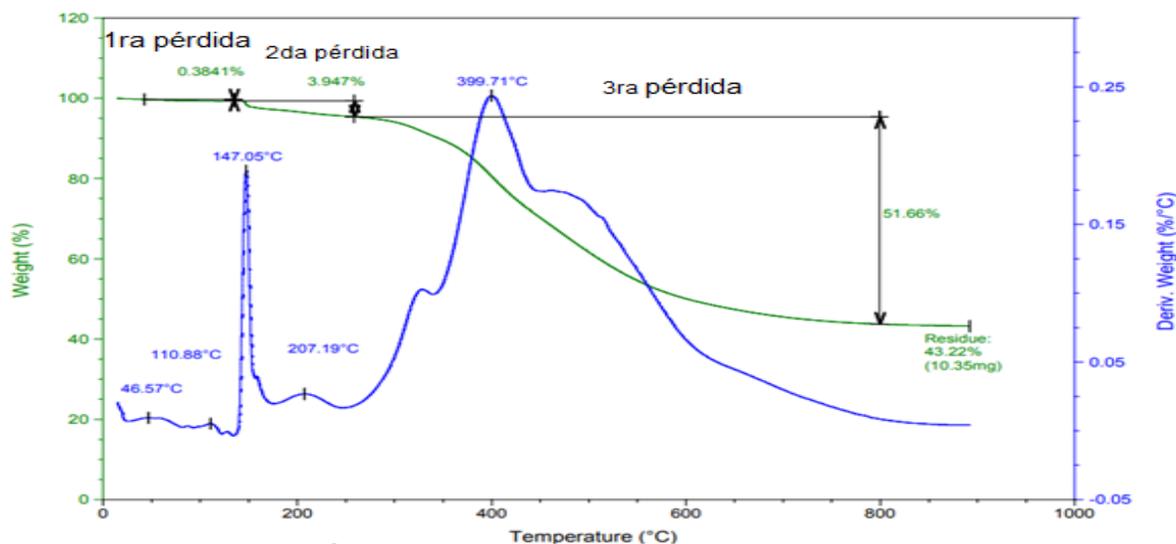


Figura 15. Análisis vía TGA de la resina fenólica problema.



Del análisis vía DSC se puede apreciar lo siguiente (ver Figura 16):

- La polimerización de la resina presenta un pico máximo a los 146.25°C
- El ΔH de reacción es de -29.36 J/g y corresponde a un proceso exotérmico
- La degradación de la resina fenólica se lleva a cabo posterior a los 200°C en la Figura 16 se observa como la curva decae después de 200°C lo que es un indicativo de este fenómeno.

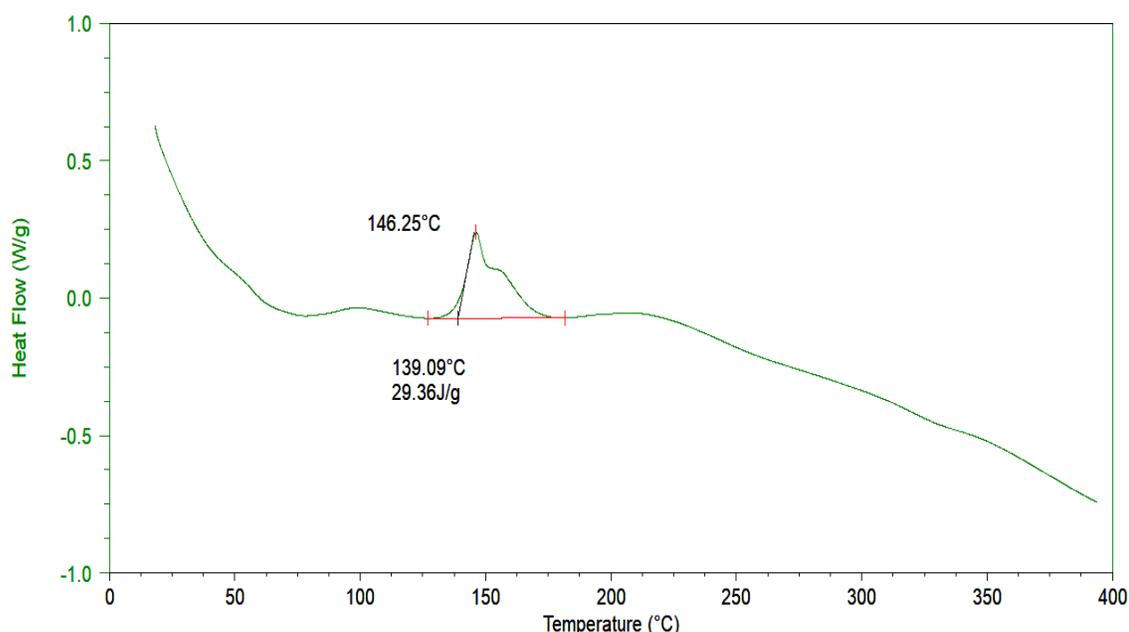


Figura 16. Análisis térmico vía DSC de la resina fenólica problema.

De acuerdo con las técnicas de cinética de reacción se determinó estudiar esta resina vía DSC ya que por TGA no pierde un peso significativo durante la reacción, factor que dificulta el análisis por esta vía.

Las condiciones dinámicas e isotérmicas a las que se analizó la resina vía DSC se muestran en las Tablas 6 y 7:



Tabla 7. Condiciones dinámicas utilizadas en el análisis vía DSC de la resina fenólica problema.

No. Experimento	Velocidad de calentamiento (°C / min)	Condiciones
1	2.5	De temperatura ambiente a 200 °C en una atmosfera de N ₂
2	4.0	
3	5.0	
4	10.0	
5	15.0	
6	20.0	
7	30.0	

Tabla 6. Condiciones isotérmicas utilizadas en el análisis vía DSC de la resina fenólica problema.

No. Experimento	Temperatura (°C)	Condiciones
1	100	De temperatura ambiente a la temperatura deseada con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y condición isotérmica por un tiempo de 1 hora en una atmosfera de N ₂
2	120	
3	130	
4	135	
5	140	
6	145	
7	150	
8	160	
9	170	

Resultados de los experimentos dinámicos

Los experimentos se iniciaron a temperatura ambiente de 23°C, es decir, a una baja temperatura donde la reacción no había ocurrido, hasta una temperatura suficientemente alta donde la reacción había sido completada, es decir, mayor a 200°C. Las temperaturas de inicio y fin de los experimentos fueron determinadas



con base en los resultados del primer experimento vía DSC donde se aprecia que posterior a los 200°C la resina empieza a degradarse (Figura 16).

Se puede establecer que a menor velocidad de calentamiento la reacción se lleva a cabo a menor temperatura de acuerdo con las temperaturas máximas del pico de reacción (T_m) obtenidas, ya que presentan una tendencia creciente con el incremento de la velocidad de calentamiento (Figura 17).

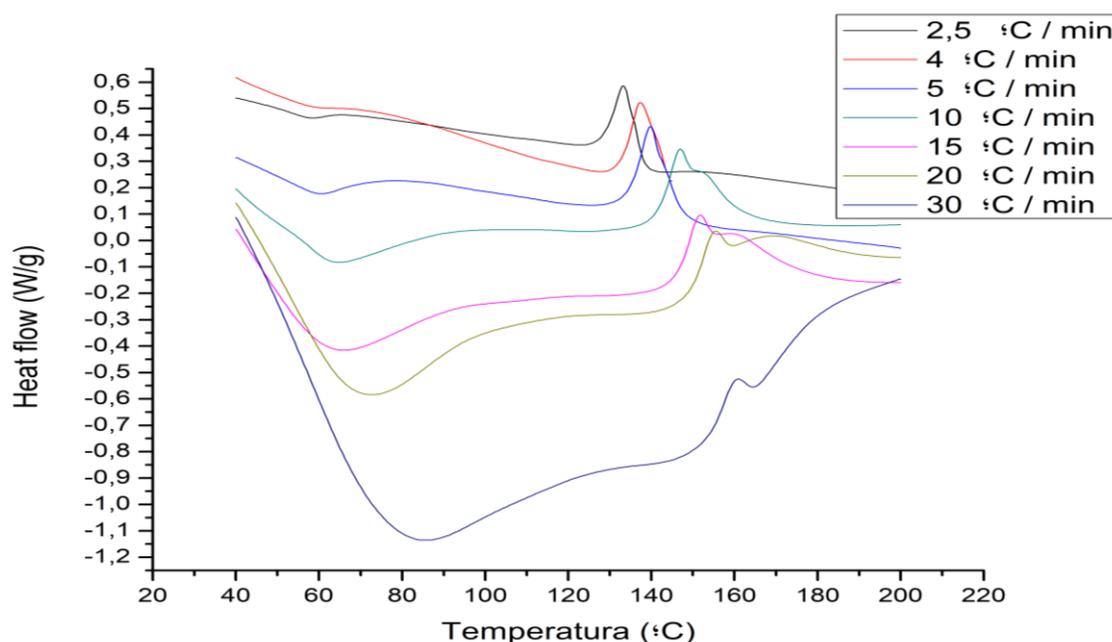


Figura 17. Análisis dinámicos vía DSC.

La forma de calentamiento del polímero afecta su entrecruzamiento; a una velocidad de calentamiento menor el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas se da de forma más ordenada, lo que permite una mejor definición del fenómeno en la curva DSC. Esto permite cuantificar el ΔH de reacción correspondiente, como se puede notar a velocidades de calentamiento altas 20 y 30 °C/min los picos de reacción no son definidos claramente y dificulta el análisis cuantitativo a estas condiciones. Por otro lado, las entalpías de reacción obtenidas son valores similares, lo que nos dice que en cada caso se obtienen similares grados de conversión (Tabla 8).



Tabla 8. Resultados cuantitativos de experimentos dinámicos vía DSC.

Velocidad de reacción (°C / min)	ΔH Total (J/g)	Tm (° C)
2.5	35.11	132.83
4.0	30.95	137.11
5.0	36.94	140.50
10.0	26.61	142.00
15.0	24.22	151.07
20.0	-	154.88
30.0	-	160.63

Resultados de los experimentos isotérmicos

Con base en las condiciones de la Tabla 7, todos los experimentos iniciaron de temperatura ambiental a la condición de isotérmica deseada y manteniendo esta condición por un periodo de 1 hora.

