



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Recubrimientos superficiales y films de resina y resina con aditivos líquidos

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA EN TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES

Autor: Pedro Marhuenda Lozano
Director: María Dolores Avilés González
Codirector: María Dolores Bermúdez Olivares

Cartagena, Enero de 2019



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Agradecimientos

En primer lugar me gustaría agradecer al Departamento de Ciencia e Ingeniería de los Materiales de la Universidad Politécnica de Cartagena la oportunidad que me ha brindado de poder realizar mi trabajo de fin de grado con ellos y depositar su confianza en mí para trabajar con todos los equipos necesarios.

Principalmente quiero agradecer a mi directora María Dolores Avilés González el excelente trato que ha tenido conmigo, la disponibilidad total y la inmensa paciencia a lo largo del trabajo, que sin todo esto hubiera sido una tarea imposible. También a mi codirectora María Dolores Bermúdez Olivares por su supervisión y ayuda durante el mismo.

Este trabajo es resultado de la actividad desarrollada en el marco del Programa de Ayudas a Grupos de Excelencia de la Región de Murcia, de la Fundación Séneca, Agencia de Ciencia y Tecnología de la Región de Murcia.

Ministerio de Economía, Industria y Competitividad (MINECO Spain MAT2017-85130-P).



Índice de contenidos

| | |
|---|----|
| Capítulo 1. Introducción..... | 10 |
| 1.1 Tribología..... | 10 |
| 1.1.1 Definición de tribología..... | 10 |
| 1.1.2 Fundamentos de la tribología..... | 10 |
| 1.1.2.1 Contacto y adhesión..... | 10 |
| 1.1.2.2 Fricción..... | 11 |
| 1.1.2.3 Desgaste..... | 12 |
| 1.1.2.3.1 Desgaste adhesivo..... | 12 |
| 1.1.2.3.2 Desgaste por erosión..... | 12 |
| 1.1.2.3.3 Desgaste por abrasión..... | 13 |
| 1.1.2.3.4 Desgaste por fatiga superficial..... | 13 |
| 1.1.2.3.5 Desgaste triboquímico o por corrosión..... | 14 |
| 1.1.2.4 Lubricación..... | 14 |
| 1.2 Líquidos iónicos..... | 16 |
| 1.2.1 Introducción a los líquidos iónicos..... | 16 |
| 1.2.2 Características de los líquidos iónicos..... | 16 |
| 1.2.3 Aplicaciones de los líquidos iónicos..... | 17 |
| 1.2.4 Tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio..... | 17 |
| 1.3 Polímeros..... | 18 |
| 1.3.1 Introducción a los polímeros..... | 18 |
| 1.3.2 Resinas epoxi..... | 19 |
| 1.3.2.1 Propiedades de la resina epoxi..... | 19 |
| 1.3.2.2 Aplicaciones de la resina epoxi..... | 20 |
| 1.4 Recubrimientos anticorrosión en acero..... | 20 |
| 1.4.1 Recubrimientos con líquido iónico..... | 22 |
| 1.5 Ensayo de adherencia..... | 22 |
| 1.5.1 Posibles ensayos de adherencia..... | 25 |
| 2 Objetivos..... | 28 |
| 3 Materiales, equipos y procedimiento experimental..... | 29 |
| 3.1 Materiales empleados..... | 29 |
| 3.1.1 Resina epoxi..... | 29 |
| 3.1.2 Líquido iónico tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio ([OMIM]BF ₄)..... | 30 |
| 3.1.3 Acero AISI 1015..... | 31 |
| 3.1.4 Acero AISI 52100..... | 32 |
| 3.1.5 Poliestireno..... | 33 |
| 3.2 Equipos empleados..... | 34 |
| 3.2.1 Equipos para la obtención de las muestras..... | 34 |
| 3.2.1.1 Prensa de moldeo por compresión..... | 34 |
| 3.2.1.2 Spin Coater..... | 35 |
| 3.2.1.3 Balanza digital..... | 36 |
| 3.2.1.4 Estufa de vacío..... | 37 |
| 3.2.2 Equipos para la caracterización del material..... | 38 |
| 3.2.2.1 Calorímetro diferencial de barrido..... | 38 |
| 3.2.2.2 Termobalanza..... | 38 |
| 3.2.2.3 Espectrómetro infrarrojo..... | 39 |
| 3.2.2.4 Analizador dinámico-mecánico (DMA)..... | 40 |

| | | |
|-----------|--|----|
| 3.2.2.5 | Microscopio electrónico de barrido (SEM)..... | 42 |
| 3.2.2.6 | Microperfilómetro..... | 43 |
| 3.2.2.7 | Microscopio óptico..... | 45 |
| 3.2.2.8 | Lupa óptica..... | 46 |
| 3.2.2.9 | Rugosímetro..... | 46 |
| 3.2.3 | Equipos para el estudio de los recubrimientos sobre acero..... | 47 |
| 3.2.3.1 | Tribómetro..... | 47 |
| 3.2.3.2 | Dinamómetro..... | 47 |
| 3.3 | Procedimiento experimental..... | 48 |
| 3.3.1 | Preparación y elaboración de los sustratos y del nanocomposite en forma de films y recubrimientos..... | 48 |
| 3.3.1.1 | Preparación de los sustratos de poliestireno..... | 48 |
| 3.3.1.2 | Elaboración de films de resina epoxi pura y resina epoxi modificada con L108 sobre sustratos de poliestireno..... | 49 |
| 3.3.1.3 | Elaboración de los recubrimientos de resina epoxi pura y resina epoxi modificada con L108 sobre discos de acero AISI 1015..... | 50 |
| 3.3.2 | Técnicas de caracterización..... | 51 |
| 3.3.2.1 | Calorimetría de barrido diferencial (DSC) | 51 |
| 3.3.2.2 | Análisis termogravimétrico (TGA) | 51 |
| 3.3.2.3 | Análisis dinámico-mecánico (DMA) | 52 |
| 3.3.2.4 | Espectroscopía infrarroja..... | 53 |
| 3.3.2.5 | Microscopía óptica..... | 54 |
| 3.3.2.6 | Microscopía electrónica de barrido (SEM) | 54 |
| 3.3.2.7 | Microperfilometría..... | 54 |
| 3.3.3 | Técnicas de ensayo..... | 55 |
| 3.3.3.1 | Ensayo de adherencia..... | 55 |
| 3.3.3.2 | Ensayo tribológico..... | 56 |
| 4 | Discusión de resultados..... | 57 |
| 4.1 | Caracterización del nanocomposite en forma de film..... | 57 |
| 4.1.1 | Rugosidad de las probetas de poliestireno..... | 57 |
| 4.1.2 | Espesor de los films de nanocomposite..... | 57 |
| 4.1.3 | Análisis mediante espectroscopía infrarroja..... | 58 |
| 4.1.4 | Calorimetría de barrido diferencial (DSC) | 61 |
| 4.1.5 | Análisis termogravimétrico (TGA) | 62 |
| 4.1.6 | Análisis dinámico-mecánico (DMA) | 64 |
| 4.2 | Estudio recubrimientos de resina pura y modificada sobre discos de acero AISI 1015..... | 71 |
| 4.2.1 | Ensayo de adherencia..... | 71 |
| 4.2.2 | Ensayo tribológico y caracterización estructural del recubrimiento..... | 72 |
| 4.2.2.1 | Recubrimientos de resina epoxi pura sobre discos de acero AISI 1015..... | 72 |
| 4.2.2.2 | Recubrimientos de resina epoxi modificada con L108 sobre discos de acero AISI 1015... | 74 |
| 4.2.2.2.1 | Casos en los que se ha producido la fractura del recubrimiento..... | 74 |
| 4.2.2.2.2 | Casos en los que no se ha producido la fractura del recubrimiento..... | 82 |
| 4.2.2.2.3 | Caso en el que se ha producido la fractura parcial del recubrimiento..... | 88 |
| 5 | Conclusiones y futuras líneas de investigación..... | 93 |
| 5.1 | Conclusiones..... | 93 |
| 5.2 | Futuras líneas de investigación..... | 94 |
| 6 | Bibliografía..... | 95 |

Índice de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. Fenómeno de fricción..... | 11 |
| Figura 2. Representación de los coeficientes de fricción estático y dinámico [9]..... | 12 |
| Figura 3. Fenómeno de desgaste adhesivo..... | 12 |
| Figura 4. Fenómeno de desgaste erosivo..... | 13 |
| Figura 5. Desgaste abrasivo..... | 13 |
| Figura 6. Desgaste por fatiga superficial..... | 14 |
| Figura 7. Desgaste corrosivo..... | 14 |
| Figura 8. Ejemplo de lubricación entre eje y rueda dentada..... | 15 |
| Figura 9. Cadena de monómeros que forma un polímero..... | 18 |
| Figura 10. Tubos de acero con recubrimientos protectores..... | 21 |
| Figura 11. Acero inoxidable corroído..... | 21 |
| Figura 12. Recubrimiento fallido por falta de adherencia..... | 23 |
| Figura 13. Sufridera y recubrimiento sobre disco de acero antes del ensayo de adherencia..... | 24 |
| Figura 14. Sufridera y recubrimiento sobre disco de acero tras ensayo de adherencia..... | 24 |
| Figura 15. Explicación gráfica de tipos de fractura..... | 25 |
| Figura 16. Tiempo abierto según la resistencia de adherencia a la tracción de un adhesivo para baldosas cerámicas con aditivos de resina polimérica..... | 26 |
| Figura 17. Capacidad humectante de un adhesivo cementoso con aditivos poliméricos (izquierda) y otro que no las contiene (derecha), para distintos tiempos abiertos..... | 26 |
| Figura 18. Resina epoxi SP systems..... | 29 |
| Figura 19. Estructura química de la resina epoxi..... | 29 |
| Figura 20. Estructura química del tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio ([OMIM]BF ₄)... | 30 |
| Figura 21. Análisis TGA del L108..... | 30 |
| Figura 22. Espectroscopía infrarroja del L108..... | 31 |
| Figura 23. Disco de acero AISI 1015..... | 31 |
| Figura 24. Bolas de acero de rodamiento AISI 52100..... | 32 |
| Figura 25. Estructura del poliestireno..... | 33 |
| Figura 26. Estructura química del poliestireno..... | 33 |
| Figura 27. Prensa de moldeo hidráulica “Hitech Europe” EP 15..... | 35 |
| Figura 28. Spin Coater 150i Infinite de POLOS TM..... | 36 |
| Figura 29. Balanza digital Sartorius ED224S..... | 37 |
| Figura 30. Estufa de vacío Binder APT VD23..... | 37 |
| Figura 31. Calorímetro diferencial de barrido Mettler Toledo DSC-822e..... | 38 |
| Figura 32. Analizador termogravimétrico Mettler-Toledo TGA/DSC 1HT..... | 39 |
| Figura 33. Espectrómetro infrarrojo Thermo Nicolet 5700..... | 40 |
| Figura 34. Analizador dinámico-mecánico TA Instruments DMA Q800, a. | 41 |
| Figura 35. Analizador dinámico-mecánico TA Instruments DMA Q800, b. | 41 |
| Figura 36. Microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3500N..... | 42 |
| Figura 37. Detector de retrodispersados..... | 43 |
| Figura 38. Microperfilómetro Talysurf CLI 500..... | 44 |
| Figura 39. Áreas consideradas para la medida del daño superficial..... | 45 |
| Figura 40. Microscopio óptico Leica DM R..... | 45 |
| Figura 41. Lupa óptica Leica MS5..... | 46 |
| Figura 42. Rugosímetro Profilest SM-7..... | 46 |
| Figura 43. Tribómetro Implant Sciences Corporation ISC-200, a..... | 47 |
| Figura 44. Tribómetro Implant Sciences Corporation ISC-200, b..... | 47 |

| | |
|--|----|
| Figura 45. Dinamómetro PosiTest AT-A automatic adhesión tester..... | 48 |
| Figura 46. Substrato de poliestireno, a..... | 49 |
| Figura 47. Substrato de poliestireno, b..... | 49 |
| Figura 48. Film de RE_1C..... | 50 |
| Figura 49. Film de RE_2C..... | 50 |
| Figura 50. Film de RE+9%L108_1C..... | 50 |
| Figura 51. Film de RE+9%L108_2C..... | 50 |
| Figura 52. Mordazas equipo DMA..... | 52 |
| Figura 53. Huella sobre el recubrimiento ensayado. Escala 1:3..... | 56 |
| Figura 54. Sufridera con parte del recubrimiento arrancado satisfactoriamente. Escala 1:8,5..... | 56 |
| Figura 55. Comparación del espectro infrarrojo de los films de capa simple de resina epoxi pura y resina epoxi modificada con L108 | 58 |
| Figura 56. Comparación del espectro infrarrojo de los films de capa doble de resina epoxi pura y resina epoxi modificada con L108..... | 59 |
| Figura 57. Comparación del espectro infrarrojo de los films de resina epoxi pura de capa simple y doble..... | 60 |
| Figura 58. Comparación del espectro infrarrojo de los films de resina epoxi modificada con L108 de capa simple y doble..... | 60 |
| Figura 59. Análisis DSC para los 4 tipos de films..... | 61 |
| Figura 60. Análisis TGA para los 4 tipos de films..... | 62 |
| Figura 61. Análisis DMA para films de capa simple (módulo de almacenamiento)..... | 64 |
| Figura 62. Análisis DMA para films de capa simple (módulo de pérdidas)..... | 65 |
| Figura 63. Análisis DMA para film de capa simple (tan δ)..... | 65 |
| Figura 64. Análisis DMA para films de doble capa (módulo de almacenamiento)..... | 67 |
| Figura 65. Análisis DMA para films de doble capa (módulo de pérdidas)..... | 67 |
| Figura 66. Análisis DMA para film de doble capa (tan δ)..... | 68 |
| Figura 67. Análisis DMA para los 4 tipos de films (módulo de almacenamiento)..... | 69 |
| Figura 68. Análisis DMA para los 4 tipos de films (módulo de pérdidas)..... | 69 |
| Figura 69. Análisis DMA para films de resina epoxi modificada (tan δ)..... | 70 |
| Figura 70. Análisis tribológico para recubrimientos de resina epoxi pura..... | 72 |
| Figura 71. Bola de acero AISI 52100 utilizada en ensayo que fractura recubrimiento de resina pura (nº 1)..... | 73 |
| Figura 72. Huella de la bola en ensayo que fractura recubrimiento de resina pura (nº 1)..... | 73 |
| Figura 73. Vista 3D de la huella ensayo tribológico sobre recubrimiento de resina pura (nº 1).... | 73 |
| Figura 74. Análisis tribológico para recubrimientos de resina epoxi modificada fracturados..... | 75 |
| Figura 75. Bola de acero AISI 52100 utilizada en ensayo que fractura recubrimiento de resina Modificada con L108 (nº 4)..... | 76 |
| Figura 76. Huella de la bola en ensayo que fractura recubrimiento de resina modificada con L108 (nº 4)..... | 76 |
| Figura 77. Disco del ensayo tribológico RE+9%L108_1C nº 1..... | 76 |
| Figura 78. Disco del ensayo tribológico RE+9%L108_1C nº 4..... | 77 |
| Figura 79. Disco del ensayo tribológico RE+9%L108_1C nº 5..... | 77 |
| Figura 80. Distribución de flúor en recubrimiento fracturado (zona donde no hay huella)..... | 78 |
| Figura 81. Distribución de hierro en recubrimiento fracturado..... | 78 |
| Figura 82. Distribución de carbono y hierro en recubrimiento fracturado..... | 78 |
| Figura 83. Imagen disco ensayo nº 1..... | 79 |
| Figura 84. Imagen disco ensayo nº 4..... | 79 |
| Figura 85. Imagen disco ensayo nº 5..... | 79 |

| | |
|--|----|
| Figura 86. Perfil disco ensayo tribológico nº 1..... | 79 |
| Figura 87. Perfil disco ensayo tribológico nº 4..... | 79 |
| Figura 88. Perfil disco ensayo tribológico nº 5..... | 80 |
| Figura 89. Imagen disco 1..... | 80 |
| Figura 90. Imagen disco 4..... | 80 |
| Figura 91. Imagen disco 5..... | 80 |
| Figura 92. Análisis tribológico para recubrimientos de resina epoxi modificada que no han fracturado. | 82 |
| Figura 93. Bola de acero AISI 52100 utilizada en ensayo que no fractura recubrimiento de resina modificada con L108 (nº 3)..... | 83 |
| Figura 94. Huella de la bola en ensayo que no fractura recubrimiento de resina modificada con L108 (nº 3) | 83 |
| Figura 95. Disco del ensayo tribológico RE+9%L108_1C nº 2..... | 83 |
| Figura 96. Disco del ensayo tribológico RE+9%L108_1C nº 3..... | 84 |
| Figura 97. Disco del ensayo tribológico RE+9%L108_1C nº 7..... | 84 |
| Figura 98. Distribución de flúor en recubrimiento sin fracturar..... | 85 |
| Figura 99. Distribución de carbono en recubrimiento sin fracturar..... | 85 |
| Figura 100. Distribución de carbono y flúor en recubrimiento sin fracturar..... | 85 |
| Figura 101. Imagen disco ensayo nº 2..... | 85 |
| Figura 102. Imagen disco ensayo nº 3..... | 85 |
| Figura 103. Imagen disco ensayo nº 7..... | 85 |
| Figura 104. Perfil disco ensayo tribológico nº 2..... | 86 |
| Figura 105. Perfil disco ensayo tribológico nº 3..... | 86 |
| Figura 106. Perfil disco ensayo tribológico nº 7..... | 86 |
| Figura 107. Imagen disco 2..... | 87 |
| Figura 108. Imagen disco 3..... | 87 |
| Figura 109. Imagen disco 7..... | 87 |
| Figura 110. Análisis tribológico para el recubrimiento de resina epoxi modificada que ha sufrido daños parciales..... | 88 |
| Figura 111. Disco del ensayo tribológico RE+9%L108_1C nº 6..... | 89 |
| Figura 112. Imagen disco ensayo nº 6..... | 90 |
| Figura 113. Perfil disco ensayo tribológico nº 6..... | 90 |
| Figura 114. Imagen disco 6..... | 91 |

Índice de tablas

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Características del líquido iónico | 31 |
| Tabla 2. Composición del acero AISI 1015..... | 32 |
| Tabla 3. Características del acero AISI 1015..... | 32 |
| Tabla 4. Composición del acero AISI 52100..... | 32 |
| Tabla 5. Características del acero AISI 52100..... | 33 |
| Tabla 6. Características del poliestireno..... | 33 |
| Tabla 7. Características del analizador dinámico-mecánico DMA Q800 de TA Instruments..... | 41 |
| Tabla 8. Condiciones del ensayo tribológico..... | 56 |
| Tabla 9. Rugosidad de las probetas de poliestireno..... | 57 |
| Tabla 10. Espesores de los films | 57 |
| Tabla 11. Temperaturas de transición vítrea determinadas mediante DSC..... | 62 |
| Tabla 12. Temperaturas de degradación determinadas mediante TGA..... | 63 |
| Tabla 13. Temperaturas de degradación determinadas mediante TGA..... | 63 |
| Tabla 14. Resultados del ensayo DMA para films de capa simple..... | 66 |
| Tabla 15. Resultados del ensayo DMA para films de doble capa..... | 68 |
| Tabla 16. Condiciones de los ensayos de adherencia..... | 71 |
| Tabla 17. Resultados ensayos de adherencia..... | 71 |
| Tabla 18. Resultados del ensayo tribológico para recubrimientos de resina epoxi pura..... | 72 |
| Tabla 19. Resultados del desgaste medio producido en los recubrimientos de resina pura..... | 74 |
| Tabla 20. Rugosidad media de los recubrimientos de resina pura..... | 74 |
| Tabla 21. Resultados del ensayo tribológico para recubrimientos de resina epoxi modificada con L108..... | 75 |
| Tabla 22. Estado del recubrimiento de resina modificada con L108 que fractura..... | 81 |
| Tabla 23. Rugosidad del recubrimiento de resina modificada con L108 que fractura..... | 81 |
| Tabla 24. Resultados del ensayo tribológico para recubrimientos de resina epoxi modificada con L108..... | 82 |
| Tabla 25. Estado del recubrimiento de resina modificada con L108 que no presenta fractura..... | 87 |
| Tabla 26. Rugosidad del recubrimiento de resina modificada con L108 que no presenta fractura..... | 87 |
| Tabla 27. Resultados del ensayo tribológico para recubrimiento de resina epoxi modificada con L108..... | 88 |
| Tabla 28. Estado del recubrimiento..... | 91 |
| Tabla 29. Rugosidad del recubrimiento..... | 91 |

Abreviaturas y símbolos

| | |
|----------------------------|--|
| PS | Poliestireno |
| μ | Coeficiente de fricción |
| σ | Tensión |
| F_r | Fuerza de rozamiento |
| F_N | Fuerza normal |
| IL | Líquido iónico |
| L108 | Líquido iónico tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio ([OMIM]BF ₄) |
| RT-IL | Líquido iónico a temperatura ambiente |
| RE_1C | Recubrimiento o film de resina pura y capa simple |
| RE_2C | Recubrimiento o film de resina pura y capa doble |
| RE+9%L108_1C | Recubrimiento o film de resina modificada con líquido iónico L108 y capa simple |
| RE+9%L108_2C | Recubrimiento o film de resina modificada con líquido iónico L108 y capa doble |
| SEM | Microscopio electrónico de barrido |
| DSC | Calorimetría de barrido diferencial |
| TGA | Análisis termogravimétrico |
| DMA | Análisis dinámico-mecánico |

Capítulo 1. Introducción

1.1.1 Tribología

1.1.2 Definición de tribología [1]-[7]

El término tribología hace referencia a la ciencia que estudia la interacción entre dos superficies que se encuentran en movimiento relativo. La palabra tribología proviene de los términos griegos “tribos” y “logía”, que significan frotamiento y ciencia respectivamente, y no fue utilizada hasta el año 1966, en una publicación llamada “Informe Jost”.

Formalmente, es conocida como el estudio de la fricción, la lubricación y el desgaste que se produce en situaciones de contacto superficial en ingeniería. Podría decirse que se trata de un campo intermedio entre la investigación básica del comportamiento de los materiales en contacto y las aplicaciones industriales, automovilísticas, aeronáuticas y de otros muchos tipos, ya que es un fenómeno presente en casi todos los ámbitos.

Puesto que la tribología está presente en la mayoría de procesos industriales, una apropiada aplicación de los principios tribológicos en estos procesos lleva consigo un ahorro muy notable de presupuesto y energía consumida, ya que se calcula que hasta un 30% de la energía consumida a nivel mundial se debe a la fricción que genera el roce de un material en contacto con otro. Por esto, la búsqueda continua de mejoras en procesos tribológicos se traduce en mejoras en cuanto a eficiencia energética.

El objetivo final de la tribología es conocer el comportamiento de los materiales en estos procesos para conseguir una mayor o menor fricción en función del objetivo que estemos buscando y del entorno en el que nos encontremos.

Para el caso de los Polímeros, es importante destacar que tienen baja resistencia a la fricción y al desgaste, pudiendo ser el desgaste producido en ellos muy elevado derivando en el fallo de la pieza, por ello, se buscarán materiales que sirvan como lubricantes y de esta forma mejorar su comportamiento tribológico.

1.1.3 Fundamentos de la tribología

Durante el contacto entre dos superficies en movimiento relativo intervienen una serie de fenómenos cuyo control servirá de gran ayuda y utilidad a la hora de llevar a cabo los procesos industriales necesarios. Estos fenómenos forman la base de la tribología y son:

- Contacto.
- Fricción.
- Desgaste.
- Lubricación.

1.1.3.1 Contacto y adhesión

Inicialmente para que se produzcan el resto de fenómenos, debe haber un contacto previo y continuo u oscilatorio entre dos superficies que estén en movimiento relativo.

A medida que este tiempo de contacto aumenta van apareciendo y aumentando los fenómenos de fricción y desgaste en los materiales.

1.1.3.2 Fricción

La fricción es el fenómeno que representa la oposición al movimiento tangencial de un cuerpo sólido en contacto con otro. La fuerza de fricción que se opone al movimiento es de tipo tangencial y está relacionada con la carga aplicada sobre las superficies en cuestión. Esta fuerza debe ser superada para que el deslizamiento entre superficies se produzca [8].

Los parámetros fuerza de fricción (F) y la fuerza normal a la superficies (F_N) se relacionan mediante la constante de proporcionalidad denominada coeficiente de fricción (μ).

$$F = \mu \cdot F_N$$

La fricción se produce debido a que en las superficies que están en contacto existen irregularidades que limitan el área de contacto, siendo en algunos casos una pequeña porción del área aparente de los elementos, como se muestra en la figura 1.

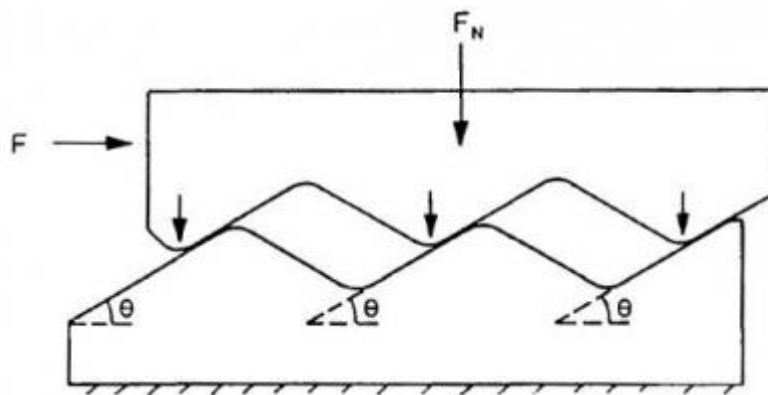


Figura 1. Fenómeno de fricción

La fuerza de fricción consta de dos componentes:

- La fuerza de adhesión: se produce en las zonas donde se encuentran las irregularidades.
- La fuerza de deformación: ejercida por el material más duro al limar las irregularidades del más blando. [9]

A su vez, existen dos tipos de coeficiente de fricción:

- Coeficiente de fricción estático: presente cuando el cuerpo no está en movimiento y se pretende que así sea, es el de mayor valor.
- Coeficiente de fricción dinámico: presente cuando se desea mantener el movimiento de un cuerpo que ya está moviéndose, de valor menor. [10]



Figura 2. Representación de los coeficientes de fricción estático y dinámico [11]

1.1.3.3 Desgaste [12]

El desgaste es conocido por la pérdida total o parcial y no deseada de material en una superficie de un elemento sólido debido a la interacción mecánica. No es una característica del material sino una consecuencia del rozamiento entre dos superficies en contacto y movimiento relativo.

La tasa de desgaste y el nivel de fricción no son directamente proporcionales ya que en muchos casos la fricción no es alta pero la tasa de desgaste sí que es elevada, sobre todo cuando se utilizan lubricantes sólidos.

Existen varios tipos de desgaste ocasionados por distintos mecanismos y es común que se presente más de uno simultáneamente. De hecho la mayoría de veces que se produce el fallo de un elemento por desgaste es ocasionado por la combinación de más de un tipo de desgaste.

1.1.2.3.1 Desgaste adhesivo

Este tipo de desgaste es muy común en la industria y se produce cuando una superficie sólida se desliza sobre otra ejerciendo una presión sobre la misma. Este movimiento genera un aumento de la temperatura en la zona de contacto y provoca que las asperezas o irregularidades presentes en estas superficies se suelden y posteriormente se rompan provocando el desprendimiento del material. [13]

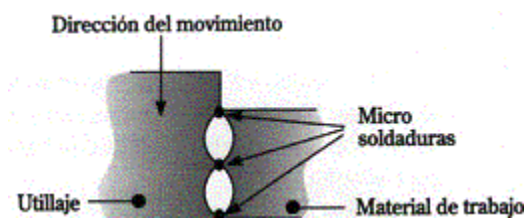


Figura 3. Fenómeno de desgaste adhesivo

1.1.2.3.2 Desgaste por erosión

El desgaste erosivo es producido en la superficie de un sólido por la acción de agentes externos como el agua, el viento, las burbujas cuando se produce cavitación y otras muchas causas. También se produce cuando un sólido recibe impactos de otro sólido continuamente, provocando el arranque de material. [14]



Figura 4. Fenómeno de desgaste erosivo

1.1.2.3.3 Desgaste por abrasión

Provocado por el deslizamiento de partículas sólidas duras sobre superficies de menor dureza. En general estas partículas duras suelen ser minerales, óxidos etc. Es un fenómeno que se presenta en gran parte de procesos industriales de producción, donde los elementos que se trabajan son de mayor dureza que los equipos y herramientas industriales.

