UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación

“Estudio tribológico de aceros para moldes. Aplicación al moldeo por inyección de polibutilentereftalato reforzado con fibra de vidrio”

Isidoro José Martínez Mateo

2014

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación

PROGRAMA DE DOCTORADO:

TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES

“Estudio tribológico de aceros para moldes. Aplicación al moldeo por inyección de polibutilentereftalato reforzado con fibra de vidrio”

TESIS DOCTORAL

Presentada por: Isidoro José Martínez Mateo

Dirigida por: Dr. Francisco José Carrión Vilches

Dra. María Dolores Bermúdez Olivares

Cartagena, 2014

**CONFORMIDAD DE SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN DE DEPÓSITO DE
TESIS DOCTORAL POR EL/LA DIRECTOR/A DE LA TESIS**

D. Francisco J. Carrión Vilches, y D^a. M^a Dolores Bermúdez Olivares, Directores de la Tesis doctoral “Estudio tribológico de aceros para moldes. Aplicación al moldeo por inyección de polibutilentereftalato reforzado con fibra de vidrio”.

INFORMAN:

Que la referida Tesis Doctoral, ha sido realizada por D. Isidoro J. Martínez Mateo, dentro del programa de doctorado TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES (1999), dando mi conformidad para que sea presentada ante la Comisión de Doctorado para ser autorizado su depósito.

La rama de conocimiento en la que esta tesis ha sido desarrollada es:

- ☐ Ciencias
- ☐ Ciencias Sociales y Jurídicas
- ☒ Ingeniería y Arquitectura

En Cartagena, a 4 de julio de 2014

LOS DIRECTORES DE LA TESIS

Fdo.: Dra. M^a Dolores Bermúdez Olivares

Fdo.: Francisco J. Carrión Vilches

COMISIÓN DE DOCTORADO

**CONFORMIDAD DE DEPÓSITO DE TESIS DOCTORAL
POR LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA**

D/D^a. Francisco Alhama López,
Presidente de la Comisión Académica del Programa TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES.

INFORMA:

Que la Tesis Doctoral titulada, “Estudio tribológico de aceros para moldes. Aplicación al moldeo por inyección de polibutilentereftalato reforzado con fibra de vidrio”, ha sido realizada, dentro del mencionado programa de doctorado, por D. Isidoro José Martínez Mateo,

bajo la dirección y supervisión de los Drs M^a Dolores Bermúdez Olivares y Francisco J. Carrión Vilches.

En reunión de la Comisión Académica de fecha _____, visto que en la misma se acreditan los indicios de calidad correspondientes y la autorización del Director de la misma, se acordó dar la conformidad, con la finalidad de que sea autorizado su depósito por la Comisión de Doctorado.

La Rama de conocimiento por la que esta tesis ha sido desarrollada es:

- ☐ Ciencias
- ☐ Ciencias Sociales y Jurídicas
- ☒ Ingeniería y Arquitectura

En Cartagena, a 4 de julio de 2014

EL PRESIDENTE DE LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA

Fdo: Francisco Alhama López

COMISIÓN DE DOCTORADO

Agradecimientos

Deseo expresar mis agradecimientos a todas las personas e instituciones que han colaborado en la consecución de este trabajo.

Para empezar quiero agradecer la labor de los directores de esta tesis, los Dres. María Dolores Bermúdez Olivares, y Francisco José Carrión Vilches por el tiempo, esfuerzo y dedicación en la supervisión de este trabajo.

Al resto de miembros del Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación, por acogerme dentro del mismo como uno más, y particularmente al Dr. José Sanes Molina por su paciencia y sus consejos.

Al Profesor Donato Firrao del Politécnico de Turín (Italia) y a su grupo de investigación, por su colaboración en la Acción Integrada Hispano-Italiana.

A las siguientes instituciones por la financiación de los trabajos de investigación: Ministerio de Ciencia e Innovación, Ministerio de Economía y Competitividad y Programa Europeo FEDER (MAT2008-01670, Acción Integrada HI2008-0131, MAT2011-23162) y a la Fundación Séneca de la región de Murcia (Programa de Generación de Conocimiento Científico de Excelencia 08596/ PI/08).

A Industrias DEU (Barcelona) y a Sabic Innovative Plastics (Cartagena) por su interés y colaboración en el desarrollo de diversos estudios relacionados con el contenido de la presente memoria.

*A mi familia,
en especial para los que ya no están.*

Resumen

Los materiales para moldes de inyección de polímeros y materiales compuestos representan un sector económicamente muy relevante debido al gran aumento del número de componentes fabricados a partir de materiales poliméricos obtenidos mediante moldeo por inyección. La selección del material para la fabricación del molde, su composición y tratamientos térmicos, así como las condiciones de mecanizado y endurecimiento, tienen una gran influencia sobre su comportamiento en servicio a lo largo de la vida útil del molde.

En la primera parte del presente estudio, a partir de ensayos punzón sobre disco, se ha determinado la relación entre la resistencia al desgaste y la dureza de aceros para moldes obtenidos a partir de bloques de gran espesor, cuya microestructura cambia a lo largo del espesor del bloque, estudiando los principales mecanismos de desgaste que tienen lugar.