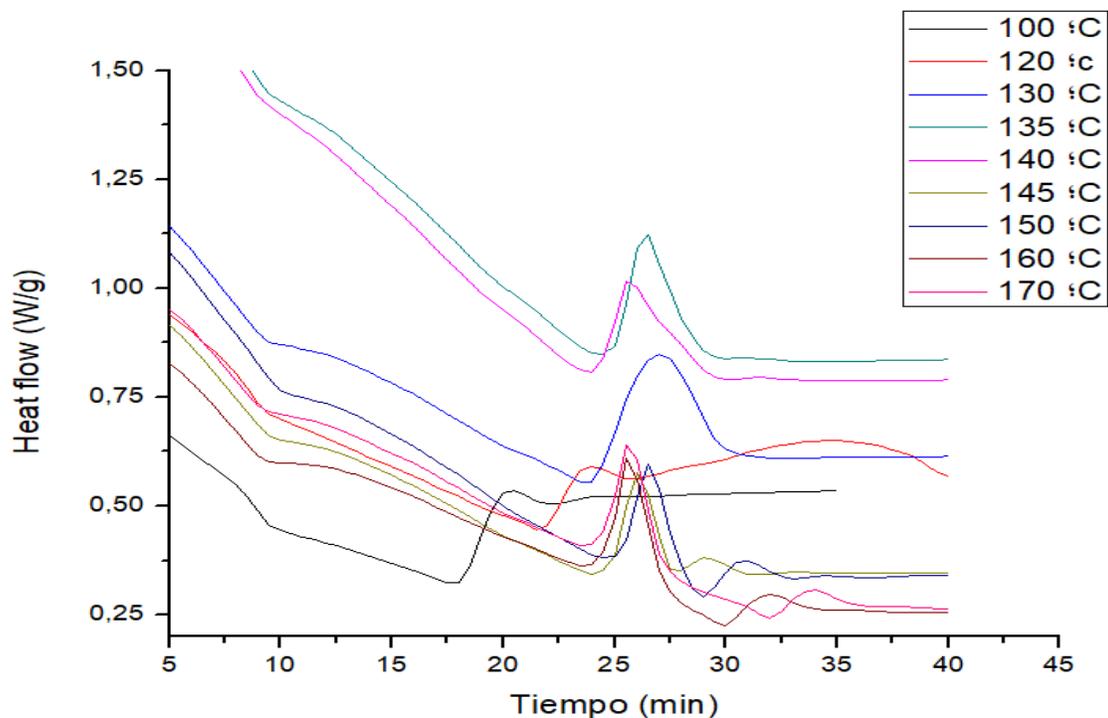


Figura 18. Comparativo del análisis DSC a diferentes temperaturas isotérmicas.



De acuerdo con los resultados obtenidos se puede observar que a las temperaturas de 100°C y 120°C curvas negra y roja en la Figura 18, no se aprecian los picos de polimerización de la resina, por lo que se concluye que a estas condiciones la polimerización no se lleva a cabo. Esto también se puede observar con el primer experimento dinámico realizado donde la reacción de la resina se lleva a cabo en el rango de temperaturas de 130-170°C.

Con base en los experimentos realizados, la polimerización toma lugar a partir de los 130 °C por lo que los experimentos isotérmicos posteriores a esta temperatura tendrán un grado de curado distinto a 0, es decir en el periodo de calentamiento de temperatura ambiente a la condición isotérmica deseada la resina empezará a polimerizar y se completará el proceso de curado de la resina durante la isoterma establecida.

Los resultados experimentales comprueban lo anterior, en la Figura 19 se muestra el comportamiento del experimento a 140°C, se puede apreciar que la curva de reacción toma lugar a una temperatura de 132°C y se culmina a la condición isotérmica.

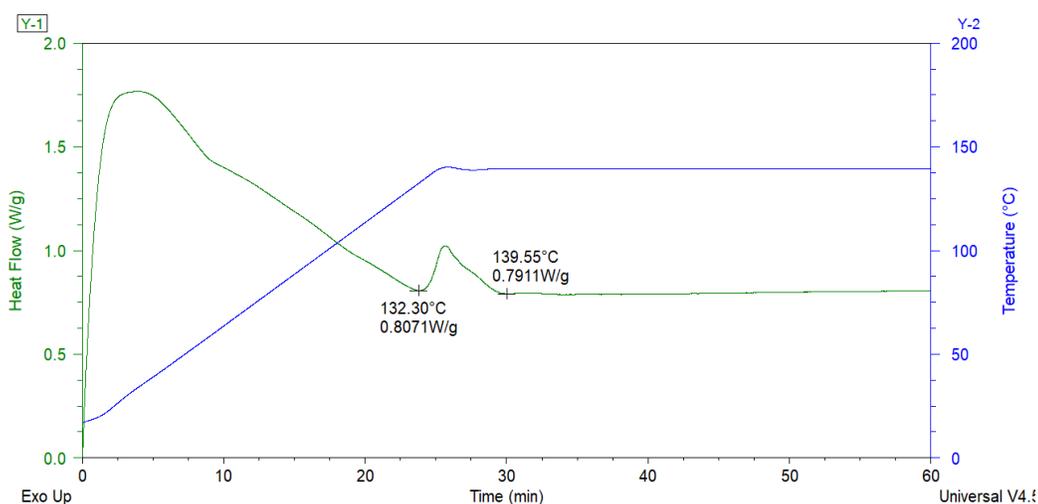


Figura 19. Curva DSC experimento isotérmico condición 140°C.



Los resultados de la Tabla 9 nos muestran datos de ΔH Total similares, excepto en el experimento a 130°C, lo que permite inferir que los grados de conversión obtenidos son similares, el tiempo isotérmico de reacción presenta una tendencia de decrecimiento en los primeros 3 experimentos y posteriores a esto los tiempos de curado no presentan diferencias significativas. Esto significa que a temperaturas menores de reacción la resina fenólica requiere más tiempo para alcanzar un curado completo.

Tabla 9. Resultados cuantitativos de experimentos isotérmicos vía DSC.

T isotérmica (° C)	ΔH Total	Tiempo Isotérmico (min)
130	57.41	8.32
135	35.90	5.20
140	32.57	4.27
145	35.01	3.40
150	33.37	3.78
160	34.28	4.73
170	39.78	4.35

Determinación de Tg (Temperatura de transición vítrea)

La temperatura de transición vítrea es la temperatura en la que un polímero cambia de un estado duro, rígido o vítreo a un estado más flexible o plástico. Es un parámetro importante en los materiales termoestables ya que depende de su densidad de entrecruzamiento, el número de cadenas libres y la rigidez de las cadenas poliméricas. La densidad de entrecruzamiento es la más estudiada, sin embargo, los demás factores no dejan de ser importantes.

Durante el proceso de curado de materiales termoestables la densidad de entrecruzamiento aumenta mientras que el número de cadenas libres y la cantidad de monómeros disminuye; por lo que el cambio de Tg se puede correlacionar con la conversión del termoestable, es decir, cuanto más curado está el material, mayor



será la temperatura de transición vítrea, hasta un punto máximo cuando el material está completamente curado y presenta una Tg máxima. La Tg no depende de la temperatura de curado si no de la formulación y el grado de conversión alcanzado. [29] .

La determinación de la Tg fue a través de un análisis térmico vía DSC (Figura 20)

Tg resina sin curar: 63.06°C

Tg máx. resina curada:190.97°C

La determinación de la Tg de la resina sin curar, se llevó a cabo mediante un experimento dinámico a una velocidad de calentamiento de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 180°C. Posteriormente se enfrió la muestra y se tuvo un nuevo ciclo de calentamiento con la misma velocidad de calentamiento utilizada hasta 300°C para la determinación de Tg máx. donde de acuerdo a lo mencionado en la bibliografía consultada el material ya ha curado completamente.

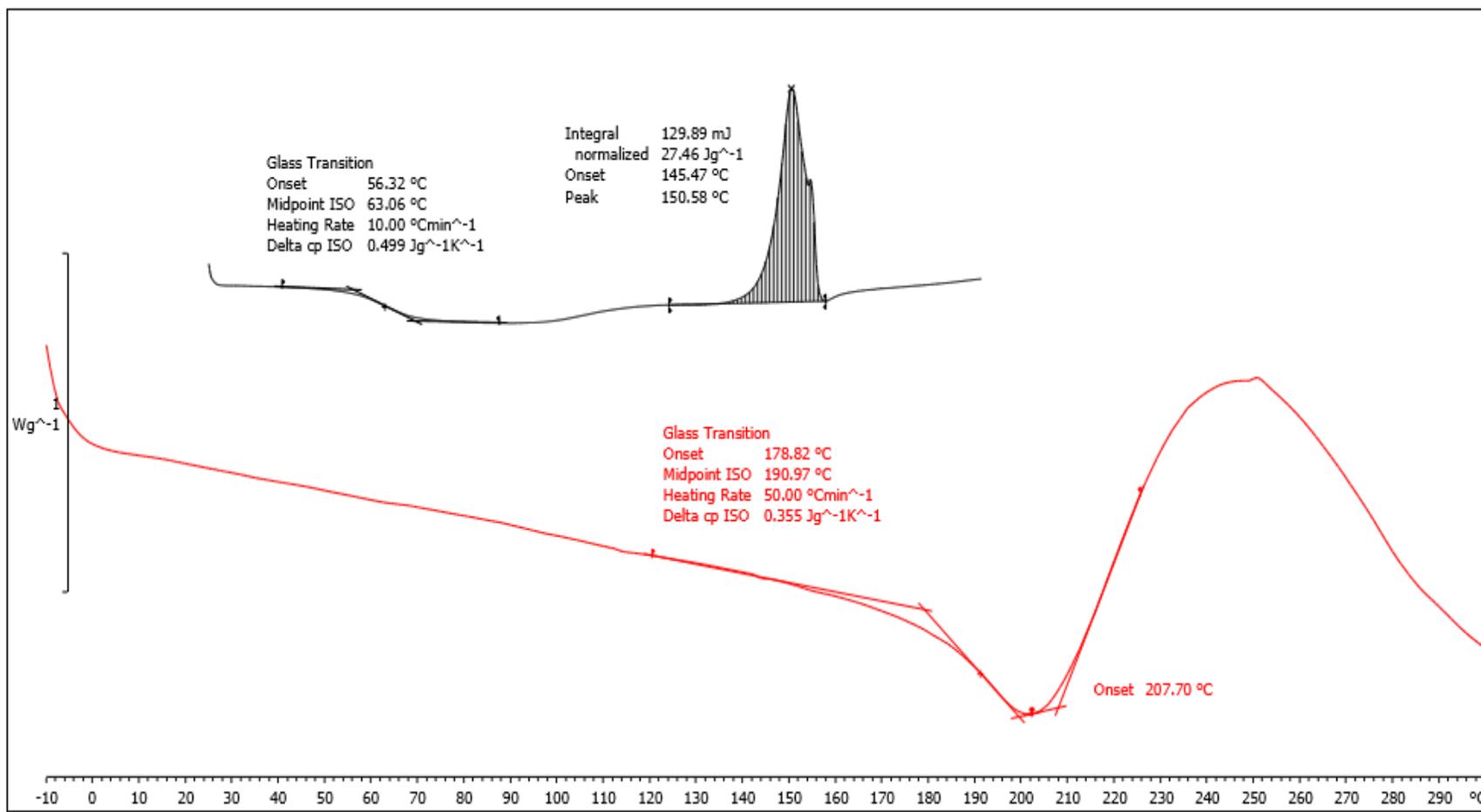


Figura 20. Determinación de T_g de la resina sin curar y T_g máx. resina curada.