Como consecuencia del desgaste abrasivo la superficie de contacto sufre una deformación plástica que va aumentando hasta que se produce la fractura. [15],[16]

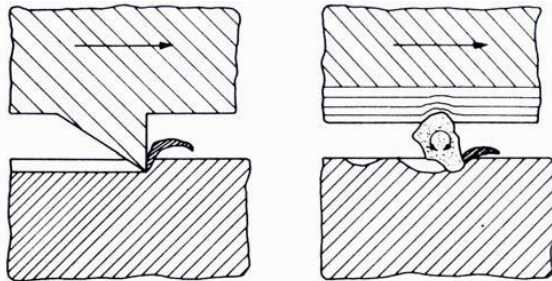


Figura 5. Desgaste abrasivo

1.1.2.3.4 Desgaste por fatiga superficial

Este tipo de desgaste se manifiesta en materiales que sufren esfuerzos cíclicos entre asperezas de manera repetida, provocando grietas externas e internas en los materiales hasta que el número de ciclos alcanza el límite establecido por la resistencia a fatiga del material provocando así la fractura. Este desgaste es más complejo de detectar y puede ocurrir sin previo aviso, a diferencia de los anteriores, que iban aumentando de manera gradual. [17]



Figura 6. Desgaste por fatiga superficial

1.1.2.3.5 Desgaste por corrosión o triboquímico

Cuando dos cuerpos sólidos se deslizan entre sí, pueden producirse reacciones químicas debido a la afinidad química de los elementos que los componen y a las altas temperaturas que se producen en el contacto y que favorecen estas reacciones. Cuando esto ocurre se crea una capa de material no deseada debido a la reacción. [18]



Figura 7. Desgaste corrosivo

1.1.2.4 Lubricación

Debido a que en los procesos en los que existe rozamiento de superficies sólidas se producen fenómenos como la fricción y el desgaste que deterioran el material hasta llegar a romperlo, a lo largo de la historia se ha prestado mucha atención a la búsqueda de soluciones que combatan estos dos fenómenos en la mayor medida posible, ya que hacerlos desaparecer por completo es una tarea imposible. [19-20]

La principal solución a esto es la utilización de lubricantes en las zonas donde se produce el rozamiento de superficies sólidas, reduciendo la fricción, disipando el calor, dispersando los contaminantes y reduciendo el desgaste. Los lubricantes se pueden encontrar en estado sólido, en estado líquido y en estado gaseoso. [21]

Para reducir la fricción, los lubricantes actúan como una película separadora de las dos superficies que se encuentran en movimiento relativo, haciendo que las irregularidades propias de cada una no estén en contacto evitando así que se reduzca el área de contacto y por tanto evitando también el desgaste.

Los lubricantes también actúan como agentes refrigerantes disipando el calor generado por el propio rozamiento entre las superficies o por otras causas.

Es importante mencionar que deben estar preparados para actuar en presencia de agentes externos como agua, productos ácidos y partículas externas.

Para que los lubricantes cumplan correctamente su función, deben permanecer sin cambios ya que una variación en su estabilidad térmica o química puede provocar una disminución notable de sus propiedades lubricantes. También es importante destacar que para alcanzar sus mejores prestaciones se les añaden aditivos.

Todo esto hace que la correcta utilización del lubricante adecuado mejore notablemente la eficiencia energética del proceso y ello conlleva el ahorro de grandes cantidades de dinero y energía. Por esto las industrias prestan especial atención al lubricante utilizado y por tanto la búsqueda de mejoras en los lubricantes es una parte de la investigación industrial que reúne mucho interés. [22]



Figura 8. Ejemplo de lubricación entre eje y rueda dentada

1.2 Líquidos iónicos (ILs)

1.2.1 Introducción a los líquidos iónicos [23]

El término líquido iónico hace referencia al tipo de sales obtenidas artificialmente cuyo punto de fusión se encuentra a una temperatura inferior al punto de ebullición del agua, es decir, inferior a los 100°C.

La historia de los líquidos iónicos comienza en 1914 con el primer informe acerca de la preparación de la sal nitrato metil-amonio mediante la reacción de etilamina y ácido nítrico, con un punto de fusión de 12°C.

La reacción es la siguiente: $\text{EtNH}_2 + \text{HNO}_3 = [\text{EtNH}_4]^+ \text{NO}_3^-$

Estas sales las forman un catión orgánico y un anión orgánico o inorgánico y dependiendo de la combinación de estos se obtienen ILs con distintas propiedades, existiendo un amplio abanico de las mismas.

Actualmente resultan de gran interés los líquidos iónicos que se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente (RT-ILs) porque en los últimos años, los estudios realizados acerca de estas sales muestran que poseen altas capacidades lubricantes muy interesantes en tribología, similares a las de los lubricantes convencionales. [1]

1.2.2 Características de los líquidos iónicos

Puesto que los ILs se componen de un catión y un anión como ya se ha mencionado, y debido a la gran diversidad de iones existente, en función de su naturaleza, pueden realizarse muchísimas combinaciones ofreciendo una gran variedad de posibilidades llegando incluso a obtener propiedades únicas. [24] Por eso, se van a exponer las propiedades más significativas de estos líquidos y que más interés suscitan en la comunidad científica, teniendo en cuenta que pueden ser muchas más.

- Capacidad de ajustarse a diferentes propiedades físico-químicas en función de la combinación de sus iones.
- Densidad superior al agua, con valores desde 1,12 a 2,24 g/cm³
- Alta viscosidad, con valores desde 10 a 500 cP.
- Baja presión de vapor. Esta característica es de gran importancia puesto que permite un manejo fácil, ya que no se evaporan con facilidad.
- Bajo punto de fusión, normalmente por debajo de la temperatura ambiente. Algunos pueden incluso alcanzar su punto de fusión a temperaturas de -100°C.
- Son compuestos no volátiles, como consecuencia de las dos anteriores.
- Estabilidad térmica elevada, pudiendo trabajar a temperaturas de hasta 350-400 °C sin modificar sus prestaciones.
- Presentan una gran estabilidad química y muy baja miscibilidad, siendo compuestos no inflamables y químicamente inertes.
- Elevada conductividad y polaridad.
- Alta resistencia a la oxidación y a la reducción.
- Contienen un elevado poder de disolución, considerándose disolventes polares.
- Variabilidad del pH, pudiendo encontrar ILs básicos, ácidos y neutros.

1.2.3 Aplicaciones de los líquidos iónicos [25]

Debido a su amplio abanico de propiedades y a las posibilidades que ofrecen en base a las distintas combinaciones de iones que lo componen, los líquidos iónicos tienen muchísimas aplicaciones potenciales a nivel industrial.

- Pueden actuar como sustitutos de los tradicionales disolventes orgánicos, ya que estos suelen ser volátiles y los ILs no.
- Gracias a su elevada estabilidad térmica, se pueden utilizar como fluidos de transferencia de calor en sistemas de energía solar.
- Puesto que poseen las propiedades necesarias para aportar una excelente lubricación en ciertos sistemas, se pueden utilizar como lubricantes industriales.
- Sirven como plastificantes que pueden ser utilizados en rangos de temperatura baja gracias a sus propiedades térmicas y de baja volatilidad.
- Se utilizan como nuevos materiales en química analítica.

A pesar de estas aplicaciones y otras muchas, los líquidos iónicos presentan desventajas que limitan en gran medida su utilización.

La principal desventaja es el elevado coste que conlleva la producción de estas sales, por lo que aunque se tenga certeza de que para ciertas aplicaciones sean más adecuados que los compuestos utilizados hasta el momento, no se ha producido la sustitución generalizada de unos por otros.

Otra gran desventaja es que al tratarse de compuestos relativamente novedosos, no se tiene todavía la suficiente información necesaria acerca de ellos en asuntos como la biodegradabilidad, reciclabilidad, toxicidad. Además, algunos no soportan bien la humedad y otros pueden descomponerse produciendo productos tóxicos.

1.2.4 Tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilmidazolío

El líquido iónico utilizado en este trabajo se ha seleccionado gracias a sus buenas propiedades tribológicas, estudiadas con anterioridad y se trata del tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilmidazolío.

Saurin et. al [26] han estudiado este IL como lubricante, tanto en estado puro como en dispersiones con grafeno, dando lugar a un bajo nivel de fricción y a una disminución importante de la tasa de desgaste en los contactos de acero-resina epoxi y zafiro-acero.

Los estudios de este IL mostraron que para un porcentaje de 9% en peso mezclado con la resina epoxi, el material presenta propiedades de autorrecuperación [27].

1.3 Polímeros

1.3.1 Introducción a los polímeros

Los polímeros son materiales de características muy específicas cuyo desarrollo aumentó exponencialmente a mitad del siglo XX a medida que los estudios sobre estos materiales ofrecían nuevos resultados y conocimientos a la comunidad científica.

La palabra polímero tiene como significado “muchos monómeros”, y es que las pequeñas moléculas que conforman los polímeros se denominan monómeros. Estos monómeros se unen mediante un proceso de polimerización dando lugar a los mencionados polímeros. La naturaleza de estos compuestos generalmente es orgánica siendo el carbono el elemento principal de sus cadenas aunque también podemos encontrar otros elementos como hidrógeno, oxígeno, azufre, nitrógeno, cloro, fósforo o flúor. [28][29]

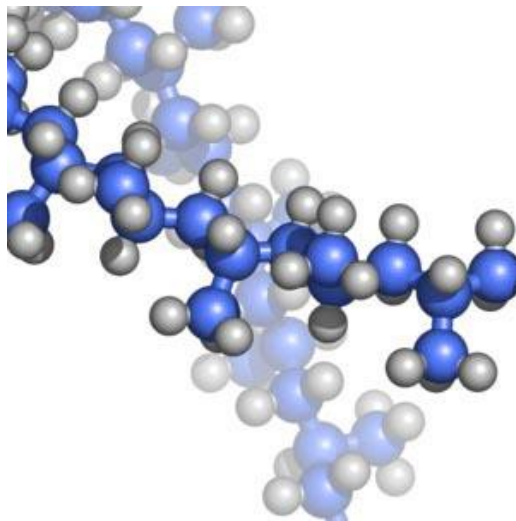


Figura 9. Cadena de monómeros que forma un polímero

Es difícil encontrar algún avance en tecnología en el que no se utilicen materiales poliméricos, ya sea en el campo de la construcción, de la automoción, en el de la automatización, la electrónica, los procesos industriales, la industria química, la industria aeroespacial y otros muchos ámbitos. Esto refleja la importancia que tienen estos materiales en la actualidad y el amplio conocimiento que se tiene sobre ellos. A pesar de esto, los investigadores no cesan en su tarea por encontrar nuevos avances y mejoras en estos materiales puesto que todavía se pueden potenciar sus características para llegar más lejos y abrir nuevos caminos en la tecnología.

Los polímeros podemos diferenciarlos en dos tipos básicos, los polímeros termoestables y los polímeros termoplásticos.

- Polímeros termoestables: la estructura de estos polímeros es de tipo reticular a base de uniones covalentes, con cadenas entrelazadas transversalmente por acción del calor y de la presión que se produce durante la reacción de polimerización. En general presentan alta estabilidad térmica, alta rigidez, son bastante ligeros y son buenos aislantes térmicos y eléctricos. Como desventaja, tienen que no pueden ser recalentados y refundidos. La resina epoxi, que es el polímero utilizado en este trabajo se encuentra dentro de este grupo [30].

- Polímeros termoplásticos: este grupo está constituido por los polímeros cuyas cadenas están unidas mediante fuerzas intermoleculares o fuerzas de Van der Waals dando lugar a estructuras lineales o ramificadas (cristalinas o amorfas). Estos polímeros presentan como características principales una buena resistencia a la fluencia, tenacidad a temperatura ambiente e inferiores, excelente resistencia a la corrosión, muy buenas propiedades aislantes y buena flexibilidad en un amplio rango de temperaturas entre otras. [31], [32]

1.3.2 Resinas epoxi

Este tipo de resinas es uno de los materiales más utilizados entre los polímeros. Gracias a la grandísima variedad de reacciones en las que pueden intervenir y los distintos materiales que pueden actuar como agentes de curado, la cantidad de propiedades distintas que se pueden conseguir para el polímero final formado por resina epoxi es muy grande, lo que suscita un gran interés por estos compuestos.

En función del agente de curado utilizado y de las condiciones en las que se ha llevado a cabo el curado, se pueden conseguir polímeros cuyas propiedades mecánicas pueden variar desde alta flexibilidad hasta dureza y rigidez extremadamente altas, elevada estabilidad térmica y alto poder de adhesión y de aislamiento. [33] [34]

Como consecuencia de este amplio abanico de posibilidades, las resinas epoxi encuentran muchas aplicaciones actuando como adhesivos, textiles, recubrimientos, pinturas y aislantes térmicos y eléctricos.

Para originar el polímero final formado por redes tridimensionales de cadenas ampliamente entrecruzadas, la resina debe combinarse con un endurecedor o agente de curado especial en función de las propiedades deseadas, dando lugar a la polimerización por acción del calor y/o de la presión. El fenómeno de polimerización también se conoce como curado. [35] [36]

1.3.2.1 Propiedades de la resina epoxi [37], [38]

Como ya se ha mencionado, las características finales del polímero dependen del agente de curado, del prepolímero y de las condiciones en las que se ha llevado a cabo la fase de curado.

El uso de aminas como agentes de curado es muy común gracias a su elevada reactividad. Las resinas epoxi curadas con estos endurecedores se utilizan en todo tipo de industrias como ya se ha mencionado, gracias a que presentan las siguientes características:

- Buena estabilidad térmica hasta temperaturas elevadas.
- Elevada resistencia a la humedad y a la corrosión.
- Buen aislamiento eléctrico.
- Alta capacidad de adherencia.
- Estabilidad dimensional elevada y mínima contracción de curado.
- Ofrece la posibilidad de alcanzar una excelente resistencia mecánica utilizando aditivos como fibra de carbono, kevlar o fibra de vidrio.
- Flexibilidad elevada, generalmente.

Sin embargo, estos materiales también presentan desventajas que restringen en cierta medida su utilización o que generan la necesidad de reforzarlos añadiendo agentes que modifican su

composición. Estas desventajas son que no presentan comportamiento autolubrificante y por tanto generan coeficientes de fricción y tasas de desgaste demasiado elevados. [1]

1.3.2.2 *Aplicaciones de la resina epoxi [39]*

Debido a su gran variabilidad en sus propiedades estos compuestos se utilizan en todo tipo de campos como ya se ha mencionado, se enumeran las aplicaciones más extendidas para las resinas epoxi.

- Se utilizan como adhesivos, dado que presentan gran resistencia a los agentes químicos, al calor y a la humedad.
- Pinturas y acabados, con el fin de proteger los elementos de la corrosión.
- Construcción.
- Sistemas eléctricos y electrónicos, gracias a su comportamiento como buenos aislantes eléctricos.
- Aplicaciones náuticas y aeronáuticas, como consecuencia de su buena resistencia a la corrosión ante agentes externos como el viento, la lluvia o el agua del mar.
- Sector del automovilismo.
- Aplicaciones sanitarias y dentales.

1.4 *Recubrimientos anticorrosión en acero*

Los aceros son aleaciones que han sido utilizadas a nivel mundial para la realización de estructuras de los edificios y en el sector de la construcción en general por su alta resistencia y fortaleza, al igual que en otros muchos campos. Sin embargo, uno de los principales problemas que ofrecen estos materiales es su tendencia a la corrosión. A causa de esto, a lo largo de la historia se han buscado diversas soluciones al respecto, que aunque no consigan eliminar la corrosión totalmente, mejoran las prestaciones de los materiales contra ella, como por ejemplo la utilización de protección anódica o catódica, inhibidores de corrosión y recubrimientos protectores.

Uno de los métodos más comunes y económicos de proteger el acero frente a la corrosión es el uso de recubrimientos protectores (Figura 10). Estos recubrimientos aumentan el tiempo de vida del material creando una barrera protectora entre el material y el entorno. [27] [40]



Figura 10. Tubos de acero con recubrimientos protectores

En los últimos años, el interés por mejorar las prestaciones de estos recubrimientos ha aumentado considerablemente y se han llevado a cabo numerosos estudios consiguiendo recubrimientos capaces de proteger a los metales incluso en ambientes muy adversos.

Un ejemplo de lo que se acaba de mencionar ocurre con los aceros inoxidable. Estos aceros de partida cuentan con una buena resistencia a la corrosión en condiciones climatológicas y ambientales normales, pero no son tan resistentes cuando se encuentran en entornos de atmósfera marinos en presencia de agentes corrosivos como el cloro, el oxígeno y el agua, que inician la disolución localizada en la superficie del acero penetrando la capa de óxido de cromo y dañando el material (Figura 11). Para contrarrestar este fenómeno, los compuestos basados en polímeros resultan una solución idónea para este tipo de casos.



Figura 11. Acero inoxidable corroído

Un gran número de matrices poliméricas han sido evaluadas como recubrimientos anticorrosión, sin embargo, la falta de adherencia de estas al acero frustra la utilización de muchas de ellas. Las resinas epoxi son matrices poliméricas compatibles con el medio ambiente y que ofrecen características como gran estabilidad térmica, bajo coeficiente de expansión térmica y una alta capacidad de adherencia, que resultan muy interesantes para desempeñar el papel de recubrimiento protector.

Si se quiere obtener un recubrimiento con prestaciones de máximo nivel, debemos mezclarlo con aditivos capaces de mejorar la resistencia a la fricción, la resistencia a la corrosión, la adhesión e incluso de conseguir que el recubrimiento se regenere cuando sufra un daño. Para ello, se pueden utilizar como aditivos el grafeno o líquidos iónicos entre otros. [41]

1.4.1 Recubrimientos con líquido iónico [24]

En gran parte de los campos tecnológicos, puede decirse que los líquidos iónicos han provocado un gran impacto en el desarrollo de nuevos polímeros termoestables, como ya se ha mencionado en el epígrafe 1.2. Esto ocurre con mayor énfasis si se trata de materiales de resina epoxi.

La resina epoxi modificada por la adición de ILs es objeto de interés a nivel mundial gracias a sus características mejoradas y sus aplicaciones potenciales. Los RT-ILs desempeñan muchos roles cuando son utilizados como aditivos de esta resina, desde catalizadores y agentes de curado hasta plastificantes.

Muchos estudios recientes se están centrando en el efecto que tienen estos aditivos en el comportamiento tribológico de la resina epoxi, con la intención de mejorar las pobres características tribológicas que ofrece la resina pura. Los ILs ya han demostrado su habilidad para reducir la dureza de la resina pura, reduciendo el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste de la resina epoxi.

En trabajos previos del grupo, se observó que la dispersión en la que se logró una mayor compatibilidad con la matriz de resina epoxi se llevó a cabo con un 9% en peso de líquido iónico tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio (L108), que es el que se ha utilizado para este trabajo.

En este caso, el líquido iónico genera una reducción de dureza y de la temperatura de transición vítrea en el material, a la vez que provoca un aumento de ductilidad en el mismo. Además, el IL induce un comportamiento autorreparador del daño sufrido en el material.

Muchos resultados recientes muestran que la técnica Spin-Coat para aplicar recubrimientos de resina epoxi con ILs ofrece unos resultados óptimos ya que consigue una gran homogeneidad en el recubrimiento y un reparto del líquido iónico uniforme. Esta técnica es la que se ha utilizado en el desarrollo de este estudio.

1.5 Ensayo de adherencia [42]

Como ya se ha comentado anteriormente, una gran cantidad de matrices poliméricas han sido evaluadas para utilizarse como recubrimientos protectores de los aceros, mostrando altas prestaciones para desempeñar ese papel. A pesar de esto, existe un inconveniente en muchos casos que impide su utilización. Este inconveniente es la falta de adherencia de la matriz polimérica al

elemento de acero que se quiera recubrir, es decir, en muchos casos el recubrimiento no consigue fijarse de manera adecuada al acero provocando una disminución muy notable de sus características protectoras, de esta forma el acero sufre daños y se corroe más rápidamente, como se muestra en la figura 12.



Figura 12. Recubrimiento fallido por falta de adherencia

Con el fin de evitar estos daños en los materiales que pueden derivar en grandes pérdidas económicas, se realizan ensayos de adherencia que ponen a prueba las matrices poliméricas destinadas a funcionar como recubrimientos de protección. De esta forma se tiene información acerca de la capacidad adhesiva del recubrimiento en cuestión, estando así en disposición de utilizarlo en los casos para los que es válido y de restringir su uso en los casos para los que no lo es. [43]

Para la realización de estudios de adhesión por tracción, la norma española UNE-EN ISO 4624:2016, propone someter el recubrimiento a un esfuerzo de tracción aumentando la carga progresivamente (no superior a 1 MPa/s) hasta que se produce la fractura.

Este ensayo proporciona la tensión en megapascales que ha sido necesaria ejercer para provocar la separación de la sufridera y la pieza de acero.

La tensión viene dada por la fórmula:

$$\sigma = F/A$$

Donde: - F es la fuerza de rotura en Newtons.

-A es el área de la sufridera, en milímetros cuadrados.

Para ello inicialmente se pega una sufridera o “dolly” directamente al recubrimiento en cuestión (suponiendo que ya ha superado el período de curado) mediante un adhesivo especial que se deja curar durante 24 horas. Una vez la sufridera está correctamente pegada al recubrimiento como ocurre en la Figura 13, se ejerce el esfuerzo de tracción en ella mediante un equipo de tracción hasta que consigue fracturar parte del recubrimiento llevándose consigo como sucede en la Figura 14.



Figura 13. Sufridera y recubrimiento sobre disco de acero antes del ensayo de adherencia



Figura 14. Sufridera y recubrimiento sobre disco de acero tras ensayo de adherencia

Se debe llevar mucho cuidado ya que es importante que la fractura se produzca en el recubrimiento protector y no en la capa de adhesivo, puesto que si es así el ensayo no ofrece ningún tipo de información acerca de la capacidad adhesiva del recubrimiento. De hecho, la propia norma indica que si la fractura está directamente ligada al adhesivo con esfuerzos inferiores a 5 MPa, la utilización de otro tipo de adhesivos proporcionará resultados más convenientes.

En función de esto, clasificamos la fractura en tres tipos:

- Fractura adhesiva: la fractura ocurre en la zona de contacto entre capas, es decir, el recubrimiento final en la cara de la sufridera difiere del recubrimiento final de la pieza de acero, como se muestra en la figura 15. Es el tipo de fractura que se desea conseguir.
- Fractura cohesiva: la fractura tiene lugar en una capa del recubrimiento, es decir, el recubrimiento final en la cara de la sufridera es el mismo que el recubrimiento final de la pieza de acero, como se muestra en la figura 15. No interesa conseguir este tipo de fractura.
- Fallo de cohesión: separación visible del propio adhesivo en el recubrimiento o en la cara de la sufridera, es decir, no hay restos del recubrimiento en la cara de la sufridera, como se muestra en la figura 15. No interesa conseguir este tipo de fractura.

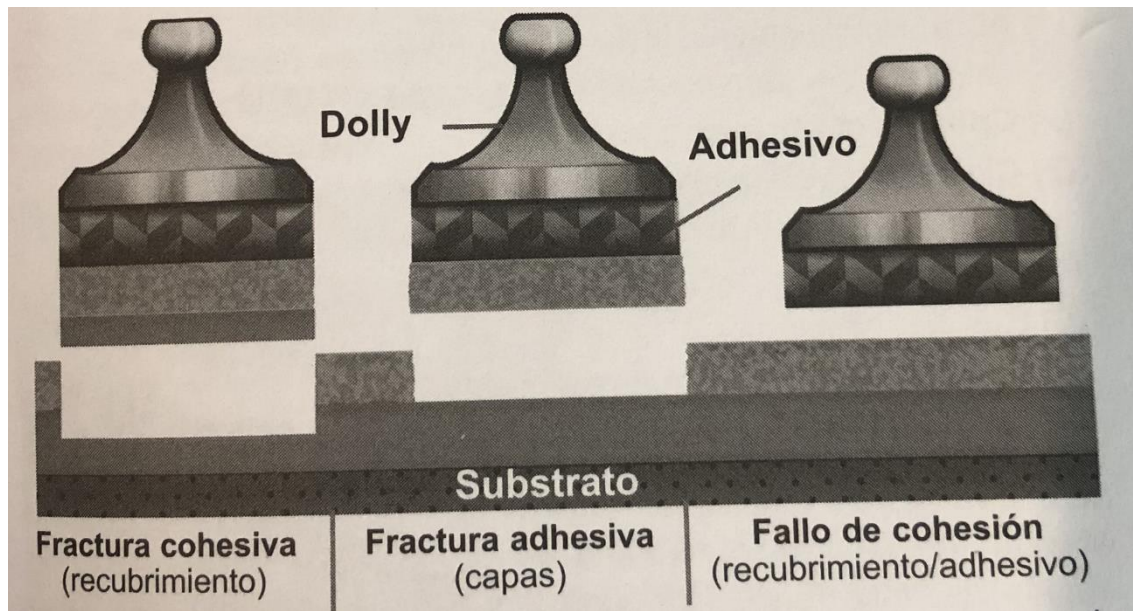


Figura 15. Explicación gráfica de tipos de fractura

1.5.1 Posibles ensayos de adherencia [44]

A parte del ensayo de tracción que se acaba de mencionar y que es el más utilizado para los adhesivos, existen otro tipo de ensayos para evaluar la capacidad de adherencia que ofrecen.

- Determinación del deslizamiento: método de ensayo con el fin de conocer la resistencia de los adhesivos al deslizamiento vertical. Es aplicable a todos los adhesivos empleados en la colocación de revestimientos.
- Determinación de la resistencia a la cizalladura de los adhesivos en dispersión y de los adhesivos de resinas de reacción: método de ensayo con el fin de conocer la resistencia a la cizalladura de los adhesivos de resinas en dispersión.
- Determinación del tiempo abierto: método de ensayo con el fin de conocer el tiempo abierto de todo tipo de adhesivos. Siendo el tiempo abierto el intervalo máximo de tiempo dado en minutos durante el cual el adhesivo consigue mantener, como mínimo, el valor de resistencia a la tracción especificado en la norma EN 12004, lo que es igual a $0,5 \text{ N/mm}^2$ como valor mínimo para todos los adhesivos.

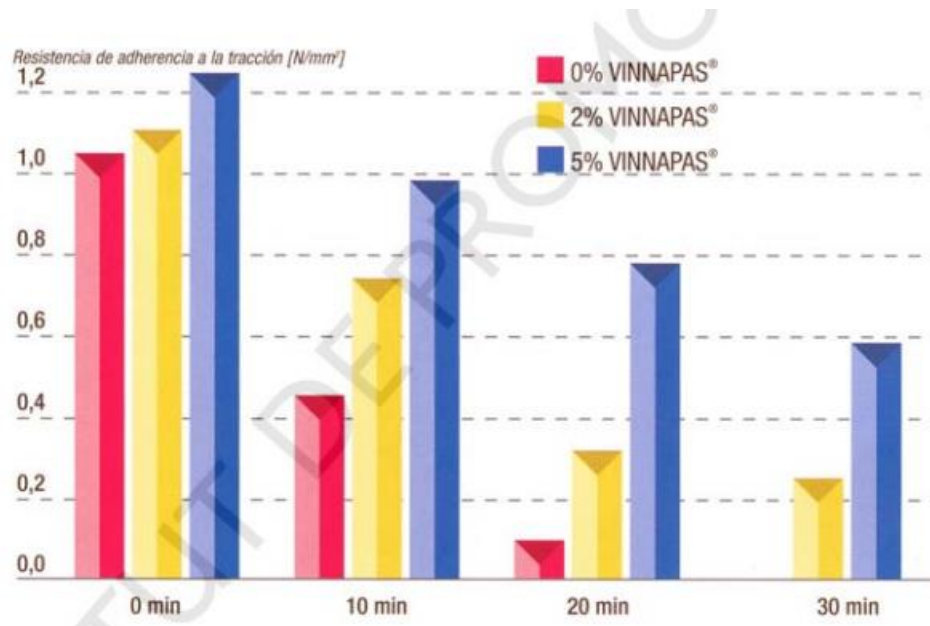


Figura 16. Tiempo abierto según la resistencia de adherencia a la tracción de un adhesivo para baldosas cerámicas con aditivos de resina polimérica

- Determinación de la capacidad humectante: método de ensayo con el fin de conocer la capacidad humectante de un adhesivo de cualquier tipo.

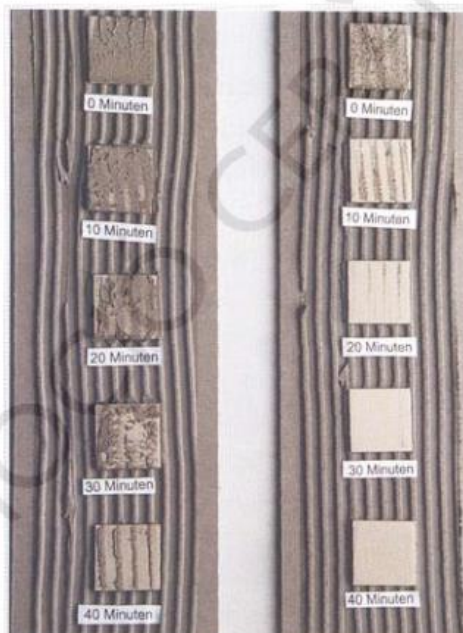


Figura 17. Capacidad humectante de un adhesivo cementoso con aditivos poliméricos (izquierda) y otro que no las contiene (derecha), para distintos tiempos abiertos

- Determinación de la deformación transversal de adhesivos y materiales de rejuntado cementoso: método de ensayo con el fin de determinar la deformación transversal de adhesivos y materiales de rejuntado. Se excluyen aquellos materiales que presenten propiedades elásticas como es el caso de la resina epoxi utilizada en este estudio.

