



industriales
etsii

**Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial**

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación

**Recubrimientos y películas finas de resina
epoxi con nanofases y nanofluidos.**

**Caracterización y estudio dinámico-
mecánico y de resistencia a la abrasión.**

TRABAJO FIN DE MASTER

MÁSTER EN INGENIERÍA INDUSTRIAL

Autor: Alberto Marín Guillén

Director: María Dolores Avilés González

Codirector: María Dolores Bermúdez Olivares

Cartagena, a 10 de diciembre de 2017



**Universidad
Politécnica
de Cartagena**

Agradecimientos

Me gustaría agradecer brevemente al grupo de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica por proporcionar los medios que han permitido que este proyecto salga adelante. A M^a Dolores Bermúdez querría agradecerle en particular su incesable aporte de conocimientos en el estudio de los materiales que ya desde los primeros años en la universidad resultaron determinantes para motivar mi interés por la materia y que han sido también de gran ayuda en el desarrollo de este trabajo. También agradecer a M^a Dolores Avilés su ayuda perseverante durante todo el proyecto desde el inicio, a través del aporte de conocimientos teórico-prácticos, de amenizar el tiempo en el laboratorio y de su entera paciencia. Por último a mis padres cuyo apoyo es inestimable.

Este trabajo es resultado de la actividad desarrollada en el marco del Programa de Ayudas a Grupos de Excelencia de la Región de Murcia



Y de la Fundación Séneca, Agencia de Ciencia y Tecnología de la Región de Murcia, mediante el proyecto 19877/GERM/15.

f SéNeCa⁽⁺⁾

Agencia de Ciencia y Tecnología
Región de Murcia

ÍNDICE

Abreviaturas y símbolos	- 10 -
CAPÍTULO 1. INFORMACIÓN ACERCA DEL PROYECTO.....	- 13 -
1.1 Justificación del proyecto y antecedentes.....	- 13 -
1.2 POLÍMEROS	- 13 -
1.2.1 Características viscoelásticas de polímeros	- 14 -
1.2.2 Resinas.....	- 14 -
1.3 Elaboración de recubrimientos por Spin Coating.....	- 16 -
1.4 Ensayo de Scratch en polímeros	- 17 -
1.5 LÍQUIDOS IÓNICOS	- 17 -
1.5.1 Síntesis de los LI	- 18 -
1.5.2 Propiedades físico-químicas de lo LI	- 18 -
1.5.3 Organización estructural de los LI derivados del imidazolio	- 19 -
1.6 GRAFENO.....	- 20 -
1.6.1 Síntesis del grafeno.....	- 21 -
1.6.2 Propiedades físico químicas del grafeno	- 21 -
1.7 TRIBOLOGÍA.....	- 22 -
1.7.1 Desgaste.....	- 22 -
1.7.2 Fricción (31).....	- 26 -
1.7.3 Lubricación	- 28 -
1.8 OBJETIVOS DEL PROYECTO	- 33 -
CAPÍTULO 2. MATERIALES, EQUIPOS Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	- 35 -
2.1 MATERIALES.....	- 35 -
2.1.1 Resina Epoxi	- 35 -
2.1.2 Líquido iónico	- 36 -
2.1.3 Grafeno.....	- 37 -
2.2 METODOLOGÍA PARA LA PREPARACIÓN DE RECUBRIMIENTOS	- 37 -
2.2.1 Pasos previos a la elaboración del recubrimiento.....	- 37 -
2.2.2 Estufa de vacío.....	- 38 -
2.2.3 Dispersador	- 38 -
2.2.4 Placa calefactora con agitación magnética y sonicador	- 39 -
2.2.5 Spin Coater.....	- 39 -
2.3 METODOLOGÍA PARA LA PREPARACIÓN DE FILMS	- 40 -
2.4 EQUIPOS Y MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN Y ENSAYO	- 42 -
2.4.1 Rugosímetro.....	- 42 -

2.4.2	Medidor del ángulo de contacto	- 42 -
2.4.3	Microperfilómetro	- 43 -
2.4.4	Microscopio óptico	- 45 -
2.4.5	Lupa óptica	- 45 -
2.4.6	Microscopio electrónico de barrido (SEM)	- 46 -
2.4.7	Equipo Scratch	- 47 -
2.4.8	Equipo DMA (Ensayo con films).....	- 49 -
2.4.9	Analizador termogravimétrico (Ensayo con films)	- 52 -
2.4.10	Calorímetro diferencial de barrido. (ensayo con films).....	- 53 -
CAPÍTULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS		- 56 -
3.1	ANÁLISIS DE RECUBRIMIENTOS SOBRE RESINA	- 56 -
3.1.1	Medida de espesores en recubrimientos	- 56 -
3.1.2	Ensayo de rayado.....	- 61 -
3.1.3	Ángulo de contacto.....	- 69 -
3.1.4	Ensayo de carga progresiva.....	- 69 -
3.1.5	Ensayo multirrayado.....	- 71 -
3.1.6	Rugosidad de los recubrimientos	- 75 -
3.1.7	Medida del daño superficial en ensayos de multirrayado.	- 75 -
3.2	ANÁLISIS DE FILMS.....	- 78 -
3.2.1	Propiedades dinámico-mecánicas de los distintos recubrimientos.....	- 78 -
3.2.2	Caracterización térmica de los films.....	- 80 -
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES.....		- 84 -
CAPÍTULO 5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		- 86 -

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama TTT para el curado isotérmico de un termoestable (Aronhime y Gillham) ..	15 -
Figura 2. Esquema del proceso de Spin Coating para la fabricación de films.....	16 -
Figura 3. Estructura cristalina del tetrafluoroborato de 1-etil, 3-metilimidazolio: a) Empaquetamiento molecular; b) Estructura estratificada de aniones y cationes.	19 -
Figura 4. Ordenamiento de los LI puros. Estructura supramolecular polimérica en estado líquido. ...	20 -
Figura 5. Ordenamiento de los LI en presencia de otras moléculas.....	20 -
Figura 6. Comparación de la estructura del grafeno con otros elementos gráfiticos.....	21 -
Figura 7. Síntesis de grafeno por exfoliación (a) y por reducción de óxido de grafeno (b)	21 -
Figura 8. Formación de estructura laminar en partículas de transferencia por desgaste adhesivo (26).....	23 -
Figura 9. Regímenes de desgaste abrasivo (28).....	24 -
Figura 10. Mecanismo de desgaste por erosión (27).....	24 -
Figura 11. Grietas surgidas por fatiga superficial durante el ensayo de multirrayado (30).	25 -
Figura 12. Ejemplo de evolución de la fuerza de rozamiento con el incremento de una carga aplicada.	27 -
Figura 13. Forma de rayado según comportamiento del material: a) dúctil-plástico b) dúctil con zonas frágiles y c) dúctil-elastoplástico (30).....	28 -
Figura 14. Curva de Stribeck (33)	30 -
Figura 15. Molécula de alfaolefina.	31 -
Figura 16. Modelo de películas de fluido ordenado (37).....	32 -
Figura 17. Estructura del prepolímero DGEBA.	35 -
Figura 18. Reacciones del proceso de endurecimiento: a) formación de grupo hidroxilo, b) reacción de la amina secundaria formada con otro grupo epoxi.	35 -
Figura 19. Estructura química (anión y catión) del L108.....	36 -
Figura 20. Imagen de TEM de Grafeno G2.....	37 -
Figura 21. Estufa de vacío Binder VD 23	38 -
Figura 22. Dispersador IKA T25 digital ULTRA-TURRAX	38 -
Figura 23. Placa calefactora C-MAG HS 7 (a) y homogeneizador ultrasónico Labsonic M (b) ...	39 -
Figura 24. Spin Coater 150i/200i.....	39 -

Figura 25. Films preparados con: a)RE b)RE+0,05%G c)RE+9%L108 d)RE+9%(L108+0,01%G)	- 40 -
Figura 26. Esquema dimensional de los films.....	- 41 -
Figura 27. Desecador utilizado en la preparación de films	- 41 -
Figura 28. Rugosímetro Profilest SM-7.....	- 42 -
Figura 29. Medidor de ángulo de contacto. Equipo DSA.....	- 43 -
Figura 30. Microperfilómetro Talysurf CLI 500.....	- 44 -
Figura 31. Áreas consideradas para la medida del daño superficial	- 44 -
Figura 32. Microscopio óptico Leica DMR.....	- 45 -
Figura 33. Lupa óptica Leica MS5.....	- 45 -
Figura 34. Microscopio de barrido electrónico HITACHI S-3500N.....	- 46 -
Figura 35. Analizador por EDX XFlash 5010	- 47 -
Figura 36. Scratch Tester de Microtest	- 48 -
Figura 37. Geometría del indentador utilizado por el equipo Scratch Tester.....	- 48 -
Figura 38. Equipo Q800 de TA Instrument para ensayo DMA.....	- 50 -
Figura 39. Disposición tipo viga empotrada simple y carga en ensayo DMA	- 51 -
Figura 40. Analizador termogravimétrico TGA/DSC 1HT	- 52 -
Figura 41. Calorímetro de barrido diferencial «DSC 822E».....	- 54 -
Figura 42. Capturas en lupa óptica de secciones del recubrimiento de RE	- 56 -
Figura 43. Capturas en lupa óptica de secciones del recubrimiento de RE+0,05%G	- 56 -
Figura 44. Microscopía en sección tomada con SEM del recubrimiento RE+9%L108 (a) y mapas elementales de flúor (b) y carbono (c).....	- 57 -
Figura 45. Análisis elemental lineal de Flúor y Carbono en el recubrimiento de RE+9%L108 ...	- 58 -
Figura 46. Microscopía en sección tomada con SEM del recubrimiento RE+9%(L108+0,01%G) (a) y mapas elementales de flúor (b) y carbono (c).....	- 59 -
Figura 47. Análisis elemental lineal de Flúor y Carbono en el recubrimiento de RE+9%L108...	- 60 -
Figura 48. Microscopía de la huella del ensayo progresivo de RE	- 61 -
Figura 49. Perfil obtenido en ensayo de carga progresiva de la huella de RE	- 62 -
Figura 50. Microscopía de la huella del ensayo multirrayado de RE	- 62 -

Figura 51. Perfil obtenida de la huella en ensayo de multirrayado de RE	- 62 -
Figura 52. Microscopía de la huella del ensayo progresivo de RE+9%L108	- 63 -
Figura 53. Perfil obtenido de la huella en ensayo de carga progresiva de RE+9%L108.....	- 63 -
Figura 54. Microscopía de la huella del ensayo de multirrayado de RE+9%L108	- 63 -
Figura 55. Perfil obtenido de la huella en ensayo de multirrayado de RE+9%L108.....	- 64 -
Figura 56. Microscopía de la huella del ensayo progresivo de RE+9%(L108+0,01%G)	- 64 -
Figura 57. Perfil obtenido de la huella en ensayo de carga progresiva de RE+9%(L108+0,01%G) ..	- 64 -
Figura 58. Microscopía de la huella del ensayo de multirrayado de RE+9%(L108+0,01%G).....	- 65 -
Figura 59. Perfil obtenido de la huella en ensayo de multirrayado de RE+9%(L108+0,01%G)..	- 65 -
Figura 60. Microscopía de la huella del ensayo progresivo de RE+0,05%G.....	- 65 -
Figura 61. Perfil obtenido de la huella en ensayo de carga progresiva de RE+0,05%G.....	- 65 -
Figura 62. Microscopía de la huella del ensayo de multirrayado de RE+0,05%G.....	- 66 -
Figura 63. Perfil obtenido de la huella en ensayo de multirrayado de RE+0,05%G.....	- 66 -
Figura 64. Huellas obtenidas del ensayo de carga progresiva.	- 67 -
Figura 65. Huellas obtenidas del ensayo de multirrayado.	- 68 -
Figura 66. Distribución superficial de flúor en huellas de recubrimientos con líquido iónico.	- 68 -
Figura 67. Comparación de la penetración en función de la fuerza vertical para diferentes recubrimientos en ensayo de rayado con carga progresiva.	- 70 -
Figura 68. Comparación de la penetración residual en función de la fuerza para diferentes recubrimientos en ensayo de rayado de carga progresiva	- 70 -
Figura 69. Comparación del coeficiente de fricción en función de la fuerza para diferentes recubrimientos en ensayo de rayado de carga progresiva	- 71 -
Figura 70. Comparación de la penetración en los rayados sucesivos para los diferentes recubrimientos en ensayo de multirrayado.	- 72 -
Figura 71. Comparación de la penetración residual en los rayados sucesivos para los diferentes recubrimientos en ensayo de multirrayado.	- 72 -
Figura 72. Comparación de la recuperación porcentual en los rayados sucesivos para los diferentes recubrimientos en ensayo de multirrayado.	- 73 -
Figura 73. Comparación de la recuperación porcentual en los rayados sucesivos para los diferentes recubrimientos en ensayo de multirrayado.	- 73 -

Figura 74. Mapas topográficos para la medida de rugosidad superficial en: a)RE b)RE+9%L108 c)RE+0,05%G d)RE+9%(L108+0,01%G)	- 75 -
Figura 75. Sección transversal de la huella en recubrimiento de RE	- 76 -
Figura 76. Sección transversal de la huella en recubrimiento de RE+9%L108.....	- 76 -
Figura 77. Sección transversal de la huella en recubrimiento de RE+9%(L108+0,01%G)	- 76 -
Figura 78. Sección transversal de la huella en recubrimiento de RE+0,05%G	- 76 -
Figura 79. Daño superficial de ensayos multirrayado sobre distintos recubrimientos	- 77 -
Figura 80. Evolución del módulo E' con la temperatura para los recubrimientos estudiados	- 78 -
Figura 81. Evolución del módulo E' con la temperatura para los recubrimientos estudiados	- 79 -
Figura 82. Evolución de tanδ con la temperatura para los recubrimientos estudiados	- 79 -
Figura 83. Termograma TGA para los distintos nanocomposites estudiados.	- 81 -
Figura 84. Termograma DSC para los distintos nanocomposites estudiados.....	- 82 -

Abreviaturas y símbolos

%R Recuperación porcentual

BL Lubricación límite

BLG Bilayer graphene : grafeno bicapa

BMIM 1-butil, 3-metilimidazolio

DMA Análisis dinámico-mecánico

DSC Calorimetría de barrido diferencial

E' Módulo de almacenamiento

E'' Módulo de pérdida

EDX Espectroscopía por energías de dispersión de rayo X

EHL Lubricación elastohidrodinámica

G Grafeno

GO Óxido de grafeno

Ha Dureza del material abrasivo

Hm Dureza del metal

Hs Parámetro de Hersey

HDL Lubricación hidrodinámica

h_f Espesor tras ensayo de Spin Coating

L108 Tetrafluoroborato de 1-octil, 3-metilimidazolio

LI Líquido iónico

EMIM 1-etil, 3-metilimidazolio

OH Grupo hidroxilo

Pd Profundidad de penetración

PFC Proyecto final de carrera

PV Presión x velocidad

R_a Rugosidad media

R_d Profundidad residual de penetración

RE Resina epoxi

SEM Microscopio electrónico de barrido

SLG Single layer graphene : grafeno monocapa

TBA Análisis de trenza torsional

Td Temperatura de descomposición

Tg Temperatura de transición vítrea

CAPÍTULO 1. INFORMACIÓN ACERCA DEL PROYECTO

CAPÍTULO 1. INFORMACIÓN ACERCA DEL PROYECTO

1.1 Justificación del proyecto y antecedentes.

Este trabajo se enmarca en mi interés por el área de materiales y fabricación dentro del Master de Ingeniería Industrial. Durante el primer cuatrimestre tuve ocasión de asistir a clases de algunas asignaturas de recubrimientos y otras técnicas relacionadas con los materiales en la Universidad de Stuttgart que despertaron en mi curiosidad y que me llevaron a buscar un trabajo de enfoque experimental en la materia de la ciencia de materiales.

Se lleva a cabo este trabajo dentro de una línea de investigación que cuenta con trabajos previos en el Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación. Entre ellos han sido de gran importancia la tesis doctoral de Noelia Saurín y la producción científica derivada (1-6), que investigan líquidos iónicos como nanolubricantes, así como el artículo sobre autolubricación con líquidos iónicos prótricos publicado posteriormente (7).

Con el presente trabajo se pretende obtener las propiedades tribológicas de recubrimientos elaborados sobre probetas de resina epoxi pura. Dichos recubrimientos contendrán nanofases y nanofluidos en proporciones diferentes y serán depositados sobre la base epoxi siguiendo el mismo procedimiento.

Otros trabajos realizados previamente en el mismo departamento en relación a estudios tribológicos de líquidos iónicos han sido la tesis doctoral de José Sanes Molina, el PFC de Miguel Jiménez Martínez y el proyecto final de ciclo de doctorado de Gonzalo Ojados Sánchez.

1.2 POLÍMEROS

No se puede comenzar este trabajo sin realizar una breve introducción sobre los polímeros, grupo de materiales que engloba a la resina epoxi que se ha ensayado en este trabajo. Estos materiales están formados por unas macromoléculas que representan unidades que se van repitiendo en una estructura reticular (8). Son compuestos generalmente de naturaleza orgánica consistentes en largas cadenas de átomos de carbono enlazadas, aunque también contiene otros elementos como hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, fósforo, flúor, cloro y azufre.

Comparado con otros materiales tienen una baja densidad, una baja temperatura de fusión, son malos conductores eléctricos y no es costosa la producción. Sus propiedades pueden ser matizadas o mejoradas con aditivos (color, dureza, inflamabilidad, resistencia térmica, resistencia a la abrasión, fricción, degradación por radiación ultravioleta, etc.).

Los polímeros se pueden clasificar según su comportamiento mecánico o frente a la temperatura en termoplásticos, termoestables y elastómeros.

- Los elastómeros son polímeros amorfos con alta capacidad de deformación. A temperatura ambiente se encuentran sobre su temperatura de transición vítrea.

- Los termoplásticos son polímeros de alto peso molecular que a temperaturas relativamente altas se vuelven deformables o flexibles, se derriten cuando se calientan y se endurecen en un estado de transición vítrea cuando se enfrían lo suficiente. Su diferencia frente a los termoestables es que tras calentarse y moldearse pueden recalentarse, dependiendo sus propiedades del historial de esfuerzos y calentamientos.
- Los termoestables son polímeros infusibles e insolubles. Sus macromoléculas forman cadenas tridimensionales, entrelazándose con fuertes enlaces covalentes entre ellas, actuando el conglomerado como una macromolécula mayor. El resultado es un material rígido, de peso molecular relativamente bajo y que no son solubles en los disolventes más usuales. Sus propiedades mecánicas, térmicas y de resistencia química elevadas los hacen aptos para múltiples aplicaciones. En este grupo está integrada la resina epoxi objeto de estudio en este trabajo.

1.2.1 Características viscoelásticas de polímeros

La característica que define los materiales elásticos es que el estado tensional en un punto e instante depende exclusivamente de la deformación en dicho punto e instante. Esta suposición, aunque resulta suficientemente aproximada para gran parte de los análisis, no resulta exacta ya que no existe material que sea elástico en todo rango de deformación o velocidad de deformación.

Existe una jerarquía de modelos materiales que, a base de modelar más efectos en las ecuaciones representan de manera más fiel la respuesta de los sólidos reales. La viscoelasticidad supone una elaboración de la respuesta elástica que incorpora los efectos de dependencia de la velocidad de deformación e historia. Estos efectos son imprescindibles para poder modelar sólidos que poseen fluencia y relajación, dos comportamientos fundamentales en polímeros.

Es necesario mencionar el papel fundamental que juega la temperatura como modulador de la respuesta en polímeros. Debajo de una temperatura, denominada temperatura de transición vítrea, se comportan de manera frágil y no muestran ninguno de los comportamientos característicos de los materiales viscoelásticos. Es por encima de esta temperatura cuando la respuesta reológica aparece y es muy sensible al valor de temperatura.

1.2.2 Resinas

Las resinas son materiales termoestables utilizadas en una amplia variedad de aplicaciones en las que actúan como matriz o fase continua de un material compuesto, como sucede en los plásticos reforzados (9), en los hormigones de polímeros y en adhesivos o sistemas de reparación. Algunos de los campos de aplicación que se pueden citar son:

- Aeroespacial: Alas, fuselajes, etc.
- Automoción: Frenos, pinturas, etc.
- Eléctrico/doméstico: Interruptores, cuadro conexiones, recubrimientos, etc.
- Construcción: Pinturas, espumas aislantes, etc.

La gelificación es característica de los termoestables y tiene gran importancia en el procesado. El punto de gel es crítico pues indica el estado en que el material deja de fluir y no puede ser procesado. Este fenómeno ocurre en una etapa determinada del proceso reactivo y depende de la funcionalidad, reactividad y estequiometría de las especies reactivas. El tiempo en que ocurre la

gelificación (tiempo de gelificación) debería estar perfectamente definido y ser fácilmente calculable. A pesar de ello, las diferentes interpretaciones que se le daban al fenómeno hacían que el valor pudiera variar. La que más éxito ha tenido es la de Flory Stochmayer (10).

El fenómeno de la gelificación no ha de confundirse con la vitrificación, una transformación desde un estado de líquido viscoso o de gel elástico a un estado vítreo, que empieza cuando la temperatura de transición vítrea de las cadenas del retículo coincide con la temperatura de curado. Se trata de un fenómeno reversible que se da durante el curado en el que disminuye de forma acentuada la velocidad de reacción, por lo cual el curado se vuelve mucho más lento.

Para tener un conocimiento más completo de los dos fenómenos anteriores se ha de estudiar el diagrama que recoge tiempo-temperatura-transformación (TTT). Fue elaborado a partir de medidas con TBA (Torsional Braid Analysis) y DMA (Dynamic Mechanical Analysis) y en el mismo se muestran las temperaturas de curado en función de los tiempos de gelificación y de vitrificación. Se trata de un diagrama de no-equilibrio, pues las transformaciones dependen del tiempo.

En el diagrama que se muestra en la Figura 1 se muestran las distintas regiones que se corresponden a los diferentes estados de la materia por los que pasa el material durante el curado: líquido, sol/gel elastomérico, gel elastomérico, sol/gel vítreo, sol vítreo y resina carbonizada.

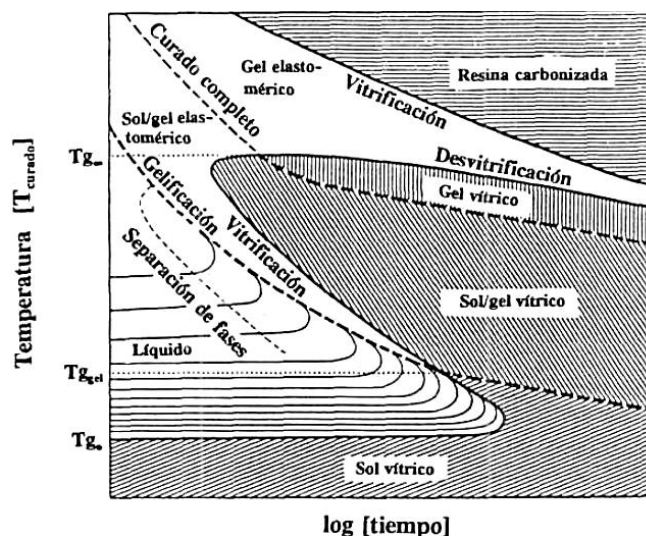


Figura 1. Diagrama TTT para el curado isotérmico de un termoestable (Aronhime y Gillham)

En el diagrama anterior se pueden apreciar tres temperaturas críticas:

- T_{g_0} , que es la temperatura de transición vítrea del material sin curar, por debajo de la cual el material no reacciona y la resina puede almacenarse.
- $T_{g_{gel}}$, temperatura en la cual la gelificación y la vitrificación coinciden.
- $T_{g_{\infty}}$, temperatura máxima de transición vítrea del sistema.

El conocimiento del comportamiento de los termoestables y el conocimiento de las propiedades alcanzadas por el material pasa por la determinación de las temperaturas de transición vítrea y el punto de gel, las velocidades de reacción y la cinética de curado. Por otro lado, se ha de determinar el efecto de los aditivos para conseguir un conocimiento lo más preciso posible.

1.3 Elaboración de recubrimientos por Spin Coating

La técnica de Spin Coating se ha convertido en la más utilizada para la producción a gran escala de films de espesor del orden de micrómetros y nanómetros de manera uniforme y reproducible. Uno de los aspectos cruciales en la elaboración de recubrimientos o de films con Spin Coating es la de garantizar una distribución uniforme de nanopartículas en la matriz polimérica. La dispersión conseguida en este proceso repercute en las propiedades del producto final (11).

Cuando el fluido es polimérico, el espesor y la uniformidad finales de los productos de Spin Coating dependen de varios parámetros de proceso, como la velocidad rotacional, la viscosidad y la densidad del fluido y, cuando hay solventes, la velocidad de evaporación de dichos solventes. (12)

El espesor de los productos elaborados mediante Spin Coating puede ser modelado considerando el comportamiento de una solución líquida en un sustrato consistente en un disco rotacional, como el que se observa en la Figura 2. Para resinas Newtonianas resulta lo suficientemente aproximado utilizar la siguiente expresión, determinada en (13):

$$h_f = h_0 \left[\frac{1}{\frac{4\rho\omega^2 h_0^2 t_{spin}}{3\eta} + 1} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Siendo h_f el espesor al final del ensayo, ρ la densidad de la resina nanorreforzada, ω la velocidad rotacional, h_0 el espesor inicial del film, t_{spin} el tiempo de Spin Coating y η la viscosidad absoluta del fluido.

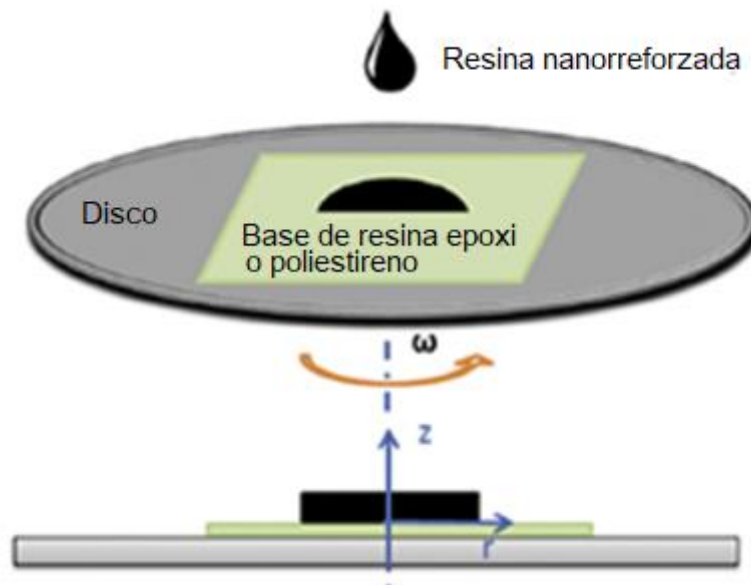


Figura 2. Esquema del proceso de Spin Coating para la fabricación de films

1.4 Ensayo de Scratch en polímeros

Son múltiples las investigaciones que se han realizado acerca del comportamiento de los polímeros a la acción del indentador en un ensayo de rayado. Se sabe así que la geometría del extremo del indentador, su material y las características y espesor del material sobre el cual actúan afectan considerablemente. De esta manera se han establecido normas de ensayo Scratch para el ensayo de polímeros como la UNE-EN ISO 1518-1 y la 1518-2, para los métodos de carga constante y variable, respectivamente (14)

Los métodos de inducción de deformación y de daño en polímeros son complejos y se rigen por leyes no lineales. No se puede estudiar sin conocer el daño recibido por el polímero frente a un ensayo de Scratch teniendo en cuenta que se produce una combinación de daño dúctil con deformaciones elásticas y en ciertas ocasiones también daño frágil, según el estado tensional producido. Se puede producir a su vez fenómenos de delaminación y desprendimientos de material sobre todo si hay inclusión de segundas fases.

Los diferentes casos de deformación y de transporte de material en la huella en función del comportamiento del polímero vienen explicados posteriormente.