A continuación, con el fin de determinar el daño superficial que sufren los aceros para moldes en condiciones reales de inyección, se han estudiado distintos tipos de aceros utilizados comercialmente en moldes de inyección de polímeros y materiales compuestos, seleccionando las condiciones de operación para determinar la variación de la rugosidad superficial del acero en función del material inyectado, del número de operaciones sucesivas de inyección y de la orientación del flujo de inyección, mediante técnicas de perfilometría óptica y microscopía electrónica de barrido.

Además del daño superficial sufrido por el acero con el número de piezas inyectadas, también se ha determinado la evolución de la rugosidad superficial de los materiales inyectados, polibutilentereftalato (PBT) puro y materiales compuestos derivados de PBT por adición de un 20 o un 50% en peso de fibra de vidrio.

En el caso de las piezas inyectadas, se ha caracterizado su microestructura en función del flujo de inyección y de la densidad de fibra, se han determinado sus propiedades térmicas y dinámico-mecánicas, así como la variación de la rugosidad superficial de las piezas inyectadas con el número de operaciones de inyección y con la geometría de las distintas secciones de las piezas.

Finalmente, se ha evaluado la resistencia a la abrasión de PBT reforzado con un 50% de fibra, en función del número de piezas inyectadas y de la dirección de rayado con respecto a la orientación del flujo de inyección.

Abstract

Mould materials for injection moulding of polymers and polymer-matrix composites represent a relevant industrial economic sector due to the large quantity of pieces and components processed. The material selection for mould manufacturing, its composition and heat treatment, the hardening procedures and machining and finishing processes determine the service performance and life of the mould.

In the first part of the present study, the relationship between the hardness and microstructure and the wear resistance of mould steels from large blocks has been studied by pin-on-disc tests, studying the main wear mechanisms.

In order to determine the surface damage on mould steels under real injection conditions, different commercial steels have been studied by measuring the variation of surface roughness with the number of injected pieces with different reinforcement percentages and different mould geometries, by using optical profilometry and scanning electron microscopy techniques.

It was important to determine the variation of surface roughness of the moulded pieces with the number of injection operations. The materials used were polybutyleneterephthalate pure and reinforced with either 20% or 50% glass fibre.

For the different mould designs, the evolution of the glass fibre orientation with injection flow has been determined by image analysis and related to roughness changes and surface damage, both of the composite parts and of the mould steel surface.

Finally, the abrasion resistance of the composite parts has been studied by scratch tests as a function of the number of injected parts and of the scratch direction with respect to injection flow and glass fibre orientation.

Índice

Abreviaturas y Símbolos	v
Índice de Figuras	vii
Índice de Tablas	xiii
1 Introducción	1
1.1 Importancia industrial del moldeo por inyección de polímeros y materiales compuestos	1
1.1.1 Polímeros.....	2
1.2 Polibutilentereftalato (PBT).....	4
1.2.1 Introducción	4
1.2.2 Estructura química y síntesis	4
1.2.3 Características y propiedades	6
1.2.4 Aplicaciones	7
1.2.5 Desarrollo histórico del PBT	8
1.2.6 Productores	9
1.3 Materiales compuestos de matriz polimérica	10
1.3.1 Materiales compuestos	10
1.3.2 Características de los materiales compuestos	10
1.3.3 Clasificación	11
1.3.4 Materiales reforzados por fibras	13
1.3.5 Fibra de vidrio	17
1.3.6 Aplicaciones	19
1.4 Procesado de los polímeros termoplásticos	20
1.4.1 Moldeo por inyección.....	20
1.5 Tribología de polímeros. Desgaste.....	23
1.5.1 Resistencia al rayado de polímeros	25
1.6 Materiales para la construcción de moldes de inyección	26
1.6.1 Aceros para moldes	29
1.6.1.1 Tratamientos térmicos sobre aceros P.....	33
1.6.1.1.1 Tratamientos térmicos adicionales en los aceros del grupo P	34
1.6.1.1.2 Procedimientos prácticos para el acero P20	36
1.7 Comportamiento tribológico de metales y aleaciones	37
1.7.1 Metales y aleaciones disimilares	37