Una vez analizados los resultados dinámicos e isotérmicos realizados vía DSC, se determinaron condiciones para la producción de materiales de fricción, debido a la naturaleza del proceso de fabricación es complicado controlar una velocidad de calentamiento del sistema durante la etapa de prensado por lo que no sería posible reproducir las condiciones de curado de los experimentos dinámicos, teniendo por este motivo la elección de dos condiciones de procesamiento de acuerdo con los resultados experimentales isotérmicos, ya que en el proceso es más fácil introducir variables de control basadas en tiempo y temperatura.

Las condiciones de procesamiento de material de fricción acorde a resultados isotérmicos vía DSC se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Condiciones experimentales de procesamiento de los materiales de fricción acorde a resultados DSC.

Prensado			Horneado
Experimento	Tiempo (min)	Temperatura (° C)	Condiciones
1	8:32	130	-
2	8:32	130	15 min a temperatura de 200-220°C
3	3:40	145	-
4	3:40	145	15 min a temperatura de 200-220°C

Estas condiciones experimentales elegidas fueron los puntos extremos (3 y 6 de la Tabla 7) donde se observan diferencias más significativas. La temperatura y el tiempo corresponde teóricamente a un nivel de conversión del 100% para la resina fenólica (Tabla 10).



La Figura 21 nos muestra el comparativo de los niveles de curados isotérmicos a 130°C y 145°C en donde se puede observar que el pico de reacción en 130°C es más ancho que el pico de 145°C, lo cual significa que a menor temperatura es necesario más tiempo para completar la polimerización.

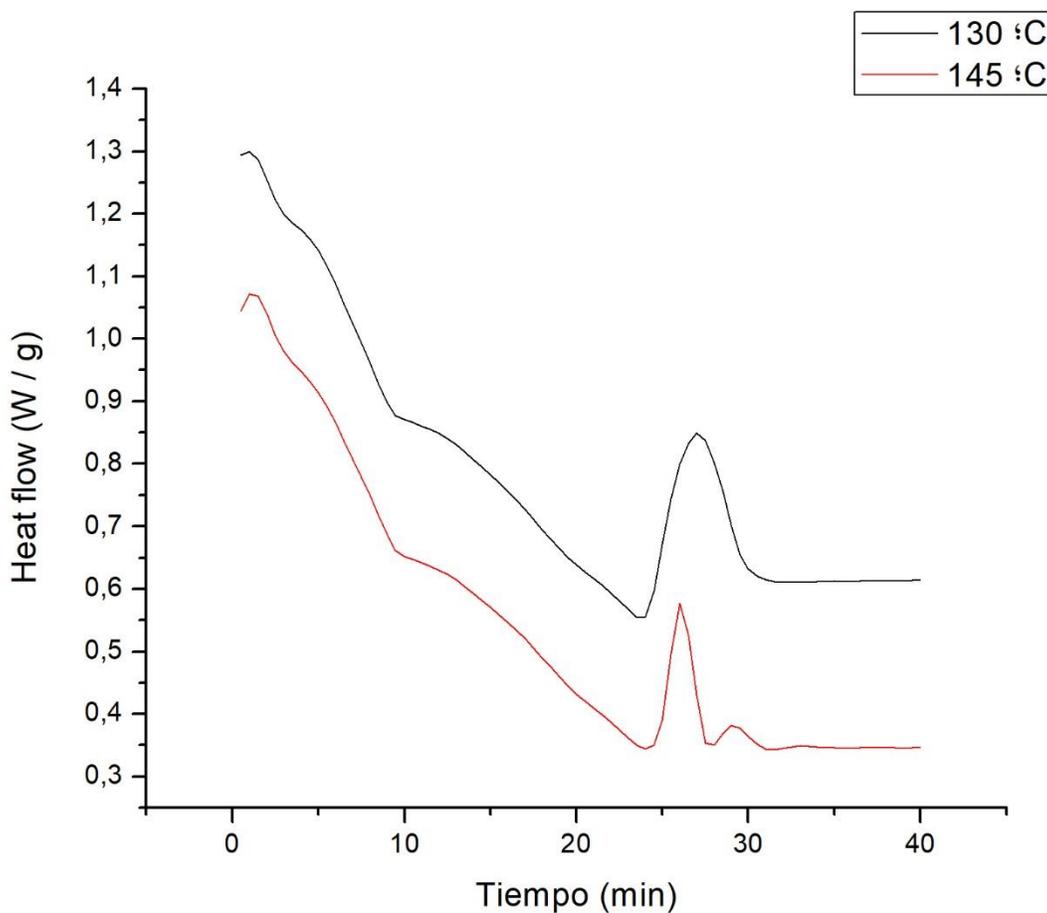


Figura 21. Curvas DSC a 130°C y 145°C curados isotérmicos.



Las curvas de DSC a 130°C y 145°C nos permite observar la evolución de la conversión como función del tiempo a lo largo del experimento a una temperatura de 130°C. Los datos de conversión fueron calculados con base en la ecuación 11 considerando un $\Delta H_{Tot} = 57.41 \text{ J/g}$ y los correspondientes ΔH_t (Figura 22).

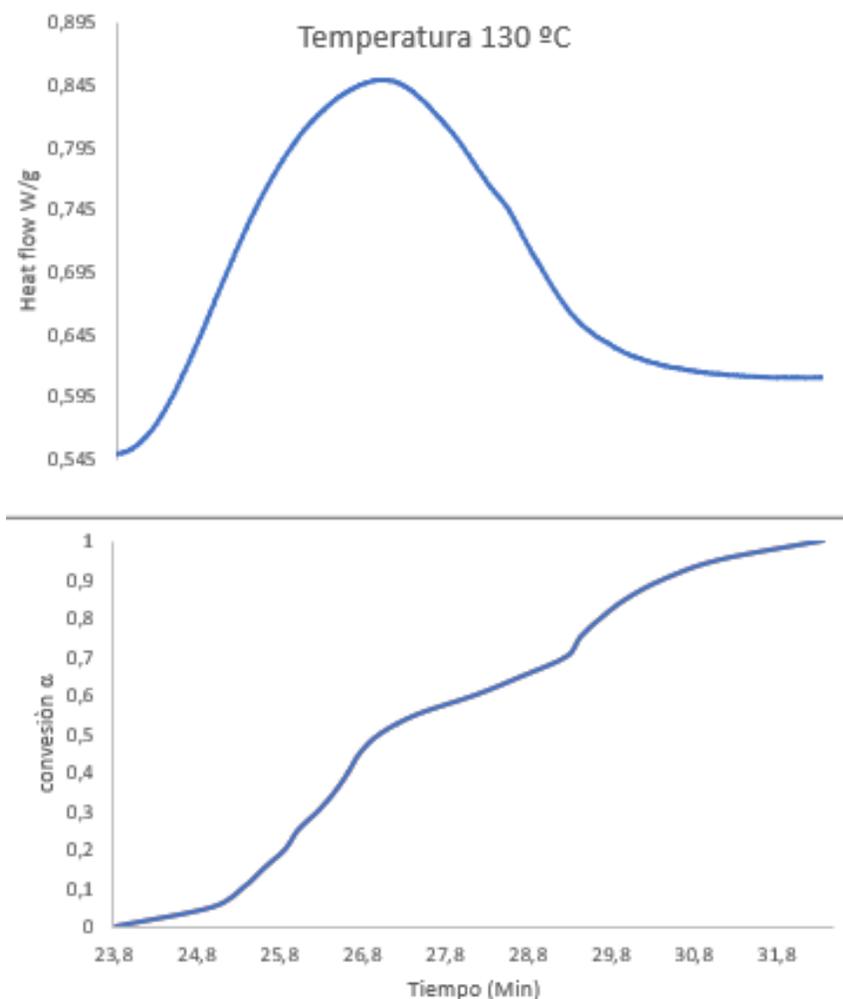


Figura 22. Curva DSC y la conversión de la resina como función del tiempo a 130 °C.



De la misma manera fue determinada la conversión en función del tiempo para el experimento a 145°C considerando un $\Delta H_{Tot} = 35.9 \text{ J/g}$ y los correspondientes ΔH_t a determinado tiempo. La Figura 23 nos muestra la evolución de la conversión a estas condiciones.

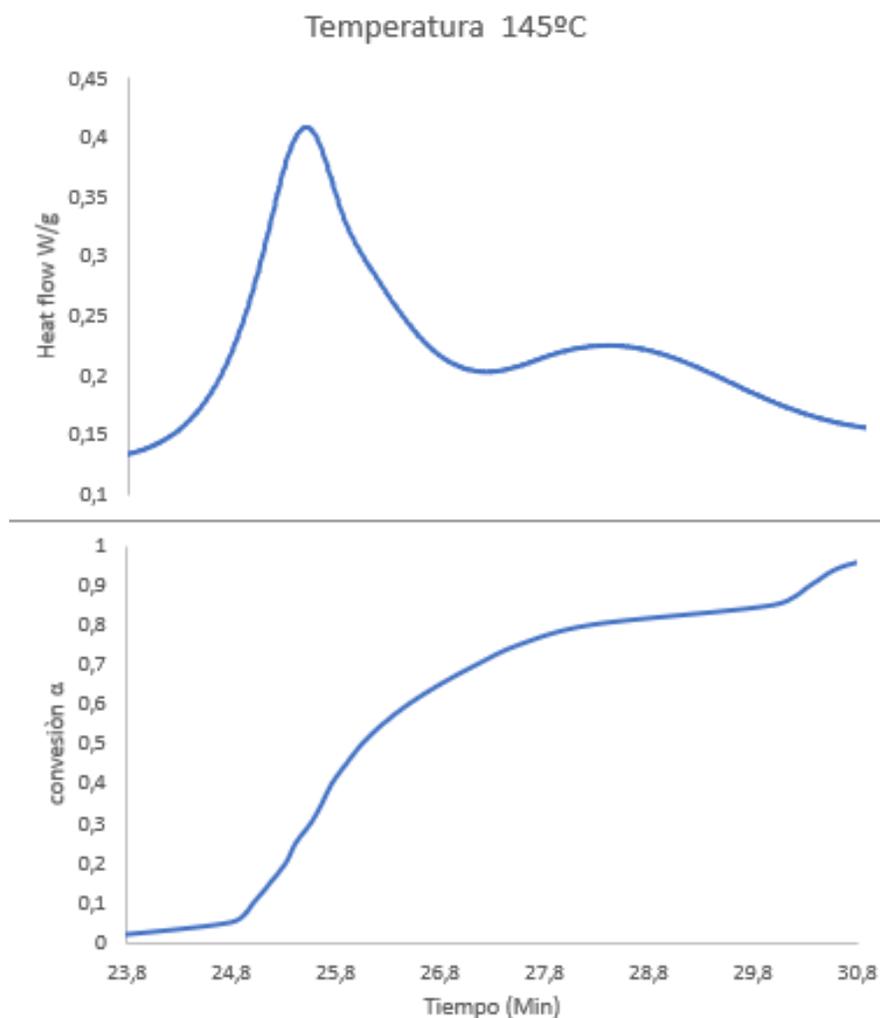


Figura 23. Curva DSC y la conversión de la resina como función del tiempo a 145°C.