1.5 LÍQUIDOS IÓNICOS

Los líquidos iónicos (LI) son sales obtenidas artificialmente cuyo interés reciente reside en sus excelentes propiedades, en su buena capacidad de disolución en otros materiales y la facilidad que existe para modificar sus propiedades. Están formadas por una combinación de un catión de origen orgánico o inorgánico y por un anión inorgánico. Debido a que existen muchas combinaciones posibles de cationes y aniones, el número potencial de LI es enorme, del orden de 10^{18} . Su campo de aplicación más extendido reside en la industria electroquímica, para su uso en electrolitos.

Los cationes más comunes son compuestos poco simétricos que contienen nitrógenos sustituidos de manera asimétrica (como el imidazolio o el piridinio). Los aniones utilizados suelen ser inorgánicos y cuentan con una carga negativa difusa o protegida. Los que se emplean de manera más frecuente son el Cl^- , Br^- , BF_4^- , PF_6^- .

Entre sus propiedades se pueden destacar su elevada conductividad eléctrica y térmica, su amplio rango de líquidos, su baja presión de vapor y la facilidad de manipulación de propiedades, pudiendo llegar a conseguir propiedades físico químicas con las que resulten prácticos en aplicaciones de extremas exigencias (15).

La baja volatilidad y la muy baja o nula inflamabilidad potencian su uso como disolventes, siendo además más respetuosos con el medio ambiente que los disolventes orgánicos. El concepto de química verde, definido por Paul T. Anastas (16) engloba a técnicas y procedimientos para reducir o eliminar sustancias peligrosas en la industria química, permite definir a los líquidos iónicos como líquidos verdes en sistemas de transferencia de calor, lubricantes y electrolitos. A pesar de todo, sigue habiendo mucho camino que recorrer en este sentido.

Las propiedades de los líquidos iónicos que han motivado a su elección como aditivos de recubrimientos en este trabajo han sido sus excelentes propiedades tribológicas que los convierten en lubricantes o aditivos de lubricantes idóneos (17-19).

1.5.1 Síntesis de los LI

El método más simple para la formación de estos compuestos es la protonación de materiales iniciadores adecuados (generalmente aminas y fosfinas). Los métodos de síntesis se han vuelto con el tiempo más sofisticados y capaces de dirigirse hacia compuestos más complejos (20).

La síntesis de LI se puede dividir de manera general en dos pasos: la formación del catión deseado y el intercambio de aniones. En algunos casos sólo el primer paso es necesario, o algunas veces el catión deseado se encuentra disponible comercialmente y sólo es necesario el intercambio de aniones. La formación del catión se puede llevar a cabo por medio de una protonación con un ácido libre, o por la cuaternización de una amina, fosfina o sulfuro. Para el intercambio de iones actualmente se suele realizar la metátesis y la síntesis libre de halógeno (21).

1.5.2 Propiedades físico-químicas de lo LI

Como ya se ha comentado, el interés actual de los LI reside en el hecho de conseguir propiedades físico-químicas únicas. Entre las propiedades generales más importantes de los líquidos iónicos se encuentran las siguientes:

- Densidad superior al agua (de 1,12 a 2,24 g/cm³) y viscosidad elevada (de 10 a 500 cP)

Tabla 1. Datos de densidad y viscosidad de distintos LI (22)

Catión	Anión	Temperatura [K]	Densidad [g/cm ³]	Viscosidad [cP]
EMIM ⁺	BF ₄ ⁻	298	1,240	34
EMIM ⁺	CF ₃ CO ₂ ⁻	293	1,285	35
EMIM ⁺	C ₃ F ₇ CO ₂ ⁻	293	1,450	105
EMIM ⁺	CH ₃ SO ₂ ⁻	298	1,240	160
EMIM ⁺	CF ₃ SO ₃ ⁻	298	1,380	43
BMIM ⁺	BF ₄ ⁻	298	1,140	115
BMIM ⁺	PF ₄ ⁻	293	1,363	320
BMIM ⁺	CF ₃ CO ₂ ⁻	298	1,296	70

- Bajo punto de fusión y presión de vapor nula: Son líquidos no volátiles a temperatura ambiente y sus cadenas cristalizan en un proceso lento. Esta es una de las características que lo hacen ganarse el nombre de “disolventes verdes”.
- Alta conductividad y polaridad: Para un mismo anión, la polaridad del LI decrece al aumentar la longitud de cadena. Pero también tiene una influencia importante la naturaleza del anión, pudiendo ajustarse su valor mediante cambios del catión y del anión del LI.
- Amplio intervalo de estabilidad térmica: La mayoría de los líquidos iónicos no son volátiles. El límite del rango de líquidos prácticamente coincide con la temperatura de descomposición térmica. La presencia de cationes orgánicos restringe la estabilidad, teniendo lugar la pirolisis a temperaturas entre 350 y 450°C.

- Estabilidad química y miscibilidad: Los LI son compuestos no inflamables y químicamente inertes. En cuanto a miscibilidad, el anión que contenga el líquido iónico es el que lo hace miscible a casi totalmente inmiscible.

1.5.3 Organización estructural de los LI derivados del imidazolio

Los LI derivados del imidazolio han generado desde el principio interés por ser los primeros medios completamente iónicos a temperatura ambiente y por la posibilidad de poder crear muchas combinaciones variando la longitud de las cadenas alquílicas. Se ha observado que la mayoría de sus propiedades son el resultado de la naturaleza y forma de sus aniones y cationes y de las interacciones que se presentan entre estos. Es decir, fuerzas de los enlaces entre el catión y el anión, la simetría o el tamaño de cationes y aniones. Lo anterior permite controlar las propiedades mediante la combinación anión/catión o la incorporación de algún grupo funcional en la molécula del LI. A pesar de todo, continúan siendo pocas las propiedades completamente definidas por la disposición molecular.

1.5.3.1 Organización estructural en estado sólido

Los líquidos iónicos forman en estado sólido una red de cationes y aniones por puentes de hidrógeno en la que cada anillo de imidazolio se encuentra rodeado por tres aniones y viceversa. El ordenamiento tridimensional se realiza de forma estratificada (23), con zonas diferenciadas de cationes y aniones formando una extensa red.

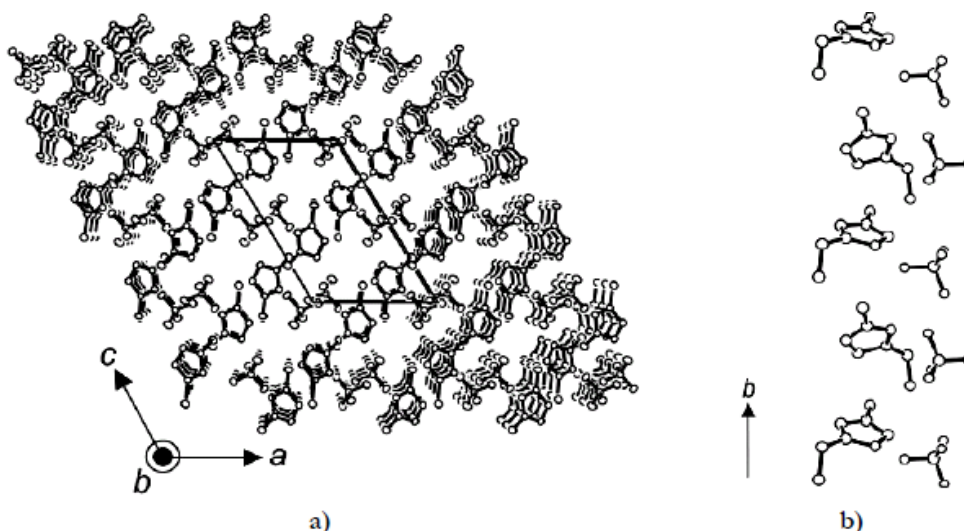


Figura 3. Estructura cristalina del tetrafluoroborato de 1-etil, 3-metilimidazolio:
a) Empaquetamiento molecular; b) Estructura estratificada de aniones y cationes.

1.5.3.2 Organización estructural en estado líquido

Entre el estado cristalino y el estado de líquido iónico sólo se produce en la mayoría de casos un aumento del 10-15% de volumen. Las similitudes entre la estructura en estado sólido y líquido se mantienen como consecuencia de las fuerzas entre cationes y aniones. Así, en estado líquido existe también una red supramolecular polimérica en la que cada anión está rodeado de tres cationes y viceversa, conectados por puentes de hidrógeno (23).

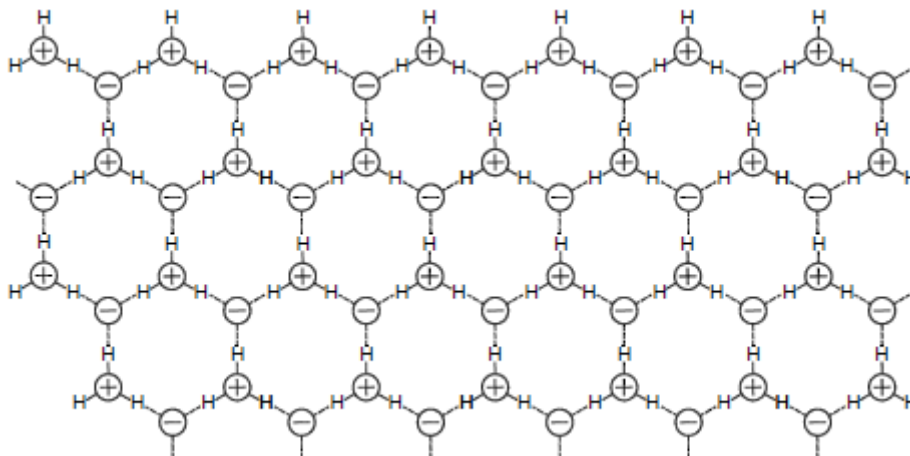


Figura 4. Ordenamiento de los LI puros. Estructura supramolecular polimérica en estado líquido.

1.5.3.3 Estructura de los LI en disolución

En el caso de añadir otras moléculas a los LI se puede producir cambios en sus propiedades físico-químicas y en algunos casos puede provocar la formación de nanoestructuras de regiones polares y apolares. Los LI podrían, según estudios recientes de simulación por ordenador, estructurarse en dominios de distinta polaridad.

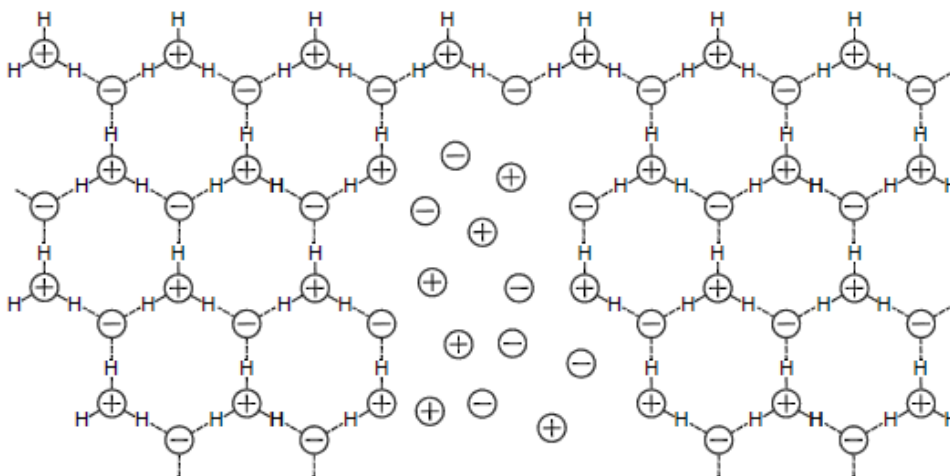


Figura 5. Ordenamiento de los LI en presencia de otras moléculas.

1.6 GRAFENO

El grafeno es un nanomaterial compuesto por átomos de carbono con hibridación sp^2 , dando lugar a una estructura de espesor monoatómico hexagonal plana o de panal de abeja, que le confiere propiedades que lo hacen uno de los materiales compuestos del carbono más interesantes.

Se trata de un material puramente bidimensional que se puede considerar como la base de los materiales de carbono gráfico. Presenta un electrón deslocalizado que permanece sin hibridar disponible para la formación de un enlace π con otros átomos.

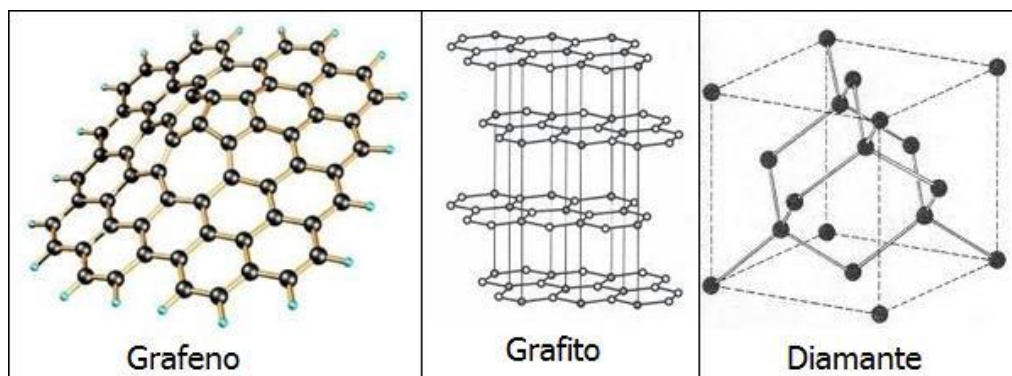


Figura 6. Comparación de la estructura del grafeno con otros elementos grafiticos.

Desde su descubrimiento por Konstantin Novoselov y Andre Geim (Premio Nobel de Física 2010), se ha persistido en el estudio de los materiales de dos dimensiones (2D) (24) y ha supuesto un fuerte impacto en sectores como la electrónica (25-27), en la que el grafeno aporta una nueva concepción en el desarrollo de componentes flexibles, altamente resistentes y transparentes (su transmitancia óptica es de 97%).

1.6.1 Síntesis del grafeno

La síntesis del grafeno continúa comportando grandes costes, hecho por el cual se investiga actualmente en nuevas técnicas de síntesis. Muchas de ellas se basan en la obtención de óxido de grafeno y su posterior reducción. Otra de las técnicas, representando el primer método usado para la síntesis del grafeno, que se ha estado investigando y perfeccionando es la exfoliación micromecánica a partir de láminas de grafito (28). A pesar de todo, el rendimiento sigue siendo bajo y presenta gran dificultad la obtención de un número de capas de grafito determinadas. Pese a los avances a los que se ha llegado, la obtención de una sola lámina de grafeno de forma homogénea sigue siendo un reto.

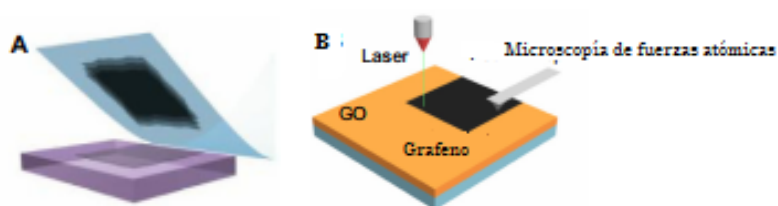


Figura 7. Síntesis de grafeno por exfoliación (a) y por reducción de óxido de grafeno (b)

1.6.2 Propiedades físico químicas del grafeno

El grafeno agrupa una serie de propiedades que lo han convertido en uno de los materiales de mayor interés en la actualidad. Algunas de las propiedades que han suscitado tanto interés en la comunidad científica son las siguientes:

- **Propiedades eléctricas:** El grafeno tiene una importante movilidad de sus electrones que puede llegar hasta los $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ en densidades de electrones de $2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Comparado con el Cu, el grafeno muestra una movilidad mayor de electrones, aunque la densidad de carga es menor. Bajo un campo magnético se puede observar (29) altas corrientes en grafeno encapsulado que esté en contacto con electrodos superconductores.

- Propiedades ópticas: A pesar de que el grafeno tiene un espesor monoatómico (caso de SLG), la opacidad puede alcanzar un valor de 2,3%. Además, si se añade una capa más de grafeno (caso de BLG) puede incrementarse un 2,3% más. (30)
- Propiedades térmicas: El grafeno tiene una gran conductividad térmica (κ) por la fuerte unión de sus átomos de carbono. Está determinada en un valor de $\kappa \approx 5000 \text{ W/mK}$, que excede la del diamante y la del grafito.
- Propiedades mecánicas: Las propiedades del SLG son medidas por nanoindentación en un microscopio de fuerzas atómicas. Los resultados mostraron que el módulo de Young es de $E = 1.0 \text{ TPa}$ y que el esfuerzo intrínseco es $\sigma_{int} = 130 \text{ GPa}$. Sin embargo, estas propiedades están afectadas por muchos factores, como defectos y condiciones de contorno, como inclinación en los límites. (31)

1.7 TRIBOLOGÍA

La palabra tribología proviene del griego “τριβος” (tribos), es la ciencia que estudia los fenómenos de fricción, desgaste y lubricación en el contacto de dos superficies sólidas. La fricción y la lubricación son fenómenos superficiales, mientras que el desgaste puede producirse en el cuerpo completo que se somete a acciones exteriores. Para el estudio de los fenómenos que se estudian en tribología ha de tenerse en cuenta el estado en la interfase donde se produce el contacto entre los dos cuerpos. Es importante la geometría de ambas superficies, los materiales implicados y sus propiedades físico-químicas, la rugosidad superficial y el estado si existe de la película lubricante en la interfase. En su desarrollo están implicadas diferentes áreas de la mecánica de sólidos, la mecánica de fluidos y la ingeniería química. Por otro lado, sus aplicaciones son muy numerosas, no solo a nivel industrial sino también a nivel doméstico.

El concepto de tribología no fue usado hasta 1966 en una publicación conocida como “informe Jost”. Las soluciones que propone la tribología buscan un mejor aprovechamiento energético del sistema y además evitar posibles fallos de funcionamiento. Se dice en el informe antes mencionado que, si se aplicaran correctamente los conocimientos sobre tribología, aumentaría la productividad y el producto interior bruto de las naciones.

En el caso de los polímeros hay que resaltar que la inmensa mayoría no han sido desarrollados para cumplir funciones tribológicas. Por el contrario, cuentan con tasas de desgaste elevadas y un daño severo. Su comportamiento es peor en contacto polímero-polímero que en contacto metal-polímero. Esto es así porque en el último mencionado se forma una capa de transferencia con capacidad autolubrificante que supone una mejora de las propiedades tribológicas.

1.7.1 Desgaste

El desgaste es el daño que se produce en una superficie sólida, que implica generalmente una pérdida progresiva de material, debido al movimiento relativo entre esta superficie y otra sustancia o sustancias en contacto con ella. Este fenómeno se produce a raíz del daño generado en el material por deformación elástica recuperable, viscoelástica y en menor medida de plástica no recuperable (32).

El desgaste generado en un ensayo de Scratch sobre una superficie basada en matriz epoxi es prácticamente indetectable hasta que se aplique una carga normal relativamente alta. La resistencia al rayado de la resina epoxi, como la de cualquier polímero está relacionada con la tensión en la superficie del sólido, así como con la temperatura y varía entre polímeros con temperaturas de transición vítrea distintas.

En general se pueden observar varios mecanismos de desgaste, a saber, desgaste adhesivo o por deslizamiento, abrasivo, erosivo, por fatiga superficial y por adición de un elemento químico activo adicional, que se explican a continuación.

1.7.1.1 Desgaste adhesivo

El desgaste abrasivo es producido por el arranque de partículas adhesivas de la superficie blanda y la adhesión a la superficie de contacto más dura. El material arrancado va creciendo progresivamente y absorbe nuevas partículas desgastadas, pudiendo incluso producirse microsoldaduras.

Las partículas arrancadas de la superficie polimérica se pueden tratar como esferas ideales. Estas partículas se transfieren a la superficie metálica. Si son eliminadas de la superficie metálica la tasa de desgaste aumenta mientras que, si queda permanentemente adherida a dicha superficie, en el polímero disminuye la tasa de desgaste, aunque aumenta la fricción ya que como se ha dicho es mayor en contacto polímero-polímero (33). Otra posibilidad es que estas partículas que se transfieren a la matriz metálica pueden endurecer lo suficiente para convertirse en partículas abrasivas, teniendo entonces otro mecanismo de desgaste diferente.

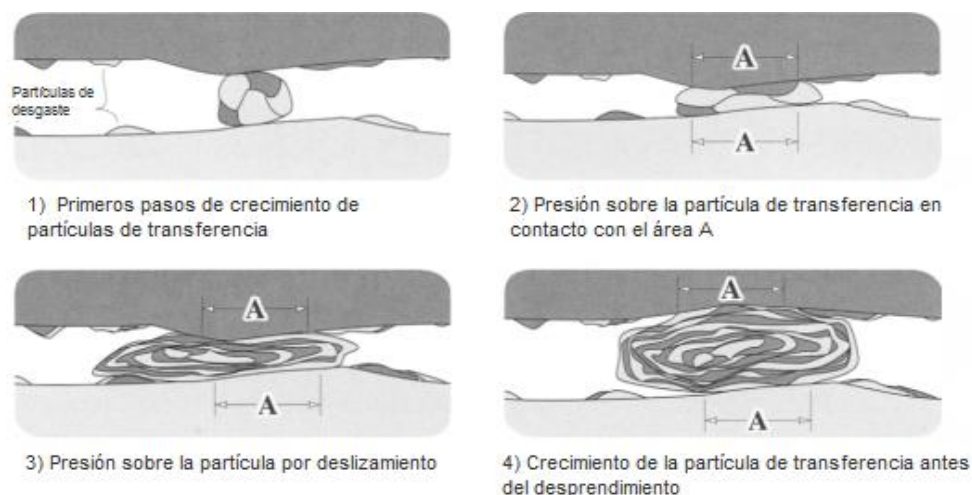


Figura 8. Formación de estructura laminar en partículas de transferencia por desgaste adhesivo (33)

1.7.1.2 Desgaste abrasivo

El tipo de desgaste abrasivo se produce cuando una superficie interactúa con una partícula dura. Este mecanismo se da en el contacto deslizante entre dos superficies cuando la partícula se encuentra entre ambas, pudiendo darse dos casos: uno en el que la partícula se desprende de una de las superficies o en el que la partícula es un agente externo, tratándose pues de una partícula contaminante.

Se pueden distinguir dos modos de deformación de polímeros por abrasión. En uno la aspereza dura arrastra el material deformado sin haber arranque de material mientras que en el otro se produce eliminación de material en forma de virutas. En el contacto metal-polímero la velocidad de arranque no es constante con el tiempo, existiendo un incremento inicial y una disminución progresiva. Esta última se produce por la cobertura de las asperezas metálicas por polímero o cuando la altura de dichas asperezas disminuye por desgaste. (34)

Se ha establecido que el desgaste abrasivo depende de la relación entre la dureza del abrasivo (28) H_a , y la dureza del metal H_m , dando lugar a tres regímenes de desgaste distintos como podemos ver en la Figura 9, donde el sector I, de bajo desgaste, se produce para $H_a < H_m$; el sector II, zona de transición, se da para $H_a = H_m$; y el sector III, zona de alto desgaste, se produce cuando $H_a > H_m$. Esto lleva a la importante conclusión de que, para reducir la componente abrasiva del desgaste, la dureza H_m del material, debe ser mayor que la dureza de las partículas abrasivas, en un factor de alrededor de 1,3, es decir:

$$H_m = 1,3 \cdot H_a$$

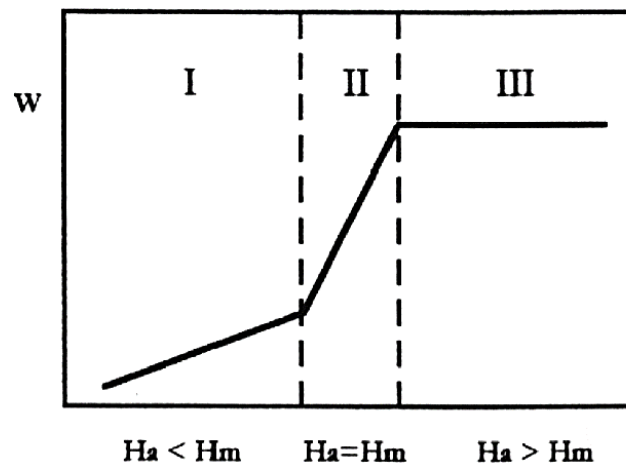


Figura 9. Regímenes de desgaste abrasivo (35)

1.7.1.3 Desgaste erosivo

Es un tipo de desgaste producido por el ataque de un fluido portador de partículas sobre una superficie, cuya magnitud queda determinada por el ángulo y la velocidad del impacto (34). Se ha determinado que en materiales dúctiles el mayor desgaste se produce para ángulos bajos mientras que para materiales frágiles se produce cuando las partículas chocan de manera perpendicular. A pesar de todo este tipo de desgaste no se produce durante el ensayo de Scratch.



Figura 10. Mecanismo de desgaste por erosión (34)

1.7.1.4 Desgaste por fatiga superficial

Este tipo de desgaste se debe a fatiga superficial por la propagación de grietas debidas a esfuerzos cíclicos que produzcan deformaciones plásticas y con ellas el desprendimiento de partículas.

Las grietas de fatiga se inician en los puntos de máxima tensión, si se aplican tanto cargas normales como tangenciales. Típicamente este tipo de desgaste se produce en este orden (36):

- Transmisión del esfuerzo a puntos de contacto.
- Crece la deformación plástica en cada ciclo.
- Surgimiento de huecos bajo la superficie.
- Rompimiento en distintos puntos y comienzo de su propagación.
- Creación de partículas de desgaste por fatiga.

En un ensayo Scratch puede generar grietas cuando se realiza un ensayo de tipo multirrayado y se repiten los esfuerzos en 15 pasadas seguidas, las cuales se pueden observar en la Figura 11. Este ensayo se explicará de manera más detallada posteriormente.

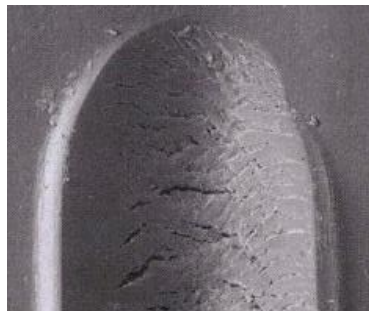


Figura 11. Grietas surgidas por fatiga superficial durante el ensayo de multirrayado (37).

1.7.1.5 Delaminación (35)

Este tipo de desgaste se presenta simultáneamente con otros tipos de desgaste como el adhesivo y el abrasivo. A veces puede ser considerado como un tipo de desgaste donde el mecanismo básico en el cual se presenta es la fatiga. Se caracteriza por el desprendimiento de pequeñas hojas de material de desgaste. El aspecto estructural y la densidad, así como el tipo y las fases dispersantes determinan la tasa de desgaste por delaminación. Materiales con inclusiones o materiales porosos son los que presentan este tipo de desgaste con mayor probabilidad.

1.7.1.6 Otras formas de desgaste

Dentro de este último grupo se engloban otros tipos de desgaste de ambiente específicos que no tienen lugar durante el proceso de ensayos Scratch. Podemos nombrar el desgaste corrosivo y oxidativo, si se dan reacciones químicas entre el material y un medio corrosivo y oxidante; el desgaste por cavitación, dado por la vaporización del líquido en un conducto debido a una disminución de la presión local por efectos dinámicos; o también el desgaste por fretting, que

ocurre cuando dos piezas metálicas se deslizan una sobre la otra a alta frecuencia, causando daño mecánico a una o ambas piezas.

1.7.1.7 Daño superficial

El daño superficial se define como el cambio topográfico o microestructural, o ambos, en una capa superficial del material. Las micrografías juegan un papel importante en el análisis del daño, deterioro o desgaste superficial. Estas y otras técnicas de diagnóstico superficial continúan con un uso creciente para conocer más profundamente el efecto y la dependencia de las variables tribológicas.