- Determinación de la resistencia química de morteros de resinas de reacción: método de ensayo utilizado para obtener la resistencia química de adhesivos y materiales de rejuntado. El daño químico ocasionado se cuantifica mediante la variación de masa y de diámetro de las probetas, también por la variación de la resistencia a la compresión.

Capítulo 2. Objetivos

Los objetivos que se desean conseguir con este trabajo de fin de grado son los siguientes:

- Optimizar el método de obtención de recubrimientos de capa simple sobre acero al carbono y films de capa simple y capa doble mediante la técnica Spin-Coating.
- Caracterizar los materiales de los recubrimientos desde el punto de vista físico, térmico y dinámico-mecánico, mediante la obtención de films de estos materiales.
- Determinar la adherencia de los recubrimientos mediante ensayos normalizados.
- Determinar la resistencia a la fricción y desgaste mediante ensayos punzón sobre disco.

Capítulo 3. Materiales, equipos y procedimiento experimental

3.1 Materiales empleados

En este apartado se exponen los materiales que se han utilizado en el desarrollo de este trabajo.

3.1.1 Resina epoxi

El presente trabajo se basa en el estudio de recubrimientos y films elaborados con resina epoxi modificada con líquido iónico y sin modificar.

La resina epoxi la conforman dos productos de partida, un prepolímero y un agente de curado, ambos fabricados por SP Systems y suministrados por JEMG Gazechim Composites Iberica bajo el nombre comercial de Ampreg 22.

En este caso, el prepolímero empleado es el digliciléter de bisfenol A (DGEBA), cuya estructura química es la siguiente:



Figura 18. Resina epoxi SP systems

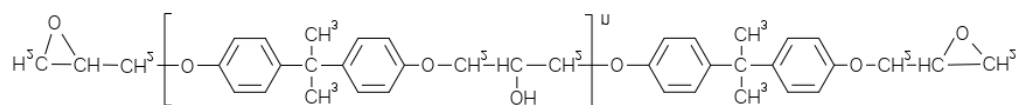


Figura 19. Estructura química de la resina epoxi

El endurecedor, también llamado agente de curado, promueve o controla la reacción de curado, favoreciendo el entrecruzamiento de las redes epoxi. Ha sido empleado un agente de curado rápido, en una proporción del 28% en peso, formado por una mezcla de cuatro aminas:

- 2-piperazin-1-yetilamina (C₆H₁₅N₃).
- 3,6-diazoctano-1,8-diaminotrietilentetramina (C₆H₁₈N₄).
- 3,6-dioxaoctametildiamina (C₆H₁₆N₂O₂).
- 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (C₁₀H₂₂N₂)

3.1.2 Líquido iónico Tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio (L108)

Se ha utilizado el tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio (L108) como líquido iónico aprótico para modificar la resina epoxi con el fin de mejorar sus propiedades tribológicas y así reducir el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste de la resina. También se ha utilizado para aumentar la capacidad de adherencia de la resina epoxi.

Se trata de un líquido iónico comercial, proporcionado por io-li-tec (Alemania) y su estructura química es la siguiente:

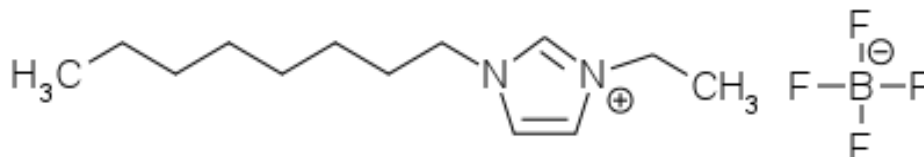


Figura 20. Estructura química del tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio (L108)

El L108 presenta una temperatura de degradación de 417°C, correspondiente a la pérdida del 50% de su masa (Figura 21).

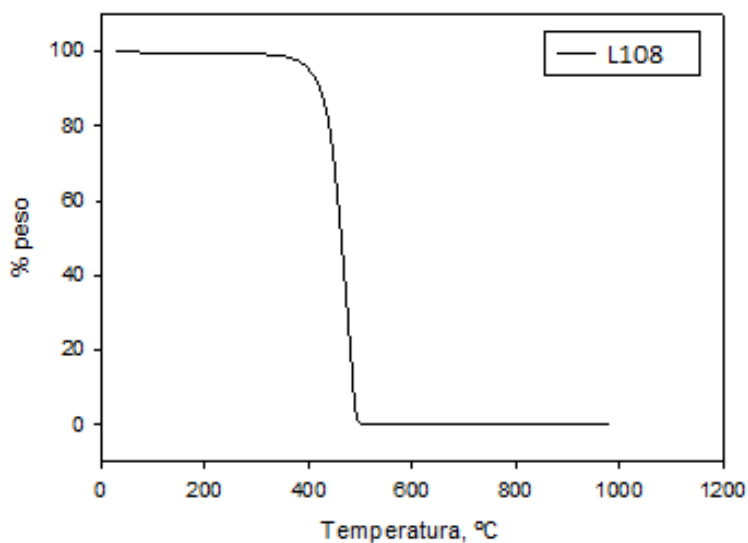


Figura 21. Análisis TGA del L108

A continuación, se muestra el espectro infrarrojo de este líquido iónico:

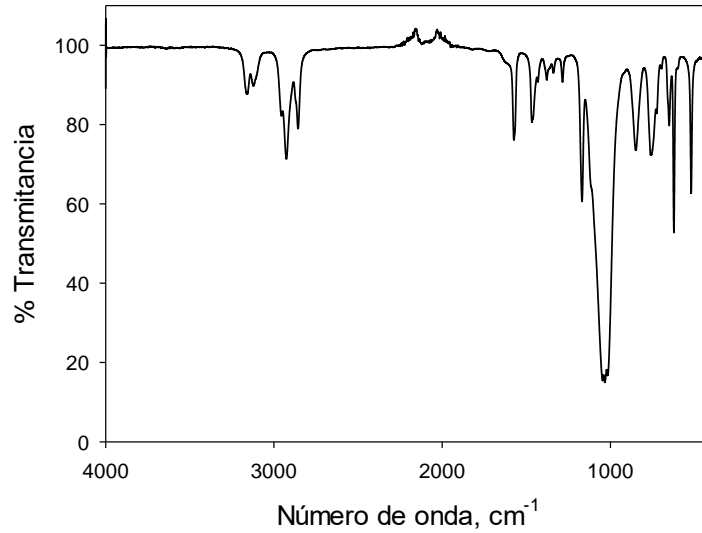


Figura 22. Espectroscopía infrarroja del L108

Tabla 1. Características del líquido iónico

| | |
|--------------------------------------|-----------------------|
| Densidad | 1,2 g/cm ³ |
| Viscosidad (25°C) | 0,2 Pa·s |
| Peso molecular | 282,129 g/mol |
| Temperatura de fusión | -79 °C |
| Temperatura de descomposición | 417 °C |
| Conductividad | 0,81 mS/cm |

3.1.3 Acero AISI 1015

Puesto que este trabajo se basa en recubrimientos protectores para aceros, las piezas que se han utilizado para aplicarles los recubrimientos son discos de acero al carbono AISI 1015 de 5 cm de diámetro, como ejemplo de uno de ellos se incluye una imagen a continuación:



Figura 23. Disco de acero AISI 1015

Este acero presenta las siguientes características y composición:

Tabla 2. Composición del acero AISI 1015

| | %C | %Si | %Mn | %P | %S |
|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1015 | 0,12-0,18 | 0,10-0,35 | 0,30-0,60 | 0,040 max | 0,050 max |

Tabla 3. Características del acero AISI 1015

| | |
|---|------------------------|
| Densidad | 7,87 g/cm ³ |
| Módulo elástico en tracción | 190 – 210 GPa |
| Alargamiento de rotura en tracción | 18 % |
| Dureza (Brinell) | 101 - 111 |
| Coefficiente de expansión térmica | 11,9 μm/m°C |
| Conductividad térmica | 51,9 W/mK |

3.1.4 Acero AISI 52100

Para realizar los ensayos tribológicos de este estudio, se han utilizado bolas de acero AISI 52100 de 2 mm de radio situándolas en contacto continuo sobre los discos de acero AISI 1015 recubiertos. El acero AISI 52100 es un acero de rodamientos.



Figura 24. Bolas de acero de rodamiento AISI 52100

Este acero presenta las siguientes características:

Tabla 4. Composición del acero AISI 52100

| | %C | %Si | %Mn | %P | %S | %Cr | %Ni | %Mo | %Cu |
|--------------|-------------|-------------|-------------|-----------|-----------|-------------|----------|----------|----------|
| 52100 | 0,95 - 1,05 | 0,15 - 0,35 | 0,25 - 0,45 | 0,025 max | 0,025 max | 1,40 - 1,65 | 0,30 max | 0,08 max | 0,20 max |

Tabla 5. Características del acero AISI 52100

| | |
|---|------------------------|
| Densidad | 7,80 g/cm ³ |
| Módulo elástico en tracción | 200 GPa |
| Alargamiento de rotura en tracción | 10 - 15 % |
| Dureza (Brinell) | 375 - 415 |
| Coefficiente de expansión térmica | 12,3 μm/m°C |
| Conductividad térmica | 42,4 W/mK |

3.1.5 Poliestireno

Se trata de un polímero termoplástico que se obtiene de la polimerización de monómeros de estireno. Las características principales que presenta este material es que es transparente, rígido y quebradizo, resistente al impacto y a los cambios de temperatura. El poliestireno utilizado ha sido suministrado por Sigma-Aldrich Química, S.A (Tres Cantos Madrid), referenciado a su catálogo como 182427. Se trata de un homopolímero presentado en forma de grana.

El poliestireno se ha utilizado para fabricar los substratos sobre los que se elaboran los recubrimientos de resina y resina modificada con líquido iónico para después despegarlos de este substrato de poliestireno quedándonos de esta manera con el material en forma de film.

La estructura química del poliestireno es la siguiente:

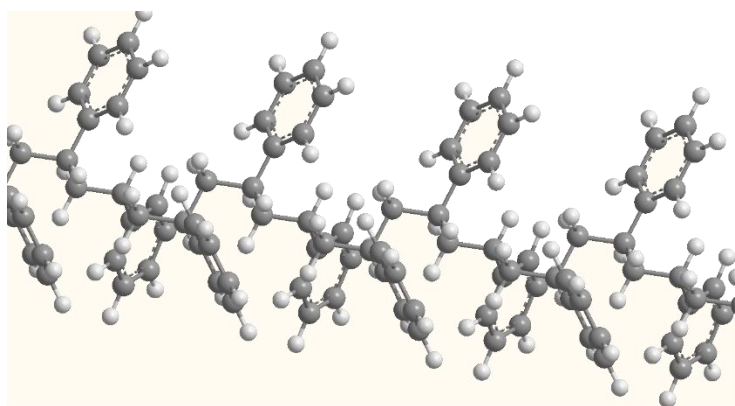


Figura 25. Estructura del poliestireno

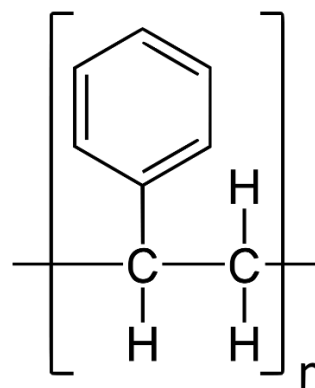


Figura 26. Estructura química del poliestireno

Tabla 6. Características del poliestireno

| | |
|---|------------------------|
| Densidad | 1,04 g/cm ³ |
| Módulo elástico en tracción | De 3 a 3,4 GPa |
| Carga de rotura en tracción | De 40 a 60 MPa |
| Alargamiento de rotura en tracción | De 1 a 4 % |
| Dureza Shore D | De 85 a 90 |
| Resistencia al impacto Charpy | 2 kJ/m ² |

3.2 Equipos empleados

En el desarrollo de este estudio se han utilizado diferentes equipos que se van a mostrar a continuación de manera ordenada y separados en tres grupos:

- Equipos para la obtención de las muestras.
- Equipos para la caracterización del material.
- Equipos para el estudio tribológico de los recubrimientos sobre acero.

3.2.1 Equipos para la obtención de las muestras

3.2.1.1 Prensa de moldeo por compresión

Se han obtenido probetas de poliestireno mediante moldeo por compresión. Esta técnica de transformación de plásticos consiste en introducir el material en un molde caliente abierto, cerrándolo posteriormente mediante una prensa hidráulica. El poliestireno en forma de polvo, se deposita entre los dos platos calientes de la prensa y se somete a un ciclo de presión y temperatura para conseguir moldearlo con la forma deseada. Los discos se obtuvieron con la ayuda de una prensa de montaje hidráulica de la marca "Hitech Europe" EP 15 (Figura 27). Esta prensa de montaje permite la obtención de probetas en forma de disco controlando la presión y la temperatura. Sus características técnicas son:

- Estructura de resina reforzada antichoque y anticorrosión.
- Funcionamiento neumático y programación electrónica.
- Selector subida/bajada. o Molde intercambiable para probetas de 20, 30, 32, 38, y 40 mm de diámetro.
- Temperatura de trabajo: de 0º a 200ºC.
- Presión manual: de 0 a 6 bar, con lectura directa.
- Regulación temporal del calentamiento programable.
- Electroválvula para selector de enfriamiento.
- Carga y descarga de agua.
- Alimentación: 220V.
- Potencia: 1200W.
- Dimensiones: 350 x 400 x 620mm.
- Peso: 40Kg.

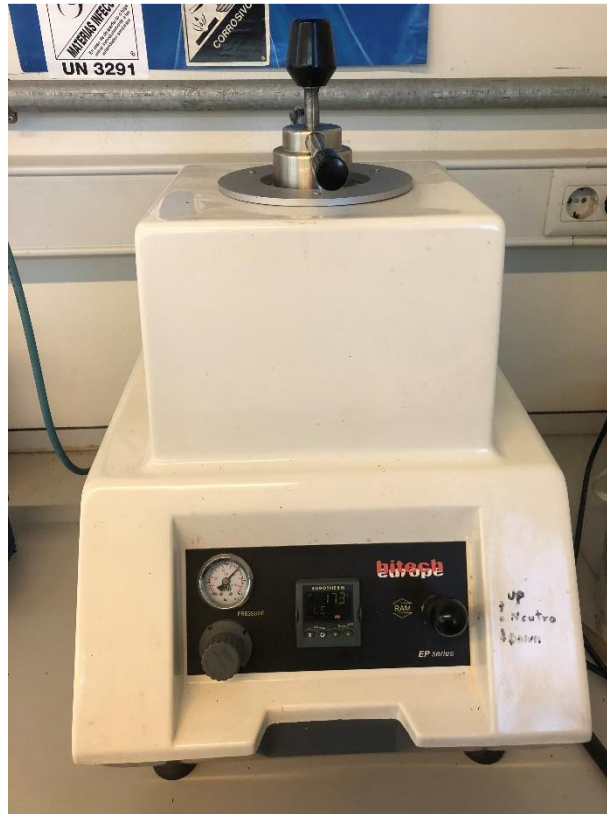


Figura 27. Prensa de moldeo hidráulica "Hitech Europe" EP 15

3.2.1.2 Spin Coater

El equipo Spin Coater que se ha utilizado es el modelo Spin 150i infinite de POLOS TM, el cual se puede observar junto a la bomba de vacío en la Figura 28. Este equipo está fabricado en politetrafluoroetileno (PTFE) y permite trabajar con sustratos cuyo diámetro esté comprendido entre 5 y 200 mm. Es utilizado para preparar los recubrimientos sobre las piezas de poliestireno y acero mediante la fuerza centrífuga, es decir, para distribuir el material del nanocomposite por toda la superficie dando lugar a una capa exterior que pueda ser ensayada.

Las características de este equipo ser resumen a continuación:

- Rango de velocidades: De 1 a 12000 rpm
- Resolución de velocidad: 0,1 rpm
- Dirección de rotación: a izquierda o a derecha
- Aceleración máxima: 30000 rpm/s



Figura 28. Spin Coater 150i Infinite de POLOS TM

3.2.1.3 Balanza digital

Para medir el peso del líquido iónico, del prepolímero y del endurecedor para elaborar los nanocomposites se utiliza una balanza digital de alta precisión de la casa Sartorius modelo ED224S. Como características más significativas:

- Peso máximo admisible de 220 g.
- Precisión de 0,1 mg.
- Calibración totalmente automática.
- Posee protector contra corrientes de aire.



Figura 29. Balanza digital Sartorius ED224S

3.2.1.4 Estufa de vacío

Para el curado de los recubrimientos sobre discos de poliestireno y de acero, se ha utilizado una estufa de vacío Binder APT VD23 (Binder GmbH, Tuttlingen, Alemania) con calefacción y posibilidad de conexión a vacío (presión mínima soportada de 0,01 mbar). La potencia nominal de la estufa es de 0,8 kW. El rango de calentamiento se encuentra entre temperatura ambiente y 200 °C con una resolución de 1 °C y una precisión de $\pm 3^{\circ}\text{C}$.



Figura 30. Estufa de vacío Binder APT VD23

3.2.2 Equipos para la caracterización del material

3.2.2.1 Calorímetro diferencial de barrido

Para la determinación de la temperatura de transición vítrea de las muestras tanto de resina pura como modificada con el líquido iónico, se utilizó un calorímetro diferencial de barrido DSC-822e de Mettler-Toledo (Figura 31). Las características principales del equipo son:

- Intervalo de temperatura: -150 – 700 °C.
- Exactitud térmica: $\pm 0,2$ °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: 0,04 μ W.
- Temperatura modulada.
- Software STARe.
- Robot automuestreador de 34 posiciones.
- Controlador de gases de purga.



Figura 31. Calorímetro diferencial de barrido Mettler-Toledo DSC-822e

3.2.2.2 Termobalanza

El análisis termogravimétrico de las muestras, se realizó en un analizador termogravimétrico TGA/DSC 1HT de Mettler-Toledo (Figura 32), con las siguientes características:

- Horno horizontal, con un rango de temperatura desde ambiente hasta 1600 °C.
- Exactitud térmica de $\pm 0,5$ °C.
- Reproducibilidad térmica de $\pm 0,3$ °C.
- Carga máxima de 1 g, tras el tarado.
- Registro simultáneo de la señal de flujo de calor.
- Resolución de 0,1 μ g.
- Deriva de la línea de base < 2 μ g.
- Robot automuestreador de 34 posiciones.



Figura 32. Analizador termogravimétrico Mettler-Toledo TGA/DSC 1HT

3.2.2.3 Espectrómetro infrarrojo

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica de utilidad en la identificación de todo tipo de compuestos orgánicos e inorgánicos, en la determinación de grupos funcionales en matrices orgánicas, así como en el estudio de la composición molecular de superficies. Debido a la extensa gama de accesorios de muestreo es posible analizar casi cualquier sólido, líquido o gas, de forma cualitativa o cuantitativa.

Se ha utilizado un equipo Thermo Nicolet 5700 como el que se aprecia en la Figura 33. El sistema óptico utiliza el principio del interferómetro de Michelson de barrido continuo con conducción de espejo móvil mediante colchón neumático y dispone de una bancada óptica monobloque, construida de una aleación de aluminio obtenida mediante fundición inyectada a alta presión, lo que le confiere una estabilidad excepcional, característica imprescindible en un sistema FTIR de altas prestaciones.

Las principales características y especificaciones del equipo se recogen a continuación:

- Interferómetro tipo Michelson de geometría en 45°, de colchón de aire generado por el propio mecanismo interferométrico, de modo que no necesita fuente externa de gas para trabajar.
- Alineamiento automático y autoalineamiento dinámico continuo asistido por láser.
- Resolución: 0,5 cm⁻¹.
- Velocidad de barrido del espejo móvil comprendida entre 0,158 y 5,06 cm/s.
- Precisión en longitud de onda mayor de 0,01 cm⁻¹ para cada punto de dato, medida a 2000 cm⁻¹ y controlada por láser.
- Precisión en ordenadas mayor del 0,07 % de desviación, medida a 4 cm⁻¹ con lámina de poliestireno de 8 μm.

- Divisor de haz de Ge/KBr, con un intervalo espectral de 7400 a 350 cm^{-1} .
- Detector DTGS/KBr, con un intervalo espectral de 12500 a 350 cm^{-1} .
- Fuente infrarroja cerámica, operando a 1252°C, con un intervalo espectral de 9600 a 15 cm^{-1} .
- Láser de referencia de helio-neón, operando a 15798 cm^{-1} , prealineado y de alta capacidad.
- Generador de gas de purga, para eliminar la contribución espectral ambiental.
- Programa «Omnic», para la evaluación y manipulación de espectros.
- Accesorio «Smart Orbit», para el análisis por reflexión total atenuada de sólidos y líquidos.
- Accesorio de acoplamiento al analizador termogravimétrico para el análisis de los gases desprendidos por la muestra en el horno del mismo.



Figura 33. Espectrómetro infrarrojo Thermo Nicolet 5700

3.2.2.4 Analizador Dinámico-Mecánico (DMA)

Se utilizó un analizador dinámico-mecánico DMA Q800 de TA Instruments (ver Figura 34 y 35), para estudiar el comportamiento viscoelástico de los nuevos materiales de resina epoxi y resina epoxi modificada con IL de 1 y 2 capas. La técnica permite medir las propiedades viscoelásticas empleando pruebas oscilatorias dinámicas. En la Tabla 7 se muestran sus características técnicas. 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. 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° C hasta los 600° C). El GCA utiliza gas nitrógeno frío generado a partir de un calentamiento controlado del nitrógeno líquido.

Tabla 7. Características del analizador dinámico-mecánico DMA Q800 de TA Instruments

| | |
|--|---------------------------------|
| Fuerza Máxima | 18 N |
| Fuerza Mínima | 0,0001 N |
| Resolución de Fuerza | 0,00001 N |
| Resolución de Deformación | 1 nanómetro |
| Rango de Módulo | 10^3 a 3×10^{12} Pa |
| Precisión de Módulo | $\pm 1\%$ |
| Sensibilidad de $\tan \delta$ | 0,0001 |
| Resolución de $\tan \delta$ | 0,00001 |
| Rango de Frecuencia | 0,01 a 200 Hz |
| Rango de Deformación Dinámica de la Muestra | $\pm 0,5$ a $10000 \mu\text{m}$ |
| Rango de Temperatura | - 150 a 600 °C |
| Ritmo de Calentamiento | 0,1 a 20 °C/min |
| Ritmo de Enfriamiento | 0,1 a 10 °C/min |
| Estabilidad Isotérmica | $\pm 0,1$ °C |

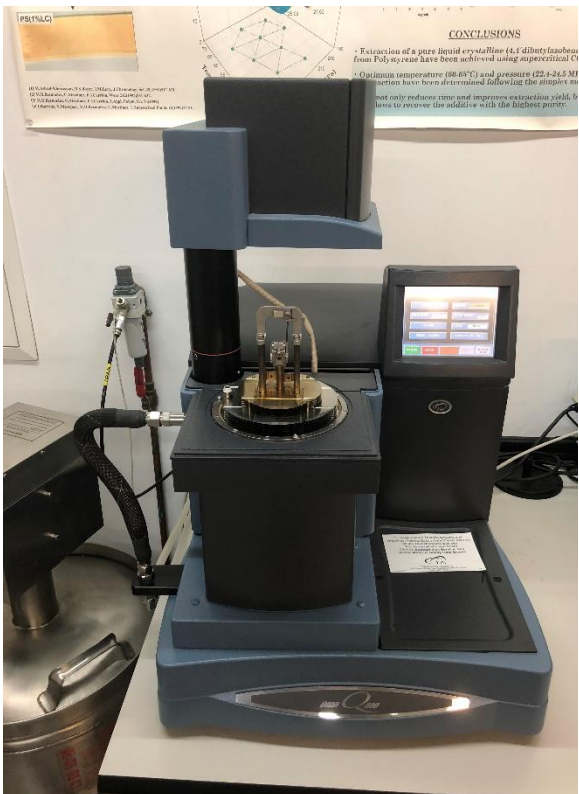


Figura 34. Analizador dinámico-mecánico TA Instruments DMA Q800, a.



Figura 35. Analizador dinámico-mecánico TA Instruments DMA Q800, b.

3.2.2.5 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 36. Este equipo puede obtener imágenes tanto en alto vacío como en presión variable.

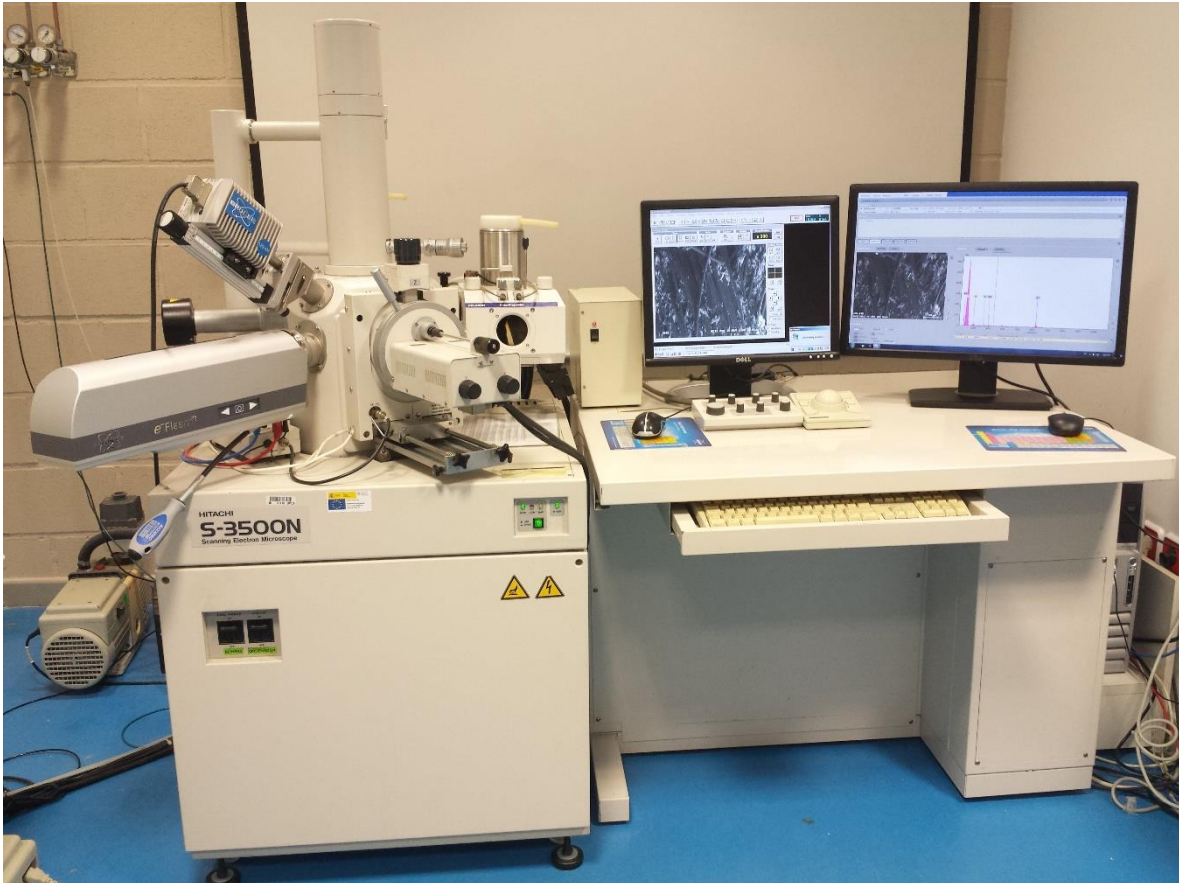


Figura 36. Microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3500N

Sus elementos y las principales características se presentan a continuación:

- 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 37.
- 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 750000 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 de un área seleccionada.



Figura 37. Detector de retrodispersados

3.2.2.6 Microperfilómetro

El equipo utilizado ha sido el perfilómetro óptico modelo Talysurf CLI 500 de Taylor Hobson, que puede observarse en la Figura 38. 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 μ m.
- Distancia de trabajo: 10 mm.
- Nivel de ruido: 18 nm.
- Límite de la pendiente en superficies reflectantes.



Figura 38. Microperfilómetro Talysurf CLI 500

El microperfilómetro que se observa en la Figura 38 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:

- 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 tras los ensayos punzón sobre disco. El daño superficial supone la suma de las áreas A1, A2 y A3 que se muestran en la Figura 39.
- Rugosidad superficial: es posible medir la rugosidad existente en las superficies que se desee siempre y cuando no sean más grandes de lo que el dispositivo permite, mediante la técnica láser.
- Área ocupada por defectos (%): en función del perfil que presente la superficie.

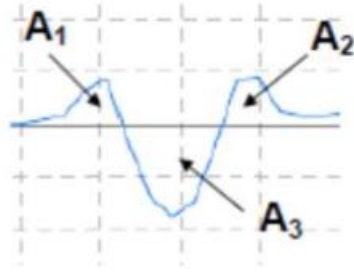


Figura 39. Áreas consideradas para la medida del daño superficial

3.2.2.7 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 40. Microscopio óptico Leica DM R

Se ha utilizado para observar las huellas de los ensayos tribológicos sobre los recubrimientos y en las bolas de acero AISI 52100.