Determinación de la Ea (Método de Kissinger)

Se realizó la determinación de la energía de activación a través del Método de Kissinger, utilizando la ecuación 26 y graficando $\ln\left(\frac{\beta}{T^2m}\right)$ vs $1/Tm$.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2m}\right) = \ln\left(\frac{AR}{Ea} n(1-\alpha m)^{n-1}\right) - \frac{Ea}{RTm}$$

Los datos de la Tabla 11 para la gráfica de la Figura 24 fueron obtenidos de los experimentos dinámicos, donde se utilizó la velocidad de calentamiento β y la Tm obtenida de cada experimento de acuerdo con la Tabla 6. Donde Tm es la temperatura máxima de la curva de DSC.

Tabla 11. Datos experimentales para el cálculo de Ea por el Método de Kissinger

β (°C/min)	Tm (K)	$\ln(\beta/Tm^2)$	$1/Tm$
2.5	405.98	-15.19	0.00246318
4	410.26	-14.74	0.00243748
5	413.65	-14.53	0.00241750
10	415.15	-13.84	0.00240877
15	424.22	-13.48	0.00235727
20	428.03	-13.21	0.00233628
30	433.78	-12.83	0.00230532

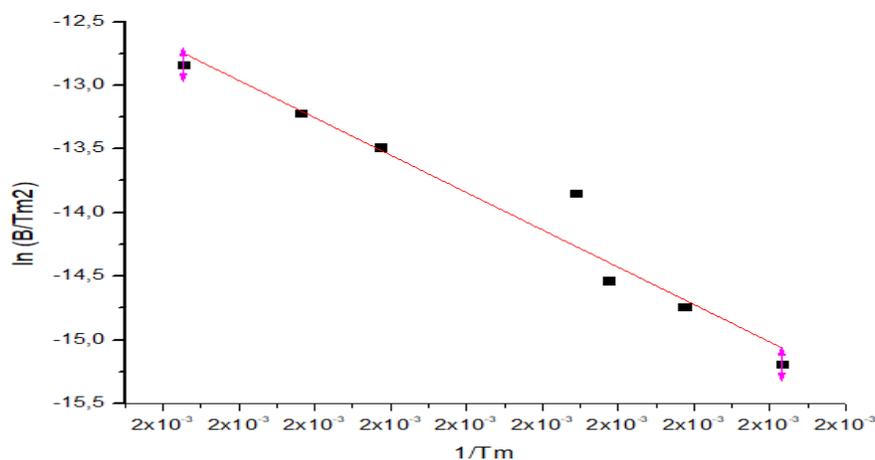


Figura 24. Determinación de Ea por el método de Kissinger.



De acuerdo con la regresión lineal se obtuvo la siguiente ecuación $Y=14684x+21.106$ con un coeficiente de regresión $R^2 = 0.9508$. De esta manera al utilizar el valor obtenido de la pendiente de la ecuación obtenida el valor de la energía de activación corresponde al siguiente cálculo.

$$m = -\frac{Ea}{R}$$

Donde R de acuerdo con la ecuación de Arrhenius corresponde a la constante universal de los gases.

Por consiguiente, el cálculo de Ea para la reacción corresponde a:

$$Ea = -(-14684K) \left(\frac{8.314J}{molK} \right) = 122.1 kJ/mol$$

Determinación de la Ea (Método de Ozawa)

El cálculo de energía de activación a través del método de Ozawa fue utilizando la ecuación 30 y graficado $\log \beta$ vs $1/T$

$$\log \beta = \log \left(\frac{AEa}{R} \right) - 2.3150 - 0.457 \frac{Ea}{RT}$$

De igual manera los datos de la Tabla 12 corresponden a los resultados de los experimentos dinámicos utilizando T_m y β de las curvas DSC.

Tabla 12. Datos experimentales para el cálculo de Ea por el método de Ozawa.

β (° C/ min)	Log β	1/ T_m
2.5	-1.38	0.002463
4	-1.17	0.002437
5	-1.07	0.002418
10	-0.77	0.002409
15	-0.60	0.002357
20	-0.47	0.002336
30	-0.30	0.002305

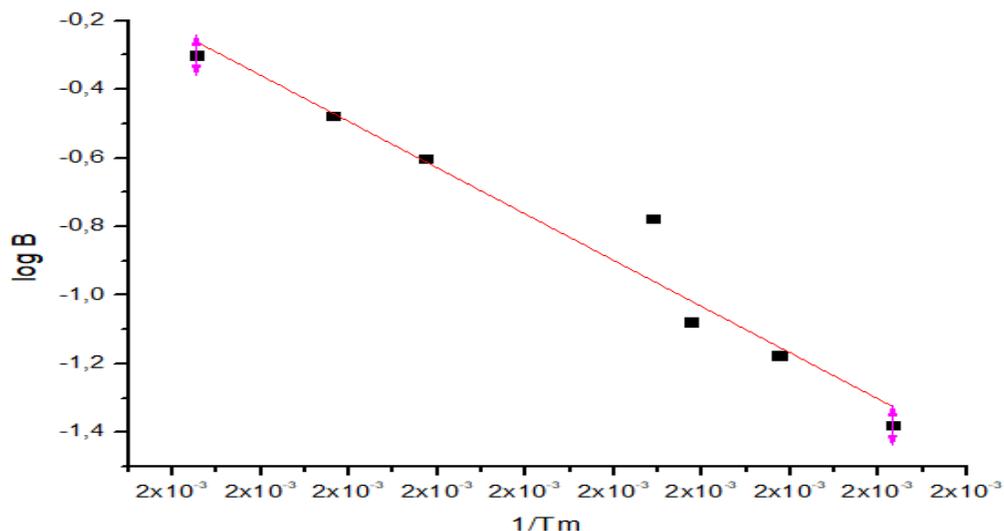


Figura 25. Determinación de E_a por el método de Ozawa.

La ecuación obtenida de la regresión lineal es $y = -6741.7x + 15.281$ con un coeficiente de regresión de $R^2 = 0.9558$

El cálculo de la energía de activación corresponde a:

$$m = -0.457 \frac{E_a}{R}$$

$$E_a = - \frac{-6741.7K * \frac{8.314J}{mol K}}{0.457} = 122.72 kJ/mol$$

La energía de activación proporcionada a través de los métodos de Kissinger y Ozawa considerando el pico máximo de reacción son valores muy similares $122.1 kJ/mol$ y $122.72 kJ/mol$, respectivamente. Sin embargo, la determinación de una energía de activación global no permite la descripción de todos los procesos involucrados en la polimerización como la complejidad del proceso de reacción y los fenómenos de gelación y vitrificación más adelante se determina la E_a con base en la conversión con el propósito de describir la complejidad del proceso.



Energía de activación como función de la conversión

Se determinó la energía de activación como función de la conversión utilizando el método de Ozawa a condiciones de isoconversión en los experimentos dinámicos.

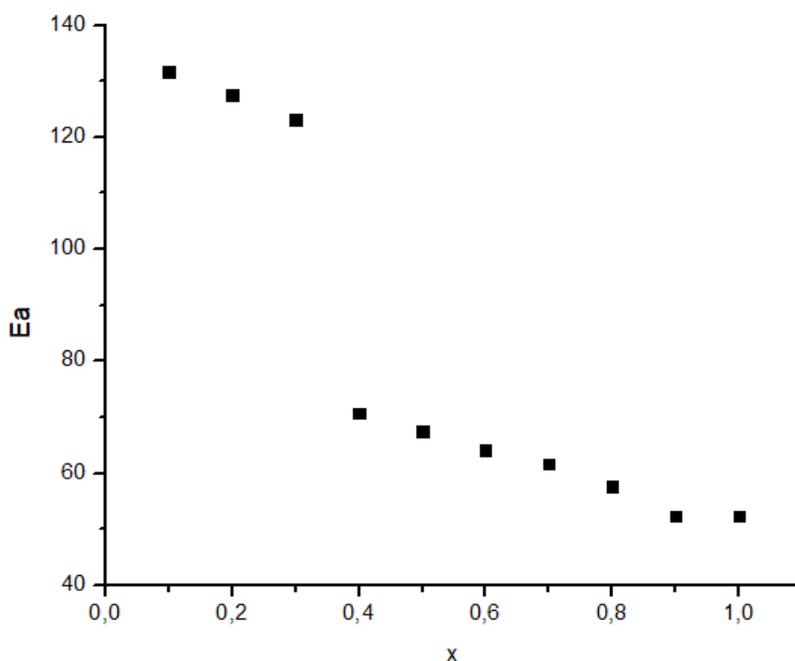


Figura 26. Energía de activación como función de la conversión.

De acuerdo con la Figura 26 podemos observar que la energía depende de la conversión ya que esta cambia a lo largo del proceso y presenta una tendencia decreciente que se atribuye a que no es una reacción elemental sino una reacción compleja, además de los fenómenos de difusión y aumento de viscosidad durante la reacción. Otro factor importante del cambio de la energía de activación es la presencia de hexametilentetramina ya que actúa como agente de curado durante la reacción y reduce la energía de activación durante el proceso de reacción.