Frecuentemente, el daño superficial está generado por diferentes micromecanismos, que actúan en etapas consecutivas, alterando la superficie. El daño observado es el efecto acumulado, a macroescala, de dichos micromecanismos, que se enumeran a continuación (34):

- Cambios estructurales como envejecimiento, templado, recristalización, etc.
- Deformación plástica en la capa superficial, de carácter local o generalizado.
- Agrietado por excesivas tensiones locales de contacto o por fatiga mecánica o térmica.
- Desgaste en fracturas por cizalla, fractura frágil, por fatiga, extrusión, difusión química, etc.
- Daño por ganancia de material transferido de una superficie a otra.
- Daños químicos por corrosión, oxidación, etc.

1.7.2 Fricción (38)

La fricción se define como la resistencia al movimiento relativo entre dos materiales que están en contacto. Fue Coulomb en 1781 el que, tras varios ensayos, emitió la hipótesis de que la fricción entre dos materiales se debe a las rugosidades superficiales que éstos presentan. Estas rugosidades hacen que la superficie no sea perfectamente lisa, sino que sea rugosa, con crestas y valles. Para que exista fricción tiene que existir una fuerza normal a la superficie de contacto que mantenga ambas superficies unidas. El valor de esta fricción es directamente proporcional al valor de esta fuerza normal, a través de un coeficiente de rozamiento definido como:

$$\mu = \frac{F_f}{F_N}$$

Siendo F_f la fuerza de fricción y F_N la fuerza o carga normal.

Este coeficiente es adimensional y expresa la pérdida gradual de energía cinética que se disipa en forma de calor y en los procesos de deformación y desgaste de las superficies de contacto. La fricción de un contacto está influida por una gran cantidad de parámetros, incluyendo la geometría de las superficies de contacto, sus propiedades, las condiciones ambientales y el lubricante utilizado. Este coeficiente se divide a su vez en dos componentes:

- Fricción estática (μ_s): Resistencia a vencer para poner en movimiento un cuerpo con respecto a otro que se encuentra en contacto, aumentando desde cero hasta un máximo, en el cual el cuerpo comienza su movimiento.

- Fricción dinámica (μ_k): Resistencia a vencer para mantener el movimiento que lleva un móvil. Su valor es constante si no se modifican las características del contacto y suele ser menor que μ_s .

La evolución de la resistencia al avance por fricción según la carga normal aplicada desde cero y aumentando progresivamente se muestra en la Figura 12. Inicialmente va creciendo mientras el cuerpo está en reposo hasta que se llega al valor del coeficiente de fricción estático. En ese momento el cuerpo comienza a moverse y la fuerza de fricción disminuye hasta el valor que se tiene de coeficiente de fricción dinámico.

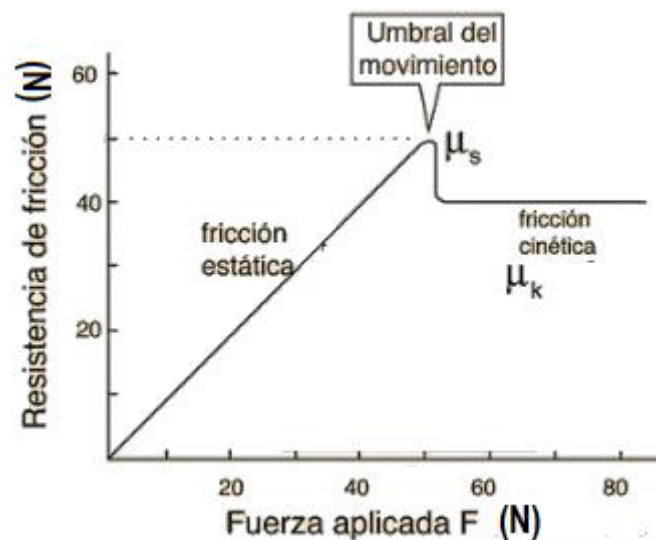


Figura 12. Ejemplo de evolución de la fuerza de rozamiento con el incremento de una carga aplicada.

1.7.2.1 Relación entre fricción y desgaste

La fricción está relacionada con el contacto superficial, donde es notable la influencia de la naturaleza de las superficies, su composición y microestructura. Estos parámetros son los mismos que influyen al desgaste (34).

En el desgaste se producen partículas que cuando quedan atrapadas en la superficie de contacto influyen en la fricción. Por otro lado, la fricción hace aumentar la temperatura en el contacto que influye en la deformación y, por tanto, en el desgaste del material. Esto depende de condiciones de funcionamiento, velocidad de deslizamiento, carga y propiedades térmicas del material. De esta manera, observar cómo evoluciona la fricción en un sistema permite distinguir cambios en los mecanismos de desgaste. Es por ello que los fenómenos de fricción y desgaste deben considerarse fenómenos relacionados y dependientes uno del otro, pero no equivalentes,

1.7.2.2 Resistencia al rayado con Scratch (37)

La técnica de Scratch ha sido muy recientemente utilizada para evaluar la dureza, deformación superficial y desgaste en polímeros. En el esquema mostrado en la Figura 13 se observa la respuesta de polímeros a la acción del indentador.

Si el material es dúctil, se deforma visco-plásticamente y se acumula a los lados de la huella y en el frente de avance del indentador (Figura 13a). Si contiene zonas superficiales frágiles entonces se tiene además de deformación dúctil fractura frágil (Figura 13b) y entonces aparecerán grietas en la superficie o bajo la misma. Por último, si el comportamiento del material es elastoplástico se tendrán bordes deformados y partículas de desgaste (Figura 13c).

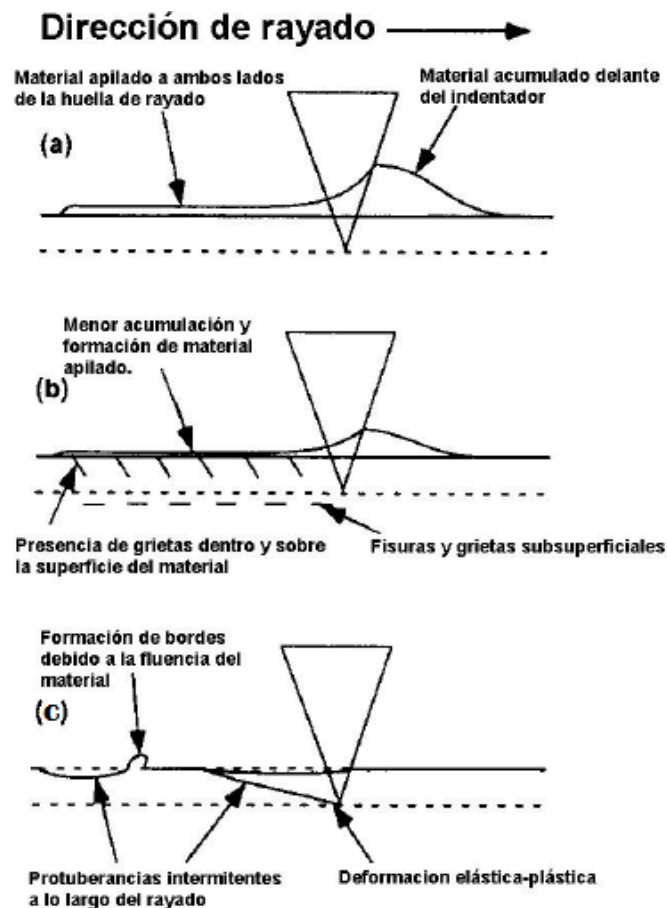


Figura 13. Forma de rayado según comportamiento del material: a) dúctil-plástico b) dúctil con zonas frágiles y c) dúctil-elastoplástico (37)

1.7.3 Lubricación

La lubricación es una parte fundamental en el diseño mecánico. Consiste en la disposición de una película líquida en el contacto entre dos superficies evitando, además del contacto puntual, la fricción y el desgaste. Esta película debe tener el espesor suficiente además de que el material del que se compone debe contar con una alta trasmisividad térmica, para así ser capaz de disipar el calor de una forma rápida y eficaz, actuando como un refrigerante en el contacto. Son también importantes su volatilidad e inflamabilidad para evitar su degradación a altas temperaturas y que no contenga aditivos nocivos para el ser humano o que sean corrosivos.

Es también un factor importante a considerar la viscosidad del lubricante. Cuando este posee una alta viscosidad consigue eficazmente la separación de las dos superficies en contacto, aunque también aumenta el coeficiente de fricción. Por el contrario, si la viscosidad no es suficiente puede que se produzcan contactos puntuales que resultan en un aumento del desgaste.

En la historia de la lubricación (39), hubo un punto crítico a partir del cual la lubricación cogió fuerza y asumió la importancia que tiene en la actualidad y fue con la invención de la destilación al vacío en 1886, lo cual permitió que a finales de ese mismo siglo se comenzaran a sustituir los tradicionales aceites vegetales por lubricantes derivados del petróleo en los primeros automóviles y máquinas industriales.

Durante la II Guerra Mundial tanto Alemania como EEUU trataron de producir lubricantes que no derivaran del petróleo. Alemania agotó las reservas de crudo, con lo cual inició investigaciones sobre aceites sintéticos producidos por combinación química o por construcción de moléculas complejas derivadas de otras menos complejas. Así se desarrollaron aceites básicos como las polialfaolefinas (PAOs). En las últimas décadas se están diseñando lubricantes específicos para algunas aplicaciones.

En cuanto a tipos de lubricación (40) tenemos cinco: Lubricación hidrodinámica (HDL), lubricación elastohidrodinámica (EHL), lubricación límite (BL), lubricación mixta y lubricación hidrostática.

- Lubricación hidrodinámica (HDL): En este tipo de lubricación existe una película casi perfecta de lubricante que separa las superficies en contacto, evitando contacto directo entre ambas. La aplicación más común es en cojinetes de fricción.
- Lubricación elastohidrodinámica (EHL): En este caso la deformación elástica de las superficies lubricadas adopta un papel importante. El ejemplo en el que se puede apreciar mejor es en un rodamiento de bolas, en que el área de contacto es pequeña y la presión de contacto grande.
- Lubricación límite (BL): En este tipo de lubricación existe una película delgada generada a partir de aditivos que protegen a las superficies del esfuerzo cortante provocado por la fricción y la abrasión del contacto. Existe un contacto parcial por la finura de la película. Esto surge a cargas altas y/o velocidades bajas, por ejemplo, por la disminución del caudal de aceite o la disminución de velocidad a misma carga.
- Lubricación hidrostática: La separación en la zona de contacto se genera por la elevada presión presente en el lubricante. Es un régimen deseado en las primeras etapas tras el arranque de la máquina, hasta que alcanza un régimen de giro a altas velocidades.
- Lubricación mixta: Se trata de un caso intermedio entre lubricación límite e hidrodinámica. El coeficiente de fricción decae en gran medida en este tipo de lubricación.

Cuando se añaden aditivos a los lubricantes en contacto entre metales, estos suelen ser atraídos por las cargas positivas de las superficies de metal, quedando las cadenas hidrocarburadas alejadas de la superficie y así quedan protegidas las superficies del esfuerzo cortante provocado por la fricción y desgaste.

Como mejor se pueden explicar los distintos regímenes de lubricación es con la curva de Stribek, que se muestra en la Figura 14, donde quedan definidos según el coeficiente de fricción en ordenadas y el parámetro de Hersey (40), en abcisas.

$$H_s = \frac{\eta \cdot \omega}{p}$$

donde:

η = viscosidad dinámica en Pa·s
 ω = velocidad angular en rps
 p = presión en Pa

En la región I la lubricación es límite ya que el espesor de la capa de lubricante (h) es menor que la rugosidad de las superficies de contacto (R_a). En la región II la lubricación es elastohidrodinámica.

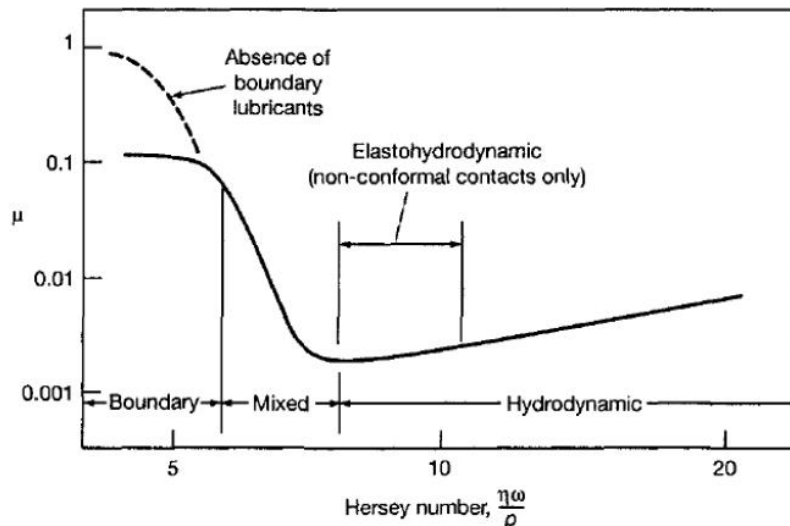


Figura 14. Curva de Stribeck (40)

1.7.3.1 Composición de los lubricantes (41)

De modo general los aceites lubricantes están formados principalmente por dos elementos:

- **Aceite base:** Constituye entre el 70% y la totalidad del lubricante y determina la mayoría de las características del mismo. En el pasado eran considerados como simples 'portadores' de aditivos, pero conforme ha ido avanzando la tecnología ha cambiado esta perspectiva y actualmente los aceites base son seleccionados cuidadosamente para obtener un producto final con óptima viscosidad y una buena interacción con los aditivos al mínimo coste posible.
- **Aditivos:** Mejoran las propiedades del aceite base siendo su papel fundamental en la elaboración de lubricantes para determinadas aplicaciones. Su porcentaje en peso del producto final puede variar entre el 1 y el 2 % en lubricantes de uso industrial, hasta el 20 % en los modernos lubricantes de motores.

Los aceites base se dividen, según su procedencia, en tres grupos generales:

- **Aceites naturales:** En este grupo podemos distinguir entre aceites animales, vegetales y minerales. Los animales y vegetales fueron los primeros que empleó el ser humano, pero desde que comenzó la explotación del petróleo y se inventaron los métodos de destilación del mismo, los aceites minerales han desplazado, en lo que a lubricación industrial respecta, a los vegetales y animales. Los aceites minerales están compuestos fundamentalmente por hidrocarburos, además de otras impurezas, y según el crudo de procedencia pueden ser parafínicos, nafténicos o aromáticos (hay otros tipos pero estos son los principales).

- Parafínicos: Son los más comunes por sus buenas propiedades generales. Se caracterizan por largas cadenas de hidrocarburos con algunas ramificaciones. Durante el refino se eliminan moléculas que contienen sulfuros, nitrógeno y oxígeno, obteniendo un producto final con un índice de viscosidad alto, de entre 90 y 100.
- Nafténicos: Se usan cuando son necesarias buenas propiedades a baja temperatura, permitiendo su uso en aplicaciones como compresores de refrigeración, transformadores eléctricos, ya que además cuenta con propiedades dieléctricas. Sus cadenas son más cortas y presenta más anillos cíclicos. Su índice de viscosidad se encuentra entre 40 y 70.
- o Sintéticos: Se obtienen seleccionando determinados tipos de pequeñas especies químicas obtenidas a partir de aceite de crudo unidas en un producto final diseñado previamente con propiedades deseables y reproducibles. Se pueden obtener lubricantes a la carta, con propiedades mejoradas respecto a los aceites minerales, como una mayor estabilidad ante la oxidación, un descenso de la temperatura de vertido o la mejora del índice de viscosidad. Las más frecuentemente utilizadas son las polialfaolefinas (PAO), que se obtienen polimerizando moléculas de alfaolefinas, como la mostrada en la Figura 15

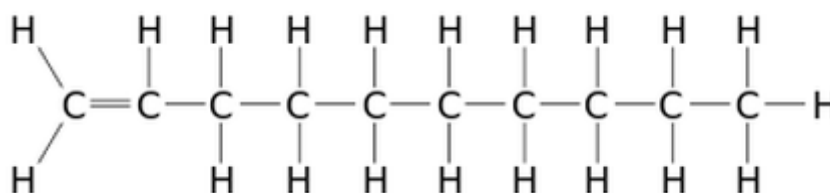


Figura 15. Molécula de alfaolefina.

Por otro lado abordamos el tema de los aditivos que se añaden para reforzar ciertas propiedades, según la aplicación en la que se use el lubricante. Por ejemplo, una turbina necesita un nivel de estabilización a la oxidación que no puede ser alcanzado solo con el aceite base, de manera que se añaden aditivos de antioxidantes. Algunas de las clases de aditivos más extensamente utilizados se muestran en la tabla siguiente.

Tabla 2. Clases principales de aditivos usadas en lubricantes (42)

Aditivo	Tipo químico	Función
Detergente	Sulfonatos, fenatos	Mantener el carbono en suspensión
Dispersante	Sucinatos y succinamidas	Mantener lodos en suspensión
Antioxidante	Fenoles y aminas	Proteger de oxidación al aceite base
Antidesgaste	Sulfuro y compuestos fosforados	Reducir el desgaste
Extrema presión	Compuestos de sulfuro reactivo	Prevenir roces en engranajes por reacción rápida
Multifunción	Ditiofosfatos de cinc	Antidesgaste y antioxidante
Modificador de fricción	Ácidos grasos y ésteres	Formar películas finas para disminuir el coeficiente de fricción

1.7.3.2 Líquidos iónicos como lubricantes

Algunas de las propiedades de los LI que los hacen muy interesantes como lubricantes son la presión de vapor casi nula, bajo punto de fusión, su inflamabilidad despreciable y alta estabilidad térmica y su miscibilidad con los compuestos orgánicos.

La estructura dipolar única de los LI permite su fácil adsorción por parte de las superficies en deslizamiento, formando una capa límite efectiva. Además, esta adsorción físico/química puede reforzarse a base de puentes de hidrógeno con la superficie. Este modelo de “películas formadas por líquidos ordenados”, cuyo esquema de representación se muestra en la Figura 16, representa el comportamiento de los LI y se encuentra entre los regímenes de lubricación elastohidrodinámica y lubricación límite (43). En el mismo se considera que la capa de lubricante se sitúa en un delgado espesor entre dos superficies en movimiento provocando que las moléculas de lubricante tiendan a ordenarse durante el proceso de fricción.

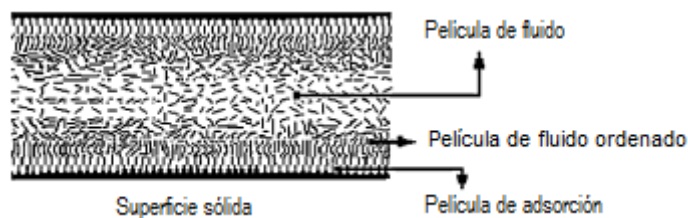


Figura 16. Modelo de películas de fluido ordenado (44)

Dicho ordenamiento se produce de manera más rápida y eficaz cuando las cadenas del catión del líquido iónico son más largas, debido a las fuerzas de Van der Waals entre las cadenas (45), por tanto, este fenómeno va aparecer de manera muy acusada con el LI empleado en el presente trabajo.

La eficacia de este comportamiento tribológico depende de los materiales del contacto y de las condiciones de deslizamiento. Los LI muestran unos resultados excelentes en ciertos contactos como algunos ejemplos como el acero/acero, acero/cobre, acero/SiO₂, Si₃N₄/ SiO₂ (46).

Al igual que en el resto de propiedades de los LI, es de esperar que tanto la naturaleza del anión como la longitud de la cadena alquilo tengan un efecto significativo en el comportamiento tribológico de los LI. La estructura en redes tridimensionales que se producen en los LI puros y su ordenamiento nanoestructurado cuando se encuentran en disolución, son propiedades que pueden resultar muy útiles en lubricación.

1.8 OBJETIVOS DEL PROYECTO

Tal como se ha señalado en la propuesta del proyecto, el objetivo principal de este proyecto es el estudio de la influencia de la presencia de líquidos iónicos y nanofases de carbono en el comportamiento tribológico de recubrimientos con base de resina epoxi y su comportamiento dinámico – mecánico en forma de películas finas de los mismos nanomateriales.

Para conseguir este objetivo principal habrá que conseguir esta serie de objetivos secundarios aquí explicados:

- Obtener recubrimientos de nuevos materiales formados a partir de resina epoxi con nanofases de líquido iónico y grafeno.
- Determinar el comportamiento tribológico frente a abrasión de estos nuevos materiales y comparar dicho comportamiento con el obtenido para recubrimientos de resina epoxi sin aditivos.
- Obtener, caracterizar y estudiar el comportamiento dinámico mecánico de films elaborados a su vez con los nuevos nanomateriales. Además de ello caracterizarlos térmicamente.

CAPÍTULO 3. MATERIALES, EQUIPOS Y MÉTODOS

CAPÍTULO 2. MATERIALES, EQUIPOS Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 MATERIALES

2.1.1 Resina Epoxi

En el presente trabajo se han realizado recubrimientos de distintos nanocomposites de matriz epoxi sobre un sustrato de resina epoxi. De esta manera, este material va a constituir tanto material base como el sustrato del recubrimiento.

El sistema epoxi utilizado corresponde al producto Ampreg 22 para laminación, fabricado por SP Systems (UK), y suministrado por JEMG Gazachim Composites (España). Se obtiene por reacción del prepolímero DGEBA y un agente de curado que cuenta con grupos amino. El prepolímero citado es obtenido por la reacción de condensación entre la epiclohidrina y el bisfenol A. Presenta la estructura química que se muestra en la Figura 17.

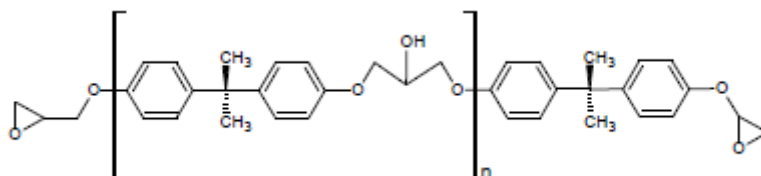


Figura 17. Estructura del prepolímero DGEBA.

Durante el proceso de curado, que dura aproximadamente 2 horas en una estufa a 60°C, se produce una reacción en la cual el agente de curado pierde grupos amino y aparecen grupos hidroxilo entre moléculas de prepolímero. Las reacciones que forman parte del mecanismo de endurecimiento se muestran en la Figura 18.

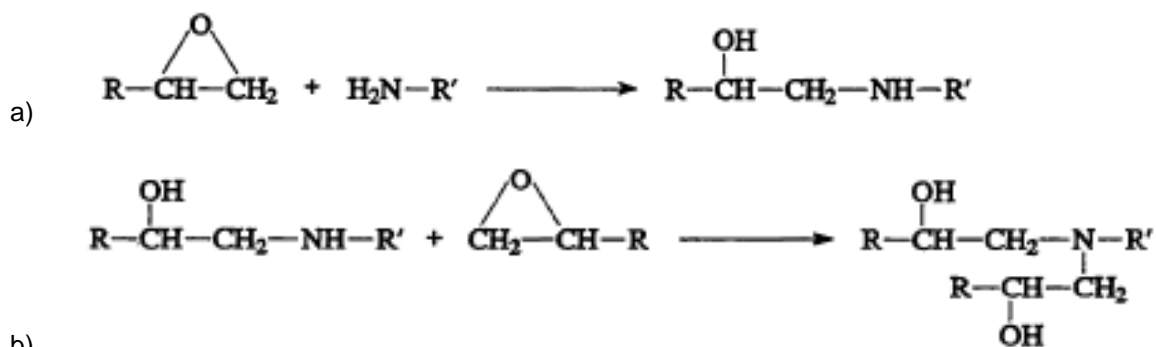


Figura 18. Reacciones del proceso de endurecimiento: a) formación de grupo hidroxilo, b) reacción de la amina secundaria formada con otro grupo epoxi.

En este proceso, la resina incrementa su rigidez y resistencia por el entrecruzamiento de las cadenas de polímero que se forma en el mismo. Posteriormente, en muchos casos se somete a la resina a un proceso de post-curado por calor para mejorar su resistencia a la temperatura y optimizar propiedades resistentes. Se emplea cuando la resina epoxi cumple funciones

estructurales o debe soportar altas temperaturas. En este trabajo se ha realizado un postcurado a temperatura ambiente durante 24 horas.

La principal característica de la resina curada es su color amarillo. Sus propiedades mecánicas y térmicas dependen tanto del tipo y proporción del agente de curado empleado, como de las condiciones (temperatura y tiempo) bajo las cuales se realiza el proceso.

2.1.2 Líquido iónico

El líquido iónico utilizado en el presente trabajo es el tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio (L108), una sal fundida que se encuentra en estado líquido a temperatura ambiente y punto de fusión por debajo de los 100°C. Los líquidos iónicos están compuestos por un catión de origen orgánico o inorgánico y por un anión inorgánico. Como se puede observar en la Figura 19, este líquido iónico contiene el catión "1-octil-3-metilimidazolio" y el anión que comporta es el "tetrafluoroborato". Es por tanto un líquido iónico aprótico.

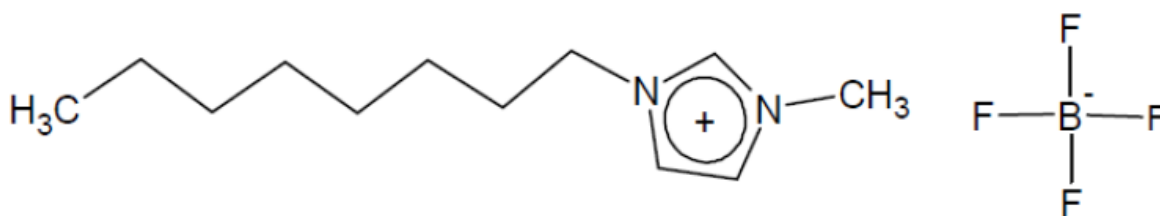


Figura 19. Estructura química (anión y catión) del L108

Se trata de un derivado del imidazolio suministrado por Aldrich (Alemania), con un 97% de pureza. Los datos de propiedades físicas son proporcionados por el fabricante, siendo los principales los que se enumeran a continuación:

- Densidad (g/cm³) = 1,140
- Viscosidad (Pa·s a 25°C) = 0,2
- Conductividad (mS/cm a 25°C) = 0,81
- Td (pérdida de peso del 50%) = 416°C

Haciendo un breve resumen de lo ya explicado en el apartado 1.5.2, se puede decir que de los líquidos iónicos destacan su elevada conductividad eléctrica y térmica, su amplio rango de líquidos, una baja presión de vapor, así como la facilidad de diseñar propiedades en función de su estructura química.

Las características anteriores hacen que sus aplicaciones se estén extendiendo en la industria aeroespacial y en la electrónica como lubricantes. Su baja volatilidad y muy baja inflamabilidad consigue que sean más seguros que disolventes orgánicos en general. A pesar de todo, los LI convencionales, como el que se ha empleado en este trabajo, se descomponen en presencia de agua formando ácidos fluorhídrico y fosfórico (47). Organismos como caracoles de agua, ratas, peces (cebra), expuestos a alguno LI basados en cationes imidazolio y pirimidina ha presentado alteraciones estructurales y bioquímicas (48). Es por ello necesario estudiar cada LI y cada caso y ser cauteloso en su utilización, tomando precauciones de seguridad pertinentes.

2.1.3 Grafeno

La muestra de grafeno empleado es un grafeno comercial fabricado y proporcionado por IOLITEC (Alemania) contiene de 1 a 10 capas, según el fabricante. El nombre del producto comercial es CP-0080, de pureza superior al 99%, y presenta las siguientes características:

- Espesor: 0,6 – 3,8 nm.
- Área superficial específica: 500 – 1000 m²/g
- Alta conductividad eléctrica: 0,96•10⁸ (Ω•m)⁻¹
- Excelente conductividad térmica (5000 W/m•K)
- Módulo de Young: 1TPa

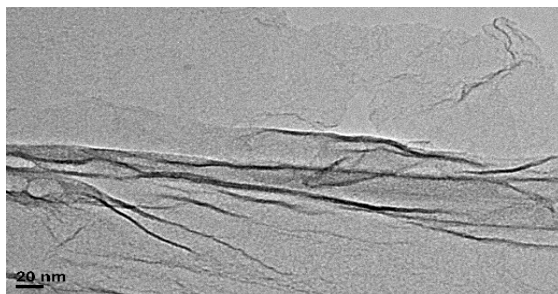


Figura 20. Imagen de TEM de Grafeno CP-0080

2.2 METODOLOGÍA PARA LA PREPARACIÓN DE RECUBRIMIENTOS

2.2.1 Pasos previos a la elaboración del recubrimiento

Los recubrimientos se han realizado sobre probetas de forma rectangular de resina epoxi, cuyas dimensiones y rugosidades se muestran recogidas en la Tabla 3. Dichos recubrimientos son los siguientes:

- RE: Recubrimiento de Resina Epoxi pura
- RE+9%L108: Recubrimiento de resina epoxi con un 9% de líquido iónico L108
- RE+9%(L108+0,1%G): Recubrimiento de resina epoxi con un 9% de la mezcla de L108 y 0,1% de Grafeno
- RE+0,05%G: Recubrimiento de resina epoxi con un 0,05% de Grafeno

Tabla 3. Parámetros dimensionales de las probetas de ensayo.