3.2.2.8 Lupa óptica

El equipo ha sido utilizado para observar las huellas de adhesión sobre los recubrimientos tras realizar sobre ellos el ensayo de adhesión, es el modelo Olympus SZ61 que se observa en la Figura 41. Lleva acoplada la cámara Leica y posee iluminación flexible que puede ser utilizada para zonas irregulares o con cavidades. Posee los siguientes grados de magnificación: 0,67x – 4,5x.



Figura 41. Lupa óptica Olympus SZ61

3.2.2.9 Rugosímetro

El rugosímetro que se muestra en la Figura 42 se ha utilizado para medir la rugosidad de las probetas. Se trata del 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.



Figura 42. Rugosímetro Profilest SM-7

3.2.3 Equipos para el estudio de los recubrimientos sobre acero

3.2.3.1 Tribómetro

Los ensayos de fricción y desgaste se han realizado a temperatura ambiente, bajo la configuración punzón sobre disco, utilizando el tribómetro Implant Sciences Corporation, modelo ISC-200 (Figura 43 y 44).



Figura 43. Tribómetro Implant Sciences Corporation ISC-200, a



Figura 44. Tribómetro Implant Sciences Corporation ISC-200, b

Este tribómetro de configuración en punzón sobre disco mantiene en todo momento el contacto entre la bola colocada en el punzón y el recubrimiento que estamos estudiando, pudiendo variar la carga y la velocidad. El sistema es capaz de medir el coeficiente de fricción en función de la distancia en tiempo real mediante un programa informático instalado en el equipo.

3.2.3.2 Dinamómetro

Para la realización de las pruebas de adherencia se ha utilizado un dinamómetro automático del fabricante DeFelsko, modelo PosiTest AT-A automatic adhesion tester, ver figura 45.



Figura 45. Dinamómetro PosiTest AT-A automatic adhesion tester

Las características principales que presenta este equipo son:

- Está dotado de una bomba hidráulica automática controlada electrónicamente que aplica un esfuerzo de tracción de manera suave y continua.
- Rango total de tensión de tracción: desde 0,7 hasta 24 MPa.
- Es resistente al agua, al polvo y al impacto.
- Reduce los riesgos que están relacionados con elevadas cargas de tracción y reduce los esfuerzos del usuario.
- Proporciona la opción de programar el rango y el límite de tracción, el incremento de la tensión por unidad de tiempo, así como el tiempo del ensayo.
- Está dotado de una memoria interna.
- Presenta una pantalla resistente al impacto y al rayado, táctil y a color.

3.3 Procedimiento experimental

3.3.1 Preparación y elaboración de los substratos y del nanocomposite en forma de films y recubrimientos

3.3.1.1 Preparación de los substratos de poliestireno.

Para la obtención de nuevos nanocomposites de resina epoxi y resina epoxi modificada con líquido iónico (L108) en forma de films, en primer lugar hay que preparar los substratos sobre los que se depositarán estos nanocomposites de matriz epoxi.

Los substratos están hechos de poliestireno y se elaboran haciendo uso de la prensa de montaje EP 15 de la marca Hitech Europe. El proceso de elaboración es el siguiente:

1. Se toman 4 gramos de poliestireno con ayuda de la balanza.
2. Se introducen los 4 gramos de poliestireno en el equipo, que configuramos para que las condiciones de trabajo sean las siguientes:
 - Temperatura mínima: 35°C.
 - Temperatura máxima: 175°C.

- Presión: 4 bar.
 - Tiempo de calentamiento: 30 minutos.
3. Cuando termina el tiempo de calentamiento hasta 175 °C, comienza el tiempo o de enfriamiento hasta alcanzar de nuevo los 35°C, este paso se puede realizar de manera libre, o de manera forzada conectando una bomba de refrigeración mediante agua.
 4. Una vez alcanzada la temperatura de 35°C, se extrae la pieza y se le elimina el sobrante de los bordes, quedando como muestran las figuras 46 y 47.
 5. Cuando el sustrato ya está preparado, se mide la rugosidad del mismo.

En este caso, se han elaborado 6 sustratos para llevar a cabo todos los ensayos necesarios para el estudio.

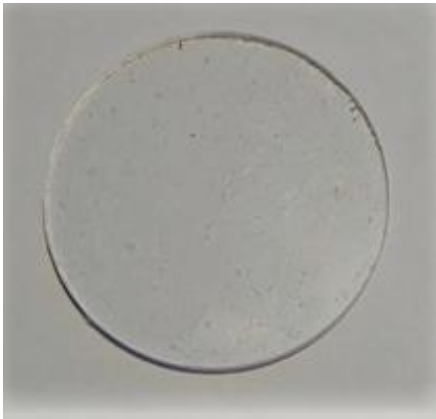


Figura 46. Sustrato de poliestireno, a

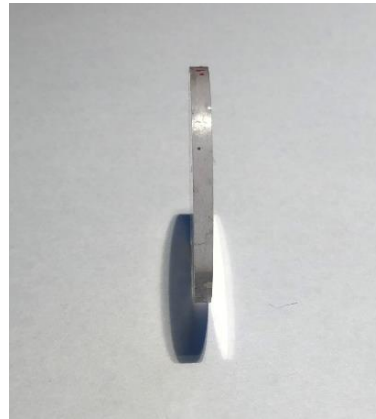


Figura 47. Sustrato de poliestireno, b

3.3.1.2 *Elaboración de films de resina epoxi y resina epoxi modificada con líquido iónico (L108) sobre sustratos de poliestireno.*

Realizamos una serie de ensayos para obtener films de resina con y sin líquido iónico, de capa simple y capa doble. A partir de estos films realizaremos posteriormente los diferentes estudios mediante infrarrojos, TGA, DSC, y DMA para caracterizarlos.

1. Se prepara 1 gramo de compuesto. En el caso de que sea sin L108, el compuesto estará formado por un 72% de resina y un 28% de endurecedor. Si se añade el líquido iónico al material, la proporción es de 9% de IL, 65,52% de resina y un 25,48% de endurecedor.
2. Se mezclan los materiales durante 3 minutos.
3. Cuando han pasado los 3 minutos, se introduce el sustrato en el equipo Spin Coating y con ayuda de una jeringuilla se vierte el nanocomposite sobre el sustrato.
4. Durante un minuto el sustrato gira horizontalmente a una velocidad de 3000 rpm, de esta forma el nanocomposite inyectado se distribuye de manera homogénea sobre la superficie de dicho sustrato.
5. Una vez se ha conseguido que el compuesto de resina se haya distribuido, introducimos el sustrato recubierto en la estufa a 60°C y lo dejamos curar durante 2 horas.

6. Cuando han pasado las dos horas se saca el sustrato de la estufa y si lo que se quiere obtener es un film de doble capa, se repite cada uno de los pasos anteriores y se vuelve a dejar curar en la estufa otras 2 horas.
Si queremos un film de capa simple podríamos pasar al siguiente paso.
7. Ya están los sustratos con la capa de resina sobre una de sus superficies, se despega dicha capa cuidadosamente ya que son muy frágiles y ya estaría el film preparado.

A continuación, se muestran los diferentes tipos de films:



Figura 48. Film de RE_1C



Figura 49. Film de RE_2C



Figura 50. Film de RE+9%L108_1C



Figura 51. Film de RE+9%L108_2C

3.3.1.3 *Elaboración de los recubrimientos de resina epoxi pura y resina epoxi modificada con L108 sobre discos de acero AISI 1015*

Se han obtenido recubrimientos de matriz epoxi con y sin líquido iónico de capa simple sobre discos de acero al carbono AISI 1015. Se realizarán ensayos de caracterización y se estudiarán sus capacidades adhesivas y tribológicas mediante microscopía óptica, microperfilometría, microscopía electrónica de barrido, ensayos de adhesión y ensayos tribológicos punzón sobre disco.

Para la obtención de los recubrimientos los pasos a seguir son exactamente los mismos que para la elaboración de films, con la única diferencia de que en este caso los sustratos son discos de acero AISI 1015 que previamente se han limpiado mediante ultrasonidos para eliminar la capa de grasa en

la cual se conservan para evitar su oxidación. Además, en este caso los recubrimientos son de capa simple.

3.3.2 Técnicas de caracterización

En este apartado se describen las técnicas utilizadas en el presente estudio para la caracterización de la resina epoxi modificada con líquido iónico y sin modificar en forma de film y de recubrimiento. La caracterización físico-química se realizó sobre los films mediante las principales técnicas de análisis térmico: calorimetría de barrido diferencial (DSC), termogravimetría (TGA) y análisis dinámico mecánico (DMA). También se realizó un análisis de espectroscopía infrarroja sobre estos films.

La caracterización superficial se ha realizado a partir de los recubrimientos sobre acero mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía óptica y microperfilometría. También se han utilizado las técnicas de microscopía óptica, SEM y microperfilometría para evaluar el desgaste generado en los recubrimientos tras los ensayos tribológicos y de adhesión realizados.

3.3.2.1 Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

La técnica de calorimetría de barrido diferencial (DSC) mide la diferencia entre el flujo de calor de una muestra en relación con un crisol vacío de referencia sometido al mismo programa de temperatura. Ésta es una característica fundamental, ya que perturbaciones en la temperatura o en la atmósfera, afectan a los dos sistemas por igual y, por tanto, son compensadas al medir la diferencia entre las dos señales individuales. Esta técnica permite realizar ensayos en modo isotérmico, esto es, midiendo el flujo de calor en función del tiempo a una temperatura constante, o en 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. Entre los efectos térmicos que se pueden estudiar en los polímeros mediante la técnica de DSC cabe citar la temperatura de transición vítrea del material (T_g).

Condiciones en las que se ha realizado el ensayo:

- Calentamiento de 0 a 250°C.
- Aumento progresivo de la temperatura de 10°C/min.
- Enfriamiento de 250 a 0°C.
- Calentamiento de 0 a 250°C.
- Atmósfera de nitrógeno de 50 ml/min.
- Se han realizado dos ensayos para cada tipo de material.

3.3.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis por TGA representa una forma fácil y rápida de analizar la estabilidad térmica de los polímeros y puede ser utilizada como medida de las posibles transformaciones por encima de la temperatura de fusión o reblandecimiento del polímero. Se ha realizado para determinar la temperatura de descomposición del material.

Con esta técnica se detectan los cambios de peso que tienen lugar en una muestra sometida a un determinado tratamiento térmico. Los experimentos pueden realizarse midiendo el cambio de peso de la muestra al aumentar la temperatura a una velocidad constante, o bien variando el tiempo y manteniendo constante la temperatura. El análisis resultante se denomina, respectivamente, dinámico e isotérmico.

Condiciones en las que se ha realizado el ensayo:

- Calentamiento hasta 800 °C.
- Aumento progresivo de la temperatura de 10°C/min.
- Atmósfera de nitrógeno de 50 ml/min.
- Se han realizado dos ensayos para cada tipo de material.

3.3.2.3 Análisis dinámico-mecánico (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 52, 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 52. Mordazas equipo DMA

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.

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 módulo viscoso, que se relaciona con la energía mecánica que el material había absorbido 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).

Los ensayos se han realizado empleando el módulo de tensión para film. Las condiciones son las siguientes:

- Amplitud = 10 μm .
- Fuerza de tracción = 125%.
- Temperatura inicial = 30 $^{\circ}\text{C}$.
- Temperatura final = 100 $^{\circ}\text{C}$.
- Aumento progresivo de la temperatura de 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
- Frecuencia = 1 Hz.
- Coeficiente de Poisson = 0,44
- Se han realizado tres ensayos para cada tipo de material.

3.3.2.4 *Espectroscopía infrarroja*

La espectroscopía de infrarrojos es un tipo de espectroscopía de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético. Como las demás técnicas espectroscópicas, puede ser utilizada para identificar un compuesto o investigar la composición de una muestra. La espectroscopía infrarroja se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y, posiblemente, el acoplamiento vibracional.

Condiciones en las que se ha realizado el ensayo:

- Medidas realizadas en transmitancia.
- Número de Scans: 32.
- Se han realizado dos ensayos para cada tipo de material.

3.3.2.5 *Microscopía óptica*

Se ha utilizado un microscopio óptico LEICA modelo DMRX (Apartado 3.2.2.7) para estudiar la evolución de las huellas generadas en los ensayos de adherencia y tribología en las muestras ensayadas. Para ello, se han tomado distintas micrografías de las huellas.

3.3.2.6 *Microscopía electrónica de barrido (SEM)*

La caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) de los materiales poliméricos comprende una serie de aplicaciones que difieren en su estructura y micromorfología. En cada caso la estrategia de la exploración es distinta dependiendo de la naturaleza de cada material y de las posibilidades que se tienen para la preparación de las muestras. El microscopio electrónico de barrido es uno de los mejores métodos adaptados al estudio de la morfología de las superficies. A diferencia de un microscopio óptico, que utiliza fotones del espectro visible, la imagen obtenida por el SEM se genera por la interacción de un haz de electrones con una capa superficial y fina de la muestra mediante un proceso de rastreo. La simplicidad en la preparación de muestras para SEM es quizás la principal ventaja que ofrece esta técnica. El hecho de que la observación de la muestra se haga punto a punto, permite la utilización de muestras de cualquier tamaño y forma, y da lugar a una gran profundidad de campo.

En este caso se ha utilizado esta técnica microscópica para evaluar si el líquido iónico se encuentra correctamente distribuido dentro de la matriz polimérica de resina epoxi, observando que en toda la superficie del recubrimiento, el flúor, elemento característico del líquido iónico, se manifiesta de forma equitativa en todos los puntos.

Se utilizó el microscopio electrónico de barrido descrito en el apartado 3.2.2.5.

3.3.2.7 *Microperfilometría*

Se trata de una técnica para la medición de la topografía superficial, descrito en el apartado 3.2.2.6. Esto significa que el indicador mide la altitud de tan sólo un punto en un momento, y la probeta en estudio se mueve en una bandeja móvil con el fin de explorar la zona de medición completa.

Esta técnica permite realizar medidas de rugosidad media, daño superficial en el recubrimiento, rugosidad superficial, área ocupada por defectos y otras ya mencionadas en el epígrafe 3.2.2.6.

3.3.3 Técnicas de ensayo

3.3.3.1 Ensayo de adherencia

El ensayo de adherencia nos sirve para calcular la fuerza adhesiva del compuesto que estemos estudiando, en nuestro caso se trata de recubrimientos de capa simple de resina epoxi y resina modificada con L108 sobre acero al carbono, gracias a un equipo que ejercerá una fuerza de tracción de 1 MPa/s sobre una pieza llamada *Dolly* (sufridera) que estará pegada por su superficie lisa al recubrimiento del material adhesivo en cuestión.

Los ensayos de adherencia, sus utilidades y los distintos tipos que se pueden llevar a cabo se han explicado con detalle en el epígrafe 1.5 y 1.5.1.

Se ha utilizado el equipo PosiTest AT-A Automatic Adhesión Tester descrita en el epígrafe 3.2.3.2 y el procedimiento seguido para llevar a cabo el ensayo de adherencia siguiendo la norma UNE-EN ISO 4624 es el siguiente:

- El primer paso es elaborar el pegamento para pegar la Dolly. Esto se realiza mezclando los dos componentes que proporciona el equipo en proporción 1:1, en las cantidades que nos sean necesarias para realizar los ensayos.
- El siguiente paso es lijar muy suavemente la superficie utilizada de la Dolly para pegar esta al recubrimiento del adhesivo sobre la pieza de acero, en este estudio la superficie de las Dollys son de 10mm².
- Una vez lijada la superficie, se le aplica el pegamento sobre esta con ayuda de algún instrumento, en este caso es una espátula de madera.
- Cuando la superficie lisa de la Dolly ya está recubierta por el pegamento, se pega de la forma más recta posible en el recubrimiento del material adhesivo en cuestión.
- Si la Dolly ya está en contacto con el adhesivo, debemos mover lo mínimo posible la superficie de contacto y limpiar el sobrante del pegamento que sobresale por el borde debido a la presión ejercida en el momento de pegar la Dolly.
- Se dejan curar dos piezas pegadas durante 24 horas.
- Una vez las piezas ya han curado, se realiza el esfuerzo de tracción con el equipo antes mencionado, para ello:
 - Se encaja el cabezal móvil del equipo en la parte superior de la Dolly (la superficie pegada se encuentra en la zona inferior de la Dolly), y se le da la orden de acción al equipo.
 - El equipo ejerce la fuerza de tracción de 1 MPa/s hasta que consigue la separación de la Dolly y la pieza de acero, momento en el que el equipo para y muestra en el display el valor de la fuerza que ha necesitado para provocar la rotura.
 - Este proceso debe realizarse para un mínimo de 6 piezas, como indica la norma.

Es muy importante para este ensayo conocer cuando la rotura es válida y cuando no.

Para que la rotura sea válida, a la Dolly debe de quedar adherida parte del recubrimiento del adhesivo en contacto con su superficie lisa, de esta manera se estudia la fuerza necesitada para arrancar el recubrimiento adhesivo de la pieza en la que se ha aplicado inicialmente. En las figuras 53 y 54 se observa un ejemplo del resultado de un ensayo de adhesión bien ejecutado, en el que se

ve como se arranca de la pieza de acero el recubrimiento de resina que queda pegado en la superficie lisa de la Dolly, esto se ha explicado con más detalle en el epígrafe 1.5.

A continuación, se incluyen dos imágenes tomadas con la lupa descrita en el epígrafe 3.2.2.8 del resultado final del ensayo de adherencia bien ejecutado.

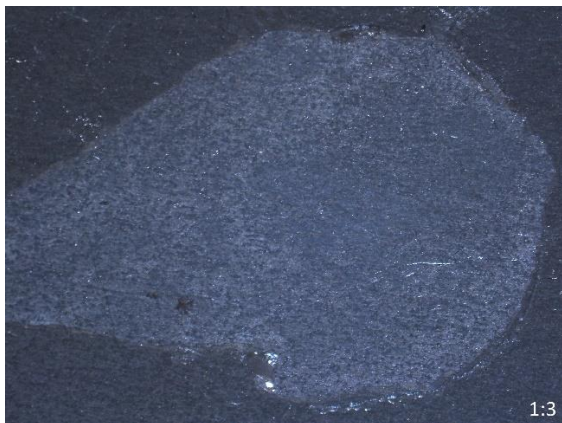


Figura 53. Huella sobre el recubrimiento ensayado. Escala 1:3



Figura 54. Sufridera con parte del recubrimiento ensayado arrancado satisfactoriamente. Escala 1:8,5

3.3.3.2 Ensayo tribológico

Se obtiene el coeficiente de fricción que se produce entre los recubrimientos de resina pura y modificada con L108 sobre las probetas de acero AISI 1015 y la bola del punzón del tribómetro que es acero de rodamiento AISI 52100.

Se realizarán ensayos con recubrimientos de resina pura de capa simple y con recubrimientos con resina y un 9% de L108 de capa simple también para estudiar las posibles mejoras que puede aportarle este compuesto a la resina. Para ello, se utilizará el tribómetro de configuración sobre disco descrito en el epígrafe 3.2.3.1.

En este estudio se han realizado los ensayos con las siguientes condiciones:

Tabla 8. Condiciones del ensayo tribológico

| | |
|-----------------------------------|---|
| Carga | 0,49 N |
| Distancia de deslizamiento | 500 m |
| Velocidad | 0,1 m/s |
| Radio de giro | 9 mm |
| Radio esférico de la bola | 2 mm |
| Presión media de contacto | 0,04 GPa |
| Presión máxima de contacto | 0,06 GPa |
| Rugosidad de los discos | 0,489 ± 0,056 |
| Nº de ensayos realizados | RE_1C: 3 RE+9%L108_1C: 7 |
| Condiciones ambientales | Temperatura: 23,84 °C Humedad: 65,89% HR |

Capítulo 4. Discusión de resultados.

4.1 Caracterización del nanocomposite en forma de films

4.1.1 Rugosidad de las probetas de poliestireno.

Se han elaborado 6 probetas que servirán de sustrato para la elaboración de los films. Resulta determinante en los resultados finales la rugosidad de estas probetas. Se han realizado las medidas de espesor con el rugosímetro Profilest SM-7 descrito en el epígrafe 3.2.2.9.

Tabla 9. Rugosidad de las probetas de poliestireno

| | Sustrato 1 | Sustrato 2 | Sustrato 3 | Sustrato 4 | Sustrato 5 | Sustrato 6 |
|----------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Medida 1 (μm) | 0,15 | 0,20 | 0,19 | 0,18 | 0,16 | 0,13 |
| Medida 2 (μm) | 0,16 | 0,19 | 0,14 | 0,16 | 0,17 | 0,12 |
| Medida 3 (μm) | 0,18 | 0,16 | 0,17 | 0,20 | 0,16 | 0,15 |

Obtenemos la media y la desviación típica de todos los valores de rugosidad obtenidos en cada sustrato:

- Media: 0,17 μm
- Desviación estándar: 0,02

4.1.2 Espesor de los films de nanocomposite.

Una vez que están los films preparados, se realiza una serie de medidas en cada uno de ellos para determinar su espesor, estas medidas se llevan a cabo con el medidor Mitutoyo especial para films. Se clasifican las medidas en función del tipo de film (capa simple y capa doble y con L108 o no) y obtendremos la media y la desviación típica de forma general para cada tipo de film.

Todas las medidas están tomadas en la zona central de la probeta.

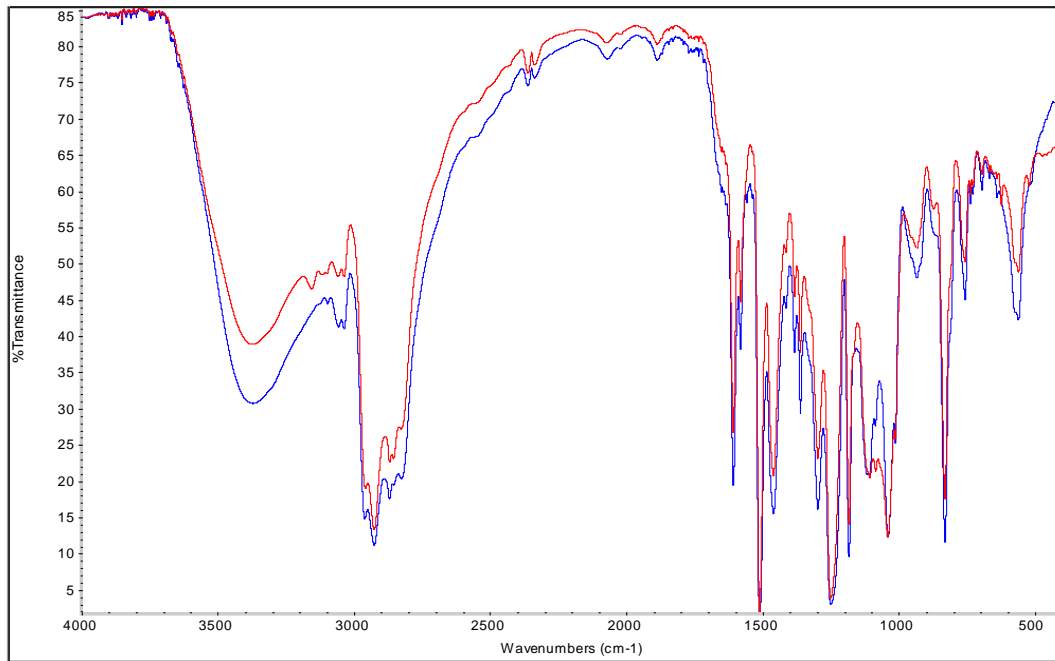
Tabla 10. Espesores de los films

| | Espesor (mm) | | | |
|-------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | RE_1C | RE_2C | RE+9%L108_1C | RE+9%L108_2C |
| | 0,027 | 0,057 | 0,016 | 0,032 |
| | 0,032 | 0,052 | 0,018 | 0,034 |
| | 0,030 | 0,051 | 0,017 | 0,034 |
| | 0,034 | 0,057 | 0,015 | 0,047 |
| | 0,033 | 0,052 | 0,024 | 0,033 |
| | 0,035 | 0,049 | 0,014 | 0,035 |
| | 0,035 | 0,047 | 0,012 | 0,047 |
| | 0,040 | 0,054 | 0,013 | 0,054 |
| | 0,033 | 0,050 | 0,011 | 0,051 |
| | 0,034 | 0,050 | 0,020 | 0,048 |
| Rango (mm) | 0,025 – 0,040 | 0,045 – 0,060 | 0,015 – 0,025 | 0,030 – 0,055 |
| Media (mm) | 0,033 ± 0,003 | 0,052 ± 0,003 | 0,016 ± 0,004 | 0,042 ± 0,008 |

4.1.3 Análisis mediante espectroscopía infrarroja

Se ha realizado esta técnica para identificar los grupos funcionales que conforman los materiales obtenidos y de esta forma poder compararlos. La técnica de espectroscopía infrarroja se ha descrito con mayor detalle en el epígrafe 3.3.2.4.

A continuación, se presenta la gráfica en la que se compara el espectro infrarrojo de los films de resina epoxi pura y el espectro de los films de resina epoxi modificada con L108, ambos de capa simple.



— RE+9%L108
— RE

Figura 55. Comparación del espectro infrarrojo de los films de capa simple de resina epoxi pura y resina epoxi modificada con L108

De la misma manera que en la figura 55, se añade una figura en la que se comparan los espectros infrarrojos de films de resina epoxi pura y resina epoxi modificada con L108, pero en este caso se trata de films de doble capa.

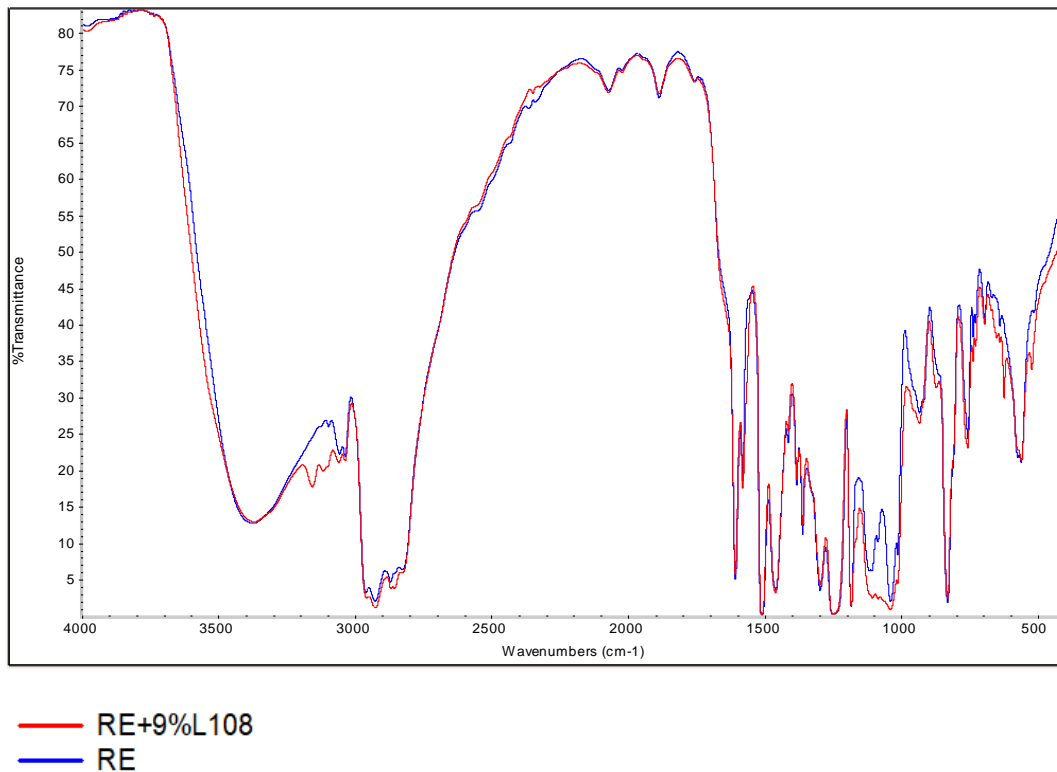


Figura 56. Comparación del espectro infrarrojo de los films de capa doble de resina epoxi pura y resina epoxi modificada con L108

Si se observan las gráficas en las que se comparan los films con distinta composición, pero el mismo número de capas (figuras 55 y 56), se ve que tanto en la gráfica para films de capa simple como para la gráfica de films de capa doble, existe una diferencia en las bandas de elementos presentes en torno a 3200 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} , que se van a comentar a continuación:

- En los films que poseen líquido iónico se puede observar una banda a 1100 cm^{-1} a causa del enlace B-F del anión presente en el líquido iónico. Esta banda no está presente en los films de resina epoxi sin modificar.
- Entre 3000 y 3370 cm^{-1} para el caso con líquido iónico hay presencia de C-H (cadena aromática), hecho que no se presenta para el caso de resina epoxi sin modificar.