Análisis calorimétrico diferencial de barrido a la mezcla de fricción

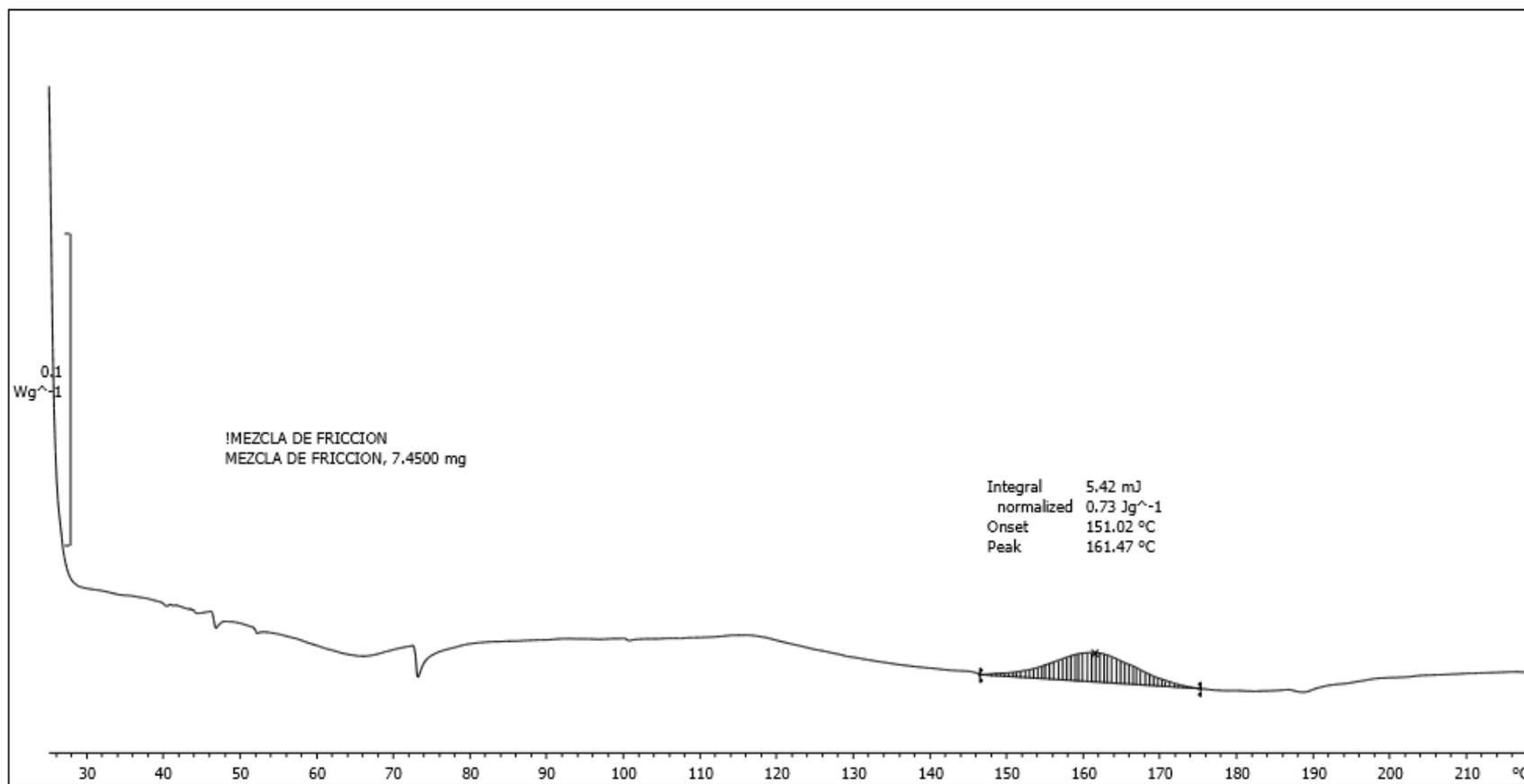


Figura 27. Gráfica DSC Mezcla de fricción.



Se realizó un análisis calorimétrico diferencial de barrido DSC a la mezcla de fricción para observar la interacción de la resina fenólica con los demás componentes de la formulación, se puede observar que el pico de reacción es desplazado a la derecha presentando un pico máximo de reacción a 161.47°C el cual es mayor al pico máximo de la resina fenólica de 146.25°C; este cambio se atribuye al que contenido de la resina fenólica en la mezcla de fricción representa un porcentaje pequeño y a que el tamaño de la muestra analizada no representaba a la mezcla en su totalidad (Figura 27).

Posterior al análisis de la materia prima se realizó la fabricación de materiales de fricción de acuerdo con lo descrito en la sección de desarrollo experimental y a las condiciones de la Tabla 10. Como última etapa se procedió a la evaluación del material de fricción en los aspectos de procesamiento y desempeño.

3.2. Resultados de análisis mecánico dinámico (DMA)

Se analizaron muestras de las diferentes condiciones de procesamiento con el objetivo de obtener la Tg de los materiales y correlacionarlos con el grado de curado del material.

Las dimensiones de las muestras ensayadas fueron 39 mm de largo * 13 mm de ancho y 3.2 mm de espesor, utilizando una velocidad de calentamiento de 3°C/min de 35 °C hasta 400°C y el módulo de deformación de flexión con las mordazas Single/Dual Cantilever donde la muestra es sujeta por los extremos y el movimiento sinusoidal es aplicado en el centro de la muestra a una frecuencia de 1Hz.

Los resultados de la gráfica Tan δ (Figura 28) presentaron valores de 0.05 a 0.10 lo que quiere decir que los materiales tienen un comportamiento elástico.

De acuerdo con la Tg máx. de la resina fenólica 190.97°C, los materiales que alcanzaron una conversión del 100% deberían presentar una Tg mayor o igual a este valor. Por lo que los resultados obtenidos en DMA (Tabla 13) el único experimento que no completa su proceso de polimerización es el material prensado



130°C por 8:40 min (experimento 1) que presenta una Tg de 177.72°C y se atribuye a pérdidas de calor en el sistema durante el procesamiento del material.

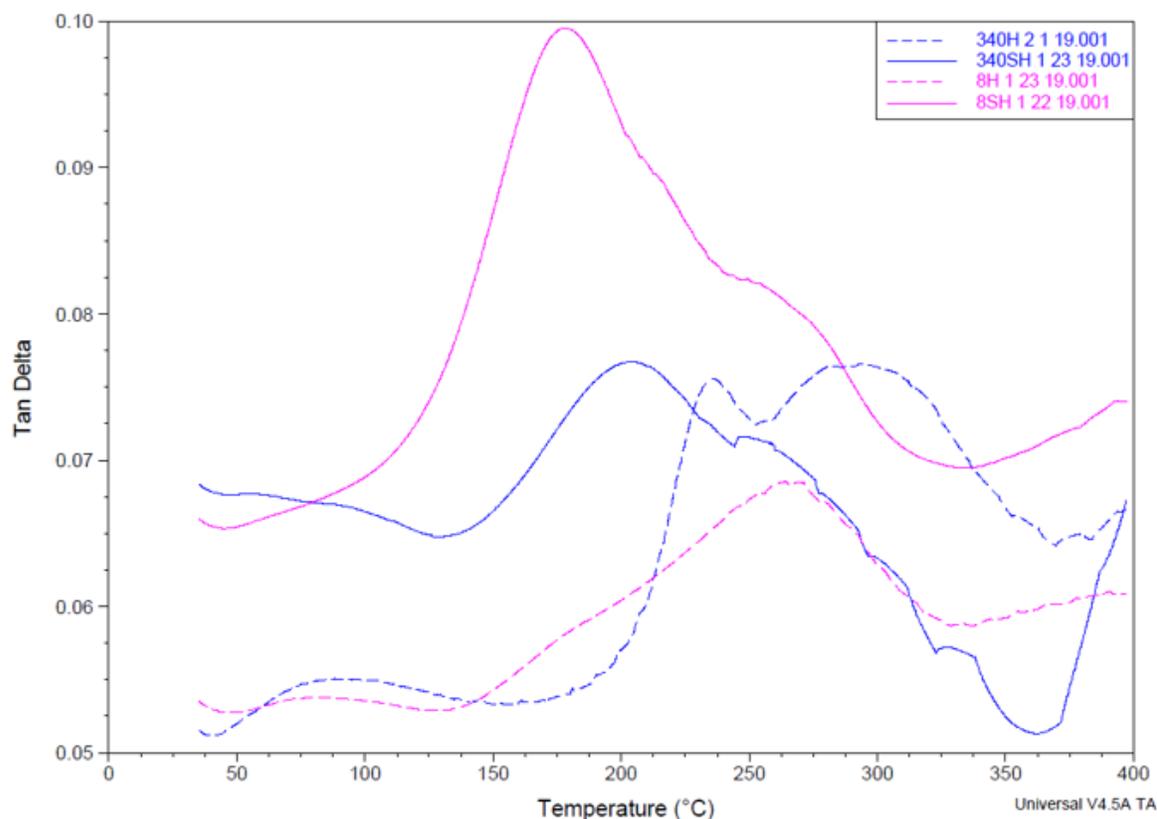


Figura 28. Comparativo de las curvas Tan delta de las diferentes condiciones de procesamiento.

Tabla 13. Resultados de Tg materiales de fricción.

Experimento	Tg (°C)
130°C S/H	177.72
130°C H	263.89
145°C S/H	204.39
145°C H	233.97

Los valores de Tg superiores a 190.07°C son incrementados por las fibras adicionadas al material compuesto, las cuales ayudan al material a incrementar su rigidez y por ende el valor de la Tg.



En el caso de las piezas a 130°C por 8.32 min se presenta un cambio significativo en el valor de Tg de 177.72°C a 263.89°C, esto se atribuye a que durante el proceso de prensado la polimerización de la resina se llevó a cabo de una manera más ordenada al ser prensada por mayor tiempo lo que hace tener un mejor entrecruzamiento de las cadenas poliméricas y al completar el proceso de polimerización con el horneado la rigidez del material aumenta. Las piezas horneadas presentan un valor de Tg mayor a las piezas sin hornear esto quiere decir que el proceso de horneado le da mayor rigidez al material.

El comportamiento del módulo de almacenamiento en todos los experimentos presenta una tendencia decreciente con la temperatura; los materiales que presentan un módulo de almacenamiento mayor son los experimentos 1 y 4 (8:32 min a 130°C y 3.40 min a 145°C más horneado), sin embargo, presentan una tendencia decreciente más prolongada y los experimentos 2 y 3 (8:32 min a 130°C más horneado y 3.40 min a 145°C sin hornear) presentan un comportamiento muy similar (Figura 29).