Recubrimiento	RE		RE + 9%L108		RE + 9%(L108+0,01%G)		RE + 0,05%G	
Alto (mm)	24,94	24,20	24,37	29,85	25,15	25,89	24,94	27,81
Ancho (mm)	24,20	22,40	22,85	22,55	24,26	24,15	24,45	26,64
Rugosidad (µm)	0,11	0,12	0,09	0,10	0,11	0,10	0,11	0,11

Previo al ensayo de Spin Coating se prepara el nanocomposite que va a actuar como recubrimiento. Para ello, se añade el agente de curado a la mezcla de prepolímero y aditivos que conforman el recubrimiento. Se preparan las cantidades adecuadas de cada uno de los componentes, 72% de prepolímero y 28% de endurecedor, en un vial y la mezcla se agita 2 minutos. Posteriormente se vierte la mezcla sobre la probeta y se procede a realizar el recubrimiento en el equipo de Spin Coating.

2.2.2 Estufa de vacío

Se ha utilizado una estufa de vacío modelo Binder VD 23, que se muestra en la Figura 21 con calefacción de potencia nominal 0,8 kW. El rango de calentamiento va desde la temperatura ambiente hasta 200°C con una precisión de $\pm 3^{\circ}\text{C}$. Este equipo ha permitido el curado de los nuevos nanocomposites tanto en forma de recubrimiento como de films a 60°C durante 2 horas.



Figura 21. Estufa de vacío Binder VD 23

2.2.3 Dispersador

Este dispositivo, mostrado en la Figura 22, es empleado para conseguir una dispersión homogénea y uniforme de grafeno en prepolímero, en el proceso previo a la adición de endurecedor para comenzar el proceso de Spin Coating de los recubrimientos. Esto solo se ha requerido para el recubrimiento de RE+0,05%G debido a la imposibilidad de conseguir una dispersión aceptable de manera manual. Sus características básicas son las siguientes:

- Revoluciones regulables desde 3000 hasta 24000rpm.
- Viscosidad máxima 5.000 mPas.



Figura 22. Dispersador IKA T25 digital ULTRA-TURRAX

Una vez que son medidas las cantidades de grafeno, prepolímero y agente de curado y se introducen en un vial, se realiza la dispersión de la mezcla durante medio minuto antes de proceder al ensayo de Spin Coating.

2.2.4 Placa calefactora con agitación magnética y sonicador

Este dispositivo de modelo C-MAG HS 7 de IKA que se muestra en la Figura 23 se ha utilizado para conseguir la correcta dispersión del grafeno exclusivamente para el caso del recubrimiento de RE+9%(L108+0,1%G), ya que es necesario para preparar la dispersión de tan pequeña cantidad de grafeno en líquido iónico.

Para ello se pesan las cantidades de Grafeno y líquido iónico y se mezclan mecánicamente en un mortero de ágata durante 5 minutos. La dispersión resultante se pone al baño María con agitación magnética (Placa calefactora modelo C-MAG HS 7 de IKA) y ultrasonidos a 30°C durante 30 minutos.



Figura 23. Placa calefactora C-MAG HS 7 (a) y homogeneizador ultrasónico Labsonic M (b)

2.2.5 Spin Coater

El equipo Spin Coater se ha utilizado es el modelo Spin 150i/200i infinite de POLOS TM, el cual se puede observar junto a la bomba de vacío en la Figura 24. Este equipo está fabricado en politetrafluoroetileno (PTFE) y permite trabajar con sustratos con diámetro comprendido entre 5 y 200 mm. Es utilizado para, mediante fuerza centrífuga, preparar los recubrimientos en las muestras, es decir, distribuir el material del nanocomposite por toda la superficie dando lugar a una capa exterior que pueda ser ensayada.



Figura 24. Spin Coater 150i/200i

Las características de este equipo ser resumen a continuación:

- Rango de velocidades: De 1 a 12.000 rpm
- Resolución de velocidad: 0,1 rpm
- Dirección de rotación: a izquierda o a derecha.
- Aceleración máxima: 30.000 rpm/s

2.2.5.1 Metodología seguida en el ensayo de Spin Coating

La muestra de sustrato es colocada centrada dentro de la base interior del Spin Coater y fijada a dicha superficie mediante una bomba de vacío. Cuando se ha encendido la bomba de vacío puede comenzar el ensayo de Spin Coating.

Los ensayos han sido realizados en las mismas condiciones:

- Régimen de giro, 3000 rpm.
- Aceleración angular, 2500 rpm/s.
- Tiempo de centrifugación, 60 segundos.

El material de recubrimiento es introducido en la abertura superior, cuya localización coincide con el centro de la base interior. De esta manera cuando empieza a girar el equipo el recubrimiento se irá extendiendo desde el centro a los extremos de las muestras. Una vez terminado el ensayo, se completa el proceso de curado de la resina en un horno a 60°C durante 2 horas. La muestra no puede ser ensayada hasta pasadas 24 horas a temperatura ambiente de post-curado.

2.3 METODOLOGÍA PARA LA PREPARACIÓN DE FILMS

Como se ha comentado, se ha caracterizado en este trabajo los nanocomposites de los diferentes recubrimientos mediante análisis dinámico-mecánico y para ello se han ensayado films realizados con los mismos materiales, tal como aparece en la Figura 25.

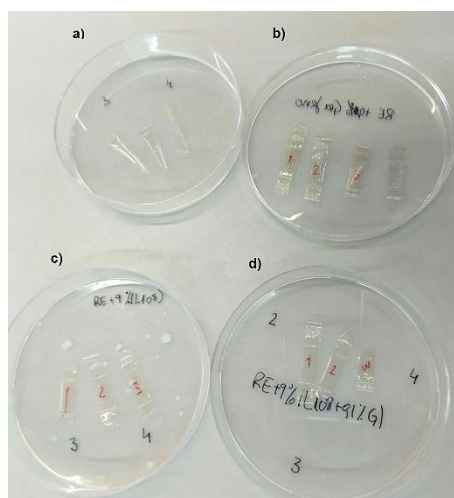


Figura 25. Films preparados con: a)RE b)RE+0,05%G c)RE+9%L108 d)RE+9%(L108+0,01%G)

La preparación de dichos films es similar a la de los recubrimientos. Se ha utilizado el Spin Coater para distribuir el material por centrifugación pero, en este caso, la base que se ha utilizado está constituida por una placa circular de poliestireno de 40 mm de diámetro que se dispone en el interior del equipo.

Una vez acabado el ensayo se introduce la muestra en el horno durante 2 horas a 60°C y se guardan las 24 horas de post curado a temperatura ambiente. Finalmente se pueden extraer los films separándolos de dicha base con ayuda de una cuchilla y pueden ser ensayados inmediatamente. Los films que han obtenido y se han ensayado poseen las dimensiones que se muestran en la tabla siguiente, que se corresponden a las mostradas en la Figura 26.

Tabla 4. Parámetros dimensionales de los films para el DMA

Recubrimiento	RE			RE + L108			RE + (L108+G)			RE + G		
l (mm)	12,77						12,77					
w (mm)	6,40	6,42	6,39	6,41	6,60	6,48	6,41	6,42	6,40	6,20	6,58	6,3
e (µm)	19	25	20	38	36	38	38	38	32	68	60	67

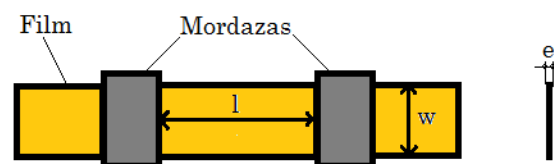


Figura 26. Esquema dimensional de los films

Según la norma UNE:EN ISO-291, sobre atmósferas de acondicionamiento para ensayo de plásticos, hay que guardar las siguientes condiciones de los films durante un período mínimo de 24 horas: Temperatura de 24°C y 50%HR. Para ello, se han introducido los films en el desecador que aparece en la Figura 27, donde se ha introducido carbonato potásico, según la norma ASTM E-104, el tiempo requerido antes de realizar el ensayo de DMA.



Figura 27. Desecador utilizado en la preparación de films

2.4 EQUIPOS Y MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN Y ENSAYO

En este apartado se agrupan todos los equipos empleados para la caracterización de los nanocomposites y para los ensayos tribológicos realizados sobre los mismos, según los objetivos previamente descritos del proyecto. Entre ellos se distinguen los siguientes grupos de equipos de caracterización y ensayo:

- Para recubrimientos: rugosímetro, medidor de ángulo de contacto, microperfilometro, microscopio óptico, lupa óptica, microscopio electrónico de barrido y equipo Scratch.
- Para films: Equipo DMA, analizador termogravimétrico y calorímetro diferencial de barrido.

2.4.1 Rugosímetro

El rugosímetro que se muestra en la Figura 28 se ha utilizado para medir la rugosidad de las probetas es el modelo Profilest SM-7. Este rugosímetro va equipado con una pantalla digital LCD y un teclado de membrana con autorrepetición para configurar y ejecutar las funciones posibles. En cuanto a la medida, permite medir rugosidad máxima y la media aritmética según la norma: DIN, ISO y CNOMO. Gracias a este se ha medido según la norma DIN 5768 la rugosidad media aritmética Ra de las probetas antes de ser recubiertas.



Figura 28. Rugosímetro Profilest SM-7.

2.4.2 Medidor del ángulo de contacto

El procedimiento de medición del ángulo de contacto permite caracterizar el grado de mojabilidad en agua de los distintos recubrimientos. Para conseguirlo se ha utilizado el equipo DSA (Drop Shape Analyzer), modelo DSA30B de la marca Krüss de dimensiones 660x240x610 mm que se ilustra en la Figura 29.

Este equipo mide los ángulos izquierdo, derecho y el promedio de contacto, además de la tensión superficial existente. Las características son las siguientes:

	Rango de medidas	Resolución
Ángulo de contacto	1-180°	0,01°
Tensión superficial	0,01-1000 mN/m	0,01mN/m

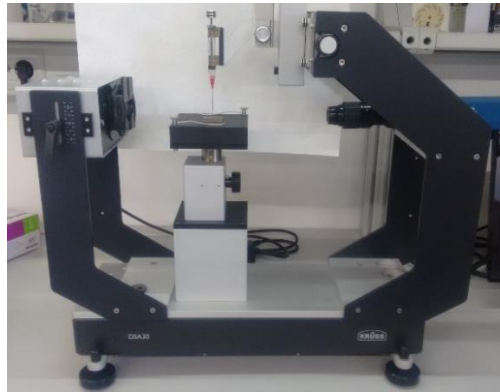


Figura 29. Medidor de ángulo de contacto. Equipo DSA.

2.4.2.1 Metodología del ensayo de ángulo de contacto

En primer lugar se prepara el agua Tipo I en la jeringa de precisión para comenzar el ensayo con el Software DSA. Cuando la gota cae, se procede midiendo el conjunto de ángulos de contacto iniciales (izquierdo, derecho y medio) y registrando el ángulo de contacto en intervalos de 60 segundos. Finalmente se representan las imágenes obtenidas y los valores de ángulo inicial y a los 5 minutos de comenzar el ensayo como valores representativos, que sirven para comparar el ángulo de contacto del agua sobre los diferentes recubrimientos.

2.4.3 Microperfilómetro

El equipo utilizado ha sido el perfilómetro óptico modelo Talysurf CLI 500 de Taylor Hobson, que puede observarse en la Figura 30. Este equipo permite por reflexión óptica registrar datos topográficos de las superficies y permite obtener diferentes parámetros relacionados con la topografía posteriormente. A través del software Talymap se pueden obtener medidas de micro alturas en la topografía superficial, tamaño y consistencia del granulado, áreas y volúmenes y niveles de rugosidad. Las características del perfilómetro utilizado son las siguientes:

- Rango de medida: 100x50x50 mm.
- Alcance del foco: 1000 μm .
- Distancia de trabajo: 10 mm.
- Nivel de ruido: 18 nm.
- Límite de la pendiente en superficies reflectantes.



Figura 30. Microperfilómetro Talysurf CLI 500.

2.4.3.1 Métodos en perfilometría

El microperfilómetro que se observa en la Figura 30 permite obtener un mapa topográfico completo de una superficie previamente programada a través del Software Talysurf. El cabezal con la lente óptica focal queda fijo mientras la bandeja donde se sitúa la muestra se mueve en dos direcciones posibles para cubrir la superficie definida. Posteriormente, a través del software asociado Talymap, se pueden realizar operaciones sobre la imagen, como medidas de rugosidad superficial, medir la anchura de una huella de desgaste, medir el área de hueco y de pico en una sección de esta huella, entre otros. Los parámetros que se han obtenido de las muestras recubiertas por análisis de Talymap de las plantillas de cálculo han sido los siguientes:

- **Penetración de la huella:** La obtención de la profundidad de penetración a través de este equipo es dada en el programa como diferencia entre la altura máxima de la superficie de la muestra considerada y la altura de la zona más profunda de la huella.
- **Rugosidad media:** La medida de la rugosidad es calculada como media de la observada para la topografía superficial de tres huellas, medida tanto dentro de las mismas como en la superficie exterior a la misma, a 0.5 milímetros de los límites de la huella. El software Talymap permite realizar este muestreo en un recorrido en zigzag, lo cual permite evitar discontinuidades superficiales que pueden falsear la medida.
- **Daño superficial:** El daño superficial se define como la suma de las áreas en sección que están por encima y por debajo de la línea de la superficie, es decir, el área de huella más el área desplazada en el exterior por el indentador. El daño superficial supone la suma de las áreas A_1 , A_2 y A_3 que se muestran en la Figura 31.

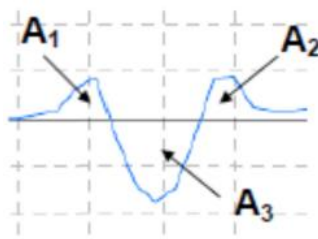


Figura 31. Áreas consideradas para la medida del daño superficial

2.4.4 Microscopio óptico

Para la observación de los materiales se ha empleado el microscopio óptico Leica DM R. Las imágenes han sido tomadas a través de una cámara modelo LEICA Microsystems Ltd CH-435 Heerbrugg y cuenta también con un Software de LEICA para la adquisición y adecuación de imágenes tomadas, con posibilidad de escalar la imagen, medir en la misma y ajustar parámetros de imagen, entre otras funciones. Los aumentos posibles con las lentes del microscopio son 2,5x, 5x, 10x, 20x y 50x.



Figura 32. Microscopio óptico Leica DMR.

Este microscopio se ha utilizado para analizar las huellas realizadas con el equipo Scratch, a 50 aumentos y se han tomado aproximadamente un día después de realizar cada ensayo.

2.4.5 Lupa óptica

El equipo utilizado para observar espesores de recubrimiento es el modelo LEICA MS5 que se observa en la Figura 33. Lleva acoplada la cámara Moticam 2000 y posee iluminación flexible que puede ser utilizada para zonas irregulares o con cavidades. Posee los siguientes cinco grados de magnificación: 0.63x, 1x, 1.6x, 2.5x y 4x.



Figura 33. Lupa óptica Leica MS5

2.4.6 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El equipo que se ha utilizado para observar las muestras a mayor aumento y analizar superficies mediante análisis elemental ha sido el microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3500N, el cual se puede ver en la Figura 34. Este equipo puede obtener imágenes tanto en alto vacío como en presión variable.

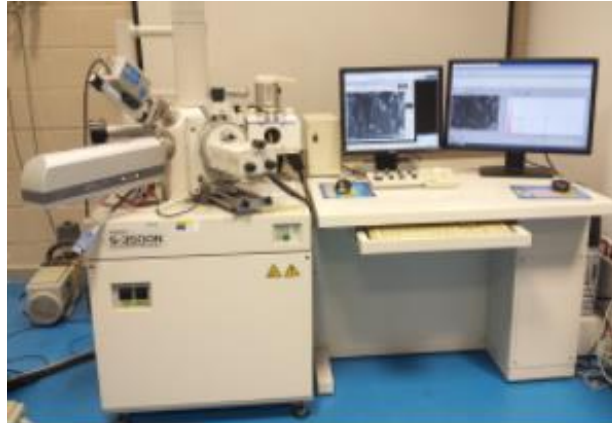


Figura 34. Microscopio de barrido electrónico HITACHI S-3500N

Sus elementos y las principales características se presentan en lo que sigue:

- Cañón de electrones con un voltaje acelerador de 0,5 a 30 kV. Filamento para emisión de electrones, polarización automática y alineamiento electrónico del cañón.
- Imagen con un rango de aumentos desde 18x hasta 300000x, en más de 60 etapas.
- Sistema de vacío equipado de una bomba difusora y dos bombas rotatorias.
- Sistema de lentes con supresión de histéresis.
- Cámara infrarroja.
- Corriente de sonda de ajuste manual o automático, ajustable de 1pA a 1mA.
- Imagen de electrones secundarios cuya resolución es de al menos 3 nm.
- Imagen de electrones retrodispersados de al menos 5 nm en modo presión variable, a través del detector que aparece en la Figura 35.
- Software de visualización: Scanning Image.

Este equipo lleva acoplado Analizador de EDX, cuyas características son las siguientes:

- Resolución de 129 eV en el pico $K\alpha$ del Mn a la mitad de su altura.
- Área activa de 10 mm².
- Registra hasta 750 000 cps.
- Refrigeración termoeléctrica por efecto Peltier.
- Software «Esprit Quantax 400», capaz de manejar espectros de energías dispersivas de rayos X, perfiles de distribución de elementos a lo largo de una línea y mapas de distribución de elementos en un área seleccionada.



Figura 35. Detector de retrodispersados, modelo e- Flash HR+ de Bruker

2.4.6.1 Metodología para la preparación y visualización con SEM

Se ha hecho uso de diferentes señales procedentes de tipos de electrones y de rayos X para las microscopías realizadas y para los análisis elementales, respectivamente.

- Las microscopías de las huellas de rayado se han tomado a través de electrones retrodispersados con un voltaje de 15 kV. Estos electrones presentan menor resolución y son tomados desde profundidades mayores, pero en el caso de las huellas aportan una información visual suficiente para compararlas. La información recibida depende del número atómico de los elementos que conforman la muestra. Al trabajar a medio vacío (70Pa) no es necesario metalizar las muestras analizadas.
- Las microscopías de los espesores se han realizado mediante electrones secundarios con un voltaje también de 15kV, que presentan una resolución mayor y aportan información más precisa de la topografía, que es requerida para la toma correcta de un valor de espesor medio. Se ha preparado la muestra por tanto con un metalizado de platino previo haciendo uso del Sistema de metalización SC7610 de Quorum Technologies
- Por último se han analizado las energías dispersivas de los rayos X de la muestra para poder realizar los análisis elementales para visualizar flúor y carbono. Se han utilizado técnicas de análisis lineal y mapping de superficies.

2.4.7 Equipo Scratch

Para la realización de los ensayos de rayado se ha utilizado el equipo microrrayador de Microtest, MTR3/50-50/NI de Microtest y su software Scratch-Test. Este equipo permite controlar durante el ensayo de rayado los siguientes parámetros: velocidad y longitud de rayado, número de rayados consecutivos y carga aplicada y modo de carga (constante o progresiva). Sus características principales son resumidas a continuación:

- Rango de fuerza normal: hasta 50 N. Resolución de 0,005 N.
- Rango de fuerza de fricción: hasta 50 N. Resolución de 0,005 N.
- Velocidad de los ejes x e y: 150 mm/min.
- Desplazamiento vertical máximo (eje z): 150 mm.
- Velocidad del eje z: 50 mm/min.
- Rango del sensor: 375 μm .

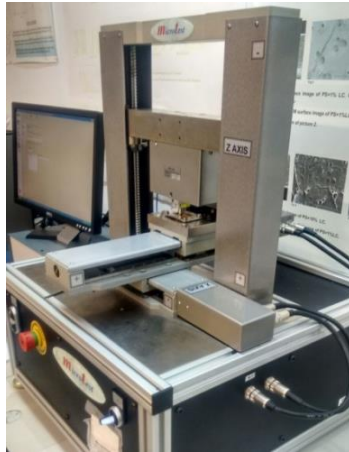


Figura 36. Scratch Tester de Microtest

El equipo rayador Scratch Tester se vale para realizar las operaciones de rayado e indentación de un indentador de tipo Rockwell de diamante con forma cónica, diámetro de 200 μm y ángulo de cono de 120°, que se puede observar en la Figura 37.

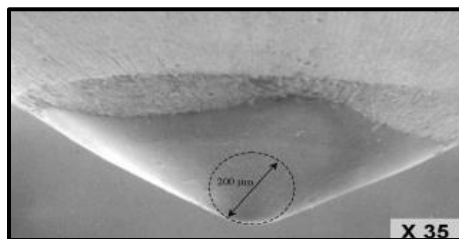


Figura 37. Geometría del indentador utilizado por el equipo Scratch Tester.

Se trata de ensayos que evalúan la resistencia a la abrasión de materiales que se utilizan en aplicaciones donde las propiedades superficiales son de vital importancia.

2.4.7.1 Fundamentos de los ensayos de rayado

Dos tipos de ensayo de carga de rayado son posibles, en función del control que realiza el equipo sobre el modo de carga. Estos son el ensayo de carga progresiva y el ensayo multirrayado. Los parámetros medidos en cualquiera de los ensayos citados son la penetración normal y residual, la recuperación porcentual y el coeficiente de fricción. Se describen a continuación:

- **Profundidad de penetración (Pd):** Es la profundidad medida en micrómetros que se introduce el indentador en la muestra ensayada y a la carga programada. Da información de la resistencia superficial, en términos de dureza o resistencia a la abrasión.
- **Penetración residual (Rd):** Este parámetro es medido por el indentador en una segunda pasada por la huella creada tras la pasada de carga. Sirve para analizar la topografía que se tiene unos instantes después de la aplicación representando una medida del daño remanente en el material. Se mide también en micrómetros.
- **Recuperación porcentual (%R):** Este parámetro es una comparación en tanto por ciento de los dos anteriores, siguiendo la siguiente expresión:

$$\%R = \frac{(Pd - Rd)}{Pd} \times 100$$

- **Coefficiente de fricción:** Mide la resistencia que ofrece la superficie del material ensayado al paso del indentador. Es adimensional.

Existen tres tipos de pasadas llevadas a cabo por el indentador para el reconocimiento completo de los parámetros descritos anteriormente. Estas son la pasada inicial, donde el indentador reconoce la superficie donde se va a realizar el ensayo con una precarga de 0,1 Newtons y registra los valores topográficos. La siguiente pasada es la pasada de carga, donde aplica el programa introducido previamente de carga sobre la superficie de ensayo. Por último se realiza una última pasada de reconocimiento de penetración residual con la precarga inicial para analizar la recuperación del material.

2.4.7.2 Método seguido para los ensayos de rayado

Ensayo de carga progresiva

El ensayo de carga progresiva se realiza tanto para evaluar la evolución de la respuesta de una superficie ante una carga incremental como para localizar una carga crítica de rotura, de colapso, etc. Para este tipo de ensayo se han definido los siguientes parámetros que se muestran a continuación:

- Distancia de rayado: 5 mm.
- Fuerza vertical máxima: 20 N.
- Velocidad fuerza vertical: 4 N/mm.
- Número de pasadas: 3 (Inicial, de penetración y residual).

Ensayo de multirrayado

El ensayo multirrayado para comprobar la respuesta de la superficie de resina con recubrimiento a la acción de la carga vertical del rayador en múltiples pasadas a misma carga, lo que permite comprobar la variación de la resistencia a la penetración del material durante la aplicación de sucesivos ensayos. Los parámetros introducidos en los ensayos de multirrayado realizados han sido los siguientes:

- Distancia de rayado: 5 mm.
- Fuerza vertical: 5 Newtons.
- 1 ensayo de 15 pasadas (1 inicial, 15 de penetración y 15 residuales)

2.4.8 Equipo DMA (Ensayo con films)

El equipo DMA, Q800 de TA Instruments, ha sido utilizado para caracterizar los films obtenidos en cuanto a propiedades viscoelásticas. Dispone de un diseño de motor y transductor combinados, que incorpora un motor de accionamiento lineal sin contacto para controlar el esfuerzo y medir la deformación con un lector óptico de alta sensibilidad. Sus características principales se muestran a continuación:

- Fuerza mínima/máxima: 0,0001 N / 18 N
- Resolución en fuerza: 0,00001 N
- Resolución en deformación: 1 μm
- Rango del módulo: de 10^3 a $3 \cdot 10^{12}$ Pa
- Precisión de Módulo: $\pm 1\%$
- Sensibilidad de $\tan\delta$: 0,0001
- Resolución de $\tan\delta$: 0,00001
- Rango de frecuencias: de 0,01 a 200 Hz
- Rango de temperaturas: de -150 a 600 $^{\circ}\text{C}$
- Velocidad de calentamiento: de 0,1 a 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- Estabilidad isotérmica: $\pm 0,1$ $^{\circ}\text{C}$

El equipo dispone de un horno de bobina de doble filamento con apertura y cierre automáticos y de un accesorio - el dispositivo de enfriamiento con gas (GCA)- que posibilita el funcionamiento en un amplio rango de temperaturas (-150 $^{\circ}$ C hasta los 600 $^{\circ}$ C). El GCA utiliza gas nitrógeno frío generado a partir de un calentamiento controlado del nitrógeno líquido.

El equipo cuenta con el Software “TA Instrument Explorer” que permite el control externo de la máquina, la calibración de la posición y la programación del modo de ensayo y de los parámetros que pueden ser modificados. También cuenta con el Software “TA Universal Analysis” para poder visualizar las señales, analizar sus valores característicos, pasarlas por filtros, entre otras posibilidades.



Figura 38. Equipo Q800 de TA Instrument para ensayo DMA

2.4.8.1 Fundamento del ensayo con el equipo DMA.

En el análisis dinámico-mecánico, se aplica al material un esfuerzo (σ) sinusoidal en un modelo de tensión, en el cual la muestra se sitúa tensionada entre una mordaza fija y otra móvil, tal como aparece en la Figura 39, que adopta un movimiento oscilante con una frecuencia mientras se varía la temperatura según un programa preestablecido. La deformación resultante (ϵ) también es sinusoidal y de la misma frecuencia, pero con una demora en la fase, que se expresa como ángulo de fase (δ).



Figura 39. Disposición en modo tensión simple de la carga en ensayo DMA

Ya se ha comentado que los polímeros se comportan según un modelo viscoelástico con una respuesta intermedia entre un sólido elástico ($\delta = 0$) y un fluido viscoso ($\delta = \pi/2$) y que su comportamiento es muy sensible a la temperatura. Es este comportamiento el que es determinado mediante el DMA.

2.4.8.2 Parámetros asociados al comportamiento dinámico-mecánico

El módulo, como relación entre el esfuerzo y la deformación es una cantidad compleja en materiales viscoelásticos como los polímeros: $E^* = E' + i \cdot E''$. En esta fórmula se distinguen los siguientes componentes:

- La componente real E' es denominada módulo de almacenamiento (o componente en fase), que es una medida de la energía mecánica que el material almacena como consecuencia de la deformación de forma reversible y recuperable. Está directamente relacionada con la rigidez del material.
- La componente imaginaria E'' es el llamado módulo de pérdida (o componente fuera de fase), también llamado viscoso, que se relaciona con la energía mecánica que el material había absorbido el sistema durante el estado tensional y una vez cesado la disipa irreversiblemente en forma de calor por fricción intermolecular de las cadenas.