A continuación, se añade la figura 57 en la que se comparan los espectros infrarrojos de films de la misma composición, en este caso de resina epoxi pura, pero diferenciando entre films de capa simple y de capa doble.

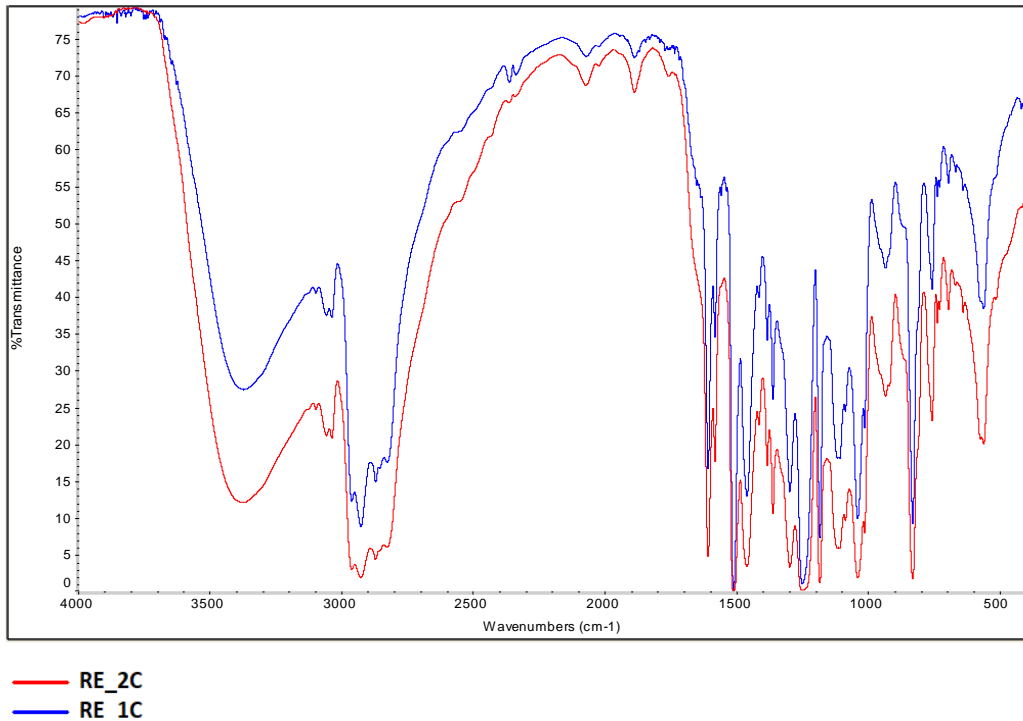


Figura 57. Comparación del espectro infrarrojo de los films de resina epoxi pura de capa simple y doble

De la misma forma que en la figura 57, en la figura 58 se compara el espectro infrarrojo de films de la misma composición pero diferenciando entre capa simple y doble. En este caso se trata de films de resina epoxi modificada con L108.

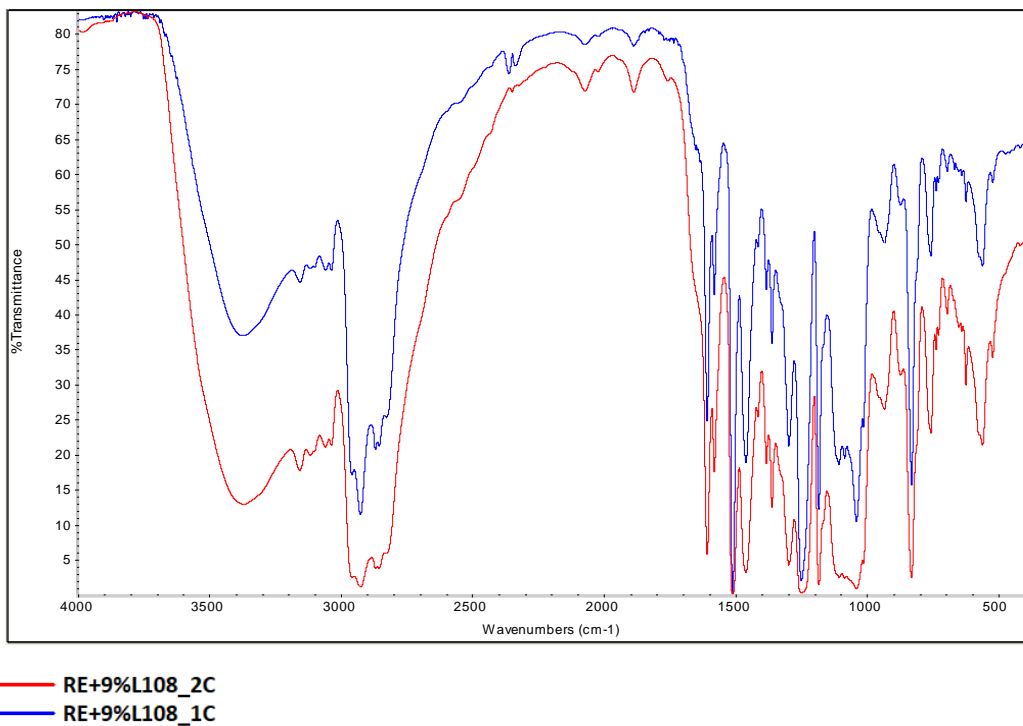


Figura 58. Comparación del espectro infrarrojo de los films de resina epoxi modificada con L108 de capa simple y doble

Si se observan las gráficas en las que se comparan los films con la misma composición, pero diferenciando entre capa simple y capa doble (figura 57 y figura 58), los espectros presentan los mismos picos, aunque la intensidad de las señales es diferente debido al diferente número de capas.

4.1.4 Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

Principalmente se ha utilizado para estudiar a qué temperatura se produce la transición vítrea de los nanocomposites estudiados. Esta técnica se ha explicado con más detalle en el epígrafe 3.3.2.1. Como ya se ha mencionado anteriormente, en esta técnica se realiza un segundo calentamiento en las mismas condiciones que el primero. El primer calentamiento sirve para eliminar el historial térmico del material, por eso es el segundo calentamiento el que nos permite observar con mayor claridad las variaciones en la señal.

A continuación, se incluye una figura en la que se representan los cambios térmicos ocurridos en los 4 tipos de films cuando se produce su calentamiento.

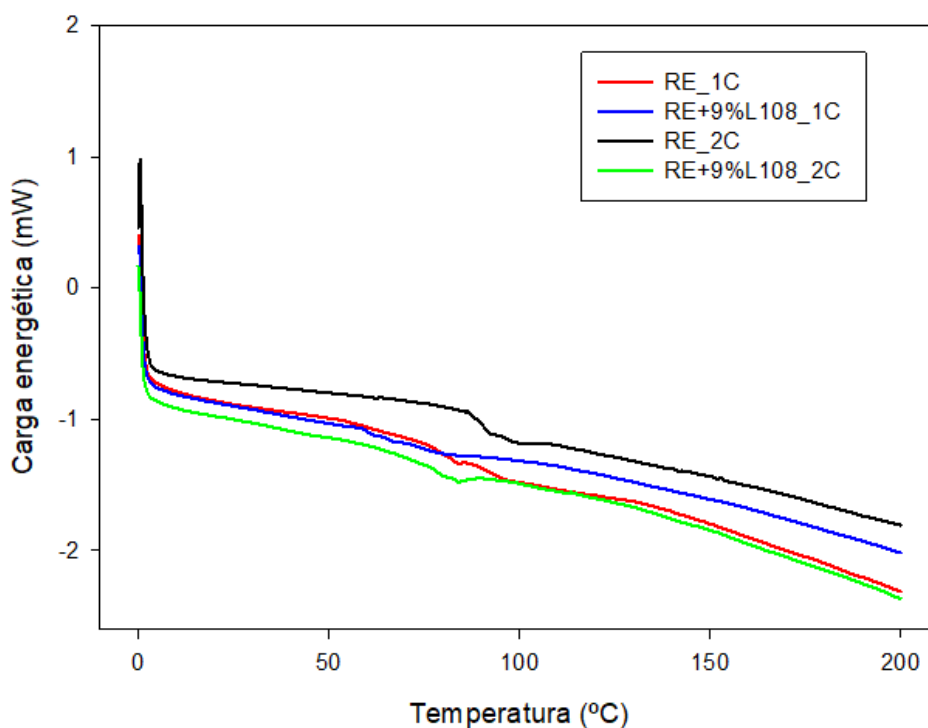


Figura 59. Análisis DSC para los 4 tipos de films

Se han realizado ensayos para cada tipo de material. Observando la figura 59 y la tabla 11 se puede afirmar que la temperatura de transición vítrea para todas las muestras se encuentra dentro del rango entre 60°C y 90°C.

Tabla 11. Temperaturas de transición vítrea determinadas mediante DSC

| | RE_1C | | RE+9%L108_1C | | RE_2C | | RE+9%L108_2C | |
|---|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|
| T^a transición vítrea (°C) | 83,17 | 69,56 | 62,92 | 59,50 | 92,39 | 89,35 | 74,89 | 76,78 |
| Media (°C) | 76,37 ± 9,62 | | 61,21 ± 2,42 | | 90,87 ± 2,15 | | 75,84 ± 1,34 | |

La temperatura de transición vítrea es más elevada para los films de resina epoxi pura frente a los films de resina epoxi modificada con el líquido iónico L108 debido al efecto plastificante del líquido iónico.

Se observa además que para una muestra con la misma composición, la temperatura de transición vítrea es más elevada para el caso de doble capa que para el de capa simple, quizás debido al efecto del doble proceso de curado realizado en ese caso.

4.1.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

Principalmente se ha utilizado para estudiar a qué temperatura se produce la pérdida del 50% de la masa del material. También se ha calculado la temperatura de descomposición a partir de la temperatura de ONSET. Esta técnica se ha explicado con más detalle en el epígrafe 3.3.2.2.

A continuación, se observa una figura en la que se representa la pérdida de masa sufrida por las muestras a medida que se eleva la temperatura hasta los 800 °C. Se incluye la gráfica de cada uno de los 4 tipos de nanocomposite estudiados.

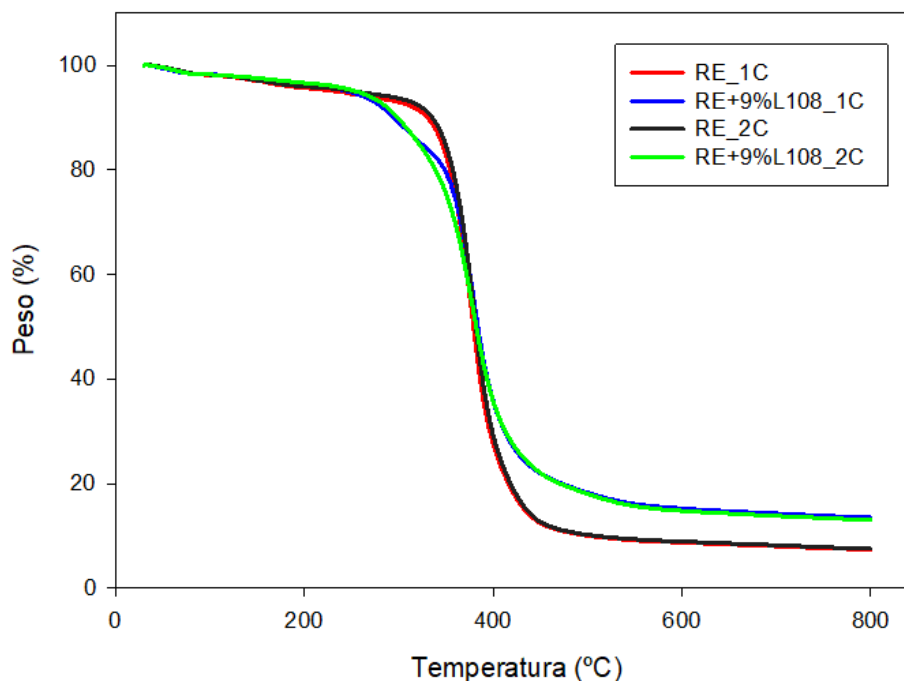


Figura 60. Análisis TGA para los 4 tipos de films

Tabla 12. Temperaturas de degradación determinadas mediante TGA

| | RE_1C | | RE+9%L108_1C | | RE_2C | | RE+9%L108_2C | |
|--------------------|----------------------|--------|----------------------|--------|----------------------|--------|----------------------|--------|
| Tª 50% (°C) | 363,41 | 363,59 | 366,04 | 367,94 | 365,70 | 365,04 | 366,29 | 366,78 |
| Media (°C) | 363,50 ± 0,13 | | 366,99 ± 1,34 | | 365,37 ± 0,47 | | 366,54 ± 0,35 | |

Si observamos la tabla 12 podemos afirmar que la temperatura de descomposición cuando el material pierde un 50% de su masa para todas las muestras se encuentra en el rango entre 363°C y 367°C, pero no existe mucha diferencia entre ellas. Únicamente se observa que esta temperatura para las muestras con líquido iónico es ligeramente superior que en las muestras de resina pura, apreciándose este efecto de manera más clara en la comparación de doble capa. Lo que significa que el líquido iónico aporta una ligera mejora en cuanto a la estabilidad térmica de la resina.

Como se ha comentado, si se toma la temperatura cuando se pierde el 50% de la masa, las diferencias son muy pequeñas, en cambio, si se toma la temperatura en ONSET las diferencias son más apreciables.

Tabla 13. Temperaturas de degradación determinadas mediante TGA

| | RE_1C | | RE+9%L108_1C | | RE_2C | | RE+9%L108_2C | |
|----------------------|----------------------|--------|----------------------|--------|----------------------|--------|----------------------|--------|
| Tª ONSET (°C) | 334,76 | 334,30 | 328,78 | 330,90 | 336,38 | 335,78 | 320,82 | 320,97 |
| Media (°C) | 334,53 ± 0,33 | | 329,84 ± 1,50 | | 336,08 ± 0,42 | | 320,90 ± 0,11 | |

Si se observa la tabla 13, la temperatura en ONSET es muy similar para los films que tienen la misma composición pero varían en el número de capas. En cambio, sí que existen mayores diferencias en la temperatura de ONSET para films con distinta composición. En el caso de una capa, la temperatura para los films de resina es mayor que para los films de resina y líquido iónico. Esta diferencia es más notable todavía en los casos de doble capa. Esto se traduce en que en las muestras modificadas con L108 la descomposición comienza antes y de manera más gradual que en las muestras de resina pura, donde la descomposición inicialmente es más leve pero a partir de una cierta temperatura se acelera de manera más brusca.

4.1.6 Análisis dinámico-mecánico (DMA)

El análisis dinámico mecánico, que se ha explicado con más detalle en el epígrafe 3.3.2.3, principalmente se ha utilizado para estudiar el comportamiento de nuestro material ante esfuerzos oscilantes de tracción, a la vez que se aumenta la temperatura hasta los 100°C.

A continuación, se incluye una figura en la que se representa el módulo de almacenamiento (E') en función de la temperatura para films de resina epoxi pura y resina epoxi modificada con L108, ambos casos de capa simple.

Se observa que inicialmente el módulo de almacenamiento es ligeramente superior para el caso de la resina epoxi modificada que para la resina epoxi pura, pero a partir de los 70 °C aproximadamente se produce una caída del valor de este módulo de almacenamiento para los films de resina modificada, mientras que esta caída en el caso de resina pura se produce a partir de los 80 °C aproximadamente. Este fenómeno es debido al efecto plastificante del líquido iónico.

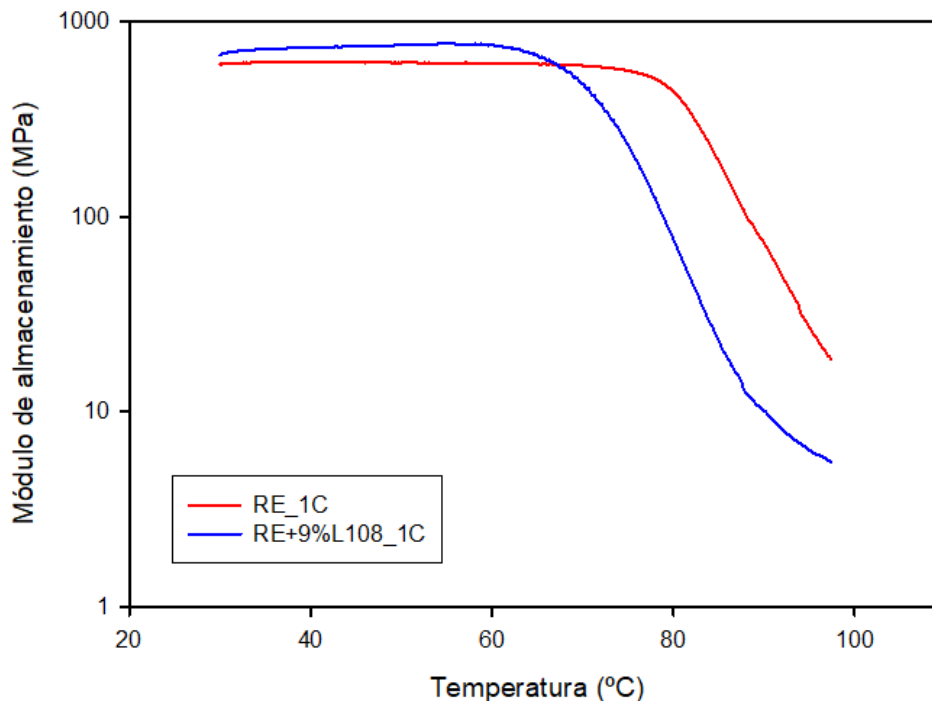


Figura 61. Análisis DMA para films de capa simple (módulo de almacenamiento)

A continuación, se observa una figura que del mismo modo que en la figura 61, en esta se representa el módulo de pérdidas (E'') en función de la temperatura para films de resina pura y de resina modificada con L108, de capa simple en ambos casos. Se observa que el módulo de pérdidas es superior en el caso de resina modificada y llega a su máximo a una temperatura de 73°C aproximadamente, mientras que en el caso de resina pura el módulo de pérdidas alcanza su máximo a una temperatura de 82°C aproximadamente.

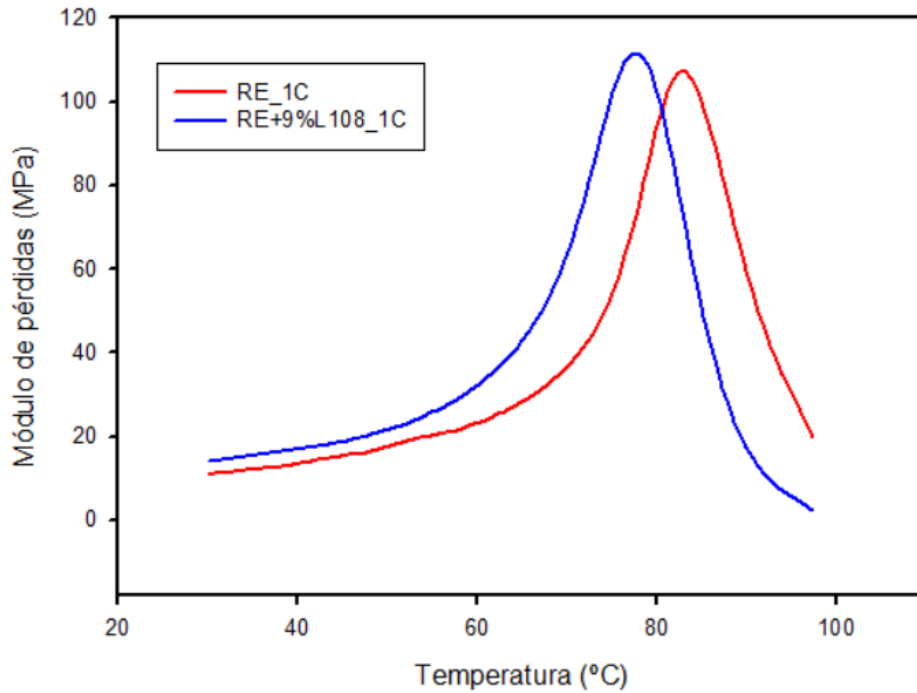


Figura 62. Análisis DMA para films de capa simple (módulo de pérdidas)

A continuación, se muestra una figura en la que se representa la tangente de pérdidas, que es la relación entre E'' y E' . Solo se ha realizado para el caso de resina epoxi modificada con L108 debido a que para el caso de resina epoxi pura no se dibuja la tangente completa en el programa informático, ya que los valores de los módulos que mide el programa terminan antes de la temperatura de 100°C y por tanto no se puede calcular la relación entre ambos.

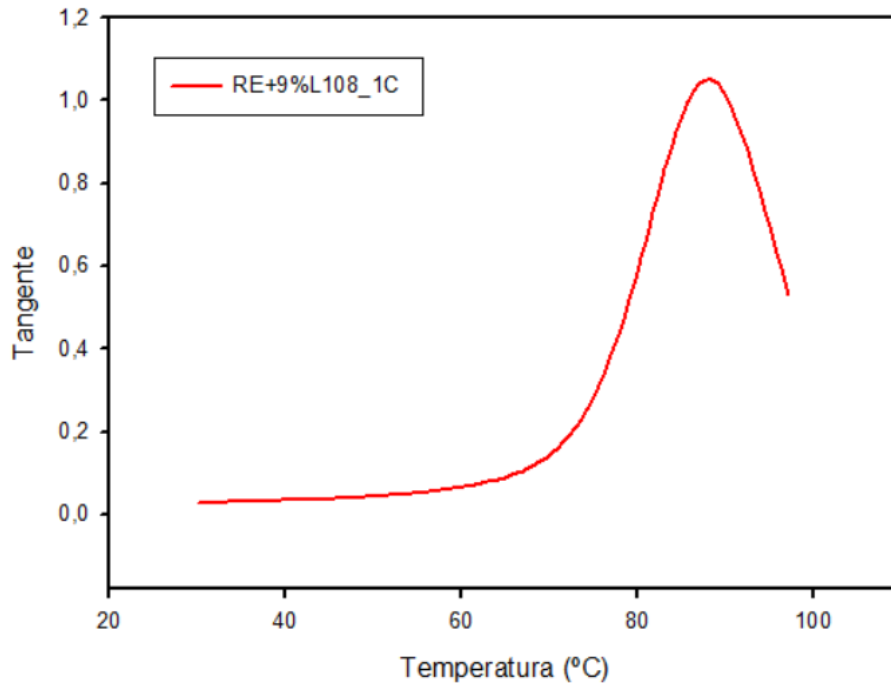


Figura 63. Análisis DMA para film de capa simple ($\tan \delta$)

Los valores medios obtenidos en este ensayo para capa simple son los siguientes:

Tabla 14. Resultados del ensayo DMA para films de capa simple

| | RE_1C | | | | RE+9%L108_1C | | | | | |
|-----------------|------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| | Módulo almacenamiento | | Módulo pérdidas | | Módulo almacenamiento | | Módulo pérdidas | | Tangente δ | |
| | Valor (MPa) | Tª (°C) | Valor (MPa) | Tª (°C) | Valor (MPa) | Tª (°C) | Valor (MPa) | Tª (°C) | Valor | Tª(°C) |
| Ensayo 1 | 438,63 | 79,80 | 115,1 | 82,49 | 402,24 | 71,29 | 123,7 | 72,02 | 1,123 | 85,07 |
| Ensayo 2 | 494,26 | 77,89 | 109,7 | 82,48 | 433,6 | 70,71 | 134,9 | 71,56 | 1,146 | 84,87 |
| Ensayo 3 | 495,71 | 78,80 | 114,2 | 81,92 | 360,31 | 75,21 | 118,8 | 76,64 | 1,092 | 87,88 |
| Media | 476,20 ± 32,54 | 78,83 ± 0,96 | 113,00 ± 2,89 | 82,30 ± 0,33 | 398,61 ± 36,93 | 72,40 ± 2,45 | 125,80 ± 8,25 | 73,41 ± 2,81 | 1,120 ± 0,027 | 85,94 ± 1,68 |

En la tabla 14 se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de DMA para films de resina epoxi pura y modificada con L108, de capa simple. Se han realizado 3 ensayos para cada tipo y finalmente se ha calculado la media y la desviación estándar.

Los valores obtenidos concuerdan con lo esperado, aunque para el caso de resina epoxi pura de capa simple los valores del módulo de almacenamiento son muy inferiores a los ya publicados en otro estudio [24], esto es consecuencia de la diferencia de espesores entre los films del estudio ya mencionado y los films del presente estudio, ya que los espesores de los films utilizados en este trabajo son inferiores.

También se ha estudiado para los films de resina epoxi pura y modificada con L108 de doble capa, con la intención de determinar la influencia del doble curado y del espesor en los resultados. Se ha procedido de la misma manera que para los films de capa simple.

A continuación, se incluye la figura que representa el módulo de almacenamiento en función de la temperatura. Igual que ocurre para el caso de capa simple, en el caso de capa doble, el E' de la resina modificada con L108 inicialmente es ligeramente superior, pero sufre la caída antes. En este caso la caída para el film de resina modificada con L108 se produce en torno a los 73°C y para el film de resina pura se produce en torno a los 87°C.

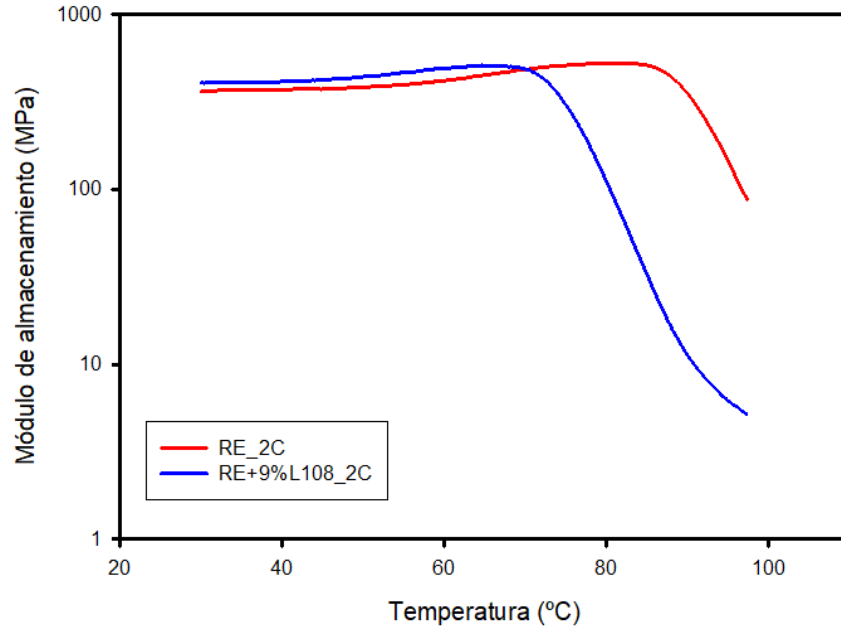


Figura 64. Análisis DMA para films de doble capa (módulo de almacenamiento)

Del mismo modo que en la figura 62, se añade una figura en la que se representa el módulo de pérdidas (E'') en función de la temperatura para films de resina pura y de resina modificada con L108, pero de doble capa en este caso. Se observa que el módulo de pérdidas es superior en el caso de resina modificada y llega a su máximo a una temperatura de 73°C aproximadamente, mientras que en el caso de resina pura el módulo de pérdidas alcanza su máximo a una temperatura de 89°C aproximadamente.

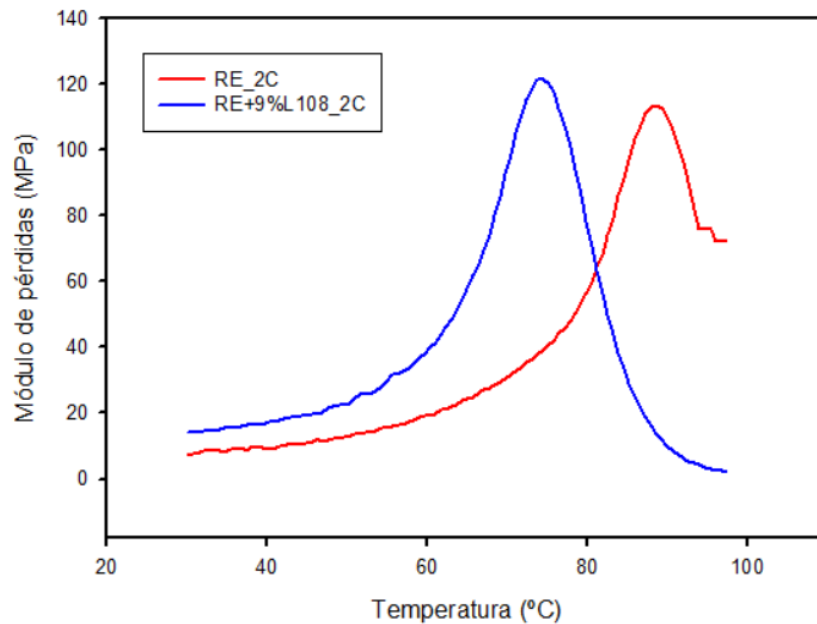


Figura 65. Análisis DMA para films de doble capa (módulo de pérdidas)

Se muestra una figura en la que representa la tangente de pérdidas (E''/E') para el caso de resina epoxi modificada con L108 de doble capa. No se ha representado la equivalente de resina epoxi pura por el mismo motivo que en la figura 63.