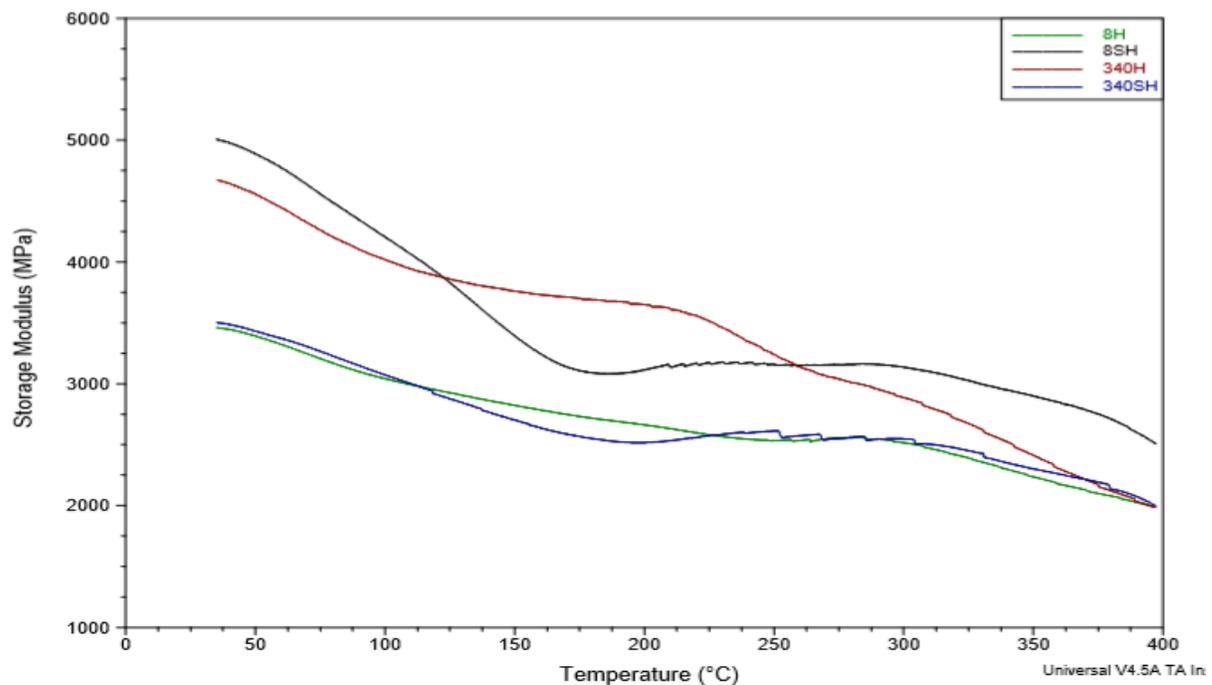


Figura 29. Módulo de almacenamiento resultados DMA.



3.3. Resultados de dureza

Se determinó la dureza de 6 piezas de los diferentes experimentos de acuerdo con la Tabla 10. La prueba consistió en realizar 5 mediciones por pieza. Los promedios de los datos obtenidos se muestran en la Figura 30.

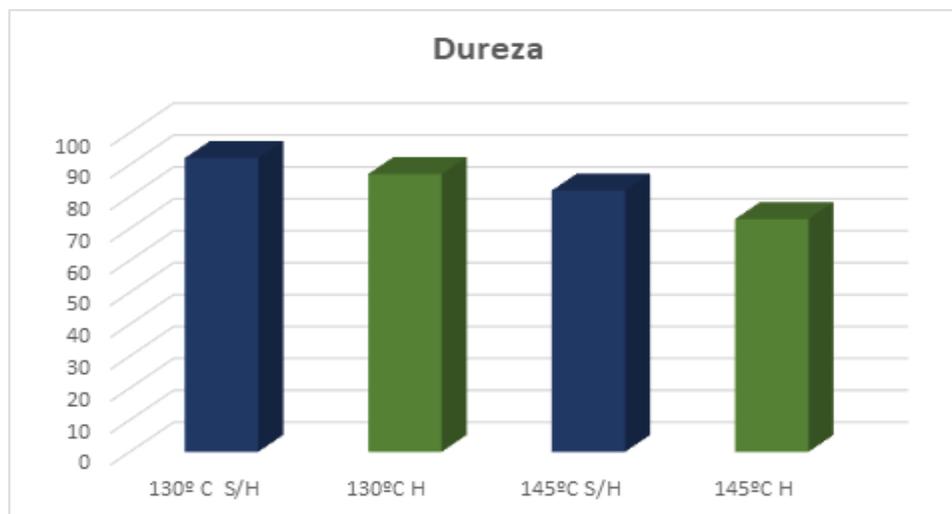


Figura 30. Valores promedio de dureza.

Se puede observar que la dureza de los materiales es más baja para las piezas horneadas en ambas condiciones de procesamiento (barras de color verde). Las procesadas a 130°C presentaron valores más altos que las condiciones a 145°C.

3.4. Resultados de gravedad específica

Tabla 14. Resultados de gravedad específica.

Experimentos				
	130°C S/H	130°C H	145°C S/H	145°C H
Promedio	2.6108	2.5679	2.6130	2.5568
Max	2.6484	2.5891	2.6288	2.5993
Min	2.5746	2.5242	2.5924	2.5251
Desv:	0.0218	0.0179	0.0124	0.0263



La densidad aparente es el cociente entre la masa de producto y el volumen aparente del mismo (volumen incluyendo los huecos y poros). Por otro lado, la densidad real es el cociente entre la masa del producto y su volumen real (volumen excluyendo los huecos y poros), el valor de densidad real lo podemos considerar como el valor obtenido por gravedad específica dado que la densidad del agua es considerada 1g/ml (Tabla 15).

Adicionalmente se determinó la densidad aparente de las probetas para posteriormente calcular su porosidad, esto se realizó mediante la determinación de su masa con una balanza analítica y el cálculo de su volumen con un calibrador.

Resultados de densidad promedio aparente de los experimentos Tabla 16.

Tabla 15. Resultados de densidad aparente.

Experimentos	Densidad aparente (g/ml)
130°C S/H	2.5255
130°C H	2.4687
145°C S/H	2.5194
145°C H	2.4587

Cálculo de la porosidad de probetas:

$$\epsilon = 100 * \frac{\rho_{real} - \rho_{aparente}}{\rho_{real}} \quad (37)$$

Donde: $\epsilon = \text{porosidad}$

Resultados de porosidad de probetas Tabla 17.

Tabla 16. Resultados de porosidad.

Experimentos	(%ϵ) Porosidad
130°C S/H	3.2671
130°C H	3.8630
145°C S/H	3.5820
145°C H	3.8368



Se puede observar que presentan una porosidad más bajo los materiales que solamente fueron prensados.

3.5. Resultados de coeficiente de fricción

Se realizaron dos pruebas de coeficiente de fricción por cada condición de procesamiento de materiales de fricción. La Tabla 18 muestra el resumen de los resultados obtenidos.

Tabla 17. Resultados de coeficiente de fricción y desgaste

Experimento	130°C S/H	130°C H	145°C S/H	130°C H
Coeficiente de fricción frío	0.522 G	0.531 G	0.519 G	0.526 G
	0.527 G	0.542 G	0.517 G	0.535 G
Coeficiente de fricción caliente	0.392 F	0.477 G	0.428 F	0.474 G
	0.397 F	0.485 G	0.479 G	0.472 G
Desgaste %	9.734	10.022	9.034	10.387
	9.090	11.764	9.675	11.173

En términos generales los coeficientes de fricción son código G, el desgaste de los materiales es mayor en los materiales horneados que en los materiales solamente prensados, lo cual se atribuye a que el coeficiente de fricción es un poco más alto en estos materiales ya que a mayor fricción hay un desgaste mayor.

A continuación, se muestran las gráficas de coeficiente de fricción en las secciones de la prueba.

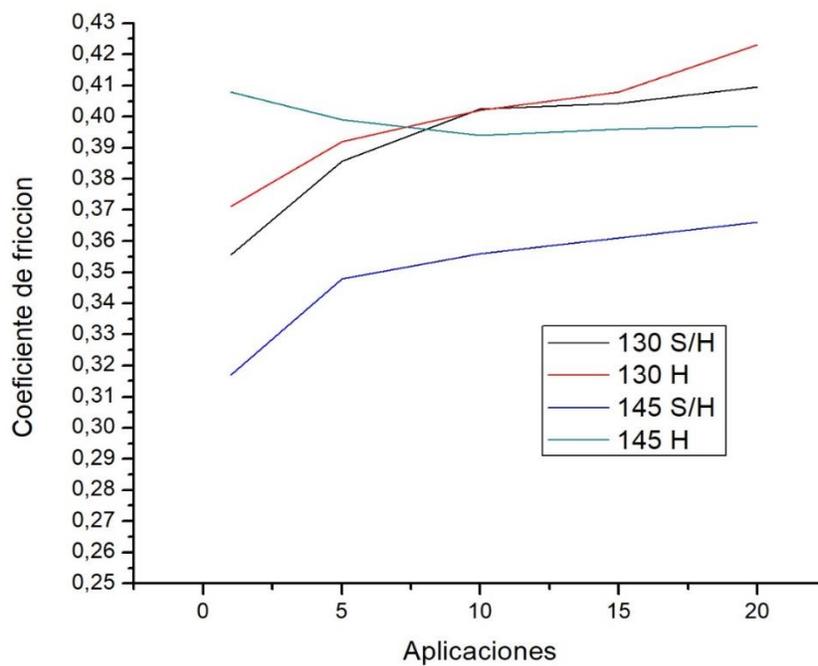


Figura 31. Etapa de línea base de la prueba J661.

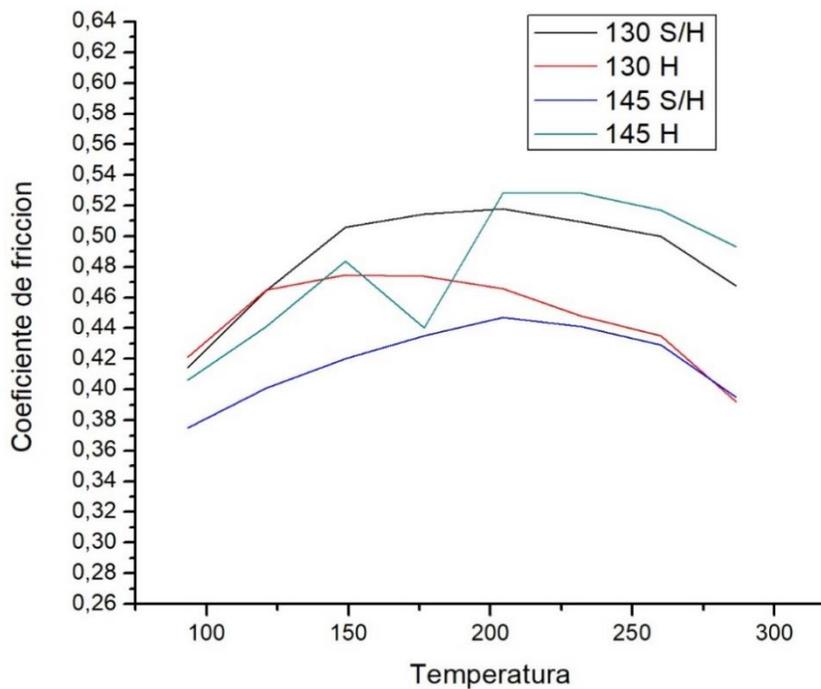


Figura 32. Etapa de 1er desvanecimiento de la prueba J661.