La relación E''/E' es igual a la tangente del ángulo de fase ($\tan\delta$) conocida como factor de disipación, que alcanza un pico a la temperatura de transición vítrea (T_g). No solo es esta transición importante en el comportamiento del polímero frente a la temperatura, sino que también juegan un papel importante la transición α asociada a segmentos de la cadena principal y otras transiciones ($\beta, \gamma, etc.$) correspondientes a movimientos moleculares locales.

2.4.8.3 Método seguido para la caracterización dinámico-mecánica

Se ha determinado el comportamiento dinámico-mecánico de los films de base epoxi. Para ello, lo primero es realizar un calibrado de posición del equipo y posteriormente colocar la muestra entre las dos mordazas. Si el software está bien conectado al equipo se puede comenzar introduciendo los parámetros con los que se han realizado los ensayos en modo tensión. Estos parámetros son los siguientes:

- Amplitud: 10 μm
- Rango de temperaturas: de 25°C a 120°C
- Rampa de temperaturas: 3°C/min
- Frecuencia: 1 Hz
- Dimensiones de la muestra introducida

Estos parámetros definen el ensayo que se realiza seguidamente. Una vez acabado, un compresor inyecta aire comprimido para agilizar el proceso de enfriamiento del horno.

2.4.9 Analizador termogravimétrico (Ensayo con films)

Esta técnica consiste en un análisis térmico que mide la masa de una muestra en función de la temperatura o el tiempo. Permite realizar estudios de evaporación de constituyentes volátiles, descomposiciones en atmósfera inerte u oxidante, así como estudios de oxidación y ferromagnetismo.

El equipo utilizado, mostrado en la Figura 40, es del modelo TGA/DSC 1HT del fabricante METTLER-TOLEDO.

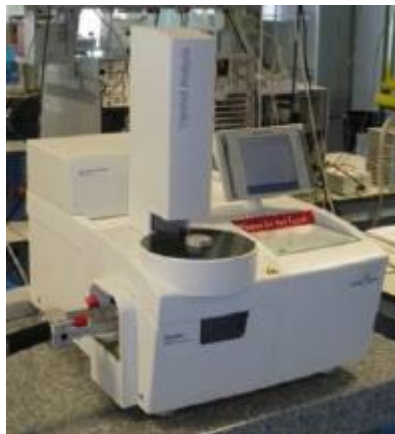


Figura 40. Analizador termogravimétrico TGA/DSC 1HT

Sus características principales son las que se muestran a continuación:

- Rango de temperaturas: desde temperatura ambiente hasta 1600°C.
- Exactitud térmica: $\pm 0,5^\circ\text{C}$.
- Reproducibilidad térmica: $\pm 0,3^\circ\text{C}$.
- Carga máxima: 1 g (tras el tarado).
- Registro simultáneo de la señal de flujo de calor.
- Resolución: 0,1 μg .
- Deriva de la línea de base: $< 2 \mu\text{g}$.

2.4.9.1 Método seguido para el análisis termogravimétrico

Lo primero de todo es troquelar las muestras y colocarlas en el crisol e introducir éste en el equipo. La termobalanza acoplada a un sistema de control por microprocesador y a una estación de

procesamiento de datos permite obtener los termogramas. Se operó en régimen dinámico a 10°C/min, con muestras de unos 10 miligramos bajo atmósfera de nitrógeno (50 ml/min) y en el rango de temperatura ambiente hasta 800 °C.

De cada una de las muestras se obtuvo información, mediante el análisis de las curvas registradas; de la temperatura de comienzo y final de la descomposición la pérdida de peso total y la temperatura a la que se produce el 50 % de la pérdida de peso total en el intervalo de temperaturas considerado (Td).

2.4.10 Calorímetro diferencial de barrido. (ensayo con films)

La técnica DSC de análisis térmico mide el flujo de calor de una sustancia en presencia de un material de referencia, mientras dicha sustancia se calienta, enfría o se mantiene a temperatura constante. Permite detectar efectos endotérmicos y exotérmicos, medir entalpías de reacción, determinar temperaturas que caracterizan las diversas transiciones térmicas, así como determinar la capacidad calorífica. En esta técnica la velocidad del flujo de calor es monitorizada frente a la temperatura o el tiempo, según un programa al que se somete la misma en una atmósfera específica y controlada.

Existen dos modos para realizar ensayos; a saber, modo isotérmico, en el que se mide el flujo de calor en función del tiempo a una temperatura constante; o modo dinámico, donde se mide el flujo de calor en función de la temperatura. Ambos modos de ensayo se pueden realizar en atmósfera controlada, lo cual permite estudiar procesos de oxidación o degradación térmica.

El equipo que se ha utilizado para estas funciones, que se muestra en la Figura 41, es el Calorímetro de barrido diferencial «DSC 822E» y presenta las siguientes características:

- Intervalo de temperatura: -150 a 700 °C.
- Exactitud térmica de $\pm 0,2$ °C.
- Reproducibilidad térmica $< 0,1$ °C.
- Velocidad de calentamiento de 0 a 200 °C/min en incrementos de 0,01 °C
- Tiempo de respuesta $< 2,3$ s.
- Resolución de 0,04 μ W
- Temperatura modulada
- Robot automuestreador de 34 posiciones
- Controlador de gases de purga



Figura 41. Calorímetro de barrido diferencial «DSC 822E»

2.4.10.1 Método seguido para la calorimetría

Para este ensayo se ha acoplado el equipo DSC Mettler Toledo DSC-822e a una unidad de control de enfriamiento, bajo la modalidad de corrección por sustracción de línea base antes de cada ensayo, empleando crisoles vacíos. Los ensayos se realizaron con muestras de unos 10 mg en atmósfera de aire con un flujo de 50 ml/min y una velocidad de calentamiento de 10°C/min. El calibrado del equipo se realizó con indio ($T_f = 429.75\text{ K}$; $\Delta H_f = 3267\text{ kJ/mol}$) a las mismas velocidades de barrido empleadas en las evaluaciones.

La reproducibilidad de los comportamientos observados fue establecida realizando los ensayos por triplicado y empleando siempre una muestra para cada ensayo. De los correspondientes termogramas se obtuvieron los parámetros característicos de cada una de las transiciones térmicas observadas usando el software del equipo. Las temperaturas de transición vítrea se determinaron en el punto medio del salto registrado por el DSC en la señal de la potencia en función de la temperatura, durante la transición.

CAPÍTULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

CAPÍTULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 ANÁLISIS DE RECUBRIMIENTOS SOBRE RESINA

3.1.1 Medida de espesores en recubrimientos

3.1.1.1 Espesor de recubrimiento de resina epoxi

Para la medida del espesor de este recubrimiento se han tomado imágenes con la cámara Moticam acoplada a la lupa óptica. De dichas imágenes, que se muestran en la Figura 42, se han realizado medidas en escala del espesor utilizando un procesador gráfico y se ha calculado así un valor medio de $115,2 \pm 3,0 \mu\text{m}$.

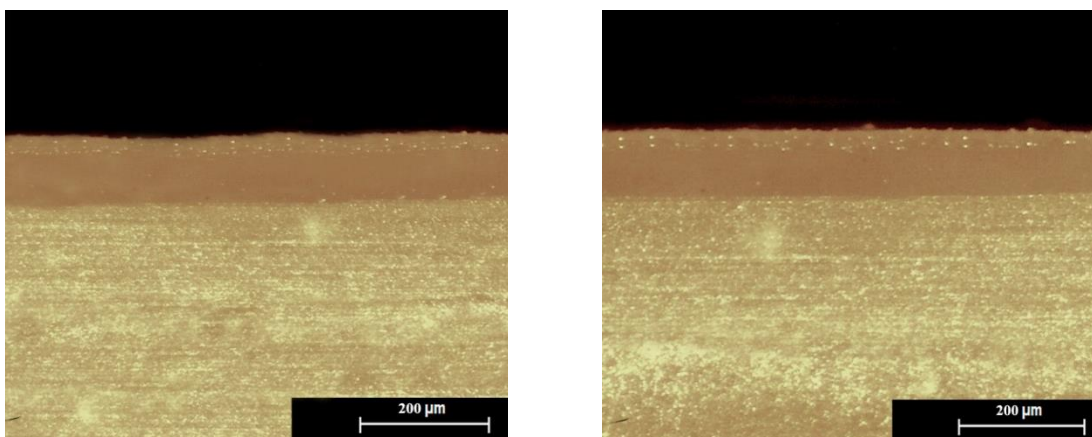


Figura 42. Capturas en lupa óptica de secciones del recubrimiento de RE

3.1.1.2 Espesor de recubrimiento de resina con 0,05% grafeno

Siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente se ha procedido a la medida del espesor del recubrimiento que tiene como aditivo un 0,05% de grafeno, obteniendo un resultado de $82,4 \pm 7,8 \mu\text{m}$. En las imágenes que se han utilizado en las medidas, que se pueden ver en la Figura 43, se puede apreciar la existencia de discontinuidades superficiales, lo cual lleva a mayor variabilidad en la medida de espesores. El valor de la rugosidad de ambas superficies que caracteriza su topografía es analizado en un apartado posterior.

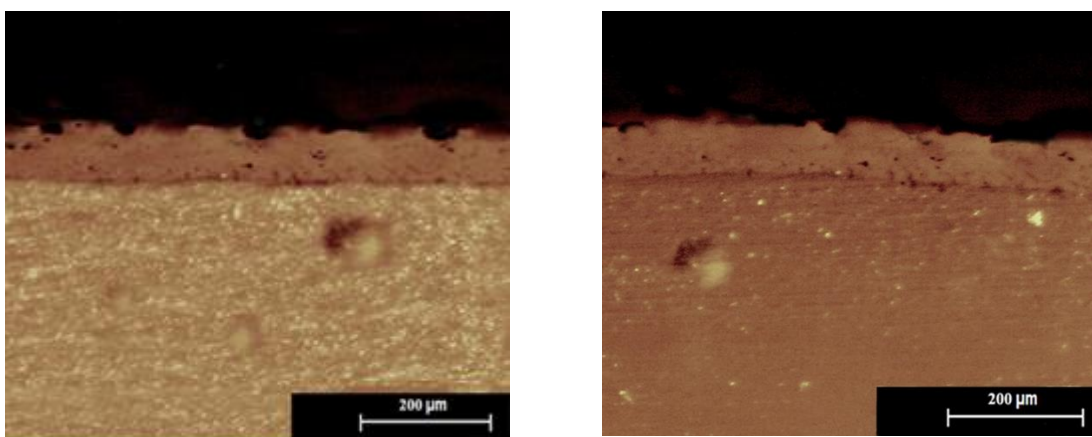


Figura 43. Capturas en lupa óptica de secciones del recubrimiento de RE+0,05%G

3.1.1.3 Espesor de recubrimiento de resina epoxi con 9% L108

En el caso de añadir líquido iónico, éste posee cuatro átomos en los aniones tetrafluoroborato, lo cual hace que resulte interesante, además de medir el espesor con el Software del SEM, realizar mapas elementales del espesor mediante EDX.

Como paso previo se han metalizado las muestras con platino, tal como se describió en el Apartado 2.4.6.1 se han tomado varias imágenes de diferentes secciones del espesor mediante electrones secundarios. Se ha obtenido así un espesor medio de $73,6 \pm 1,8 \mu\text{m}$. Como siguiente paso se ha hecho un mapping elemental de carbono y flúor para comprobar la distribución del líquido iónico dentro de la capa y también identificar mejor los límites de dicha capa.

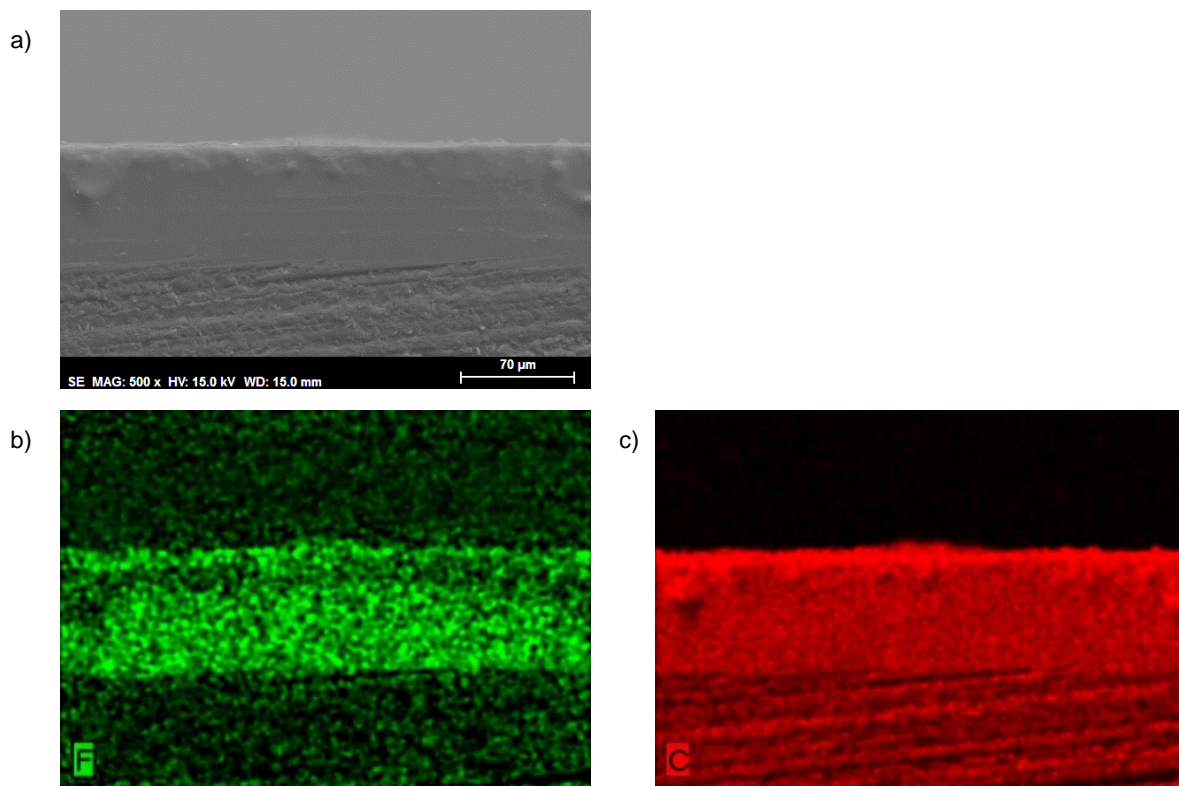


Figura 44. Microscopía en sección tomada con SEM del recubrimiento RE+9%L108 (a) y mapas elementales de flúor (b) y carbono (c)

Para obtener una visión más precisa de los cambios de composición en las inmediaciones de la capa mostrada en las imágenes anteriores se ha realizado un análisis elemental en línea, tanto de carbono como de flúor. La sección de la imagen donde se ha realizado dicho análisis viene indicada por una flecha amarilla en la Figura 45.

Se han dispuesto las distribuciones elementales lineales superpuestas a la imagen de la sección. Se puede comprobar el valor de energía liberada por cada elemento en toda la distancia lineal en la que se hace el análisis.

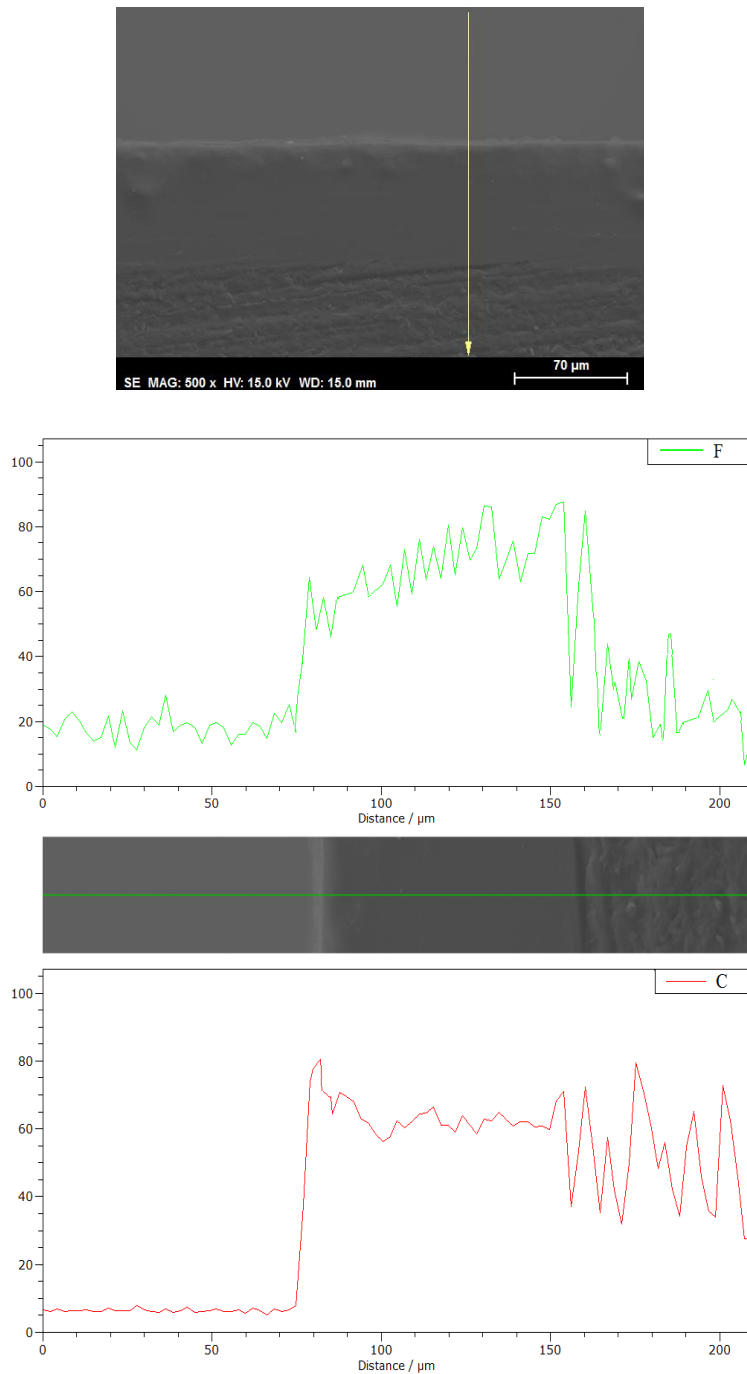


Figura 45. Análisis elemental lineal de Flúor y Carbono en el recubrimiento de RE+9%L108

El flúor se concentra, como era de esperar, en la zona donde se tiene la capa de recubrimiento. De esta manera los cambios de composición de flúor coinciden con los cambios en la topografía de la muestra. El carbono, por otro lado, se mantiene con valores relativamente uniformes en toda la sección de la pieza, con más discontinuidades en la zona exterior a la capa por el acabado con mayor rugosidad.

3.1.1.4 Espesor de recubrimiento de RE+9%(L108+0,1%G)

Se realiza el mismo procedimiento en el caso en el que se añade a la resina epoxi un 9% de la dispersión de 0,1% de grafeno en líquido iónico, se miden distintas imágenes tomadas con el SEM y se obtiene así un espesor medio de $98,8 \pm 3,1 \mu\text{m}$. Las imágenes de la muestra metalizada con platino se obtienen mediante electrones secundarios y tras ello se realiza un análisis composicional de flúor y carbono en las imágenes obtenidas.

Las pequeñas cantidades de grafeno añadidas no modifican en gran medida los análisis composicionales realizados. Se realiza del mismo modo un análisis lineal para corroborar las conclusiones obtenidas en el apartado anterior.

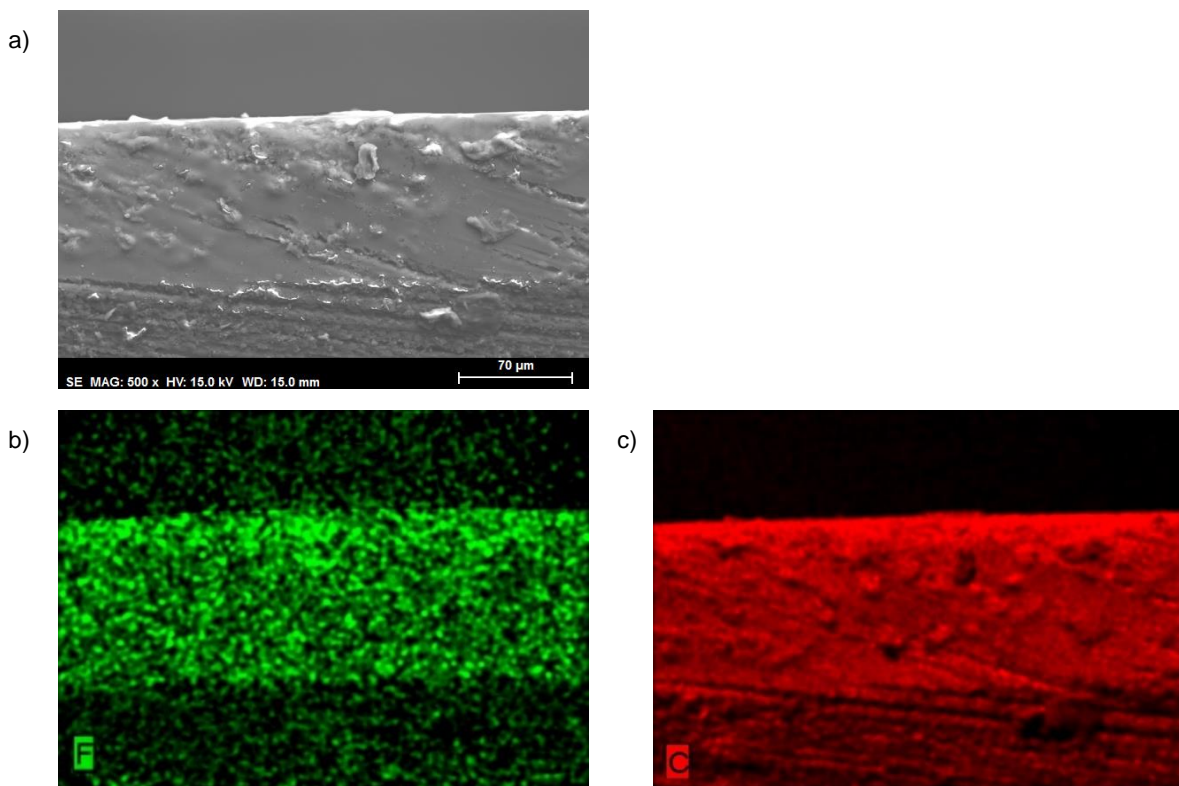


Figura 46. Microscopía en sección tomada con SEM del recubrimiento RE+9%(L108+0,01%G) (a) y mapas elementales de flúor (b) y carbono (c)

Puede observarse en la imagen de flúor la máxima concentración en la zona de la capa de recubrimiento, al igual que en la imagen de carbono. El carbono se distribuye con mayor discontinuidad que en lo que se había analizado para el recubrimiento de RE+9%L108, lo cual debe comprobarse en el análisis lineal que se realiza seguidamente. Se puede observar en la Figura 47.

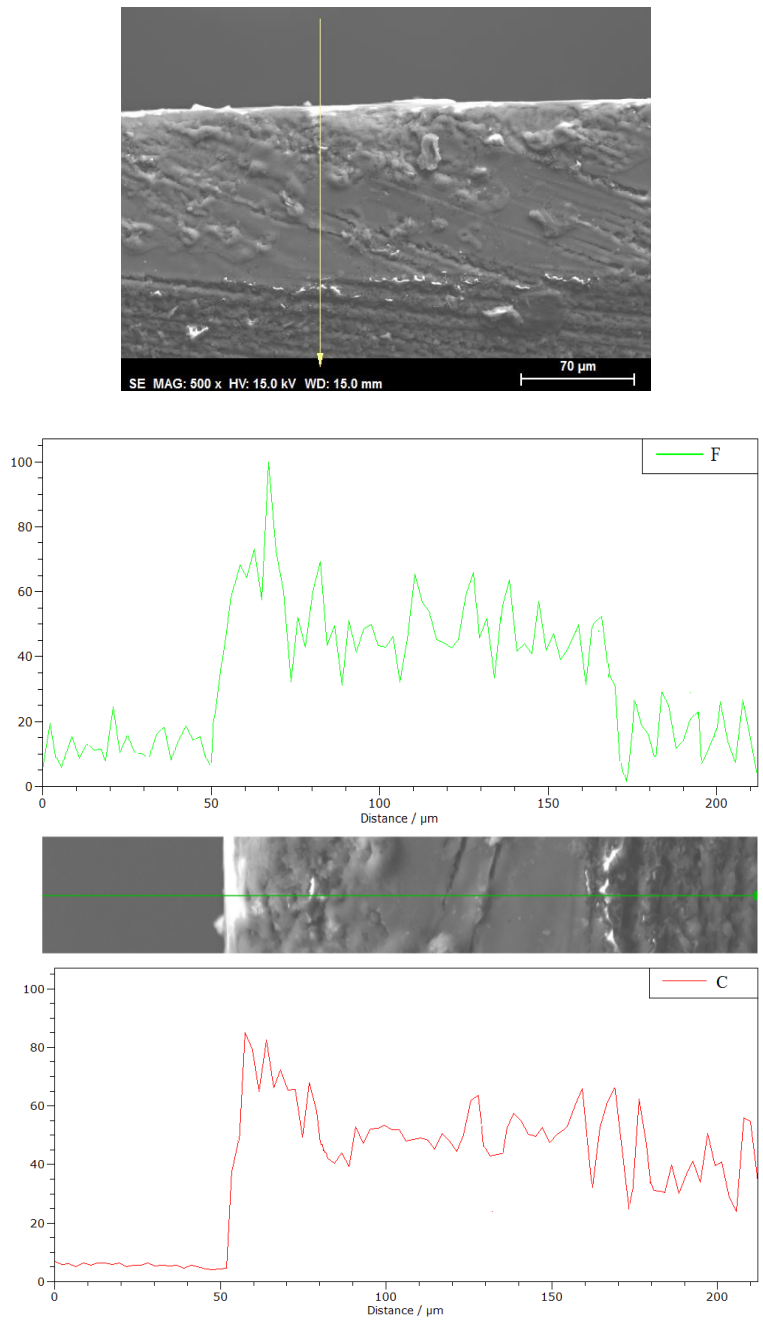


Figura 47. Análisis elemental lineal de Flúor y Carbono en el recubrimiento de RE+9%L108

Las conclusiones obtenidas en el apartado anterior son corroboradas en el análisis lineal realizado para este recubrimiento y para las distintas secciones: exterior, de recubrimiento e interior. Como se había predicho, se observan más discontinuidades de carbono dentro de la capa que las observadas para el recubrimiento sin grafeno. En la sección interior se observan más irregularidades debidas al acabado más rugoso que tiene.

3.1.1.5 Comparativa de espesores en los distintos recubrimientos.

Como se ha comentado con anterioridad se han empleado microscopía óptica y electrónica de barrido para determinar valores de espesores. En lo siguiente se muestran las ocho medidas tomadas en micrómetros para cada muestra:

Recubrimiento	1	2	3	4	5	6	7	8
RE	116	110	118	116	118	112	114	116
RE + 9%L108	75	70	74	76	74	73	72	75
RE + G	80	91	75	91	85	70	89	78
RE+9%(L108+0,01%G)	101	100	99	98	99	102	92	99

De las medidas anteriores se ha tomado la media y la desviación estándar, resultando unos valores de espesor que se muestran en la siguiente tabla.

Recubrimiento	Espesor medio (desv. est.) (μm)
RE	115,2 ($\pm 3,0$)
RE + 9%L108	73,6 ($\pm 1,8$)
RE + 0,05%G	82,4 ($\pm 7,8$)
RE + 9%(L108+0,01%G)	98,8 ($\pm 3,1$)

El mayor valor de espesor se obtiene en el recubrimiento de RE, seguidamente va el de RE + 9%(L108+0,01%G), después el de RE + 0,05%G y por último el de RE + 9%L108. Conviene remarcar que se obtiene un valor de desviación marcadamente superior con aditivos de grafeno por las irregularidades superficiales observadas. Los valores de espesor entre un tipo de recubrimiento y otro son dispares porque, aunque las condiciones de preparación hayan sido las mismas, hay otros parámetros como los distintos valores de densidad, viscosidad y velocidad de curado que afectan al proceso de elaboración del recubrimiento, como ya quedó reflejado en el apartado 1.3.