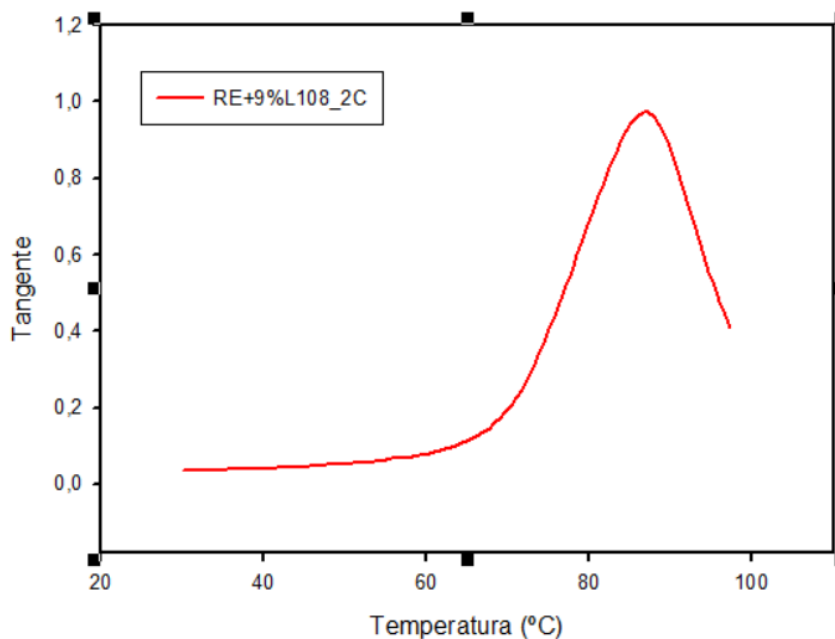


Figura 66. Análisis DMA para film de doble capa ($\tan \delta$)

En la tabla 15 se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de DMA para films de resina epoxi pura y modificada con L108, de doble capa. Se han realizado 3 ensayos para cada tipo y finalmente se ha calculado la media y la desviación estándar.

Tabla 15. Resultados del ensayo DMA para films de doble capa

| | RE_2C | | | | RE+9%L108_2C | | | | | |
|-----------------|------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | Módulo almacenamiento | | Módulo pérdidas | | Módulo almacenamiento | | Módulo pérdidas | | Tangente δ | |
| | Valor (MPa) | T ^a (°C) | Valor (MPa) | T ^a (°C) | Valor (MPa) | T ^a (°C) | Valor (MPa) | T ^a (°C) | Valor | T ^a (°C) |
| Ensayo 1 | 398,21 | 88,13 | 113,9 | 89,66 | 333,53 | 72,54 | 106,0 | 73,05 | 1,003 | 86,05 |
| Ensayo 2 | 357,41 | 87,61 | 115,5 | 88,72 | 323,49 | 73,80 | 113,7 | 73,70 | 1,010 | 86,34 |
| Ensayo 3 | 415,33 | 87,32 | 111,6 | 89,23 | 341,93 | 74,27 | 121,5 | 74,23 | 0,980 | 86,94 |
| Media | 390,32 ± 29,77 | 87,69 ± 0,41 | 113,67 ± 1,96 | 89,20 ± 0,47 | 332,98 ± 9,23 | 73,54 ± 0,89 | 113,73 ± 7,75 | 73,66 ± 0,59 | 0,998 ± 0,016 | 86,44 ± 0,454 |

A continuación, se presentan las gráficas del módulo de almacenamiento y de pérdidas para los 4 casos. También la gráfica de la tangente para el caso de RE+9%L108_1C y RE+9%L108_2C.

Figura en la que se representa el módulo de almacenamiento en función de la temperatura para los 4 tipos de film.

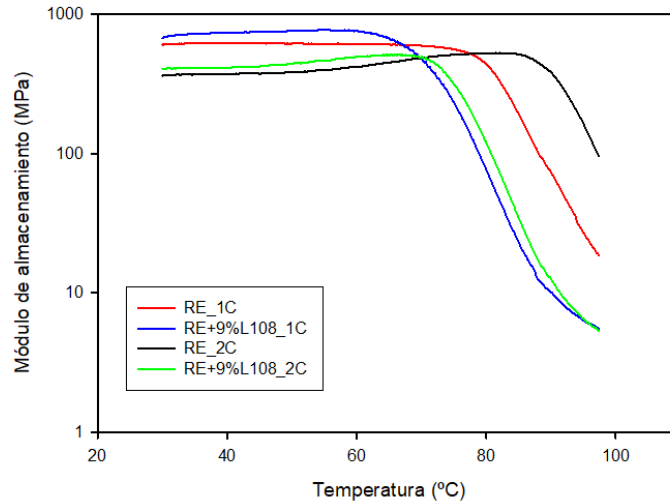


Figura 67. Análisis DMA para los 4 tipos de films (módulo de almacenamiento)

Como ya se ha comentado anteriormente, los módulos de almacenamiento de la resina modificada con L108 son superiores, pero sufren la caída de su valor a temperaturas inferiores que los de la resina pura, ocurriendo esto tanto para el caso de capa simple como para el de capa doble. Este suceso se aprecia en la figura 67.

Figura en la que se representa el módulo de pérdidas en función de la temperatura para los 4 tipos de film.

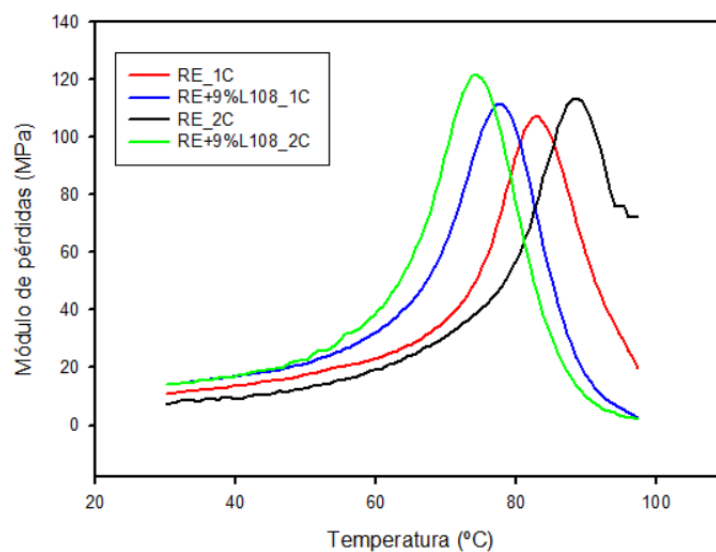


Figura 68. Análisis DMA para los 4 tipos de films (módulo de pérdidas)

Como ya se ha mencionado, el módulo de pérdidas para el caso de resina modificada con L108 es superior y alcanza su máximo a temperaturas inferiores que para el caso de resina pura. Esto ocurre tanto para el caso de capa simple como para el caso de capa doble, como se aprecia en la figura 68.

Figura en la que se representa la tangente para el caso de resina modificada con L108, de capa simple y doble.

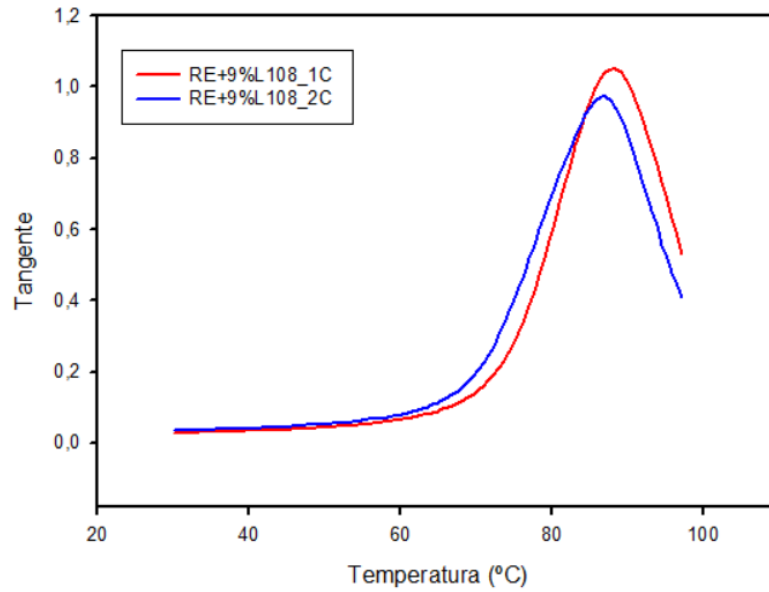


Figura 69. Análisis DMA para films de resina epoxi modificada ($\tan \delta$)

Como se aprecia en la figura 69, para el caso de doble capa el valor de la tangente de pérdidas es superior.

4.2 Estudio de los recubrimientos de resina pura y modificada sobre discos de acero AISI 1015

Una vez presentados los resultados para los films de capa simple y doble, de resina epoxi pura y resina epoxi modificada con L108, se procede a exponer los resultados referentes a los recubrimientos de matriz epoxi sobre acero al carbono AISI 1015.

4.2.1 Ensayo de adherencia

Este ensayo se ha realizado principalmente para estudiar las características adhesivas del nanocomposite. El ensayo de adherencia se ha explicado con detalle en el epígrafe 1.5 y el procedimiento detallado para la realización de dicho ensayo en el epígrafe 3.3.3.1.

A continuación, se muestran los resultados de los ensayos de adhesión tanto de RE_1C como de RE+9%L108_1C.

El ensayo se ha llevado a cabo en las siguientes condiciones:

Tabla 16. Condiciones de los ensayos de adherencia

| | |
|---|---|
| Condiciones ambientales | Temperatura: 23,47 °C Humedad: 63,34% HR |
| Área de contacto de la sufridera | 10 mm ² |
| Tiempo de curado del adhesivo | 24 h |
| Rugosidad de los discos | 0,473 ± 0,051 |

Tabla 17. Resultados ensayos de adherencia

| RE_1C | Sustrato 1 | Sustrato 2 | Sustrato 3 | Sustrato 4 | Sustrato 5 | Sustrato 6 | Media (MPa) |
|-----------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| Fuerza adhesión (MPa) | 5,63 | 5,31 | 4,53 | 4,36 | 5,25 | 5,61 | 5,12 ± 0,54 |

| RE+9%L108_1C | Sustrato 1 | Sustrato 2 | Sustrato 3 | Sustrato 4 | Sustrato 5 | Sustrato 6 | Media (Mpa) |
|-----------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| Fuerza adhesión (MPa) | 7,34 | 6,31 | 6,28 | 7,12 | 7,48 | 7,61 | 7,02 ± 0,59 |

Como se puede observar en los resultados indicados en las tablas anteriores, la fuerza de adhesión media de los 6 ensayos del recubrimiento de capa simple de resina epoxi sin aditivos es de 5,12 MPa, y el equivalente con resina epoxi modificada con L108 es de 7,02 MPa.

Esto significa que al añadir un 9% del líquido iónico a una muestra de resina pura, aumentan las capacidades adhesivas del compuesto en el orden 2 MPa aproximadamente.

4.2.2 Ensayo tribológico y caracterización estructural del recubrimiento

Se ha estudiado la evolución del coeficiente de fricción que se produce entre los recubrimientos de resina pura y modificada sobre las probetas de acero AISI 1015 y la bola de acero de rodamiento AISI 52100.

4.2.2.1 Recubrimientos de resina epoxi pura sobre discos de acero AISI 1015

A continuación, se muestran los ensayos tribológicos realizados sobre recubrimientos de resina epoxi pura.

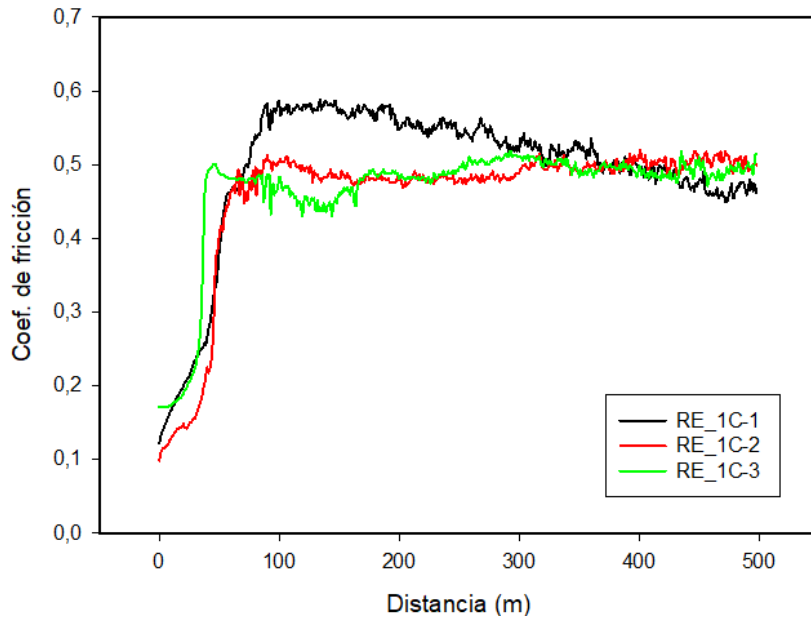


Figura 70. Análisis tribológico para recubrimientos de resina epoxi pura

En esta figura se puede observar como el coeficiente de fricción aumenta exponencialmente al inicio del ensayo hasta alcanzar los 100 metros, donde el valor de este coeficiente es máximo. Tras ocurrir esto, el coeficiente de fricción se mantiene elevado hasta el final del ensayo. Esto sucede en los tres ensayos realizados con recubrimientos de este tipo.

A continuación, se muestran los resultados medios de los ensayos tribológicos realizados para recubrimientos de RE_1C.

Tabla 18. Resultados del ensayo tribológico para recubrimientos de resina epoxi pura

| | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 | Media total |
|----------------------|----------|----------|----------|--------------------|
| Temperatura (°C) | 23,8 | 23,9 | 21,9 | 23,2 ± 1,1 |
| Humedad relativa (%) | 68,7 | 64,6 | 52,9 | 62,1 ± 8,2 |
| Media coef. fricción | 0,49 | 0,46 | 0,46 | 0,47 ± 0,02 |

A continuación, se presentan imágenes tomadas mediante microscopía óptica de la bola de acero AISI 52100 utilizada en el ensayo tribológico que como se puede observar no presenta daños y también se añade una imagen de la huella producida por el ensayo tribológico sobre el recubrimiento.

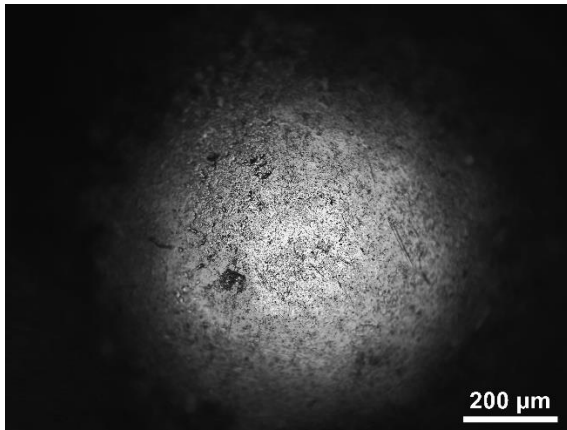


Figura 71. Bola de acero AISI 52100 utilizada en ensayo que fractura recubrimiento de resina pura (nº 1).

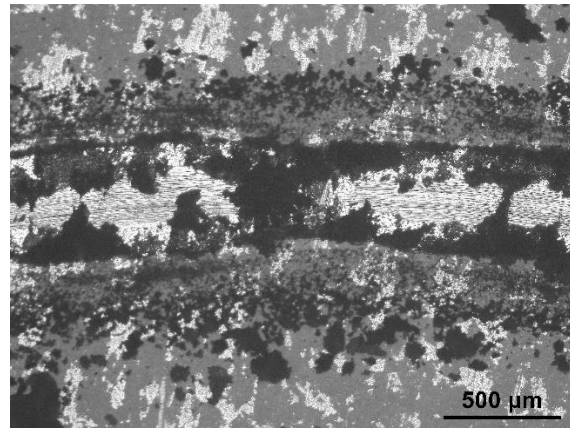


Figura 72. Huella de la bola en ensayo que fractura recubrimiento de resina pura (nº 1).

En el caso de RE_1C, es decir, sin líquido iónico, los 3 ensayos realizados han fracturado el recubrimiento de resina, como se observa en la figura 72.

Se ha calculado el desgaste producido en estos tres ensayos y se va a expresar mediante el factor de desgaste y el daño superficial (Tabla 19).

- El factor de desgaste expresa el volumen de desgaste producido por unidad de longitud y fuerza, nos da un valor cuyas unidades son $\frac{\text{mm}^3}{\text{N}\cdot\text{m}}$.
- El daño superficial expresa el sumatorio de área exterior e interior de la huella, nos da un valor cuyas unidades son mm^2 .

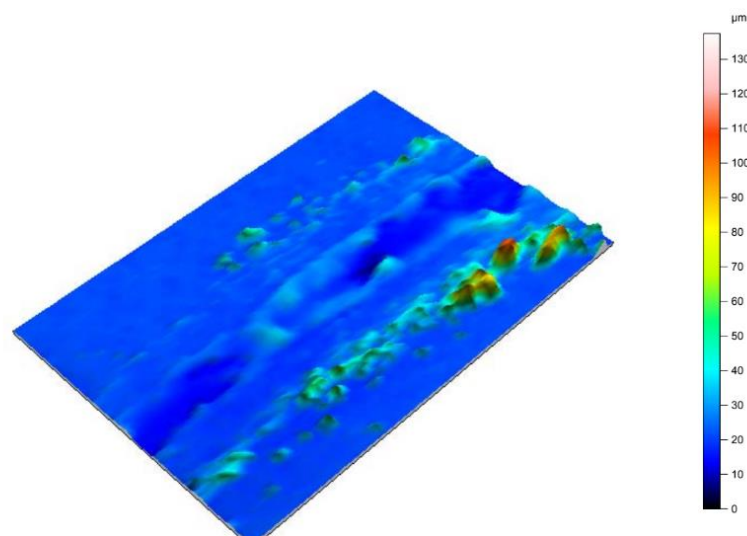


Figura 73. Vista 3D de la huella ensayo tribológico sobre recubrimiento de resina pura (nº 1)

Tabla 19. Resultados del desgaste medio producido en los recubrimientos de resina pura

| Factor de desgaste ($\frac{\text{mm}^3}{\text{N}\cdot\text{m}}$) | Daño superficial (mm^2) |
|--|---|
| $3,06 \times 10^{-4} \pm 2,80 \times 10^{-5}$ | $5,87 \times 10^{-3} \pm 5,96 \times 10^{-4}$ |

Los valores de rugosidad presentados por estos recubrimientos se presentan en la tabla 20.

Tabla 20. Rugosidad media de los recubrimientos de resina pura

| | Pieza 1 | Pieza 2 | Pieza 3 | Media |
|--------------------------------------|---------|---------|---------|-----------------------------------|
| Ra (μm) | 0,74 | 0,89 | 0,84 | 0,82 \pm 0,08 |

4.2.2.2 Recubrimientos de resina epoxi modificada con L108 sobre discos de acero AISI 1015

A continuación, se muestran los resultados de los ensayos tribológicos realizados sobre recubrimientos de resina epoxi modificada con líquido iónico. Para este tipo de recubrimientos se han realizado 7 ensayos. En 3 de ellos se ha fracturado el recubrimiento, en 3 no se ha fracturado y uno de ellos ha sufrido daños, como se verá a continuación.

4.2.2.2.1 Casos en los que se ha producido la fractura del recubrimiento

Se van a mostrar a continuación los ensayos tribológicos realizados sobre recubrimientos de resina epoxi modificada que han fracturado. Como se puede ver, presentan un comportamiento similar al de los recubrimientos de resina epoxi pura, inicialmente elevándose de forma exponencial el coeficiente de fricción hasta alcanzar el máximo y manteniéndose en estos valores hasta el final del ensayo.

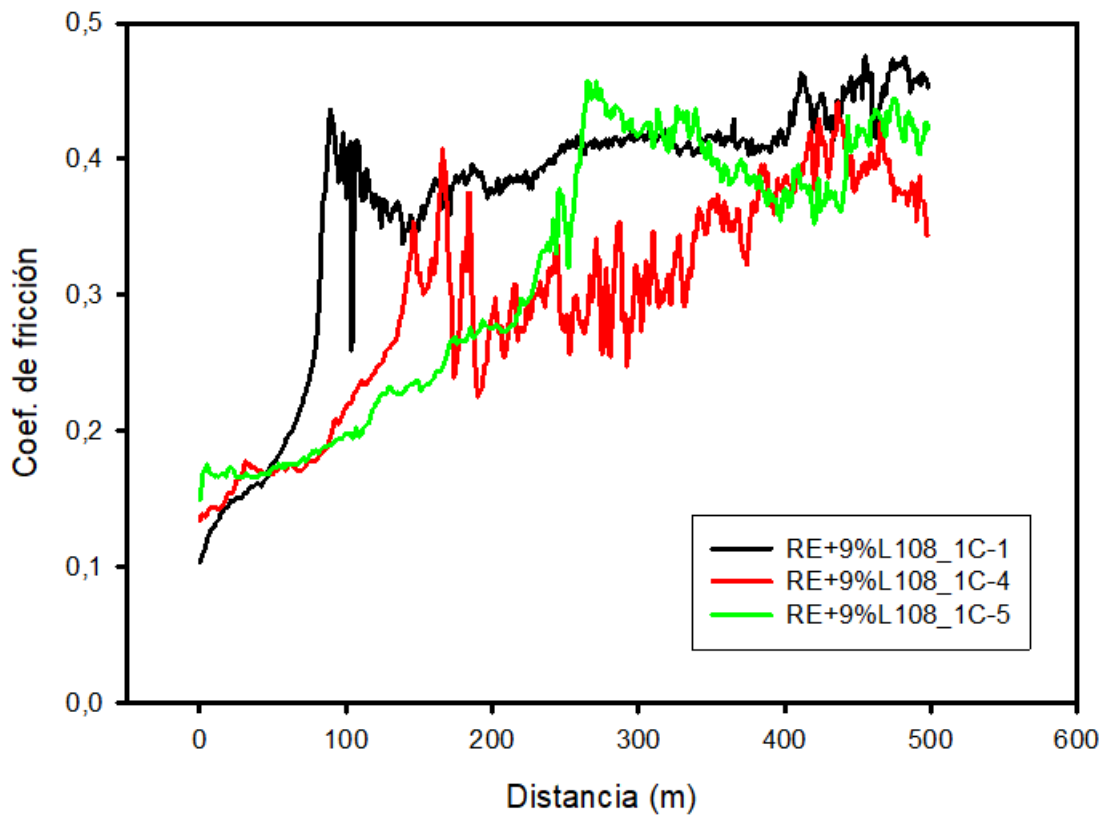


Figura 74. Análisis tribológico para recubrimientos de resina epoxi modificada fracturados

A continuación, se muestran los resultados medios de los ensayos tribológicos realizados para los recubrimientos de RE+9%L108_1C que han fracturado. Estos ensayos son el número 1, 4 y 5 de los 7 realizados.

Tabla 21. Resultados del ensayo tribológico para recubrimientos de resina epoxi modificada con L108

| | Ensayo 1 | Ensayo 4 | Ensayo 5 | Media |
|----------------------|----------|----------|----------|--------------------|
| Temperatura (°C) | 23,9 | 24,1 | 25,3 | 24,4 ± 0,7 |
| Humedad relativa (%) | 64,8 | 71,2 | 65,9 | 67,3 ± 3,4 |
| Media coef. fricción | 0,37 | 0,30 | 0,32 | 0,33 ± 0,17 |

Se presentan imágenes tomadas con el microscopio óptico de la bola de acero AISI 52100 que no ha sufrido daños y la huella producida en el ensayo tribológico.

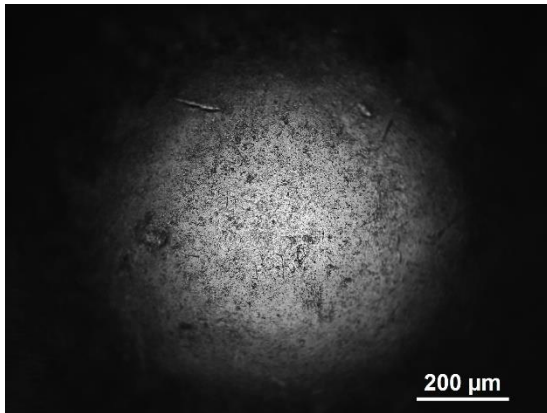


Figura 75. Bola de acero AISI 52100 utilizada en ensayo que fractura recubrimiento de resina modificada con L108 (nº 4).

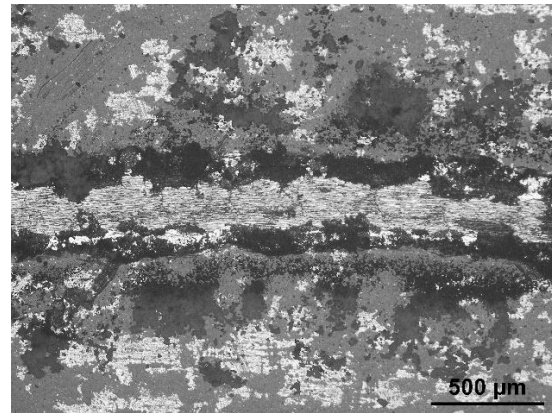


Figura 76. Huella de la bola en ensayo que fractura recubrimiento de resina modificada con L108 (nº 4).

A continuación, se añaden las imágenes de las piezas utilizadas en el ensayo tribológico con RE+9%L108_1C que han fracturado, observándose perfectamente la huella producida sobre los recubrimientos.



Figura 77. Disco del ensayo tribológico RE+9%L108_1C nº 1

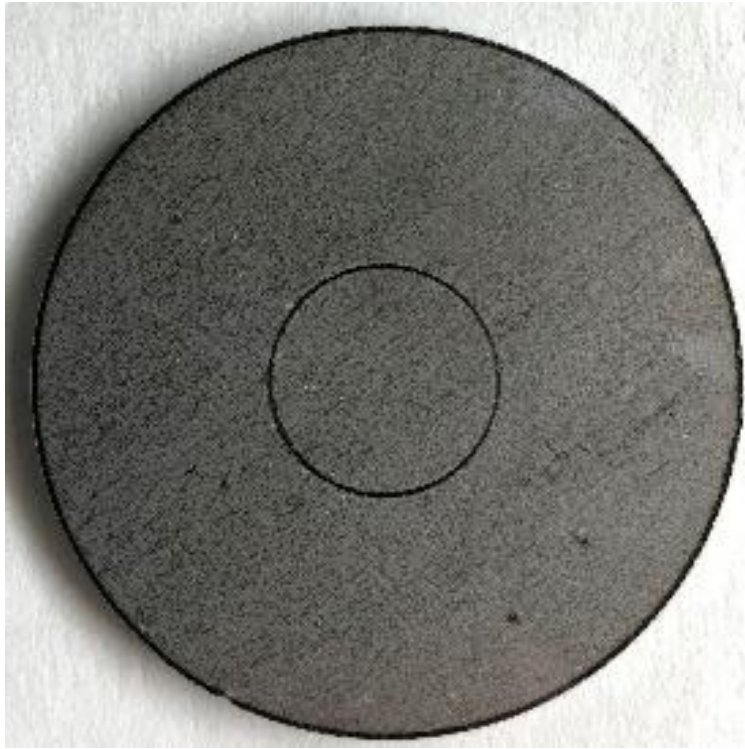


Figura 78. Disco del ensayo tribológico RE+9%L108_1C nº 4

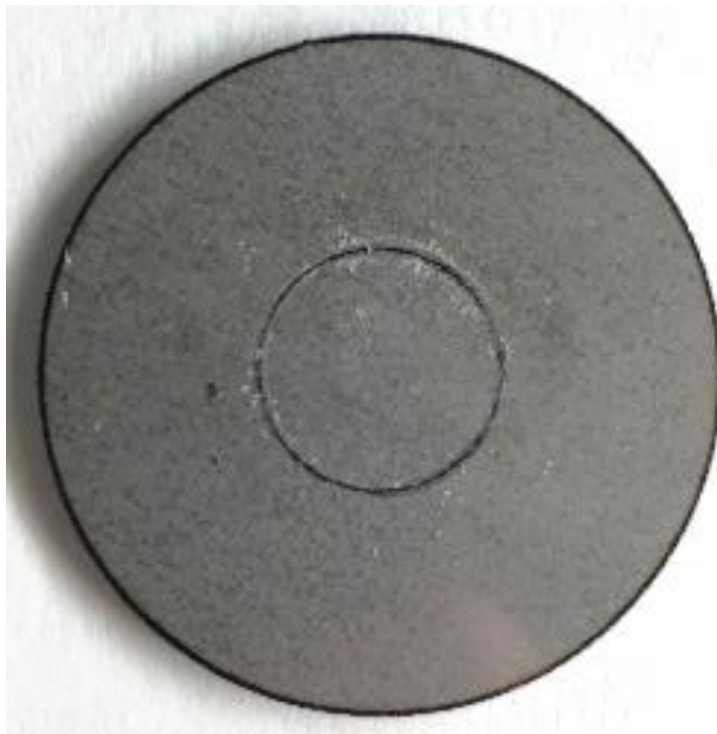


Figura 79. Disco del ensayo tribológico RE+9%L108_1C nº 5

Imágenes del SEM de una de las piezas en la que se ha producido la fractura del recubrimiento de resina con líquido iónico (nº 4).