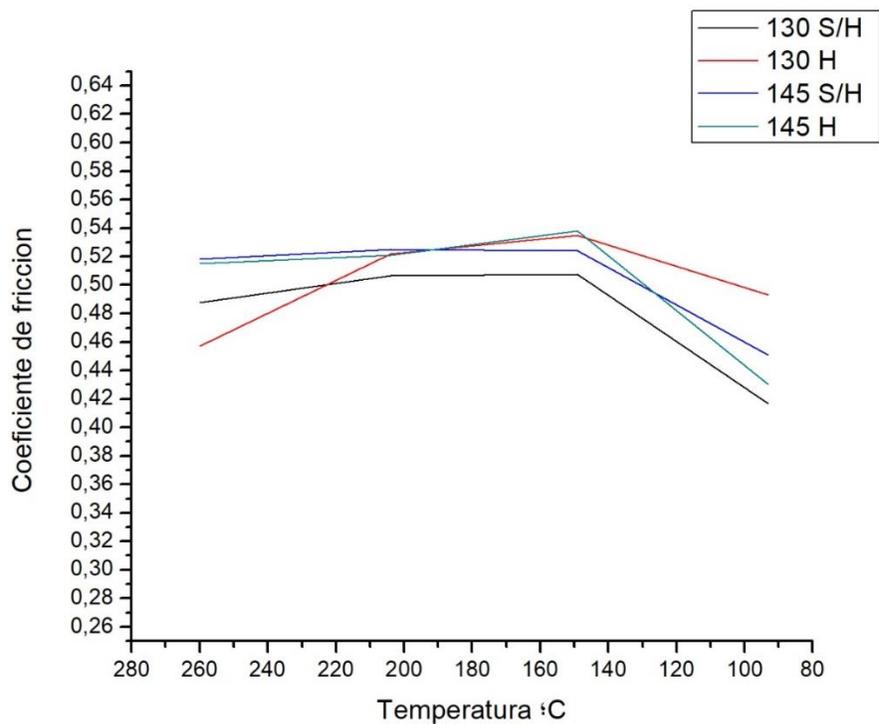


Figura 33. Etapa de primera recuperación de la prueba J661

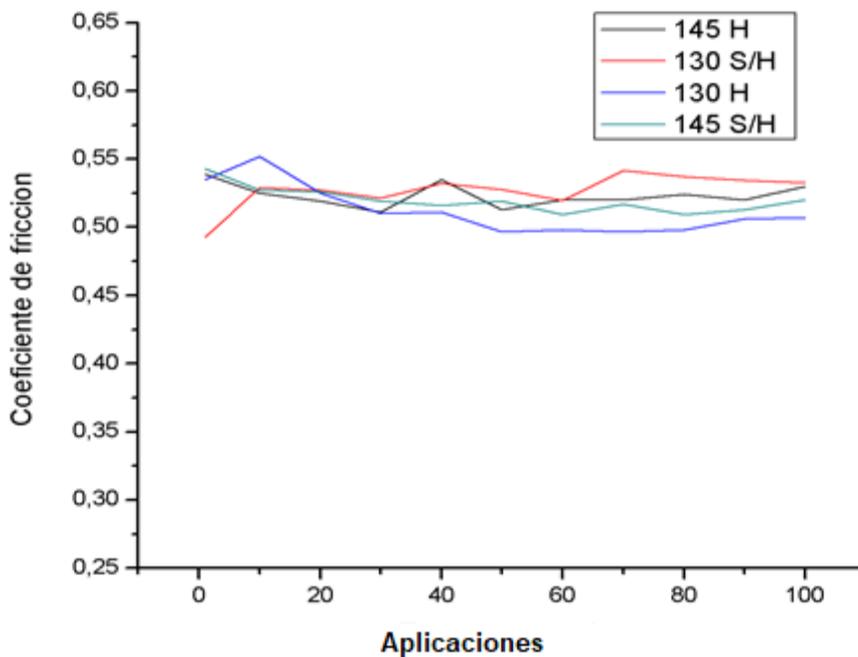


Figura 34. Etapa de desgaste de la prueba J661

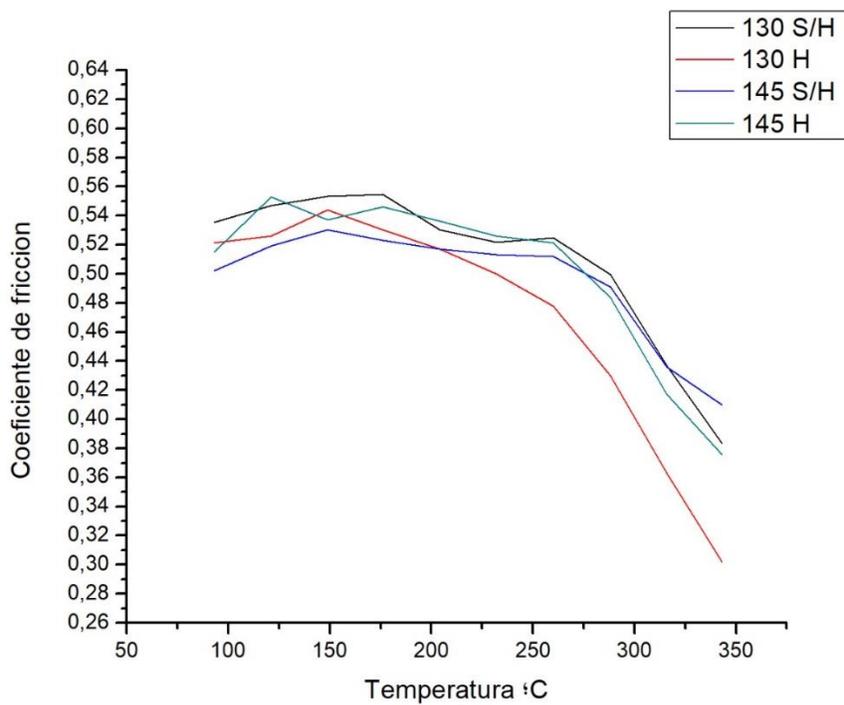


Figura 35. Etapa de 2do desvanecimiento de la prueba J661.

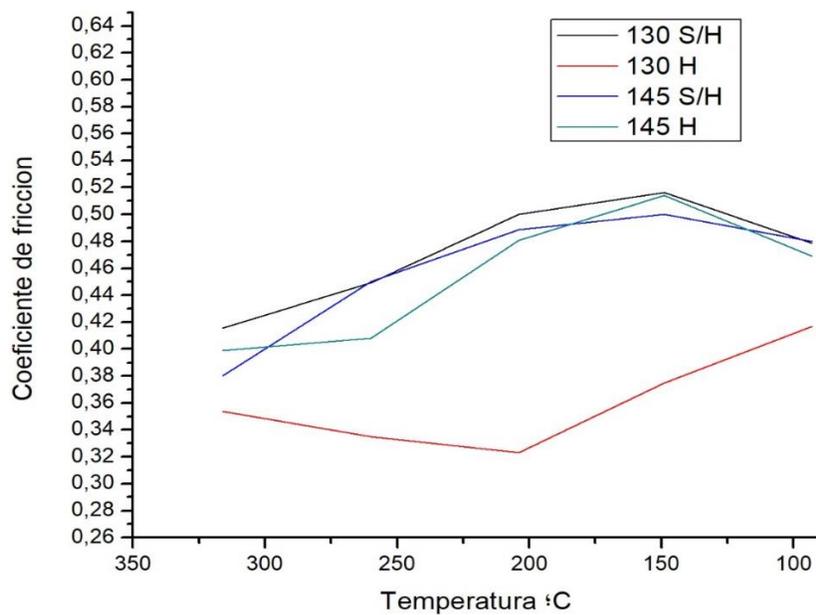


Figura 36. Etapa de 2da recuperación de la prueba J661.

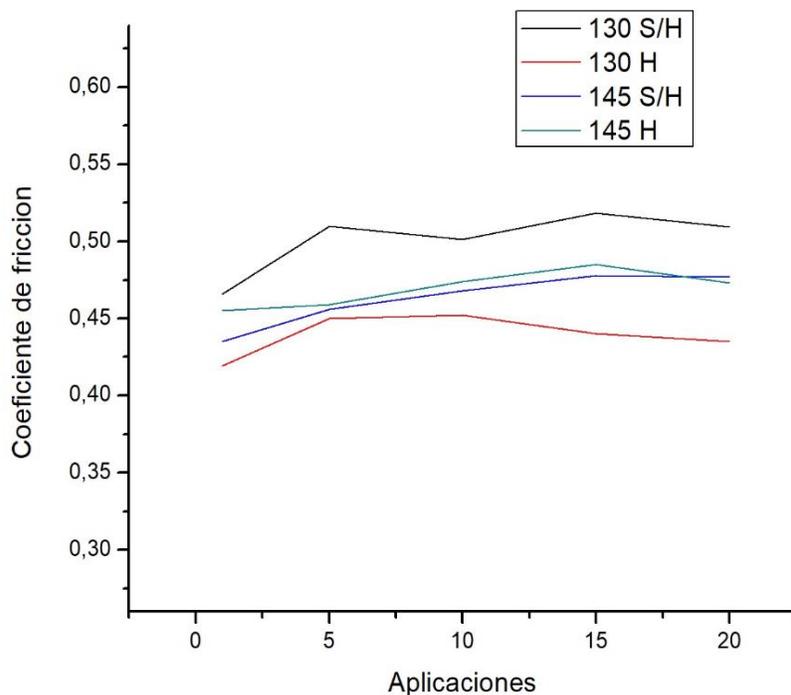


Figura 37. Etapa de línea base final de la prueba J661.

Las gráficas en general presentan comportamientos similares en las diferentes etapas de la prueba, sin embargo, el experimento que presenta un mejor desempeño son las piezas horneadas a 145°C.

3.6. Resultados de resistencia interna al corte

Tabla 18. Resultados de resistencia interna al corte.

Unidades (N/mm ²)	130°C S/H	130 °C H	145 °C S/H	145 °C H
Promedio	9.973	8.332	9.527	9.000
Max	12.532	9.863	10.886	10.882
Min	8.329	6.754	8.560	7.727
Desv	1.626	1.192	0.921	1.446

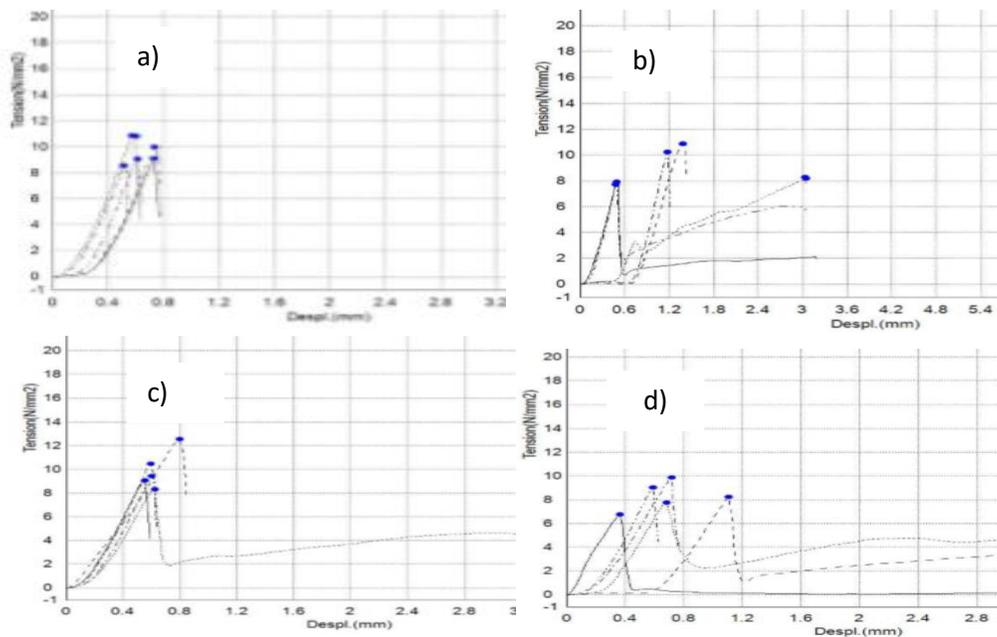


Figura 38. Curvas esfuerzo deformación de resistencia interna al corte.