3.1.2 Ensayo de rayado

De cada ensayo se han observado las huellas de desgaste, derivadas de los ensayos de rayado realizados, mediante el microscopio óptico y mediante el microscopio electrónico de barrido. Con este último se emplean electrones retrodispersados, por los motivos explicados en 2.4.6.1.

3.1.2.1 Ensayo de rayado realizado en el recubrimiento de RE

- Ensayo de carga progresiva

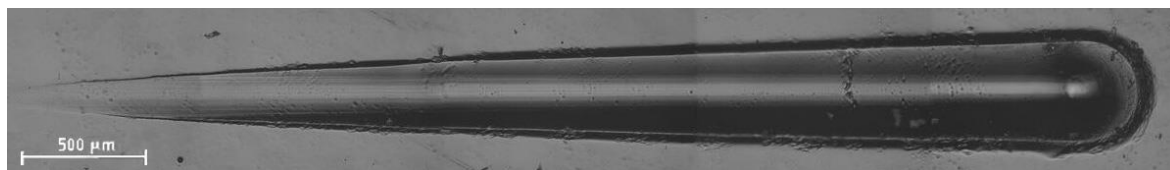


Figura 48. Microscopía de la huella del ensayo progresivo de RE

El perfil obtenido en el ensayo de carga progresiva de 0 a 20 Newtons, cuya huella se muestra en la figura anterior, se ha tomado a través de un muestreo óptico del microperfilómetro de una superficie que abarcara con holgura la superficie afectada por el indentador. Se ha muestreado por tanto un área de 6x1,5 milímetros para todas las huellas realizadas. De esta manera, la Figura 49 muestra la perfilometría del ensayo de carga progresiva correspondiente a la microscopía de la huella anterior.

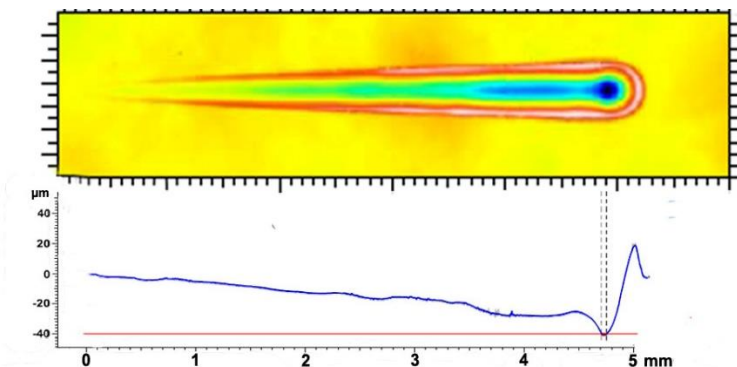


Figura 49. Perfil obtenido en ensayo de carga progresiva de la huella de RE

El perfil de los ensayos de carga progresiva es descendente desde la zona de inicio de aplicación de la carga. En este caso el perfil es relativamente regular a excepción de la zona de más carga, en la que se observan las mayores irregularidades debidas al desplazamiento de material de recubrimiento de otras zonas.

- Ensayo de multirrayado

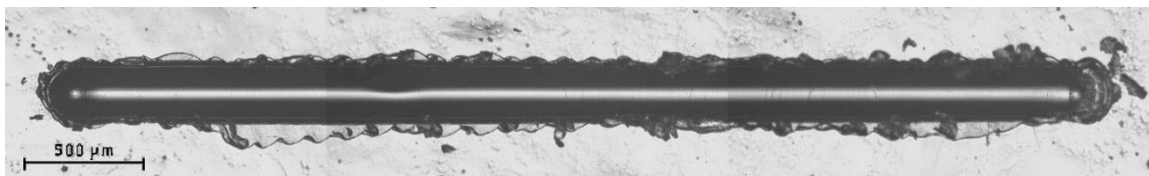


Figura 50. Microscopía de la huella del ensayo multirrayado de RE

Las condiciones de este ensayo se han comentado en el apartado 2.4.7.2. El perfil obtenido en el ensayo de multirrayado es el siguiente:

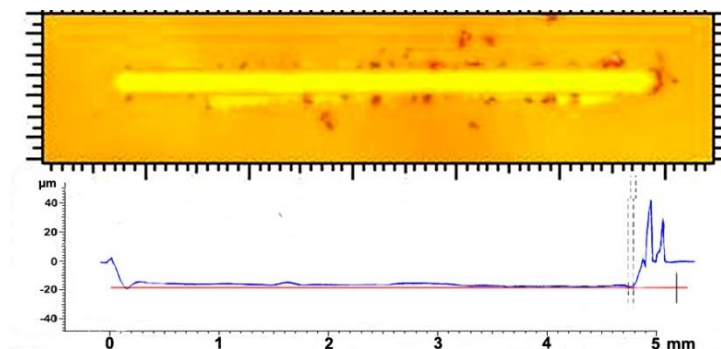


Figura 51. Perfil obtenida de la huella en ensayo de multirrayado de RE

En el caso de los ensayos multirrayado el perfil es plano, pues la carga aplicada en toda la distancia es la misma, 5 Newtons. También se observa una zona de acumulación de material en la parte final por transporte de material.

3.1.2.2 Ensayo de rayado realizado en el recubrimiento de RE+9% L108

- Ensayo de carga progresiva

Se muestra en la Figura 52 la microscopía de la huella de ensayo progresivo en cuestión.



Figura 52. Microscopía de la huella del ensayo progresivo de RE+9%L108

El perfil obtenido en el ensayo de carga progresiva es el siguiente:

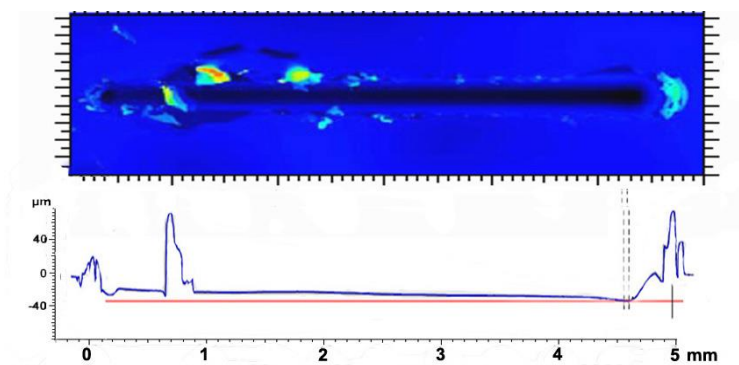


Figura 53. Perfil obtenido de la huella en ensayo de carga progresiva de RE+9%L108

En el ensayo de carga progresiva con este recubrimiento se observa un desprendimiento de capa o delaminación cerca de la zona de inicio de la carga, pudiéndose observar partes sueltas de material de la capa tanto en la imagen como en el perfil.

- Ensayo de multirrayado

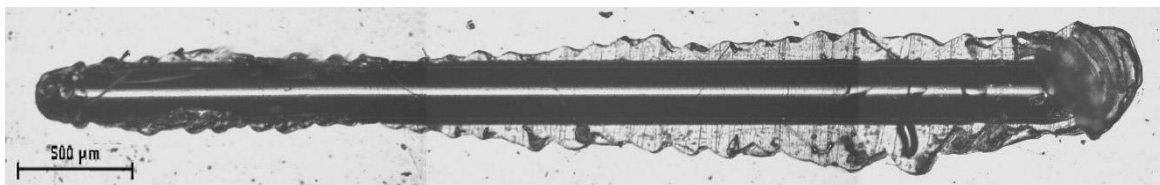


Figura 54. Microscopía de la huella del ensayo de multirrayado de RE+9%L108

El perfil obtenido en el ensayo de multirrayado es el siguiente:

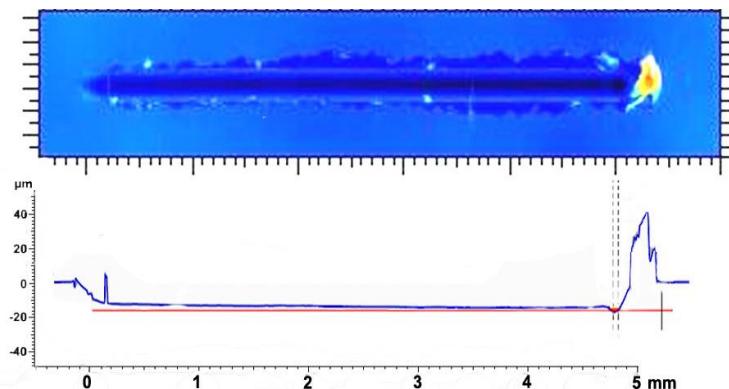


Figura 55. Perfil obtenido de la huella en ensayo de multirrayado de RE+9%L108

También en las imágenes tomadas del ensayo de multirrayado se puede ver que la capa rompe en las inmediaciones de la huella, aunque este comportamiento se repite en ensayos de multirrayado sobre otros recubrimientos.

3.1.2.3 Ensayo de rayado realizado en el recubrimiento de resina y 9% (L108+0,01%G)

- Ensayo de carga progresiva

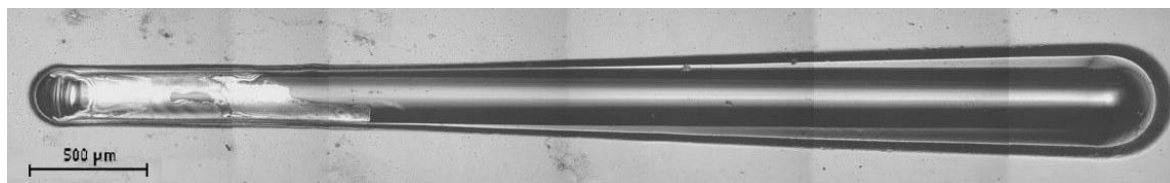


Figura 56. Microscopía de la huella del ensayo progresivo de RE+9%(L108+0,01%G)

El perfil obtenido en el ensayo de carga progresiva es el siguiente:

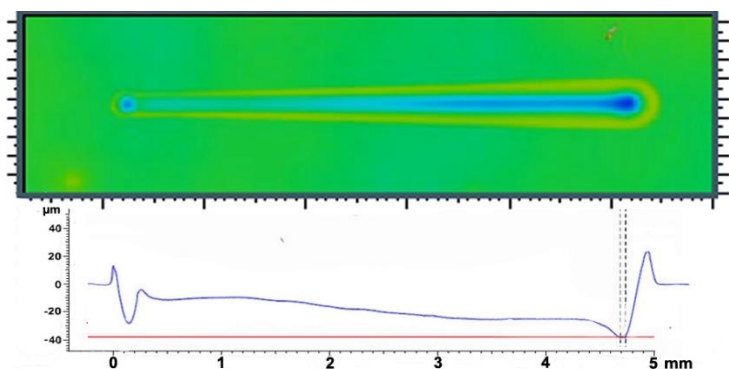


Figura 57. Perfil obtenido de la huella en ensayo de carga progresiva de RE+9%(L108+0,01%G)

En esta imagen se puede observar un comportamiento muy similar a ensayos de carga progresiva anteriores, pero en este caso se observa de manera muy marcada una indentación inicial que realiza la máquina buscando la calibración de parámetros al inicio del ensayo. Se observa también en el resto de ensayos, pero no de forma tan marcada.

- Ensayo de multirrayado

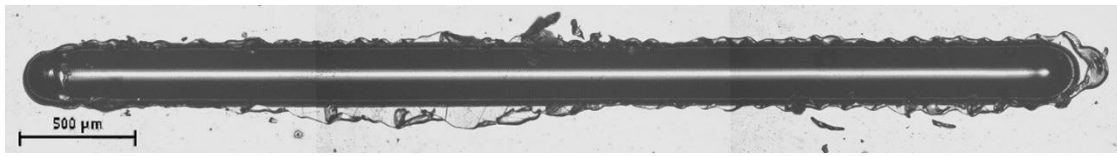


Figura 58. Microscopía de la huella del ensayo de multirrayado de RE+9%(L108+0,01%G)

El perfil obtenido en el ensayo de multirrayado es el siguiente:

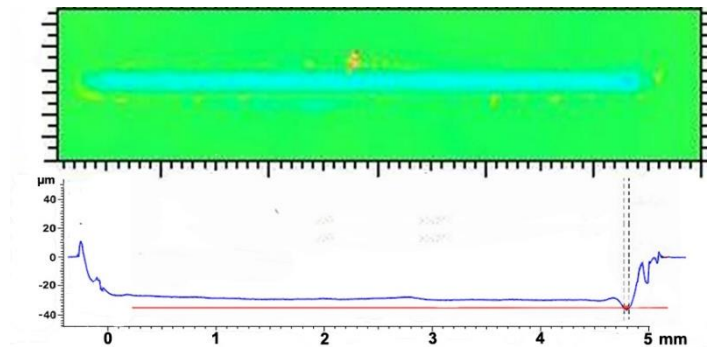


Figura 59. Perfil obtenido de la huella en ensayo de multirrayado de RE+9%(L108+0,01%G)

El comportamiento de esta capa a la acción del indentador es similar a otros casos de ensayo multirrayado, pudiéndose observar delaminación en las inmediaciones de la huella.

3.1.2.4 Ensayo de rayado realizado en el recubrimiento de resina con 0,05%G

- Ensayo de carga progresiva

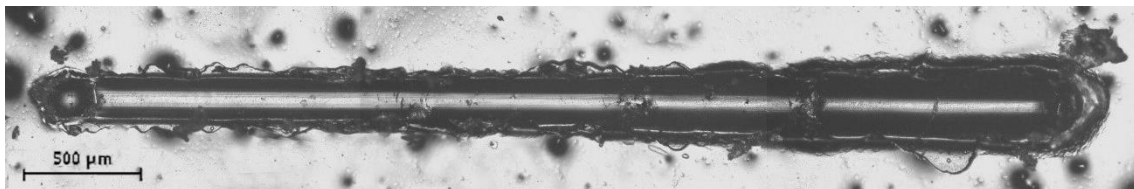


Figura 60. Microscopía de la huella del ensayo progresivo de RE+0,05%G

El perfil obtenido en el ensayo de carga progresiva es el siguiente:

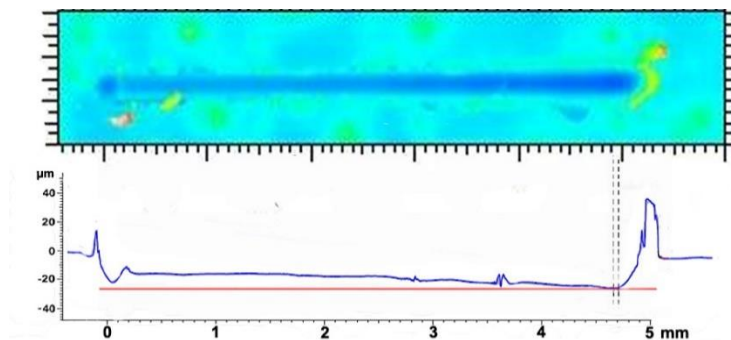


Figura 61. Perfil obtenido de la huella en ensayo de carga progresiva de RE+0,05%G

En el caso del recubrimiento que tiene como aditivo un 0,05% de grafeno se pueden observar irregularidades superficiales debidas a que las fases de grafeno no se han llegado a dispersar de

forma óptica por haber manejado cantidades tan pequeñas de grafeno en la fase de preparación de las muestras y producción de capas con el Spin Coater.

- Ensayo de multirrayado

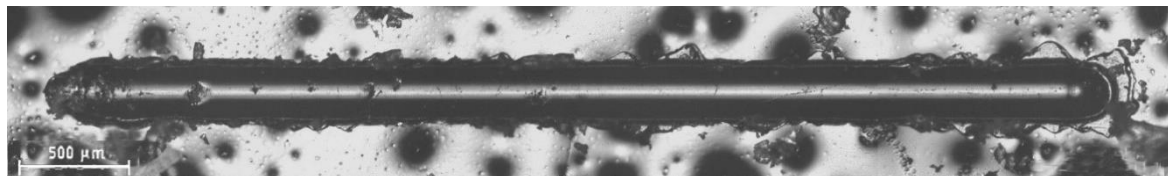


Figura 62. Microscopía de la huella del ensayo de multirrayado de RE+0,05%G

El perfil obtenido en el ensayo de carga progresiva es el siguiente:

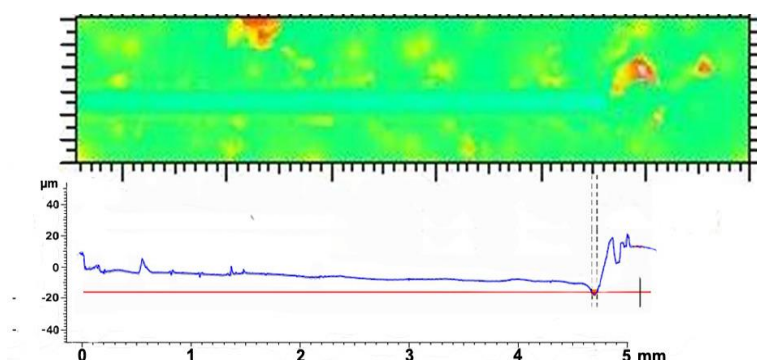


Figura 63. Perfil obtenido de la huella en ensayo de multirrayado de RE+0,05%G

El software del perfilómetro permite obtener los valores de profundidad máxima a través de un muestreo en la zona de máxima profundidad de huella y por comparación con la superficie exterior de la huella. Hay que indicar que la visualización de la huella con el perfilómetro se realizó unas dos semanas después de los ensayos de rayado. Por este motivo y considerando la capacidad de recuperación de los materiales utilizados, no pueden ser comparables las siguientes medidas con los valores de penetración obtenidos por el Software del equipo rayador, los cuales se toman de manera instantánea en dicho proceso.

Tabla 5. Penetración máxima obtenida en perfilometría

	$Pd, max(\mu m)$			$\overline{Pd, max}(\mu m)$
RE	39,72	32,42	38,78	36,97($\pm 3,97$)
RE + 9%L108	39,74	24,9	34,55	33,06 ($\pm 7,53$)
RE + 0,05%G	39,8	32,22	35,85	35,95 ($\pm 3,79$)
RE + 9%(L108 + 0,1%G)	37,78	36,7	32,43	35,64($\pm 2,83$)

Según estos valores, la mínima penetración observada es para la capa con aditivos de líquido iónico y se encuentran cerca las que contienen aditivos de grafeno. El máximo valor de penetración lo tiene la resina sin aditivos. Por tanto, al añadir nanofases se consigue una mejora en la profundidad de penetración obtenida.

3.1.2.5 Comparativa de las huellas obtenidas.

En lo siguiente se procede a la comparación visual de las huellas obtenidas a través de los ensayos de carga progresiva y multirrayado en los distintos recubrimientos. Las imágenes de la Figura 64 se han tomado en el microscopio electrónico de barrido, donde también se ha podido realizar análisis elemental para observar la distribución de flúor en las muestras con líquido iónico que lo contienen. Esto se ha realizado a través de un mapping mediante EDX.

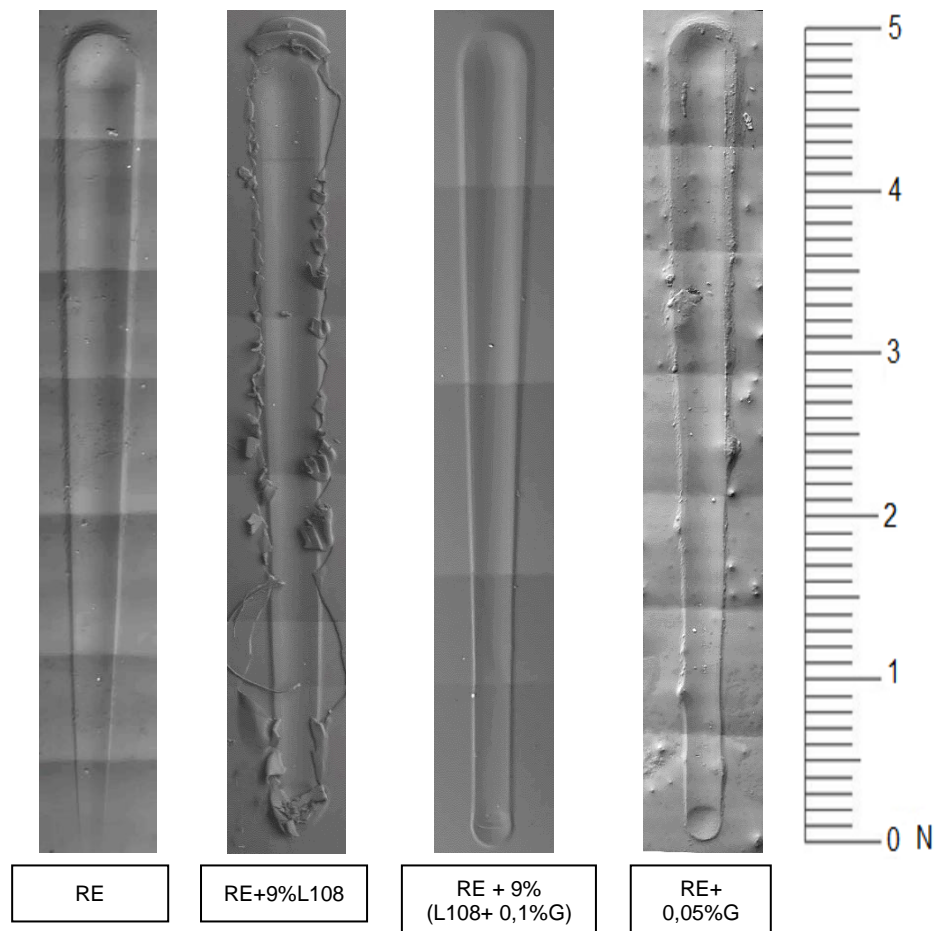


Figura 64. Huellas obtenidas del ensayo de carga progresiva.

Se puede observar cómo sólo se produce rotura de capa o posiblemente delaminación en el recubrimiento de RE+9%L108. Por lo que se ha observado en las imágenes de espesores de recubrimiento, dicha capa es la que posee menor espesor. Los valores de penetración registrados con el equipo rayador se tienen en el apartado de análisis de resultados.

Las huellas restantes se observan bastante regulares, con forma de lágrima por la carga incremental, si bien en la realizada basado en grafeno pueden observarse las discontinuidades generadas por las fases de grafeno que no han dispersado correctamente. Ninguna huella destaca especialmente en anchura, lo cual indica que el desgaste transversal no varía mucho.

Las imágenes de la Figura 65 muestran las huellas de multirrayado en los distintos recubrimientos para realizar una comparación visual de todas ellas.

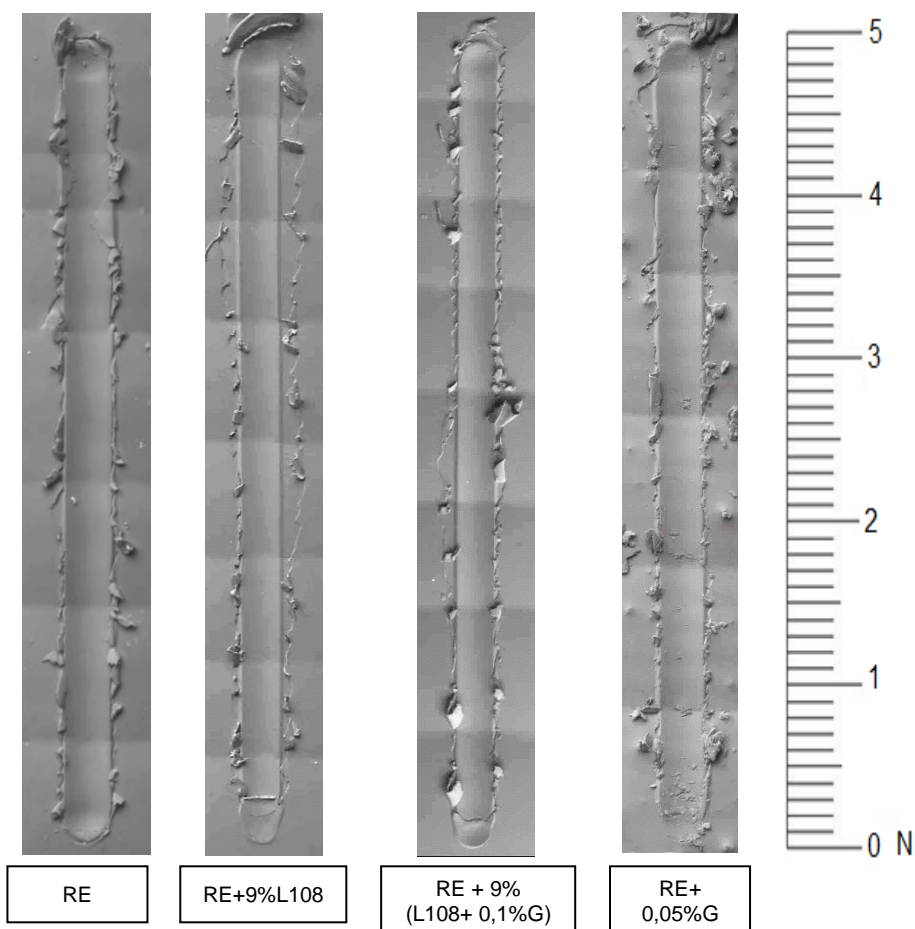


Figura 65. Huellas obtenidas del ensayo de multirrayado.

Se puede observar que, excepto en el recubrimiento de resina epoxi pura, en el que no se ve muy claro, en todos los demás se observa que ocurre delaminación. Se había comprobado anteriormente en la medida de espesores de los distintos recubrimientos, que el recubrimiento basado únicamente en resina comportaba el mayor valor de espesor, coincidiendo con la huella en la que se observa menos el fenómeno citado.

En la Figura 66 se observa cómo se distribuye superficialmente el flúor. Se ha conseguido a través de un análisis de electrones retrodispersados.

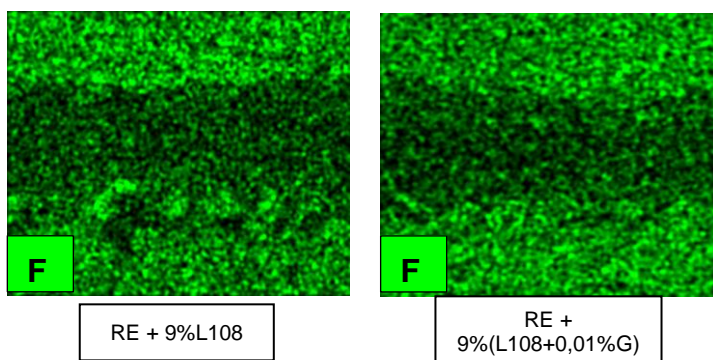


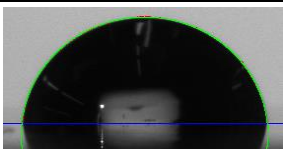
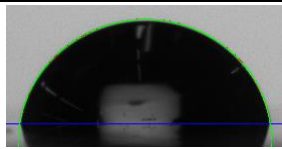
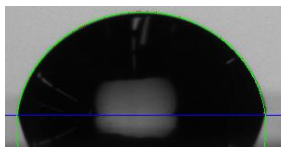
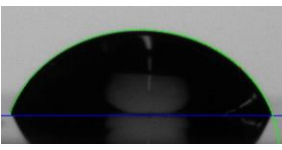
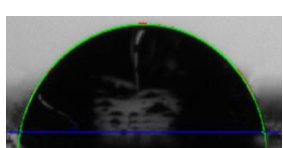
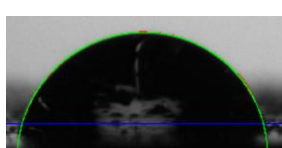
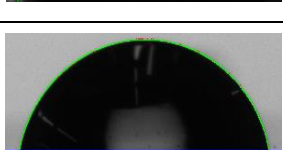
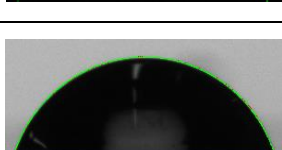
Figura 66. Distribución superficial de flúor en huellas de recubrimientos con líquido iónico.