Se ha estudiado con microscopía electrónica de barrido y EDX la superficie de los recubrimientos para analizar si el reparto del líquido iónico sobre la matriz de resina epoxi es uniforme en toda la superficie del recubrimiento. Para este caso se ha utilizado el disco del ensayo nº 4.

Se observa un reparto uniforme del flúor en todo el recubrimiento en la figura 80.

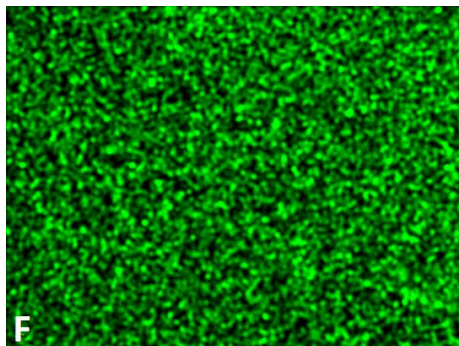


Figura 80. Distribución de flúor en recubrimiento fracturado (zona donde no hay huella)

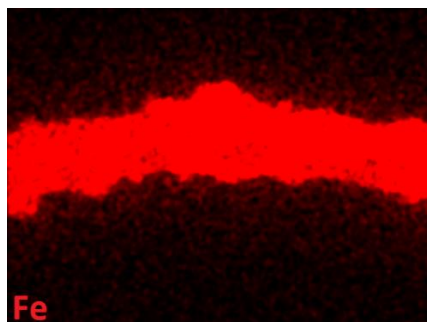


Figura 81. Distribución de hierro en recubrimiento fracturado

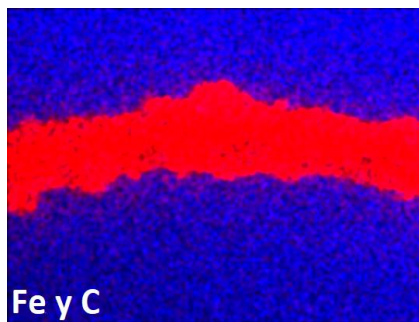


Figura 82. Distribución de carbono y hierro en recubrimiento fracturado. Fe en rojo y C en azul

Observando las figuras 81 y 82 se puede apreciar que en la franja que aparece debido a la fractura, el color que predomina es el rojo que es el color asignado al Fe, algo lógico ya que cuando fractura el recubrimiento queda al descubierto el acero del disco. La parte en azul es el resto del recubrimiento que no ha fracturado y en el que se representa el C, elemento propio de la resina.

Estudio del acabado superficial

En esta sección se estudia el acabado superficial de los recubrimientos con el objetivo de determinar la posible relación entre este y el comportamiento tribológico a través de perfilometría.

Imágenes obtenidas mediante perfilometría

Se muestra el acabado superficial de los recubrimientos de resina epoxi modificada con L108 sobre acero en los que se ha producido la fractura del mismo.

Las figuras 83, 84 y 85 muestran la topografía de la superficie clasificando por colores la altura o la profundidad de la misma.

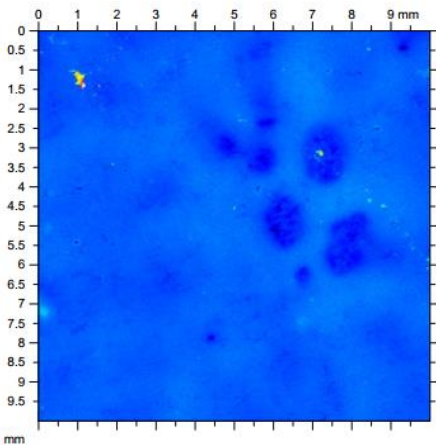


Figura 83. Imagen disco ensayo nº 1

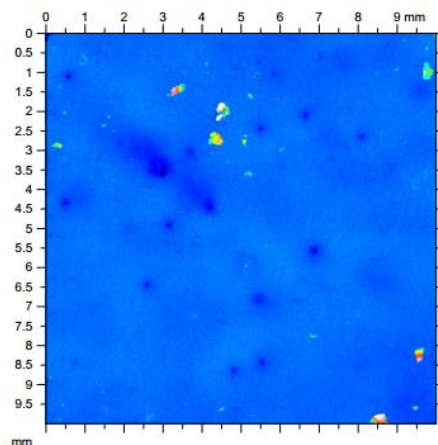


Figura 84. Imagen disco ensayo nº 4

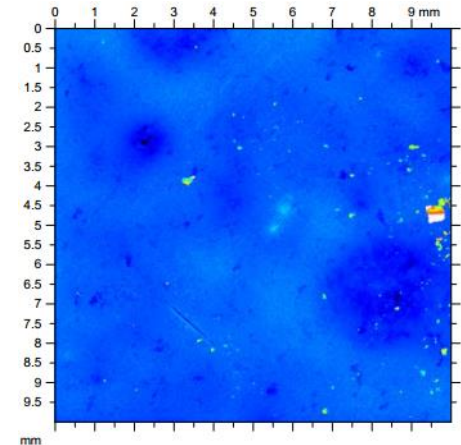
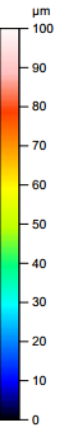


Figura 85. Imagen disco ensayo nº 5



Perfil transversal obtenido mediante perfilometría

Estas imágenes muestran el perfil transversal de cada pieza obtenido mediante perfilometría.

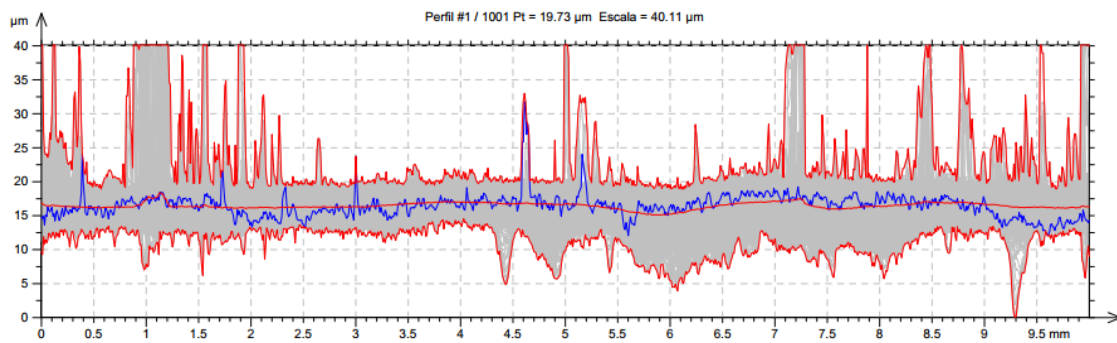


Figura 86. Perfil disco ensayo tribológico nº 1

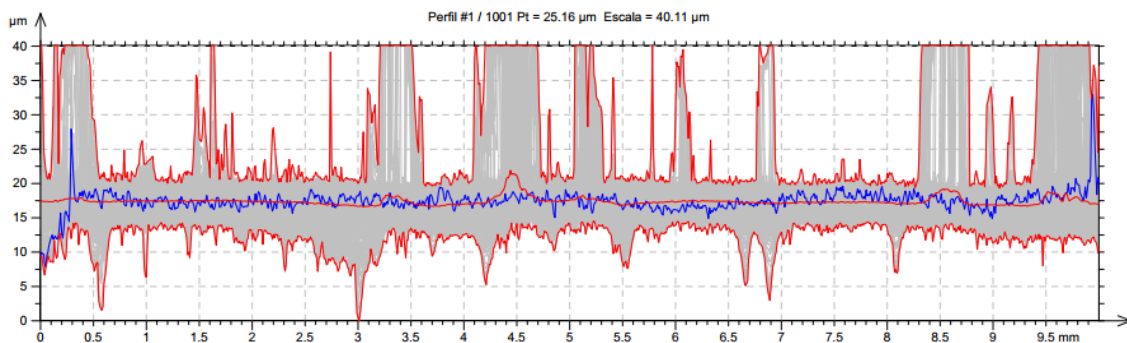


Figura 87. Perfil disco ensayo tribológico nº 4

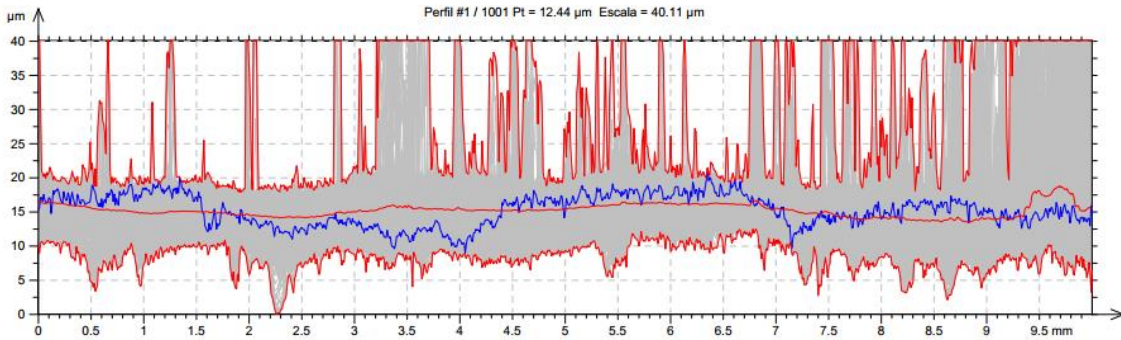


Figura 88. Perfil disco ensayo tribológico nº 5

Además, se ha calculado el área ocupada por defectos para estos recubrimientos (figura 89, 90 y 91).

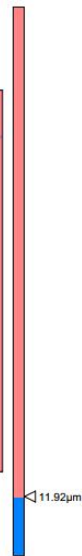
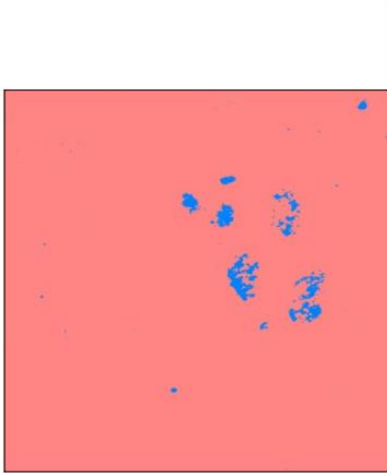


Figura 89. Imagen disco 1

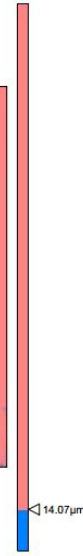
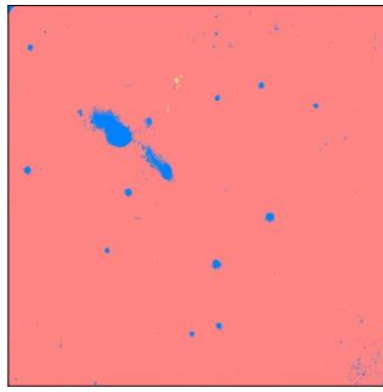


Figura 90. Imagen disco 4

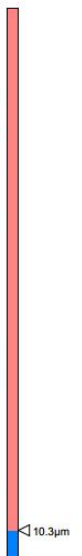
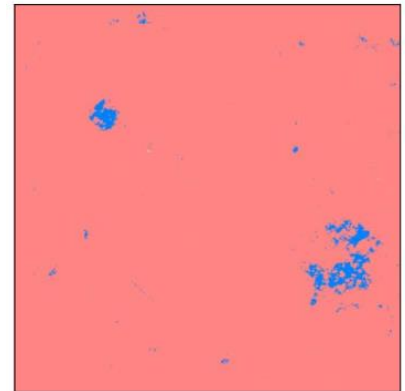


Figura 91. Imagen disco 5

Estas imágenes muestran el área afectada por suciedad, desperfectos o cualquier otro tipo de irregularidad en cada una de los discos mediante el color azul, y el área no afectada en color rosado. Para obtener estas imágenes se ha fijado la profundidad media de los perfiles inferiores obtenidos por el perfilómetro (figuras 86, 87 y 88), para marcar el límite entre área afectada y no afectada.

Por ejemplo, en la figura 89 se observa que la profundidad media del contorno inferior es de $11,92 \mu m$, por tanto, lo que esté por debajo de este valor pertenece a área afectada y lo que está por encima pertenece a área no afectada

Tabla 22. Estado del recubrimiento de resina modificada con L108 que fractura

| | Disco 1 | Disco 4 | Disco 5 |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|
| Profundidad media perfil inferior (μm) | 11,92 | 14,07 | 10,3 |
| Área afectada (%) | 1,37 | 1,20 | 1,19 |
| Estado del recubrimiento | Fracturado | Fracturado | Fracturado |

En esta tabla se puede observar que el porcentaje de área afectada en el recubrimiento sobre el acero es muy parecido en los tres casos en los que ha fracturado, del orden de 1,1 – 1,3%.

También se ha calculado la rugosidad de estos recubrimientos, siendo inferior a la presentada por los recubrimientos de resina epoxi sin modificar (tabla 23).

Tabla 23. Rugosidad del recubrimiento de resina modificada con L108 que fractura

| | Disco 1 | Disco 4 | Disco 5 | Media |
|--------------------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------------------|
| Ra (μm) | 0,41 | 0,46 | 0,55 | 0,47 \pm 0,07 |

4.2.2.2.2 Casos en los que no se ha producido la fractura del recubrimiento

Como se ha comentado anteriormente, para los recubrimientos de resina modificada con L108 se observaban diferentes comportamientos. A continuación, se muestran los ensayos tribológicos realizados sobre recubrimientos de resina epoxi modificada que no han fracturado.

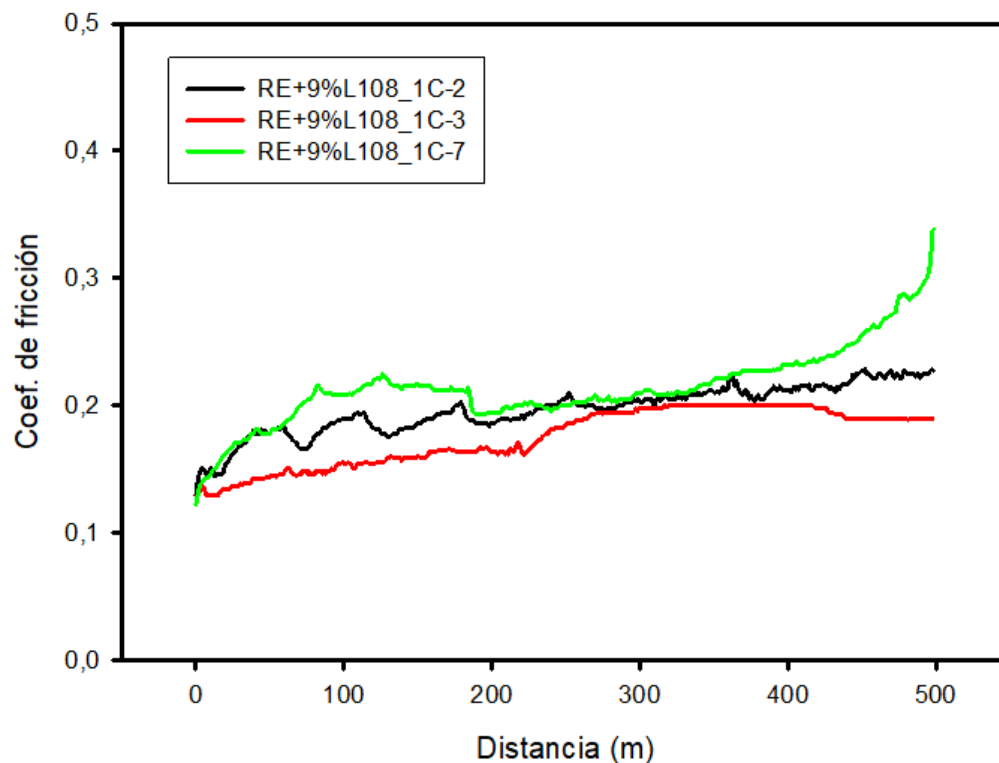


Figura 92. Análisis tribológico para recubrimientos de resina epoxi modificada que no han fracturado

A diferencia de los recubrimientos de resina pura y los de resina modificada con L108 que han fracturado, en estos ensayos se observa un coeficiente de fricción relativamente constante, manteniéndose en un rango de valores inferior y sin sufrir la subida exponencial en el inicio.

A continuación, se muestran los resultados medios de los ensayos tribológicos realizados para los recubrimientos de RE+9%L108_1C que no han fracturado, estos son el 2, 3 y 7 de los 7 realizados.

Tabla 24. Resultados del ensayo tribológico para recubrimientos de resina epoxi modificada con L108

| | Ensayo 2 | Ensayo 3 | Ensayo 7 | Media |
|-----------------------------|----------|----------|----------|--------------------|
| Temperatura (°C) | 24,1 | 23,9 | 23,5 | 23,8 ± 0,3 |
| Humedad relativa (%) | 70,7 | 70,9 | 59,6 | 67,1 ± 6,5 |
| Media coef. fricción | 0,20 | 0,17 | 0,22 | 0,20 ± 0,02 |

El coeficiente de fricción medio obtenido en estos 3 ensayos es muy inferior al obtenido en los ensayos de resina pura y los de resina modificada con L108 que han fracturado.

Tras analizar estos resultados, se observa que el coeficiente de fricción producido en los ensayos con líquido iónico es inferior (tanto si fracturan como si no) respecto a los realizados con resina

únicamente. Esto indica que al añadirle un 9% de líquido iónico a la resina, mejoran las propiedades de tribológicas.

A continuación, se muestran las imágenes de la bola de acero de rodamiento AISI 52100, que no

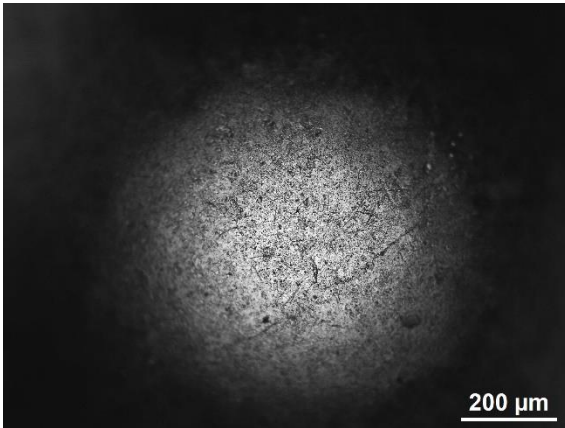


Figura 93. Bola de acero AISI 52100 utilizada en ensayo que no fractura el recubrimiento de resina modificada con L108 (nº 3)

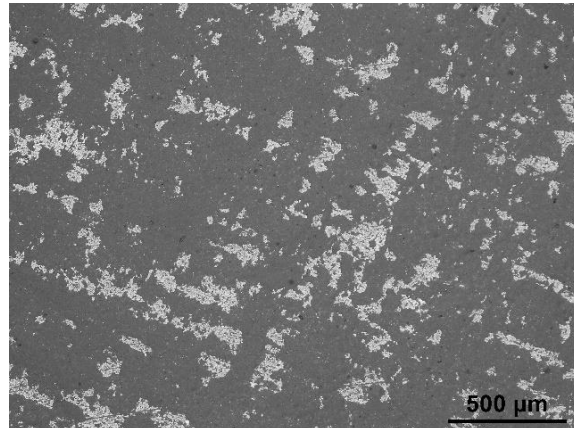


Figura 94. Huella tras ensayo que no fractura recubrimiento de resina modificada con L108 (nº 3)

ha sufrido ningún daño, así como la superficie del recubrimiento.

Se presentan las imágenes de las piezas utilizadas en el ensayo de tribología con RE+9%L108_1C que no han fracturado. Como se puede ver, en ninguna de ellas se observa la huella.



Figura 95. Disco del ensayo tribológico RE+9%L108_1C nº 2



Figura 96. Disco del ensayo tribológico RE+9%L108_1C nº 3

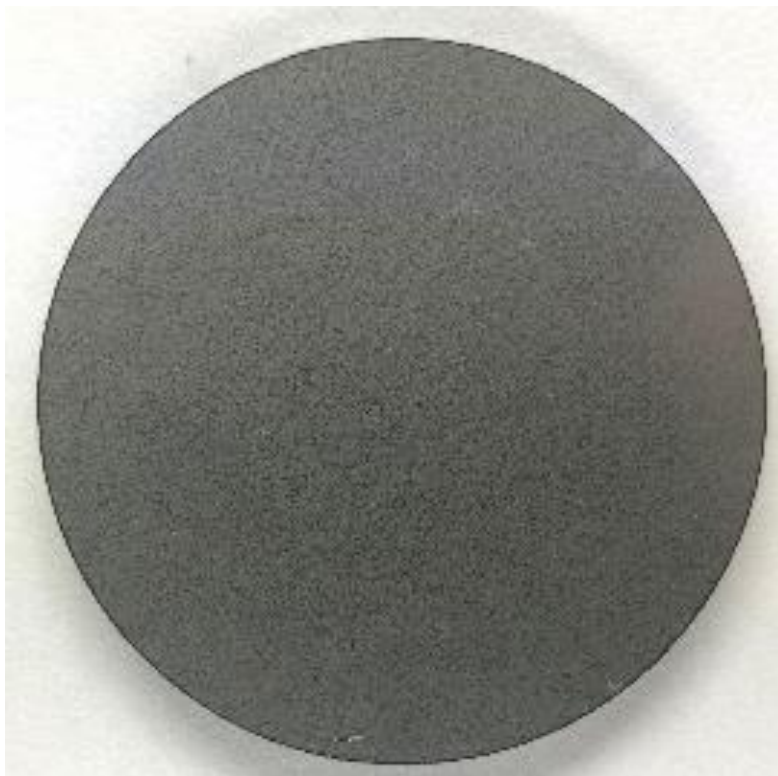


Figura 97. Disco del ensayo tribológico RE+9%L108_1C nº 7

Imágenes del SEM de una de las piezas en la que no se ha producido la fractura del recubrimiento de resina modificada con líquido iónico (nº 3).

Se ha determinado la distribución de flúor sobre la superficie del recubrimiento mediante EDX, observándose una distribución homogénea de este elemento (figura 98), al igual que ocurría para los recubrimientos en los que se producía la fractura tras el ensayo tribológico.

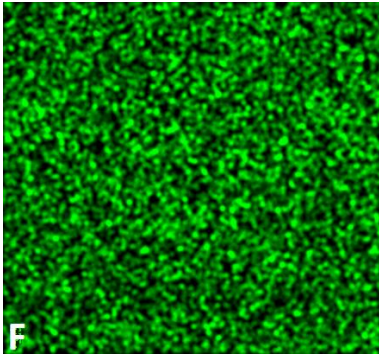


Figura 98. Distribución de flúor en recubrimiento sin fracturar

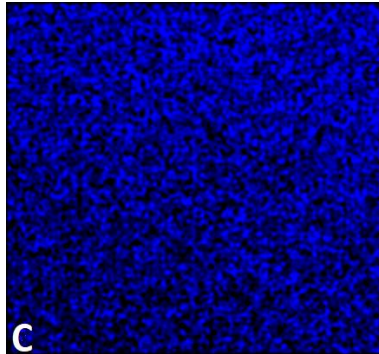


Figura 99. Distribución de carbono en recubrimiento sin fracturar

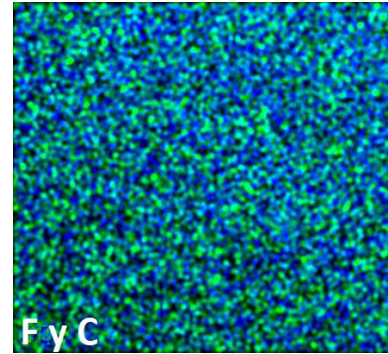


Figura 100. Distribución de carbono y flúor en recubrimiento sin fracturar (Flúor en verde y Carbono en azul)

La distribución del carbono (figura 99) y del flúor y el carbono (figura 100), que son elementos característicos del líquido iónico y de la resina, es bastante homogénea por toda la superficie, lo que ayudará a que las propiedades sean uniformes en todo el recubrimiento.

Estudio del acabado superficial

En esta sección se va a proceder de manera análoga a lo que se ha realizado en el caso de los recubrimientos de resina epoxi modificada con L108 que sí han fracturado.

Imágenes obtenidas mediante perfilometría

Se muestra el acabado superficial de los recubrimientos de resina epoxi modificada con L108 sobre acero en los que se ha producido la fractura del mismo.

Las figuras 101, 102 y 103 muestran la topografía de la superficie clasificando por colores la altura o la profundidad de la misma.

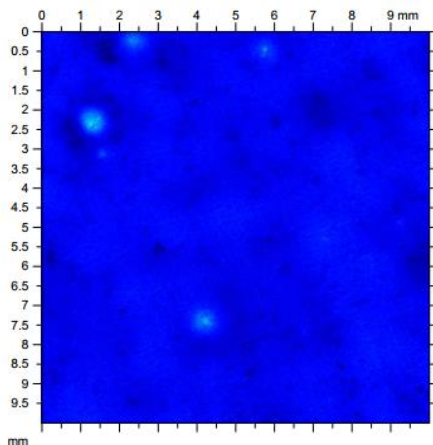


Figura 101. Imagen disco ensayo nº 2

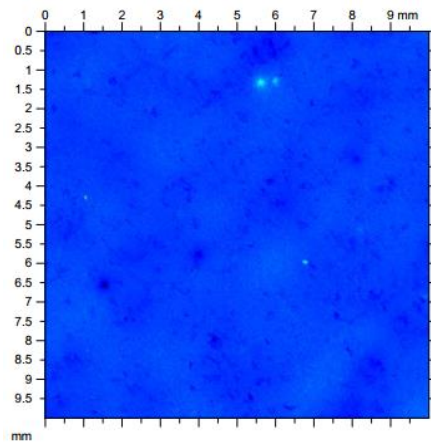


Figura 102. Imagen disco ensayo nº 3

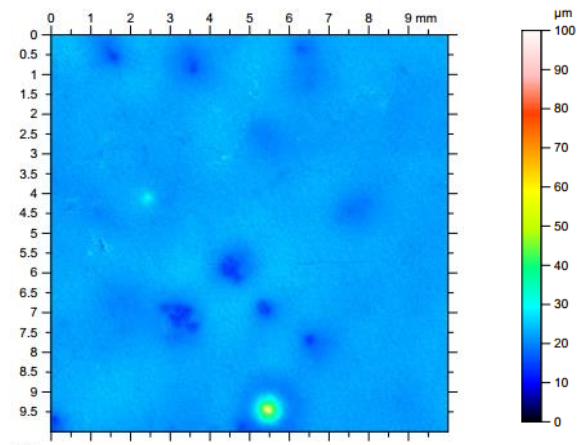


Figura 103. Imagen disco ensayo nº 7

Perfil transversal obtenido mediante perfilometría

Estas imágenes muestran el perfil transversal de cada pieza obtenido mediante perfilometría. En este caso los perfiles son más homogéneos y regulares que en el caso de los recubrimientos que sí han fracturado.