De la Figura 38 a) corresponde a las piezas de 145°C sin hornear, b) piezas 145°C horneadas, c) piezas a 130°C sin hornear y d) piezas a 130°C horneadas.

De acuerdo con las curvas de esfuerzo deformación se pudo observar que los materiales presentan un comportamiento elástico hasta su punto de cedencia o ruptura y no muestran una deformación plástica, así mismo todos los experimentos presentan valores dentro del rango de 9.00 a 9.973 N/mm², se observó que son más resistentes los materiales sin hornear que los materiales horneados.



3.7. Resultados de morfología

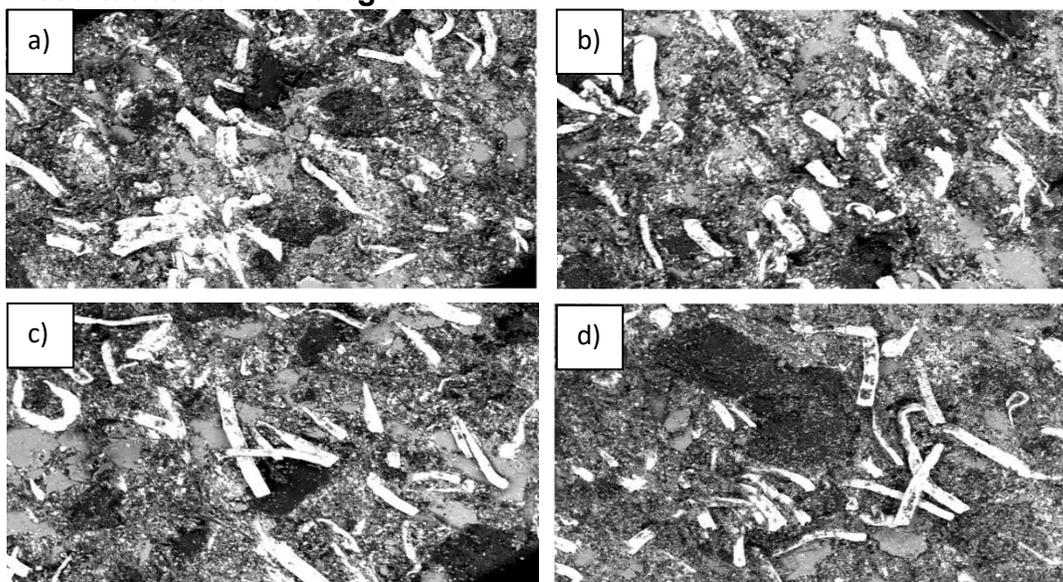


Figura 39. Morfología de la pastilla a las diferentes condiciones de procesamiento.

De la Figura 39 todas las micrografías fueron realizadas a 50X y corresponde a las piezas fabricadas a las condiciones de a) 130°C sin hornear, b) 145°C sin hornear, c) 130°C horneada y d) 145°C horneada.

De acuerdo a las micrografías obtenidas podemos ver que el material tiene una buena distribución de fibras y de los demás elementos, las cuatro micrografías presentan varias fases, no se aprecian diferencias significativas entre los experimentos.

3.8. Resumen de propiedades mecánicas y tribológicas

Tabla 19. Comparativo de propiedades de las diferentes condiciones de procesamiento

Experimento	Dureza HRR	Porosidad %	Resistencia interna N/mm ²	Tg ° C	CFF	CFC	Desgaste %
130°C S/H	92.1	3.2671	9.973	177.72	0.525	0.395	9.412
130°C H	87.1	3.8630	8.332	263.89	0.537	0.481	10.893
145°C S/H	81.9	3.5820	9.527	204.39	0.518	0.454	9.355
145°C H	73.0	3.8368	9.000	233.97	0.531	0.473	10.780



Los materiales prensados presentaron propiedades mecánicas más altas en dureza y resistencia interna al corte en comparación con los materiales horneados. Estos materiales además presentaron una porosidad más baja que es congruente con su porcentaje de desgaste obtenido ya que es más bajo, es decir entre menor porosidad el porcentaje de desgaste fue menor.

Las propiedades tribológicas evaluadas nos indica que el coeficiente de fricción es más estable en los experimentos a 145°C, en términos cuantitativos los materiales prensados presentan un coeficiente de fricción ligeramente menor que los horneados y el desgaste de los materiales es mayor en estos últimos.

Los valores obtenidos en las gráficas $\tan \delta$ y las curvas de esfuerzo deformación en el ensayo de resistencia interna al corte nos indica que los materiales tienen un comportamiento elástico.



CONCLUSIONES

Se logró caracterizar fisicoquímicamente la polimerización lo que permitió establecer parámetros de tiempo y temperatura de procesamiento que aseguraran un 100% en el curado de la resina fenólica problema.

Se caracterizó la cinética de polimerización de la resina fenólica a través de los modelos de Kissinger y de Ozama, sin embargo, no se pudo establecer un modelo matemático que describiera la cinética de la polimerización la resina fenólica dado su naturaleza.

De acuerdo con las temperaturas y tiempos de curado propuestos el experimento 2, 3 y 4 de los materiales de fricción evaluados por DMA presenta una Tg superior a 190.97°C valor correspondiente a la Tg máx. de la resina curada lo que significa que estos materiales alcanzaron un curado del 100%.

De acuerdo con las propiedades mecánicas obtenidas los materiales prensados son los que presentaron las mayores propiedades mecánica en comparación con los materiales horneados, por lo cual se recomienda realizar un trabajo posterior para evaluar el ciclo de horneado y determinar el efecto de este proceso en dichas propiedades.

Los materiales evaluados en comparación con los que se fabrican actualmente tienen características similares en cuanto a dureza, resistencia interna, gravedad específica y coeficiente de fricción, sin embargo, presentan valores ligeramente más altos en desgaste.

El experimento con mejores propiedades tribológicas fueron las piezas fabricadas a 145°C horneadas ya que alcanzo un curado de 100%, módulo de almacenamiento mayor y una mejor estabilidad en el coeficiente de fricción.



Este trabajo permitió realizar una propuesta de optimización en los ciclos actuales de prensado con parámetros de tiempo y temperatura de procesos a partir de la caracterización de la polimerización de resina fenólica y la evaluación en el desempeño de los materiales de fricción.



BIBLIOGRAFÍA

- [1] P. J. Blau, «Composition, Functions, and Testing of Friction Brakes Materials and Their Additives,» *Ut-Battelle*, 2001.
- [2] F. Martínez, *La tribología: ciencia y técnica para el mantenimiento*, Limusa, 2002.
- [3] T. Mang., *Industrial Tribology*, Wiley-VCH, 2011.
- [4] Y. Lyu, «Open System Tribology and Influence of Weather Condition,» *Scientific reports*, 2016.
- [5] Z. Pawlak, *Tribochemistry of Lubricating Oils*, Elsevier, 2003.
- [6] S. Ramousse, «Development of high temperature stable friction materials.,» *University Denmark*, 2000.
- [7] G. W. Castellan, *Fiisicoquímica*, Segunda edición, Pearson Educacion .
- [8] F. Puhn, *Brake Handbook*, HPBooks, 1985.
- [9] A. J. V. Carrillo, *Los materiales de fricción y su influencia en el frenado*, Universidad San Francisco de Quito, 2015.
- [10] O. Maluf, «Development of materials for automotive disc brakes,» *Minerva 4(2)*, pp. 149-158, 2007.
- [11] F. Campbell, *Introduction to Composite Materials*, ASM International, 2010.
- [12] C. M. r. b. Ghazali, *Study of a palm slag-filled friction composite for brake pad*, MALAYSIA PERLIS, 2014.
- [13] L. F. Grueiro, *Estudio cinético, dinamomecánico y termogravimétrico del sistema epoxídico BADGE (n=0) /m-XDA mediante las técnicas de análisis térmico: DSC, DMA y TGA. Construcción de un diagrama TTT*, Universidad de Santiago de Compostela , 2001.
- [14] M. V. A. Rubio, *Formulación y curado de resinas fenol-formaldehído tipo “Resol” con sustitución parcial del fenol por lignosulfonatos modificados*, Madrid, 2002.
- [15] A. Gardziella, *Phenolic Resins*, Springer, 2000.
- [16] G. W. Stachowiak y A. W. Batchelor, *Engineering Tribology*, USA: Elsevier, 2005.
- [17] I. V. Kragel'skii y N. M. Mikhin, *Handbook of Friction Units of Machines*, New York: ASME PRESS, 1988.



- [18] S. o. T. a. L. Engineers, «Society of tribologists and Lubrication Engineers. Introduction to Tribology.,» 2018. [En línea]. Available: http://www.stle.org/files/What_is_tribology/Tribology_Wear.aspx.
- [19] M. Toledo, «Kinetics a versatile method for predicting reaction behavior,» webinar, 2012.
- [20] T. Crompton, Thermal Methods of polymer Analysis, Smithers Rapra, 2013.
- [21] D. Chen, X. Gao y D. Dollimore, «A generalized form of the Kissinger equation,» *Thermochimica Acta*, pp. 109-117, 1992.
- [22] T. Ozawa, «Thermal analysis-review and prospect,» *Thermochimica Acta*, 2000.
- [23] N. R. Choudhur, Thermal Analysis of Rubbers and rubbery materials, iSmithers, 2010.
- [24] SAE, «Hardness of brake lining J2654,» *SAE international*, 2015.
- [25] SAE, «Specific gravity of friction material J380,» *SAE International*, 2017.
- [26] SAE, «Brake lining quality test procedure J661,» *SAE International*, 2012.
- [27] ISO, «Brake linings-Internal Shear Strength of lining material-Test Procedure.,» *ISO - International Organization for Standardization*, 1980.
- [28] I. y. P. b. Bozzano, «Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales,» 2013.
- [29] S. Z.d., Handbook of thermal analysys and calorimetry, volume 3 applications to polymers and plastics, Elsevier, 2002.