Como es de esperar se obtiene mayor concentración en la zona exterior a la huella y escasa concentración en la zona donde el indentador ha arrancado y desplazado material.

3.1.3 Ángulo de contacto

El equipo utilizado para la medida del ángulo de contacto medio de agua Tipo II sobre las superficies de los distintos recubrimientos así como el método experimental de obtención del ángulo inicial y a los cinco minutos fueron presentados en el apartado 2.4.2. Dichos valores junto a las imágenes tomadas durante el ensayo son presentados en la Tabla 6 para proceder así a su comparación.

Tabla 6. Medida de ángulos medios iniciales y transcurridos 5 minutos en distintos recubrimientos

Recubrimiento	Ángulo medio	Inicial	Final
RE	Inicial: 84,03 ($\pm 1,60$) Final: 79,97 ($\pm 0,67$)		
RE +9%L108	Inicial: 78,10 ($\pm 4,65$) Final: 67,30 ($\pm 4,37$)		
RE +0,05%G	Inicial: 86,30 ($\pm 4,76$) Final: 83,13 ($\pm 6,48$)		
RE +9%(L108+0,1%G)	Inicial: 78,13 ($\pm 1,43$) Final: 70,5 ($\pm 3,58$)		

Se puede observar cómo con la adición de 9% de líquido iónico se consigue una disminución de los ángulos de contacto inicial y final, pudiéndose observar este comportamiento tanto en el recubrimiento basado únicamente en líquido iónico como en el que además contiene grafeno disperso. Por lo tanto, se puede afirmar con bastante fiabilidad que el líquido iónico contribuye a aumentar la mojabilidad del recubrimiento.

El mayor valor de ángulo de contacto es el proporcionado por el recubrimiento que contiene grafeno debido a los altos niveles de rugosidad presentes, que serán presentados posteriormente. Por el efecto de la rugosidad, no se puede entonces asegurar que el grafeno contribuya a disminuir la mojabilidad del recubrimiento.

3.1.4 Ensayo de carga progresiva

Este ensayo se ha realizado para comprobar la variación de la penetración normal y residual así como el coeficiente de fricción en función de una carga que aumenta con la distancia de rayado. El equipo y el método seguido fueron comentados en el apartado 2.4.7.

La cota cero para la medida de valores de penetración es tomada en la superficie superior de la muestra. La penetración del indentador se muestra en la Figura 67 y refleja un crecimiento constante que se estabiliza más o menos en todos los recubrimientos para un valor cercano a los 5 Newtons. Se observa que al añadir grafeno al 0,05% no se obtiene una disminución apreciable de la penetración, pero esto puede deberse a que el grafeno añadido no ha quedado disperso de manera óptima en la matriz de resina epoxi. Por otro lado, con la adición de líquido iónico se consigue una disminución del valor de penetración observada, menor aun cuando se añade grafeno al líquido iónico.

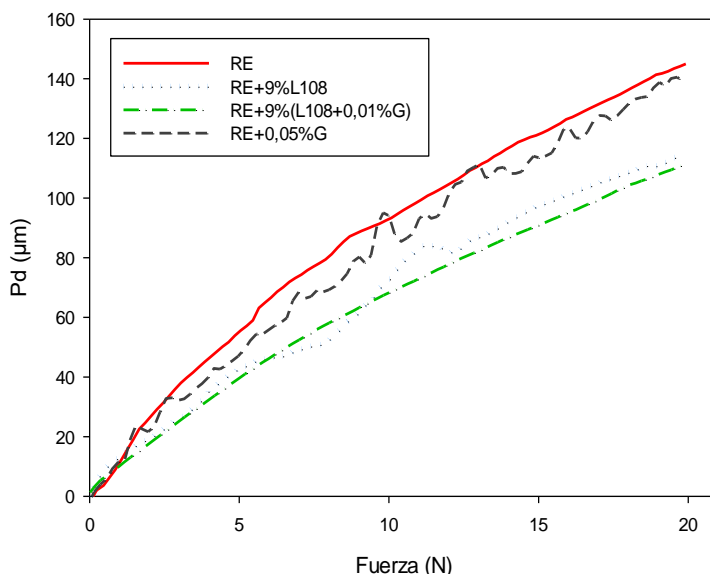


Figura 67. Comparación de la penetración en función de la fuerza vertical para diferentes recubrimientos en ensayo de rayado con carga progresiva.

La penetración residual, que se puede observar en la Figura 68, también muestra un crecimiento constante a partir de los 5 Newtons. Se observa que en la resina epoxi la penetración remanente después del ensayo es menor que en el resto en el que se han añadido aditivos.

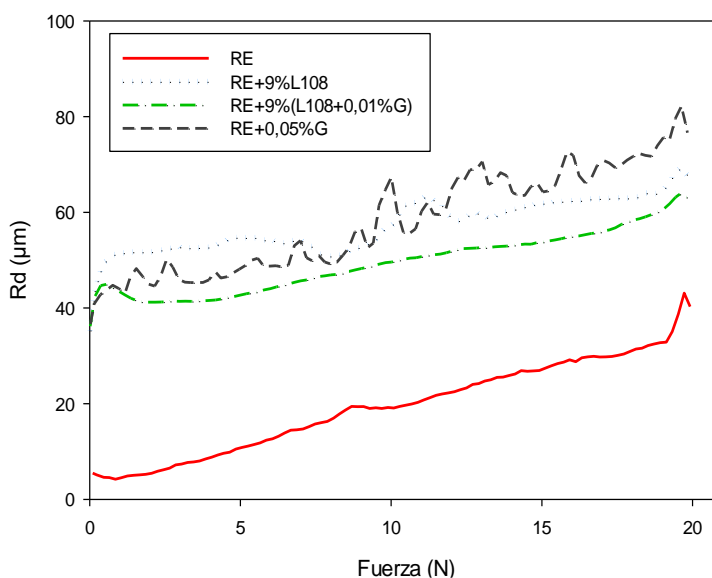


Figura 68. Comparación de la penetración residual en función de la fuerza para diferentes recubrimientos en ensayo de rayado de carga progresiva

Por último se muestran los resultados obtenidos de coeficiente de fricción para los recubrimientos estudiados en la Figura 69. Se observa para este parámetro que los aditivos no aportan una disminución del coeficiente de fricción. Todos estabilizan con un valor entre 0,3 y 0,4.

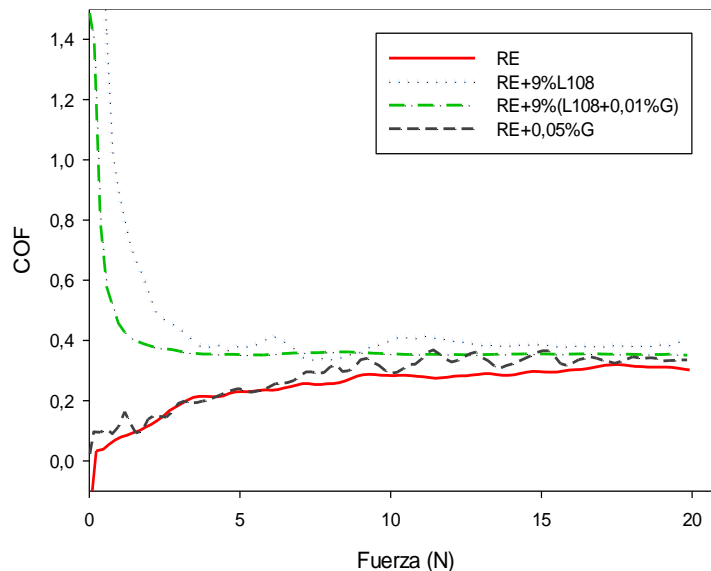


Figura 69. Comparación del coeficiente de fricción en función de la fuerza para diferentes recubrimientos en ensayo de rayado de carga progresiva

Se ha comentado en las gráficas anteriores cuál es el valor de fuerza para el cual se sigue una tendencia de crecimiento constante de los principales parámetros del ensayo de rayado (5N). Este valor se usará como valor de fuerza aplicado en un ensayo multirrayado que se comenta a continuación.

3.1.5 Ensayo multirrayado

El ensayo multirrayado para comprobar la respuesta de la superficie de resina con recubrimiento a la acción de la carga vertical del rayador en múltiples pasadas a misma carga, lo que permite comprobar la variación de la resistencia a la abrasión del material durante la aplicación de sucesivos ensayos. El valor usado de carga ha sido de 5 N.

Para este caso lo que se muestran son los valores de penetración media alcanzados en cada una de las pasadas hasta llegar a las 15 pasadas de medida de penetración.

En la Figura 70 se observan dichos valores en los que se puede vislumbrar un crecimiento en todo el número de rayados diferente para cada uno de los recubrimientos. Además, puede observarse que el valor a partir del cual la penetración se estabiliza asintóticamente es diferente para cada uno de los recubrimientos analizados.

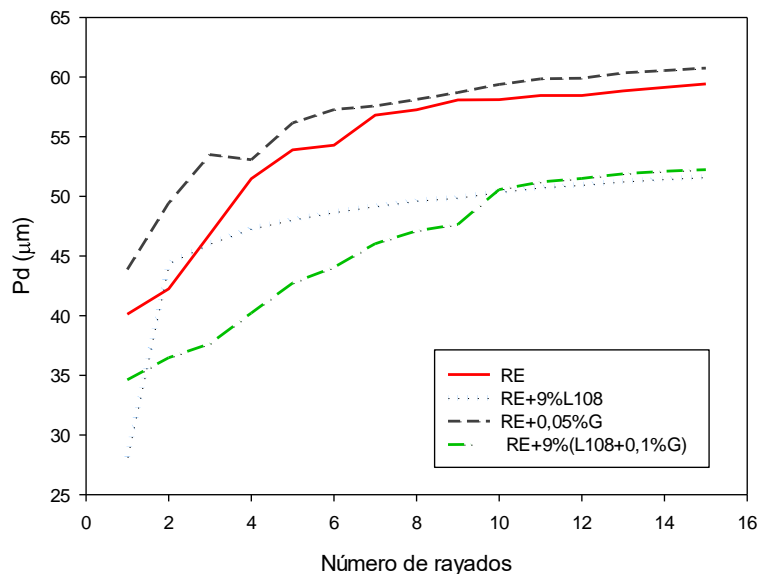


Figura 70. Comparación de la penetración en los rayados sucesivos para los diferentes recubrimientos en ensayo de multirrayado.

De nuevo para la resina sin aditivos se obtienen los mayores valores de penetración. El recubrimiento de resina sola, sin aditivos, se comienza a estabilizar en la séptima pasada del indentador. Similar a cuando se añade 0,05%G, ya que entonces comienza en la octava pasada. Por otro lado, al añadir líquido iónico comienza la estabilización mucho antes, en la segunda pasada. Esto se debe a la liberación del líquido iónico contenido en la matriz de resina a raíz del paso del indentador. Al añadir grafeno a la mezcla de líquido iónico y resina se retarda considerablemente este efecto. Se tienen entonces distintos comportamientos en el multirrayado. Por un lado la resina presenta un comportamiento dúctil y por otro con líquido iónico pasa a tener mayor fragilidad. Al añadir grafeno se obtiene un comportamiento intermedio entre ambos.

En la Figura 71 se observan los valores de penetración residual obtenida en cada pasada del ensayo multirrayado.

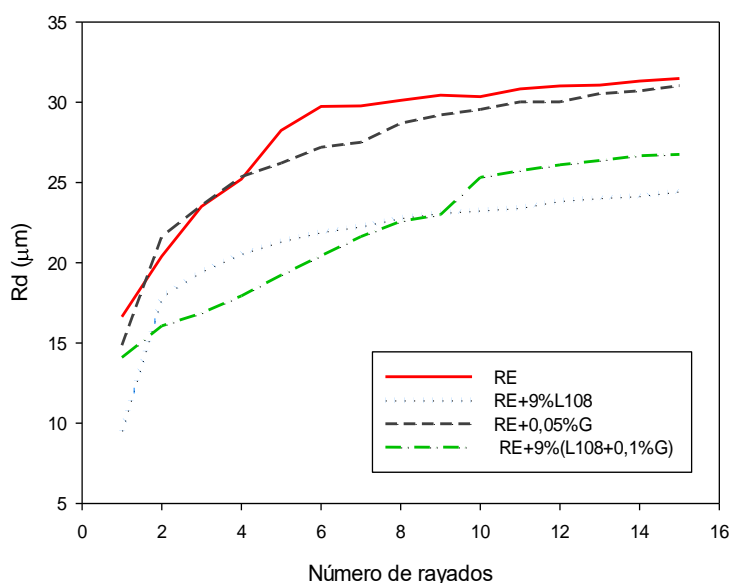


Figura 71. Comparación de la penetración residual en los rayados sucesivos para los diferentes recubrimientos en ensayo de multirrayado.

De esta manera, se puede comprobar que siguen una tendencia en el comportamiento similar a la observada para la penetración normal. Así se puede hallar la recuperación porcentual mostrada en la Figura 72.

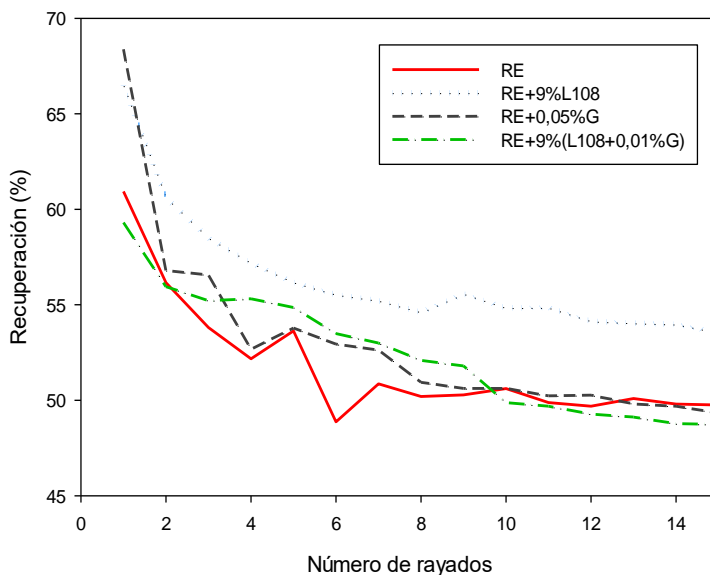


Figura 72. Comparación de la recuperación porcentual en los rayados sucesivos para los diferentes recubrimientos en ensayo de multirrayado.

Según este gráfico, la adición de grafeno no contribuye a aumentar la tasa de recuperación de la resina pura. En cambio, sí que contribuye a su mejora la adición de 9%L108, aunque se observa que cuando se añade grafeno anula el efecto recuperador del LI.

En la Figura 73 se puede apreciar la evolución del coeficiente de fricción según el desarrollo del ensayo.

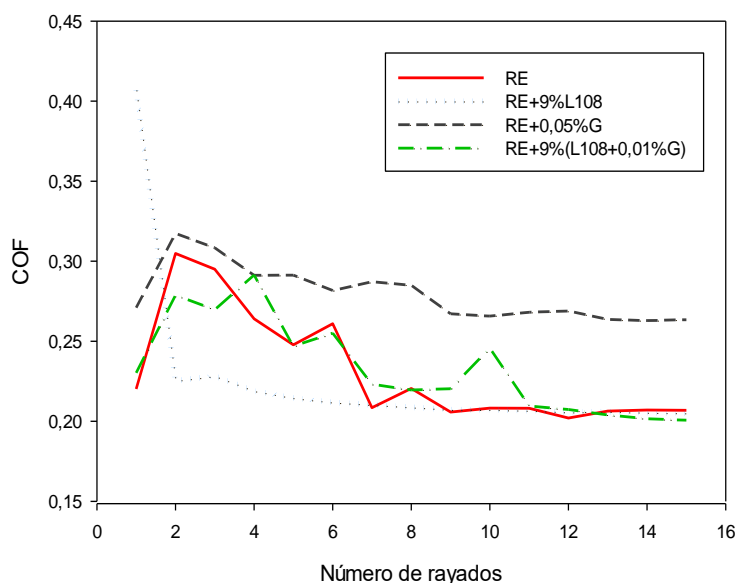


Figura 73. Comparación de la recuperación porcentual en los rayados sucesivos para los diferentes recubrimientos en ensayo de multirrayado.

En relación al coeficiente de fricción, se pueden observar que los agregados de grafeno que crean discontinuidades superficiales en las muestras contribuyen a un aumento del coeficiente de fricción, mientras que el resto tienden a un valor cercano a 0,2. Con el recubrimiento de RE+9%L108 se observa que, como sucedía para la penetración, el coeficiente de fricción se reduce considerablemente ya en la segunda pasada debido al mecanismo explicado. El nanocomposite RE+9%(L108+0,01%G) comparte características de los dos ya analizados.

Se presenta a continuación la Tabla 7, que muestra los resultados medios en las pasadas donde se observaba la estabilización de resistencia a la abrasión y sus desviaciones estándar, para poder realizar una comparación numérica de los resultados anteriores.

Tabla 7. Parámetros de rayado en la zona de estabilización según el recubrimiento.

Recubrimiento (Zona de estabilización)	Pd medio (desv.est.)	Rd medio (desv.est.)	Rec% medio (desv.est.)	COF medio (desv.est.)
RE (7-9)	56,81 (±3,67)	29,77 (±3,41)	50,86 (±5,11)	0,208 (±0,010)
RE +9%L108 (2-8)	49,65 (±4,59)	22,78 (±6,28)	54,60 (±8,10)	0,209 (±0,007)
RE +0,05%G (7-10)	59,85 (±7,20)	30,02 (±6,85)	50,23 (±4,81)	0,268 (±0,023)
RE +9%(L108+0,1%G) (10)	50,58 (±1,83)	25,31 (±2,78)	49,87 (±3,36)	0,226 (±0,093)

En vistas a los resultados anteriores, se puede ver que el recubrimiento de RE +9%L108 es el que consigue estabilizar con un valor menor de penetración normal y residual, así como con un porcentaje de recuperación mayor. El recubrimiento de RE +0,05%G lo hace el máximo valor de penetración, además del mayor valor de coeficiente de fricción. Para RE +9%(L108+0,1%G) el comportamiento es intermedio para ambos parámetros. Se analiza en la Tabla 8 los valores finales del ensayo multirrayado, es decir, los observados en la pasada 15.

Tabla 8. Parámetros de rayado finales del ensayo de multirrayado según el recubrimiento

Recubrimiento sobre Resina Epoxi	Pd medio (desv.est.)	Rd medio (desv.est.)	Rec% medio (desv.est.)	COF medio (desv.est.)
RE	59,43 (±3,32)	31,48 (±2,73)	49,75 (±5,04)	0,207 (±0,005)
RE +9%L108	51,63 (±4,79)	24,45 (±6,02)	53,54 (±7,30)	0,205 (±0,005)
RE +0,05%G	60,75 (±7,24)	31,03 (±6,62)	49,33 (±5,30)	0,263 (±0,032)
RE +9%(L108+0,1%G)	52,23 (±1,16)	26,75 (±1,19)	48,74 (±4,36)	0,201 (±0,018)

Según los resultados anteriores, que no presentan grandes cambios respecto a los obtenidos para la estabilización, se pueden corroborar las conclusiones tomadas anteriormente con un respaldo estadístico suficiente.

3.1.6 Rugosidad de los recubrimientos

Las rugosidades medias de los recubrimientos son calculadas tanto dentro de la huella como en el exterior. El equipo utilizado, así como el método para la medida de la rugosidad vienen detallados en la sección 2.4.3. Se han tomado las topografías de tres huellas para cada uno de los recubrimientos. Se muestra en la Figura 74 una muestra de cada recubrimiento, que han contribuido al valor medio de las rugosidades descritas.

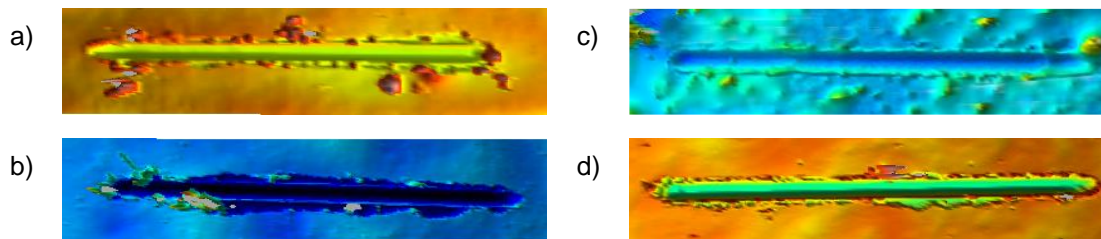


Figura 74. Mapas topográficos para la medida de rugosidad superficial en: a)RE b)RE+9%L108 c)RE+0,05%G d)RE+9%(L108+0,01%G)

La comparación de los valores de rugosidad se muestra en la Tabla 9. También se presentan los valores de rugosidad que existían en la muestra previa a la elaboración de la capa de recubrimiento, medidos con el rugosímetro de contacto, que dependen de las tolerancias en la producción de las probetas de ensayo.

Tabla 9. Valores de rugosidades en zonas de ensayo para los distintos recubrimientos.

Recubrimiento de la probeta	Rugosidad inicial Ra (μm)	En recubrimiento Ra (μm)	En huella Ra (μm)
RE	0,12	0,182 ($\pm 0,020$)	0,600 ($\pm 0,118$)
RE + 9%L108	0,1	0,115 ($\pm 0,005$)	0,693 ($\pm 0,263$)
RE + 9%(L108+0,01%G)	0,1	0,117 ($\pm 0,008$)	0,651 ($\pm 0,091$)
RE + 0,05%G	0,11	1,872 ($\pm 0,297$)	0,918 ($\pm 0,266$)

Se puede observar cómo, como era de esperar, el recubrimiento consistente en un 0,05% de grafeno en resina epoxi presenta el mayor valor de rugosidad media. Además, es destacable que mientras en el resto de recubrimientos la pasada del indentador provoca un aumento de la rugosidad media medida en la huella, en el recubrimiento citado se produce una disminución por fenómenos de transporte de las irregulares preexistentes.

3.1.7 Medida del daño superficial en ensayos de multirrayado.

A continuación se muestran las secciones transversales de las distintas huellas en ensayos de multirrayado, donde la fuerza se mantiene constante a lo largo de la misma, acompañadas de la imagen de la huella de donde han sido extraídas. De dichas imágenes se extraen las áreas necesarias para los cálculos del daño superficial asociado al ensayo, mientras que las rugosidades son calculadas de manera paralela en un recorrido en zigzag en la huella y fuera de ella, como se ha indicado anteriormente.

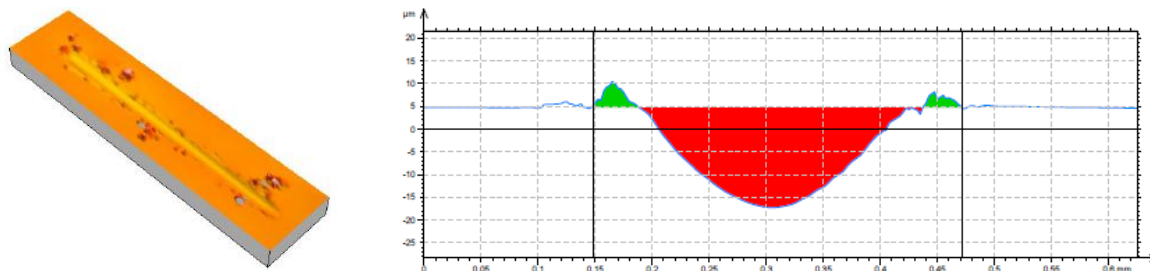


Figura 75. Sección transversal de la huella en recubrimiento de RE

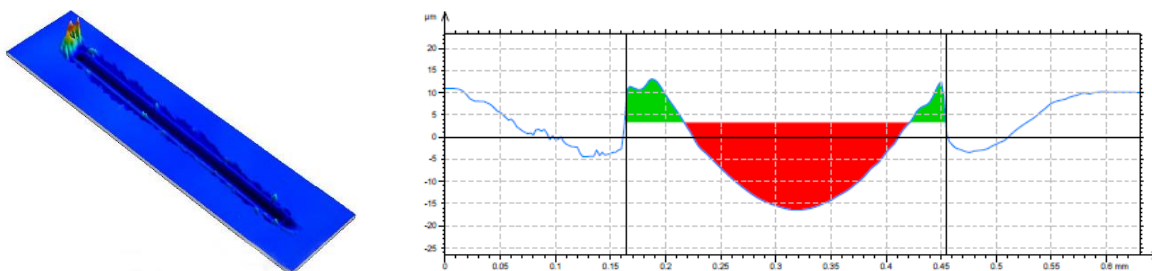


Figura 76. Sección transversal de la huella en recubrimiento de RE+9%L108

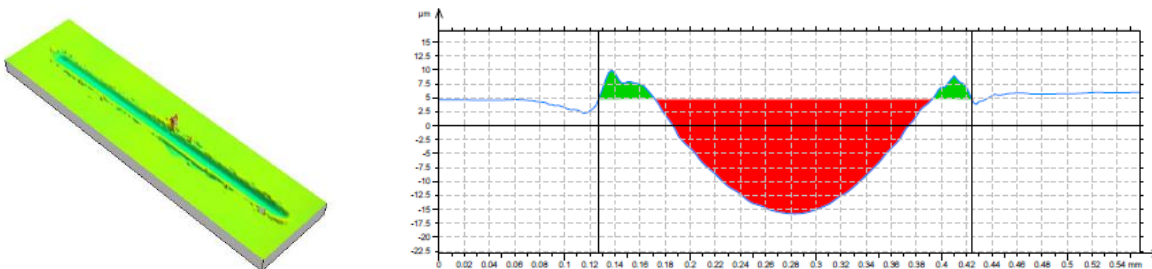


Figura 77. Sección transversal de la huella en recubrimiento de RE+9%(L108+0,01%G)

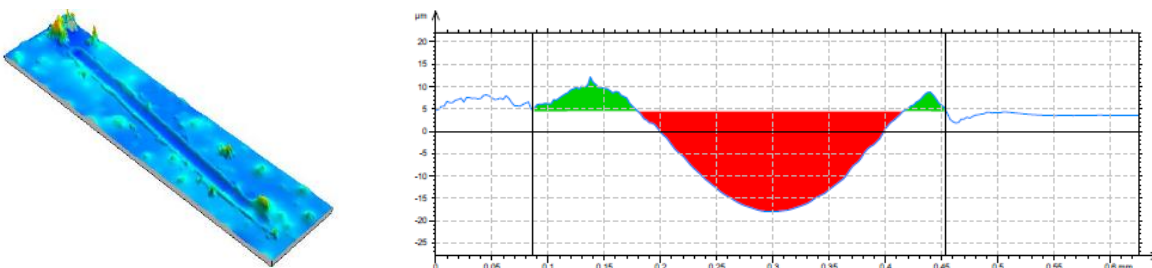


Figura 78. Sección transversal de la huella en recubrimiento de RE+0,05%G

A grandes rasgos se puede observar como la sección que ha tenido contacto con el indentador, que teóricamente debería ser simétrica, presenta asimetrías debido a pequeñas irregularidades que existían previamente en la probeta. Así, el perfil más asimétrico lo constituye la huella sobre el recubrimiento que contiene 0,05%G.

En lo siguiente se van a analizar las huellas en sección para hallar así el daño superficial que miden en qué medida han afectado que los ensayos de rayado sobre las distintas superficies atendiendo a la definición comentada de daño superficial en el apartado 2.4.3.1. Los cálculos en sección pueden verse reflejados en la Tabla 10.