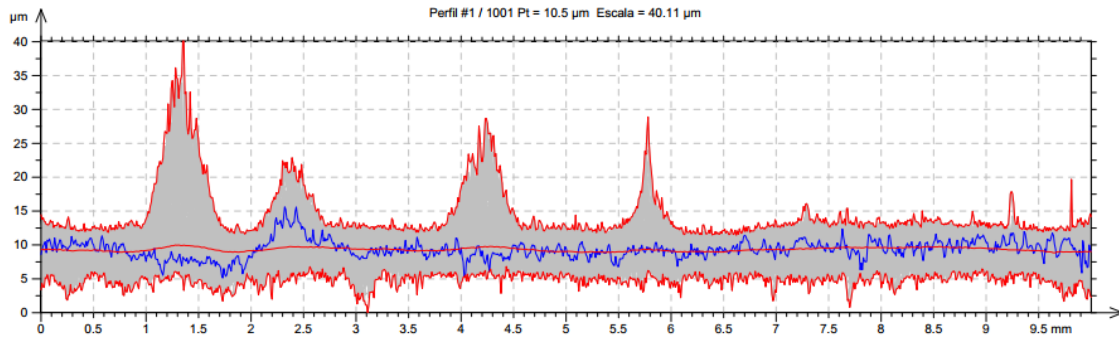


Figura 104. Perfil disco ensayo tribológico nº 2

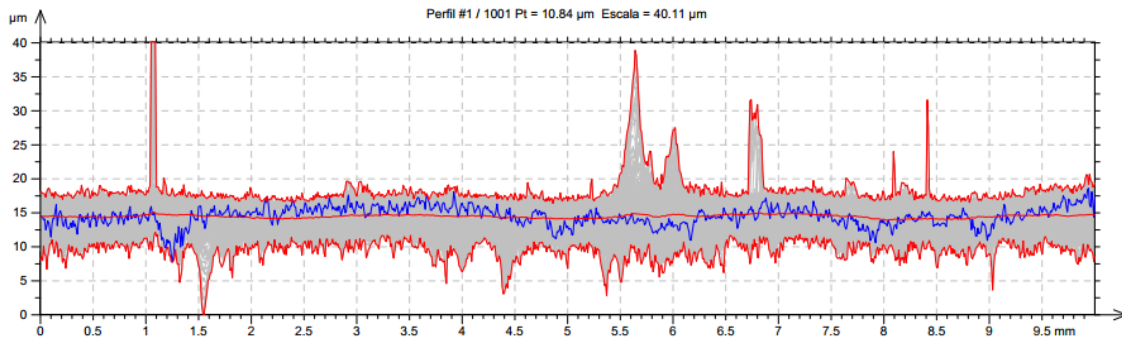


Figura 105. Perfil disco ensayo tribológico nº 3

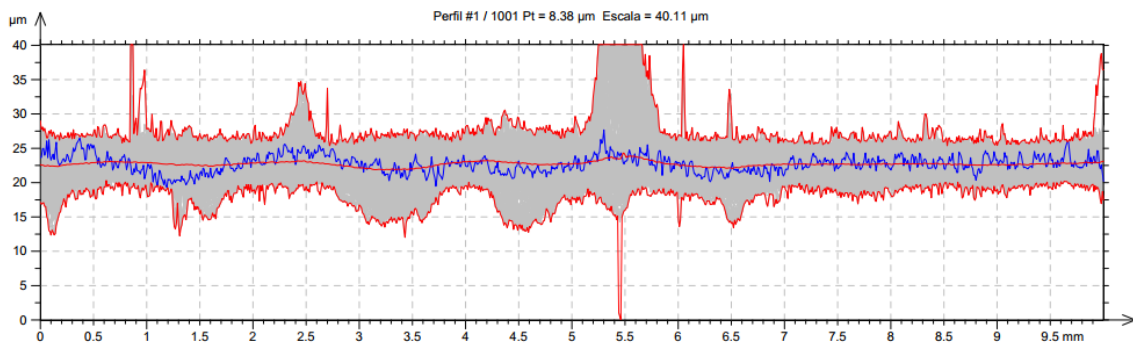


Figura 106. Perfil disco ensayo tribológico nº 7

Para obtener los mapas con el porcentaje de superficie dañada y el porcentaje de superficie en buen estado se ha realizado el mismo procedimiento que para el caso de los recubrimientos que han fracturado.



Figura 107. Imagen disco 2

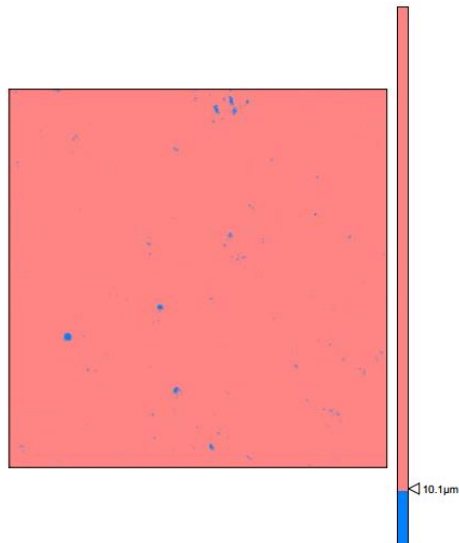


Figura 108. Imagen disco 3

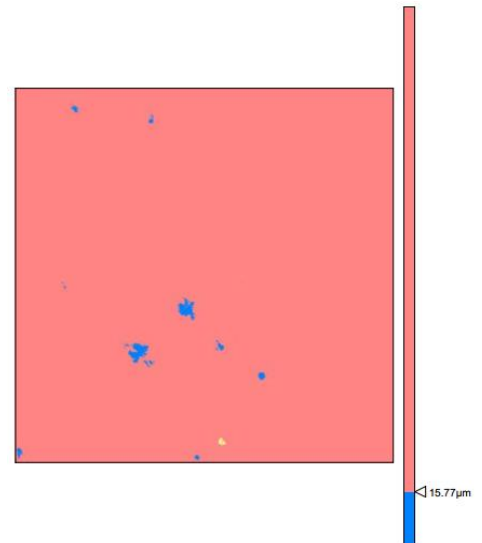


Figura 109. Imagen disco 7

Tabla 25. Estado del recubrimiento de resina modificada con L108 que no presenta fractura

| | Disco 2 | Disco 3 | Disco 7 |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|
| Profundidad media perfil inferior (μm) | 5,63 | 10,1 | 15,77 |
| Área afectada (%) | 0,33 | 0,31 | 0,34 |
| Estado del recubrimiento | Correcto | Correcto | Correcto |

En esta tabla se puede observar que el porcentaje de área afectada en el recubrimiento sobre el acero es muy parecido en los tres casos, del orden de 0,3 – 0,4%. Muy inferior al presentado por los recubrimientos en los que sí se ha producido la fractura. Por tanto, existe una relación entre el porcentaje de área de defectos y el comportamiento tribológico.

También se ha calculado la rugosidad para estos tres discos de acero, presentando un valor bastante similar al presentado por los recubrimientos de resina epoxi modificada con L108 que han fracturado.

Tabla 26. Rugosidad del recubrimiento de resina modificada con L108 que no presenta fractura

| | Disco 2 | Disco 3 | Disco 7 | Media |
|--------------------------------------|---------|---------|---------|-----------------------------------|
| Ra (μm) | 0,46 | 0,51 | 0,54 | 0,51 \pm 0,04 |

4.2.2.2.3 Caso en el que se ha producido la fractura parcial del recubrimiento

Además de estos 6 ensayos realizados sobre discos de acero AISI 1015 con recubrimientos de resina epoxi modificada con L108 en los que se ve con clara diferencia si el recubrimiento fractura o no, se ha realizado un ensayo cuyo resultado final está en una situación intermedia. A continuación, se adjunta la gráfica de la evolución del coeficiente de fricción en función de la distancia y la tabla con los resultados medios obtenidos en el ensayo.

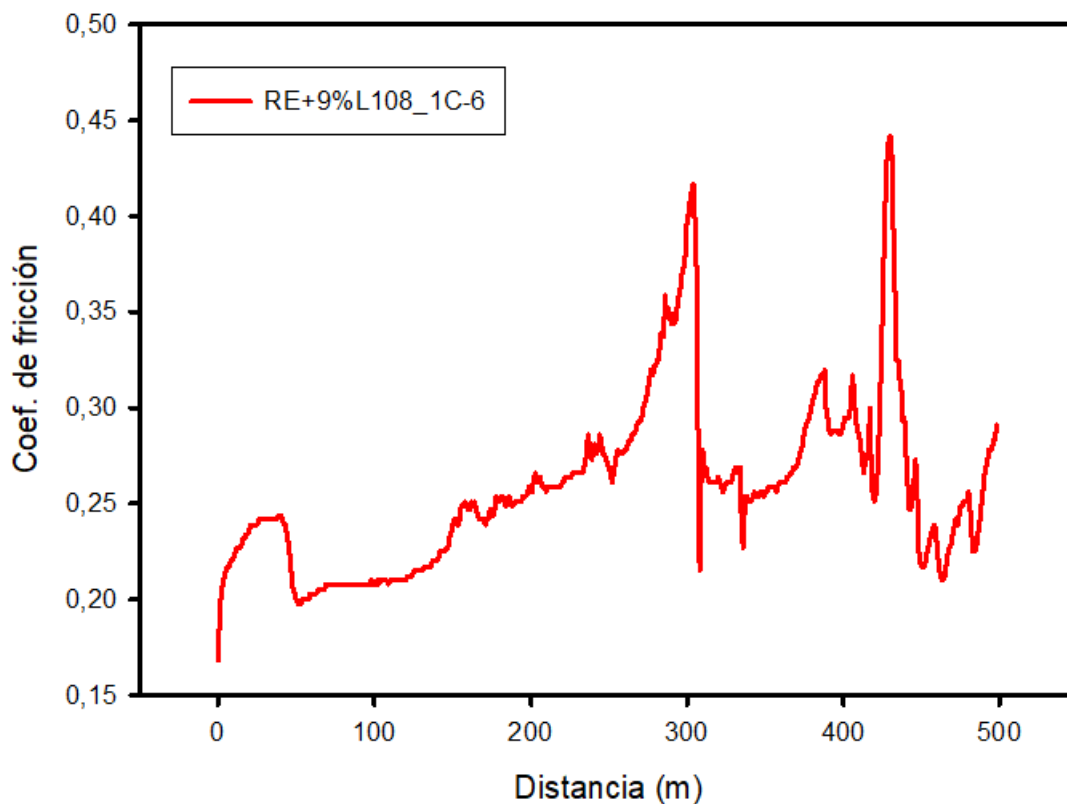


Figura 110. Análisis tribológico para el recubrimiento de resina epoxi modificada que ha sufrido daños parciales

En este caso el coeficiente de fricción es muy irregular, produciendo altibajos aleatorios a lo largo de los 500 metros del recorrido.

Tabla 27. Resultados del ensayo tribológico para recubrimiento de resina epoxi modificada con L108

| Temperatura (°C) | Humedad relativa (%) | Coeficiente de fricción |
|------------------|----------------------|-------------------------|
| 24,0 | 69,6 | 0,26 |

Como se puede apreciar, el coeficiente de fricción en este caso (0,258) es intermedio entre el coeficiente de fricción de los ensayos que no han fracturado (0,196) y de los que sí lo han hecho (0,327).

A continuación, se adjunta la imagen del disco tras el ensayo de tribología con RE+9%L108_1C que ha fracturado parcialmente, en la que se aprecia una huella más suave que en el caso de los recubrimientos que fracturan totalmente.



Figura 111. Disco del ensayo tribológico RE+9%L108_1C nº 6

Estudio del acabado superficial

Para el estudio del acabado superficial se procede de manera análoga a lo realizado con el resto de recubrimientos de resina epoxi modificada con L108.

Imágenes y perfil transversal obtenidos mediante perfilometría

Se presenta el acabado superficial del recubrimiento de resina epoxi modificada con L108 sobre acero AISI 1015 en el que se ha producido la fractura parcial del mismo. El acabado superficial se representa mediante imágenes que muestran la topografía de la superficie (figura 112), el perfil transversal (figura 113) y el porcentaje de área ocupada por defectos (figura 114).

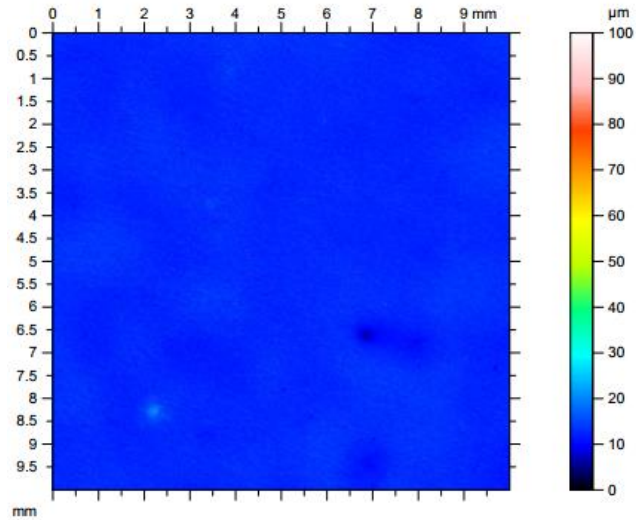


Figura 112. Imagen disco ensayo n° 6

En la figura 112 se muestra la topografía superficial del recubrimiento clasificando la altura y la profundidad de esta mediante una escala de colores.

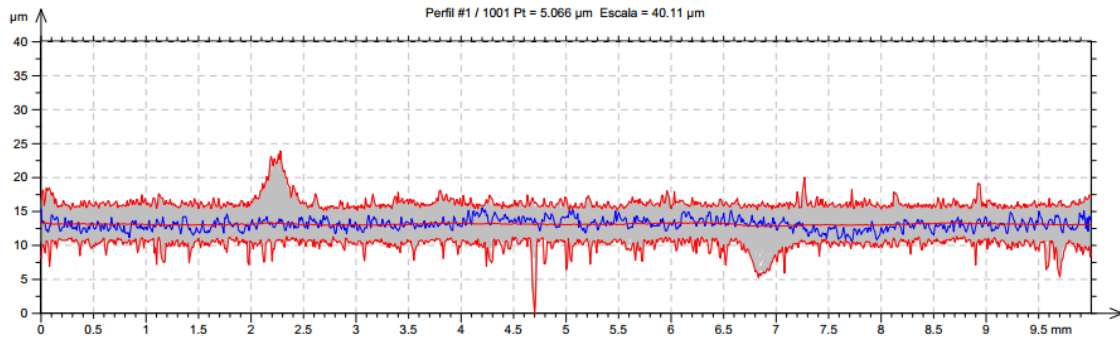


Figura 113. Perfil disco ensayo tribológico n° 6

En este caso, el perfil transversal también es más regular que para el caso de los recubrimientos que han fracturado totalmente.

Para obtener los mapas con el porcentaje de superficie dañada y de superficie en buen estado del recubrimiento, se ha procedido de la misma forma que para los recubrimientos de resina modificada con L108 que no han fracturado y los que sí lo han hecho.

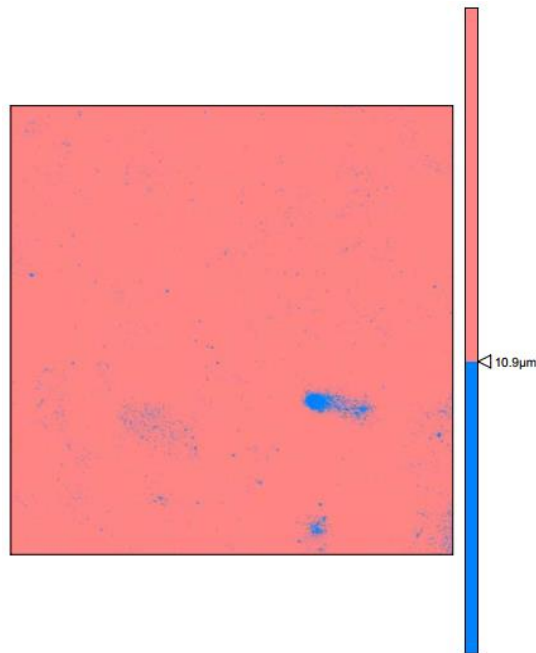


Figura 114. Imagen disco 6

Como se ha podido ver, el recubrimiento de esta pieza está parcialmente fracturado tras someterlo al ensayo tribológico. El mapa de defectos muestra un porcentaje de área afectada de un 0,95% como se puede comprobar en la tabla 28. Este es un porcentaje intermedio entre el que se presenta en los recubrimientos que no fracturan y el que presentan los recubrimientos que sí lo hacen. Por tanto, se podría afirmar que el comportamiento tribológico del recubrimiento dependerá del porcentaje de área afectada en el mismo.

Tabla 28. Estado y rugosidad del recubrimiento

| | Pieza 6 |
|---|--------------------------------|
| Profundidad media perfil inferior (μm) | 10,9 |
| Área afectada (%) | 0,95 |
| Estado del recubrimiento | Parcialmente fracturado |

También se ha medido la rugosidad mediante perfilometría en este caso, observándose un valor de 0,381 μm.

Tabla 29. Rugosidad del recubrimiento

| | |
|----------------|-------------|
| Ra (μm) | 0,38 |
|----------------|-------------|

En resumen, los resultados obtenidos en los ensayos tribológicos sobre acero AISI 1015 para cada tipo de recubrimiento desvelan que los recubrimientos de resina epoxi pura tienen propiedades tribológicas inferiores a los recubrimientos de resina epoxi modificada con L108, esto se demuestra de forma clara comparando los coeficientes de fricción presentados en cada caso.

- Los recubrimientos de resina epoxi pura presentan un coeficiente de fricción medio de 0,47.
- Los recubrimientos de resina epoxi modificada con L108 que han fracturado totalmente presentan un coeficiente de fricción medio de 0,33.
- El recubrimiento de resina epoxi modificada con L108 que ha fracturado parcialmente presenta un coeficiente de fricción medio de 0,26.
- Los recubrimientos de resina epoxi modificada con L108 que no han fracturado presentan un coeficiente de fricción medio de 0,20.

Como ya se ha mencionado anteriormente, a pesar de que los recubrimientos de resina modificada con L108 presentan distintos comportamientos, en cualquiera de estos comportamientos el coeficiente de fricción producido es menor que para los recubrimientos de resina pura.

Debido a que existen distintos comportamientos dentro de los recubrimientos de resina epoxi modificada con L108, ya que algunos fracturan totalmente, otros parcialmente y otros no fracturan, se han buscado relaciones que expliquen la causa de estas diferencias. Para ello, se ha estudiado el acabado superficial de los recubrimientos, obteniendo las siguientes conclusiones:

- Los recubrimientos que han fracturado totalmente contienen entre un 1,1 y un 1,3% de área dañada.
- Los recubrimientos que no han fracturado contienen entre un 0,3 y un 0,4% de área dañada.
- El recubrimiento que ha quedado parcialmente fracturado contiene un 0,95% de área dañada.

Por esto, es posible afirmar que el acabado superficial y el porcentaje de área afectada tienen relación directa con los resultados de los ensayos tribológicos, obteniendo un mejor comportamiento cuanto menor sea el porcentaje de área afectada y viceversa.

Capítulo 5. Conclusiones y futuras líneas de trabajo

5.1 Conclusiones

- En el presente trabajo de fin de grado se han elaborado nanocomposites formados por resina epoxi pura y resina epoxi modificada con un 9% en peso de líquido iónico tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio ([OMIM]BF₄), denominado L108, en forma de films tanto de capa simple como de capa doble.
- La presencia del aditivo reduce la temperatura de transición vítrea de la resina pura, lo que confirma el efecto plastificante de los aditivos sobre la resina epoxi.
- Otra de las conclusiones que se obtienen es que para una muestra con la misma composición, la temperatura de transición vítrea es mayor para el caso de doble capa que para el de capa simple como consecuencia del efecto del doble curado.
- En cuanto al módulo de almacenamiento, se puede afirmar que es la resina epoxi sin modificar la que presenta un valor de éste más elevado. Además, se ha observado que el cambio de pendiente en la curva del módulo de almacenamiento en los nanocomposites que contienen líquido iónico tiene lugar a temperaturas inferiores a la de la resina pura.
- Los valores máximos del módulo de pérdida alcanzados se producen en los ensayos de resina modificada con el líquido iónico, tanto para el caso de capa simple como para el caso de capa doble, siendo el más alto de capa doble.
- Se han preparado recubrimientos de una capa de resina epoxi pura y resina epoxi modificada con L108 sobre acero AISI 1015.
- Se ha confirmado mediante microscopía electrónica de barrido la presencia y correcta distribución del líquido iónico en los nanocomposites preparados.
- Los ensayos de adherencia que se han realizado sobre estos recubrimientos desvelan que al añadirle el 9% de líquido iónico se mejoran las propiedades adhesivas del nanocomposite, aumentando la tensión de tracción necesaria para despegar la sufridera del ensayo en 2 MPa con respecto al ensayo con resina epoxi pura.
- Los ensayos tribológicos realizados desvelan que los recubrimientos de resina epoxi modificada con líquido iónico muestran mejoras con respecto a los realizados sobre recubrimientos de resina sin modificar, disminuyendo el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste en todos los casos. Además, todos los recubrimientos de resina pura han roto, mientras que los de resina modificada han roto algunos y otros no, en función de su acabado superficial y del porcentaje de área ocupada por defectos.

5.2 Futuras líneas de investigación

- Se podría realizar el mismo estudio que se ha llevado a cabo en este trabajo, variando la concentración de líquido iónico o cambiando el tipo de líquido iónico.
- El proceso de elaboración de films y recubrimientos mediante Spin-Coating podría optimizarse para conseguir recubrimientos todavía más uniformes que los que se han conseguido en este estudio.
- Para concluir, una futura línea de investigación podría consistir en el estudio directo de estos nanocomposites en condiciones adversas como atmósferas oxidantes y reductoras, a temperaturas por debajo de los 0°C y en presencia de agentes externos corrosivos.

Capítulo 6. Bibliografía

- [1] Avilés, M.D; Jiménez, A.E; Saurín, N; Carrión, F.J; Sanes, J; Bermúdez, M.D. Tribological characterization of epoxy coatings modified with ionic liquids and Graphene. Tribology International. Artículo aceptado.
- [2] Minami, I. Ionic Liquids in Tribology. *Molecules*, 14, pp. 2286 – 2305, 2009.
- [3] Unal, H y Mimaroglu, A. Friction and wear behaviour of unfilled engineering thermoplastics. *Materials & Design*, 24, pp. 180-190, 2003.
- [4] Martínez, P.F. Ecured.cu. (2018). Tribología-EcuRed. Disponible en: <https://www.ecured.cu/Tribología> [Accedido: 12 Dic. 2018].
- [5] Tekniker.es. (2018). La importancia del análisis tribológico para ahorrar costes – IK4-TEKNIKER. Disponible en: <http://www.tekniker.es/es/la-importancia-del-analisis-tribologico-para-ahorrar-costes> [Accedido: 12 Dic. 2018].
- [6] Ludema, K. C. Friction, wear, lubrication: a textbook in tribology. CRC Press, 1996.
- [7] Findik, F. Latest progress on tribological properties of industrial materials. *Materials & Design*, 57, pp. 215-250, 2014.
- [8] Barbakadze, K; Brostow, W; Datashvili, T; Hnatchuk, N; Lekishvili, N; Antibio-corrosive epoxy-based coatings with low friction and high scratch resistance. *Wear*, pp. 228-235, 2018.
- [9] Hutchings IM, (1992). Tribology: Friction and wear of engineering materials. Oxford Butterworth-Heinemann.
- [10] Gauna, M. (2017). La importancia de la tribología en la industria. Disponible en: <http://www.cualitar.com.ar/component/content/article/57-newsindustrial/119-la-importancia-de-la-tribologia-en-la-industria> [Accedido: 12 Dic. 2018].
- [11] Universidad de Sevilla (2018). Departamento de física aplicada Universidad de Sevilla. [http://laplace.us.es/wiki/index.php/Fuerzas_de_rozamiento_\(GIE\)](http://laplace.us.es/wiki/index.php/Fuerzas_de_rozamiento_(GIE)) [Accedido 13 Dic. 2018].
- [12] Saurín, N; Sanes, J; Bermúdez, M.D. Effect of Graphene and Ionic Liquid Additives on the Tribological Performance of Epoxy Resin. *Tribol Lett*, pp. 133-142, 2014.
- [13] Rabinowicz, E. Ecured.cu. (2018). Tribología-EcuRed. Disponible en: https://www.ecured.cu/images/4/4d/Desgaste_adhesivo.gif [Accedido: 15 Dic. 2018].
- [14] Martínez, P.F. Ecured.cu. (2018). Tribología-EcuRed. Disponible en: https://www.ecured.cu/Archivo:Desgaste_erosivo.jpg [Accedido: 15 Dic. 2018].
- [15] Williams, J,A. Ecured.cu. (2018). Tribología-EcuRed. Disponible en: https://www.ecured.cu/Desgaste_abrasivo [Accedido: 15 Dic. 2018].

- [16] Otero, H. Institutoasteco.com (2018). Fenómeno de desgaste por adhesión. Disponible en: <https://institutoasteco.com/asteco/desgastes/> [Accedido: 15 Dic. 2018].
- [17] Martínez, P.F. Ecured.cu. (2018). Tribología-EcuRed. Disponible en: https://www.ecured.cu/Fatiga_superficial [Accedido: 15 Dic. 2018].
- [18] Universidad Tecnológica de Pereira (2018). Principios de corrosión. Disponible en: <http://blog.utp.edu.co/metalografia/9-principios-de-corrosion/> [Accedido: 15 Dic. 2018].
- [19] Hsu S.M. Molecular basis of lubrication. *Tribology International*, 37, pp. 550-560, 2004.
- [20] Jiang, X; Sun, Q; Li, S; Zhang, J. Effect of additives on corrosive wear of carbon Steel. *Wear*, 142, pp. 31-41, 1991.
- [21] García, R. Ingenieromarino.com. (2018). Teoría de lubricantes. Disponible en: <https://ingenieromarino.com/lubricantes-tribologia/> [Accedido: 16 Dic. 2018].
- [22] Avilés, M.D; Saurín, N; Espinosa, T; Sanes, J; Arias-Pardilla, J; Carrión, F.J; Bermúdez, M.D. Self-lubricating, wear resistant protic ionic liquid-epoxy resin. *Polymer Letters*, 11, pp. 219 – 229, 2017.
- [23] Vashchuk, A; Fainleib, A.M; Starostenko, O; Grande, D. Application of ionic liquids in thermosetting polymers: Epoxy and cyanate ester resins. *Polymer Letters*, 12, pp. 898 – 917, 2018.
- [24] Avilés, M.D; Saurín, N; Sanes, J; Arias-Pardilla, J; Carrión, F.J; Martínez-Mateo, I; Bermúdez, M.D. Epoxy resin coatings modified by ionic liquid. Study of abrasión resistance. Artículo aceptado 2019.
- [25] García Bernal, E; De los Ríos, A.P; Hernández Fernández, F.J; Larros, A; Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química, 2011.
- [26] Saurin, N; Sanes, J; Bermudez, M.D. New graphene/ionic liquid nanolubricants. *Mater. Today Proc.*, 3, pp. 227–232, 2016.
- [27] Ataei, S; Khorasani, S.N; Torkaman, R; Neisiany, R.E; Koochaki, M.S. Self-healing performance of an epoxy coating containing microencapsulated alkyd resin based on coconut oil. *Progress in Organic Coatings*, 120, pp. 160-166, 2018.
- [28] Brydson, J. *Plastics Materials*. Butterworth Heinemann, 2000.
- [29] Gauthier, M.M. *Engineered Materials Handbook*. ASM International, 1998.
- [30] Universidad Politécnica de Valencia. *Materiales Poliméricos y Compuestos*. Disponible en: https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm15/fcm15_6.html [Accedido: 15 Dic. 2018].
- [31] Universidad Politécnica de Valencia. *Materiales Poliméricos y Compuestos*. Disponible en: https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm15/fcm15_3.html [Accedido: 15 Dic. 2018].

- [32] Universidad Politécnica de Valencia. Materiales Poliméricos y Compuestos. Disponible en: <https://www.losadhesivos.com/termoplastico.html> [Accedido: 15 Dic. 2018].
- [33] Engineered materials handbook, Vol II: Engineering plastics, ASM International ed., 1998.
- [34] Suriñach, S; Baro M.D; Bordas, S; Clavaguera, N; Física de Materiales, Departamento de Física, Universidad Autónoma de Barcelona. La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales, 1992.
- [35] Hill, D.J.T; George, G.A; Rogers, D.G. A Systematic Study of the Microwave and Thermal Cure Kinetics of the DGEBA/DDS and DGEBA/DDM Epoxy-Amine Resin Systems," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 13, pp. 350-365, 2002.
- [36] May, C.A. *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*, 2nd ed, Marcel Dekker, New York ed., 1988.
- [37] Avilés, M.D; Carrión,F.J; Bermúdez, M.D; Grupo de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Nuevo nanocomposite de líquido iónico prótico en matriz epoxi. *Anuario de jóvenes investigadores*, vol. 9, 2016.
- [38] Bricoblog.eu. Todo sobre las resinas epoxi o poliepóxido, 2013. Disponible en: <https://www.bricoblog.eu/todo-sobre-las-resinas-epoxi-o-poliepoxido> [Accedido 16 Dic. 2018].
- [39] Dusek, K. "Network Formation in Curing of Epoxy-Resins," *Advances in Polymer Science*, vol. 78, pp. 1-59, 1986.
- [40] Metalizados y cabinas México, 2010. Disponible en: <https://meteqco.com/recubrimientos-anticorrosivos> [Accedido 16 Dic. 2018]
- [41] Alhumade, H; Yu, A; Elkamel, A.; Simon, L; Abdala, A. Enhanced protective properties and UV stability of epoxy/graphene nanocomposite coating on stainless Steel. *Polymer Letters*, 10, pp. 1034 – 1046, 2016.
- [42] Genty, S; Sauvage, J.B; Tingaut, P; Aufray, M. Experimental and statistical study of three adherence tests for an epoxyamine/aluminum alloy system: Pull-Off, Single Lap Joint and Three-Point Bending tests. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 79, pp. 50 – 58, 2017.
- [43] Wu, T.H; Foyet, A; Kodentsov, A; Van der Ven, L.G.J; Van Benthem, R.A; De With, A; Wet adhesion of epoxy amine coatings on 2024-T3 aluminum alloy. *Materials Chemistry and Physics*, 145, pp. 342 – 349, 2014.
- [44] Instituto de Promoción Cerámica; *Métodos de Ensayo de Adhesión Disponibles*, 2007.