Tabla 10. Obtención del daño superficial en huellas sobre distintos recubrimientos

Recubrimiento	Parámetros geométricos en sección		Daño superficial
	A ₃ (μm ²)	A ₁ +A ₂ (μm ²)	A ₁ +A ₂ +A ₃ (μm ²)
RE	3357,0	158,2	3515,2
	3233,0	169,6	3402,6
	3502,0	244,8	3746,8
RE + 9%L108	2905,0	193,7	3098,7
	3170,0	251,7	3421,7
	2670,0	383,0	3053
RE + 9%(L108+0,01%G)	3195,0	112,2	3307,2
	2843,0	384,2	3227,2
	2930,0	188,7	3118,7
RE + 0,05%G	3288,0	415,5	3703,5
	3327,0	408,5	3735,5
	3323,0	305,3	3628,3

Los valores de A₁, A₂ y A₃ han sido definidos también en el apartado 2.4.3.1. A modo de gráfico se pueden observar en la Figura 79 los valores de daño superficial junto a sus desviaciones para cada uno de los recubrimientos según las medidas anteriores.

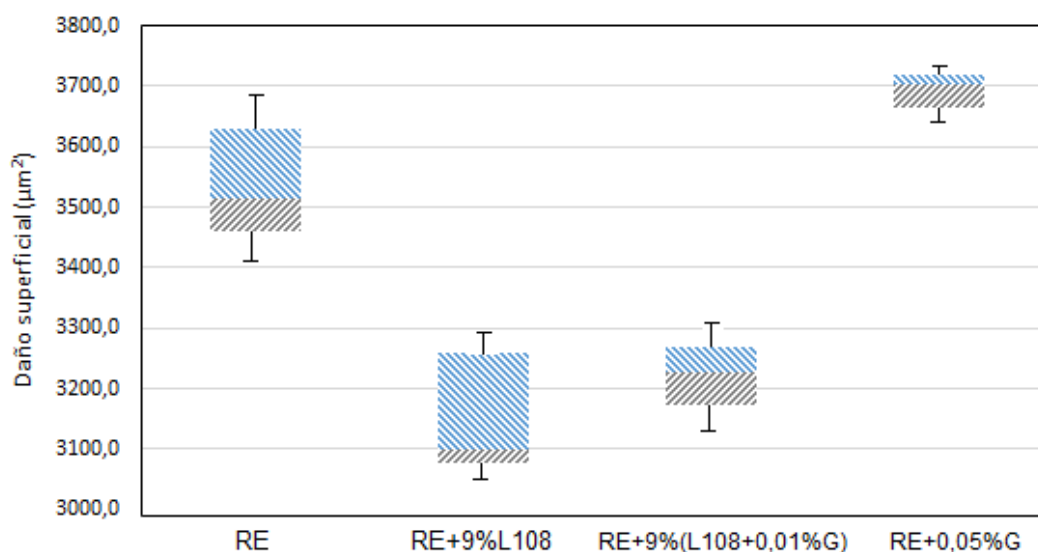


Figura 79. Daño superficial de ensayos multirrayado sobre distintos recubrimientos

Por un lado, se puede destacar el efecto de la adición de líquido iónico para la reducción del daño superficial producido en la resina. El grafeno, sin embargo, contribuye a aumentar el daño superficial generado en los ensayos. Esto tiene que ver con los agregados de grafeno no dispersados, que son desplazados fácilmente por el indentador durante el proceso de rayado.

3.2 ANÁLISIS DE FILMS

3.2.1 Propiedades dinámico-mecánicas de los distintos recubrimientos

Se ha realizado un análisis dinámico-mecánico para cada uno de los nanocomposites preparados con distintos contenidos de líquido iónico y para el material puro con el objetivo de conocer la evolución de sus curvas de módulo de almacenamiento (E'), de pérdida (E'') y la relación entre ambos ($\tan \delta$), con la temperatura.

En la Figura 80 se representa cómo evoluciona el módulo de almacenamiento (E') en los materiales estudiados en función de la temperatura. En dicha evolución, se tiene que dicho módulo disminuye drásticamente, pasando desde la zona vítrea del material a la zona elastomérica, una evolución común en materiales poliméricos. Esto se explica porque se produce un aumento de la movilidad de las cadenas poliméricas, lo cual proporciona una mayor capacidad de deformación elástica.

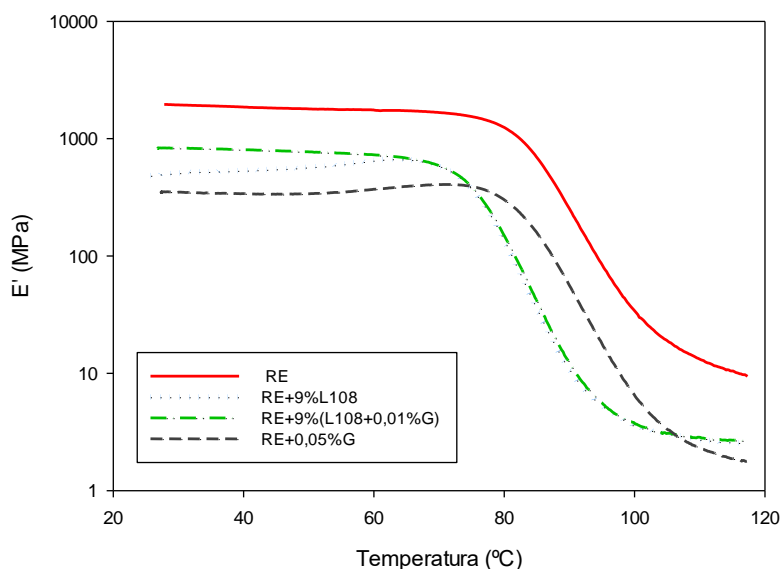


Figura 80. Evolución del módulo E' con la temperatura para los recubrimientos estudiados

También se observa que los films realizados con resina pura son los que comportan valores mayores del módulo E' en todo el intervalo de temperaturas y que la adición de líquido iónico o de grafeno contribuye a disminuir la resistencia presente en la matriz de resina epoxi.

El líquido iónico influye en la temperatura de transición, consiguiendo desplazar la curva de evolución observada anteriormente y que se produzca antes la caída drástica del módulo E' .

En la Figura 81 se presenta cómo evoluciona el módulo de pérdidas (E'') en los materiales de los recubrimientos estudiados en función de la temperatura. Este módulo refleja la capacidad viscoelástica del material para convertir energía mecánica en calor por fricción interna, cuando es sometido a algún tipo de tensión mecánica. También se denomina módulo de viscosidad.

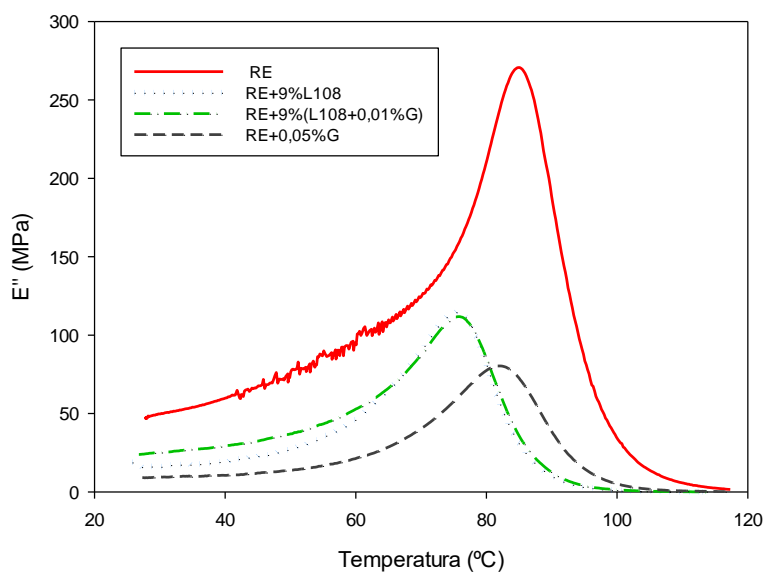


Figura 81. Evolución del módulo E'' con la temperatura para los recubrimientos estudiados

Se observa cómo la resina epoxi pierde en gran medida su capacidad de convertir energía mecánica en calor cuando se le añaden aditivos consistentes tanto en líquido iónico L108 como de grafeno. Además, como se había observado con el módulo de almacenamiento, la adición de líquido iónico desplaza la temperatura de transición vítrea del material hacia la izquierda.

Para finalizar, se puede observar en la Figura 82 el último de los parámetros que contribuye a la caracterización dinámico-mecánica de los polímeros. Se trata de $\tan\delta$, que mide la capacidad de materiales para disipar energía mecánica en función de la temperatura. Es un valor que relaciona los anteriores módulos E'' y E' .

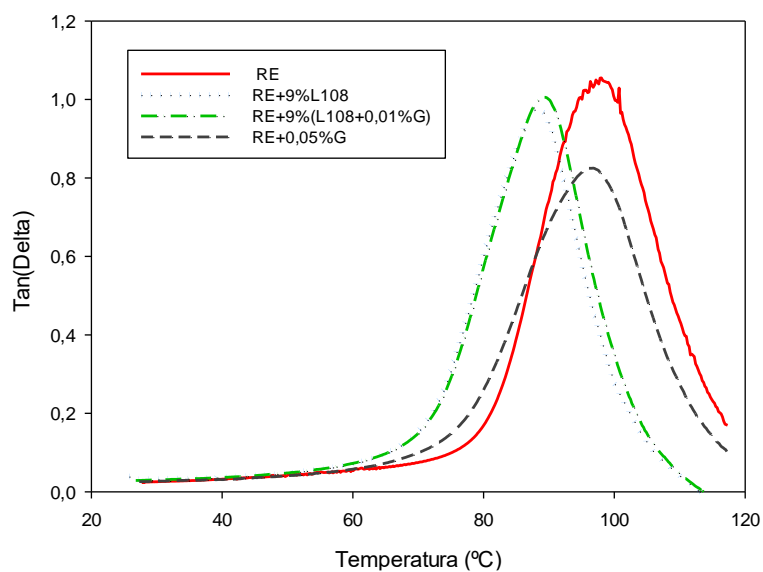


Figura 82. Evolución de $\tan\delta$ con la temperatura para los recubrimientos estudiados

En el caso de este último parámetro se vuelve a repetir el desplazamiento de la temperatura de transición vítrea conseguido con la adición de líquido iónico, aunque el valor máximo se mantiene

prácticamente igual. La adición de grafeno, por su parte, supone una pérdida sustancial del valor máximo de $\tan\delta$ alcanzado en la temperatura de transición del material.

Tabla 11. Propiedades dinámico-mecánicas de films realizados con los nanocomposites estudiados

	E' (MPa)		E''(MPa)		Tan(δ)	
	T(°C)	E'	T(°C)	E''	T(°C)	tan(δ)
RE	81,90	1615,7	83,86	824,07	97,20	1,044
RE+9%L108	74,23	630,5	74,83	118,51	88,08	0,969
RE+9%(L108+0,01%G)	74,63	667,2	75,52	113,25	88,77	1,010
RE+0,05%G	81,3	413,7	80,83	84,00	94,26	0,827

Los valores característicos de temperaturas de transición y de módulos de comportamiento dinámico-mecánico de cada nanocomposite en forma de film son reflejados en la Tabla 11, donde se pueden observar algunas de las conclusiones comentadas con anterioridad. Por ejemplo, se puede observar como las temperaturas de transición para los nanocomposites que contienen L108 son marcadamente inferiores a los que no lo contienen. Por otro lado, se puede observar que los módulos de almacenamiento y pérdida son de un orden superior a los del resto de materiales.

3.2.2 Caracterización térmica de los films

Se ha realizado una caracterización de los nanocomposites frente a la degradación en lo que se conoce como un análisis termogravimétrico (TGA) y además se ha hallado la temperatura de transición vítrea a través de una calorimetría diferencial (DSC). Los resultados de ambas técnicas son presentados en lo que sigue a continuación.

3.2.2.1 Análisis termogravimétrico

Con efecto de analizar el efecto de las nanofases añadidas a la resina epoxi, se ha realizado un análisis termogravimétrico de los nanocomposites estudiados. El equipo utilizado y el método seguido para realizar este análisis viene descrito en el apartado 2.4.9. En este ensayo se mide el peso de una muestra frente al tiempo o a la temperatura mientras se somete a un programa controlado de temperatura en una atmósfera específica. Sirve para comparar el valor de temperatura de descomposición T_d , que se corresponde a la temperatura en la que la muestra introducida presenta el 50% de su peso inicial.

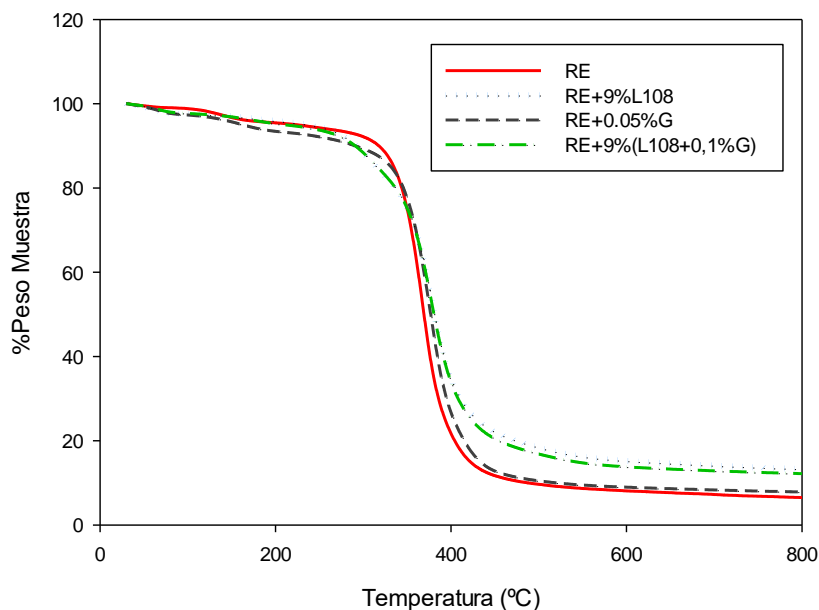


Figura 83. Termograma TGA para los distintos nanocomposites estudiados.

Los termogramas analizados muestran un cambio más drástico de la resina epoxi pura, así como con nanofases de grafeno y una caída del peso más suave con la temperatura cuando se le añade L108, consiguiéndose así mayor estabilidad térmica del conjunto.

Tabla 12. Valores de Td para los distintos nanocomposites

Material	Td (°C)
RE	369,17
RE+9%L108	381,00
RE+0,05%G	377,00
RE+9%(L108+0,01%G)	380,83

El aumento de la temperatura de descomposición se da tanto con la adición de líquido iónico como con la de grafeno, siendo menos pronunciado con la adición del último.

3.2.2.2 Calorimetría diferencial de barrido

En este caso para lo que sirve la obtención del termograma DSC es para conseguir hallar la Temperatura de transición vítrea (Tg), como temperatura a la que se da una pseudotransición termodinámica en materiales vítreos, reduciendo su densidad, dureza y rigidez, además de un porcentaje acusado de elongación. Se entiende como un punto intermedio de temperatura entre el estado fundido y el estado rígido del material.

En la Figura 84 se muestran los termogramas de la etapa final (0 – 200°C) de los materiales preparados, a partir de los cuales, se han determinado las temperaturas de transición vítrea (Tg).

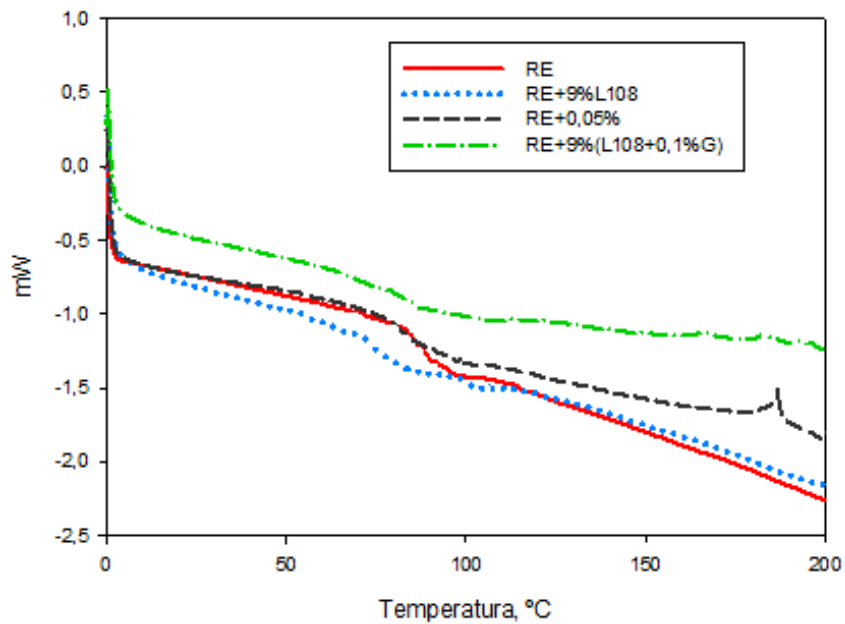


Figura 84. Termograma DSC para los distintos nanocomposites estudiados.

En la Tabla 13, donde se muestran los valores de temperatura de transición vítrea (T_g) para los distintos nanocomposites.

Tabla 13. Valores de T_g para los distintos nanocomposites

Material	T_g (°C)
RE	90,1
RE+9%L108	85,5
RE+0,05%G	88,7
RE+9%(L108+0,01%G)	87,2

Se observa pues cómo los aditivos provocan una disminución de esta temperatura con respecto a la de la resina epoxi debido al efecto plastificante del líquido iónico.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones derivadas de los resultados presentados anteriormente se enumeran a continuación:

1. Se han obtenido recubrimientos de resina epoxi y nanocomposites de resina epoxi, líquido iónico y grafeno, sobre sustrato de resina. Así mismo se han obtenido films con las mismas proporciones de los aditivos mencionados y se han caracterizado sus propiedades térmicas y viscoelásticas.
2. Los recubrimientos de resina epoxi con un 9% de líquido iónico sobre en resina epoxi poseen una mayor resistencia a la abrasión que el resto de recubrimientos realizados. Además, el líquido iónico mejora la capacidad de recuperación viscoelástica de la resina. Al añadir un 0,01% de grafeno junto al 9% de líquido iónico se consigue una resistencia al rayado similar, pero se reduce la capacidad de recuperación.
3. El grafeno no se ha conseguido dispersar homogéneamente en la matriz de resina epoxi. Esto ha supuesto unos valores de rugosidad de un orden de magnitud mayor respecto a otros recubrimientos, con el consiguiente incremento del desgaste y la disminución de la recuperación.
4. Se ha podido comprobar cómo el ángulo de contacto del agua sobre los recubrimientos disminuye con la adición de líquido iónico, mientras que se ha observado un ligero aumento cuando se añadía grafeno. Esto es debido al carácter hidrofílico del líquido iónico.
5. El coeficiente de fricción no se ve muy afectado con la adición de líquido iónico y sólo con la adición de grafeno se ha observado un incremento con respecto a la resina epoxi.
6. El líquido iónico disminuye el daño superficial por rayado de la resina epoxi, mientras que el grafeno lo incrementa.
7. En forma de films, la adición de 9% de líquido iónico a la resina epoxi contribuye a una pérdida sustancial de la rigidez medida a través del módulo de almacenamiento, además de una pérdida de la capacidad de disipación de energía, medida con el módulo de pérdidas.
8. Cuando se añade 0,05% de grafeno se acentúa aún más la disminución de estos los módulos propios del análisis dinámico-mecánico, pudiendo deberse a las discontinuidades generadas por aquellas fases de grafeno que no han llegado a dispersar adecuadamente.
9. El líquido iónico tiene un efecto plastificante sobre la resina epoxi, como pone de manifiesto la disminución de la temperatura de transición vítrea.
10. La adición de nanofases vuelve algo más estable térmicamente a la resina epoxi, ya que elevan su temperatura de descomposición.

CAPÍTULO 5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAPÍTULO 5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Saurín, N., *Estudio tribológico de nuevos nanofluidos iónicos y nanomaterials*, Tesis Doctoral, UPCT, 2016.
- (2) Sanes, J.; Saurín, N.; Carrión, F.J.; Ojados, G.; Bermúdez, M.D.; *Synergy between single-walled carbon nanotubes and ionic liquid in epoxy resin nanocomposites; Composites Part B*; 2016; pags. 149 a 159.
- (3) Saurín, N.; Sanes, J.; Carrión F.J.; Bermúdez, M.D.; *Self-healing of abrasion damage on epoxy resin controlled by ionic liquid; RSC Advances*; 2016; 27258 a 37264.
- (4) Saurín, N.; Sanes, J.; Bermúdez, M.D.; *New graphene/ionic liquid nanolubricants; Materials Today; Proceedings*, 35; 2016; S227 a S232.
- (5) Saurín, N.; Sanes, J.; Bermúdez, M.D.; *Self-healing of abrasion damage in epoxy resin-ionic liquid nanocomposite; Tribology Letters*; 58; 4; 2015.
- (6) Saurín, N.; Sanes, J.; Bermúdez, M.D.; *Effect of graphene and ionic liquid additives on the tribological performance of epoxy resin; Tribology Letters*; 56; 2014; pags. 133 a 142.
- (7) Avilés, M.D.; Saurín, N.; Espinosa, T.; Sanes, J.; Arias-Pardilla, J.; Carrión, F.J.; Bermúdez, M.D.; *Self-lubricating wear resistant protonic ionic liquid-epoxy resin; eXPRESS Polymer Letters*; 11; 3; 2017; pags. 219 a 229.
- (8) *Engineered Materials Handbook. Vol II: Engineering plastics* ASM International; 1998
- (9) Sheldon, R. P.; *Composite Polymeric Materials*, Applied Science, 1982.
- (10) Sun, S.F.; *Physical Chemistry of Macromolecules Basic Principles and Issues*; 2004 pags. 71 a 76.
- (11) Norman K, Ghanbari-Siahkali A, Larsen NB. *6 Studies of spin-coated polymer films. Annu Rep Sect "C" (Phys Chem;)* 2005; pags 174 a 201.
- (12) Flack, W., Soong D., Bell A., Hess D.; *A mathematical model for spin coating of polymer resists. J Appl Phys* 1984; pags 199 a 206.
- (13) Clausi, M.; Santonicola, M. G.; Laurenzi, S.; *Fabrication of carbon-based nanocomposite films by spin-coating process: An experimental and modeling study of the film thickness. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*; 2016.
- (14) UNE-EN ISO 1518. *Determinación de la resistencia al rayado. Parte 1: Método de carga constante y Parte 2: Método de carga variable*; 2011.
- (15) Chiappe, C.; Pomelli, C. S., *Point-functionalization of ionic liquids: An overview of synthesis and applications. European Journal of Organic Chemistry*; 2014; pags 6120 a 6139.

- (16) Anastas, P. T.; Eghbali, N., *Green chemistry: Principles and practice*. *Chemical Society Reviews*; 2010, *pages* 301 a 312.
- (17) Minami, I., *Ionic liquids in tribology*. *Molecules* 2009, *14*, *pages* 2286 a 2305;
- (18) Torimoto, T.; Tsuda, T.; Okazaki, K.-i.; Kuwabata, S., *New frontiers in materials science opened by ionic liquids*. *Advanced Materials*; 2010; *22*, *pages* 1196 a 1221
- (19) Bermúdez, M. D.; Jiménez, A. E.; Sanes, J.; Carrión, F. J., *Ionic liquids as advanced lubricant fluids*. *Molecules* 2009, *14*, *pages* 2888 a 2908.
- (20) Clare, B.; Siwardana, A., Macfarlane, DR. ; *Synthesis, purification and characterization of ionic liquids*. *Kirchner, B. Topics in current chemistry: ionic liquids*; 2009; *pages*. 1 a 39.
- (21) Gordon y Muldoon, *Synthesis of ionic liquids*; 2008.
- (22) Oh, W. S.; *Synthesis and applications of imidazolium-based ionic liquids and their polymer derivatives*. *Doctorial Dissertation. Paper 1958*; 2012.
- (23) Trulove PC, Mantz RA. *Viscosity and density of ionic liquids*. *En: Ionic liquids in synthesis*. Wassercheid P, Welton; 2002
- (24) Bonaccorso, F.; Lombardo, A.; Hasan, T.; Sun; Z.; Colombo, L.; *Production and processing of graphene and 2d crystals*. *Materials Today* 2012, *15*; *pages* 564 a 589
- (25) Grande, L.; Chundi, V.T.; Wei, D.; Bower, C.; Andrew, P.; Ryhänen, T.; *Graphene for energy harvesting/storage devices and printed electronics*. *Particuology*, 2011
- (26) Sharma, B. K; Ahn, J.-H.; *Graphene based field effect transistors: Efforts made towards flexible electronics*. *Solid-State Electronics*; 2013
- (27) Kim, H., Ahn, J. H.; *Graphene for flexible and wearable device applications*. *Carbon*; 2017; *120*, *pages*. 244 a 257
- (28) Yuan, R.; Yuan, J.; Wu, Y.; Chen, L.; Zhou, H.; Chen, J.; *Efficient synthesis of graphene oxide and the mechanisms of oxidation and exfoliation*; *Applied Surface Science*; 2017; *416*; *pages* 868 a 877.
- (29) Amet, F.; Ke;C:T.; Borzenets, I.V.; Wang, J.; Watanabe, K.; Taniguchi, T., Deacon, R.S.; *Supercurrent in the quantum Hall regime*, *Science* 352; 2016.
- (30) Nair, R.R.; Blake, P.; Grigorenko, A.N.; Novoselov, K.S.; Booth, T.J.; Stauber, T.; *Fine structure constant defines visual transparency of graphene*, *Science* 320; 2008.
- (31) Lee, C.; Wei, X.D.; Kysar, J.W.; Hone, J.; *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*, *Science* 321; 2008.
- (32) ASTM G40 – 15; *Standard Terminology Realating to Wear and Erosion*.
- (33) Stachowiak, G. W.; Batchelor, A. W.; *Engineering Tribology (Third Edition)*; 2006, *pages* 553 a 572.
- (34) Peña, A.; *Caracterización mecánica y tribológica del AL6061-T651 con y sin recubrimiento de fosfato de cromo*. (2002). *Instituto politécnico nacional*.

- (35) *Chávez Martínez, F., La tribología: ciencia y técnica para el mantenimiento; 2002.*
- (36) *Stolarski, T.A.; Tribology in Machine Design, Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, 1991, p 21.*
- (37) *Ojados, G.; Resistencia al desgaste y a la abrasión de polímeros técnicos y nanocomposites; Proyecto Fin de Periodo Formativo de Doctorado, UPCT; 2013.*
- (38) *Hutchings, I.M.; Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials, Edward Arnold, UK, 1992.*
- (39) *Disponibile en <http://www.s-oil7.com/esp/knowledge/basic/history.jsp>; 2017.*
- (40) *Hamrock, Schmid, J.; Fundamentals of Fluid Film Lubrication; 1991.*
- (41) *Sánchez M., F.; Pérez G., A.; Sancho B., J.; Rodríguez C., P.J.; Mantenimiento mecánico de máquinas, 2006.*
- (42) *Sethuramiah, A., Kumar, R. (2016). Lubricants and Their Formulation. Modeling of Chemical Wear; 2016; pags 25 a 39.*
- (43) *Jiménez, A.E., Fluidos Iónicos en Lubricación de Contactos Aluminio-Acero; 2007.*
- (44) *Zhang, C. Research on thin film lubrication: State of the art. Tribology International, 38, 2005, pags 443 a 448.*
- (45) *Chengfeng, Ye; Weimin, Liu; Yunxia, Chen; Laigui, Yu; Room-Temperature Ionic Liquids: a Novel Versatile Lubricant, Chemical Communications, 2001; pags 2244 a 2245.*
- (46) *Xiao, H.; Guo, D.; Liu, S.; Pan, G.; Lu, X., Film thickness of ionic liquids under high contact pressures as a function of alkyl chain length. Tribology Letters 2011, 41, pags 471 a 477.*
- (47) *Keskin, S.; Kayrak-Talay, D.; Akman, U.; Hortaçsu, Ö.; A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications, J. of Supercritical Fluids 43 2007; pags 150 a 180.*
- (48) *Pieraccini, D.; Chiappe, C.; Intorre, L.; Pretti, C.; Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues: Ecotoxicity of Ionic Liquids in an Aquatic Environment; 14; 2007, pags 259–278.*