1.8	Daño superficial.....	38
1.8.1	Daño superficial con pérdida de material: Desgaste	38
1.8.1.1	Desgaste adhesivo.....	39
1.8.1.2	Desgaste de metales por abrasión	42
1.8.1.3	Desgaste por erosión.....	43
1.8.2	Resistencia al desgaste de materiales para moldes	43
1.9	Antecedentes del presente trabajo	45
1.9.1	Tribología de materiales para moldes de inyección.....	45
1.9.2	Efecto del tratamiento térmico.....	46
1.9.3	Aceros para moldes a partir de bloques de gran espesor	50
2	Objetivos.....	55
3	Materiales y Métodos	57
3.1	Materiales utilizados en la experimentación	57
3.1.1	Aceros de bloques de gran espesor.....	57
3.1.2	Bloques de gran espesor	57
3.1.3	Bola de acero AISI 52.100.....	58
3.1.4	Aceros del molde de probetas tipo halterio.....	59
3.1.5	Aceros para placas de moldes de doble cavidad	59
3.1.5.1	Diseño del molde de doble cavidad.....	59
3.1.5.2	Dimensiones de las placas de acero del molde de doble cavidad	61
3.1.5.3	Sujeción al molde	62
3.1.5.4	Composición química del acero de las placas del molde de doble cavidad.....	62
3.1.6	Polímeros y materiales compuestos	63
3.1.6.1	Ultradur® B 4520	63
3.1.6.2	Ultradur® B 4300 G4	64
3.1.6.3	Ultradur® B 4300 G10.....	65
3.2	Equipos empleados	66
3.2.1	Equipos empleados para la preparación de muestras	66
3.2.1.1	Empastilladora metalográfica.....	66
3.2.1.2	Pulidora	67
3.2.1.3	Cortadora de precisión.....	67
3.2.1.4	Máquina de moldeo por inyección.....	68
3.2.1.4.1	Unidad de inyección	68
3.2.1.4.2	Unidad de cierre	69

3.2.1.4.3	Unidad de potencia	70
3.2.1.4.4	Unidad de control	70
3.2.2.	Equipos empleados en técnicas de caracterización	70
3.2.2.1.	Calorímetro diferencial de barrido	71
3.2.2.2.	Termobalanza	71
3.2.2.3.	Analizador dinámico-mecánico (DMA)	72
3.2.2.4.	Perfilómetro Talysurf CLI 500	76
3.2.2.5.	Microscopía óptica	77
3.2.2.6.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	78
3.2.3.	Equipos empleados en ensayos tribológicos	79
3.2.3.1.	Ensayos tribológicos de punzón sobre disco	79
3.2.3.2.	Equipo de rayado Microtest MTR	80
3.3	Procedimiento experimental	81
3.3.1	Ensayos tribológicos	82
3.3.1.1	Ensayos tribológicos punzón sobre disco	82
3.3.1.2	Ensayo de rayado	84
3.3.2	Probetas inyectadas en molde de doble cavidad	86
3.3.3	Caracterización de las probetas mediante microscopía SEM	88
3.3.4	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	91
3.3.5	Análisis termogravimétrico (TGA)	94
3.3.6	Análisis dinámico-mecánico (DMA)	96
4	Discusión de resultados	99
4.1	Aceros para moldes obtenidos a partir de bloques de gran espesor	99
4.1.1	Introducción	99
4.1.2	Estudio microestructural	100
4.1.2.1	Bloque L(C)	100
4.1.2.2	Bloque H(B)	102
4.1.2.3	Conclusiones del estudio microestructural	104
4.1.3	Relación dureza-profundidad	104
4.1.3.1	Bloque H(B)	104
4.1.3.2	Bloque L(C)	105
4.1.4	Estudio tribológico de aceros para moldes obtenidos a partir de bloques de gran espesor	105
4.1.4.1	Bloque L(C)	105
4.1.4.2	Bloque H(B)	107

4.1.4.3	Coeficientes de fricción.....	108
4.1.4.4	Mecanismo de desgaste.....	109
4.2	Estudio de inyección de probetas tipo halterio	113
4.2.1	Estudio del daño superficial.....	115
4.2.2	Evolución de la rugosidad de las probetas inyectadas	118
4.2.3	Estudio de la resistencia a la abrasión de probetas tipo halterio	122
4.2.4	Mecanismos de abrasión en las probetas de G10.....	125
4.3	Estudio de rugosidad superficial en molde de doble cavidad.....	130
4.3.1	Rugosidad de las placas de acero templado y revenido	130
4.3.2	Rugosidad de las placas de acero normalizado	132
4.3.3	Estudio de las piezas inyectadas en molde de doble cavidad (con placas de acero templado y revenido).....	137
4.3.3.1	Ultradur G10	137
4.3.3.2	Ultradur G4	141
4.3.4	Estudio de las propiedades de Ultradur en función del flujo de inyección.....	144
5	Conclusiones	147
6	Futuras líneas de investigación.....	150
7	Bibliografía	151
7.1	Análisis de la bibliografía empleada.....	156
7.2	Producción científica derivada de la tesis	157
8	Anexos	159
8.1	Anexo I. Hojas técnicas de los aceros de moldes.....	159
8.2	Anexo II. Resultados de los ensayos de rayado en probetas tipo halterio	162
8.3	Anexo III. Resultados de las propiedades dinámico-mecánicas de Ultradur G0, G4 y G10	174

Abreviaturas y Símbolos

α	Transición α
β	Transición β . Velocidad de calentamiento en DSC
γ	Transición γ
δ	Ángulo de fase
ε	Deformación
μ	Coefficiente de fricción
σ	Tensión nominal
σ_f	Resistencia a la tracción
τ_c	Resistencia de unión matriz-fibra
φ	Porcentaje de recuperación viscoelástica
$\varnothing$	Diámetro
Φ_{inf}	Flujo de calor en el punto de intersección inferior
Φ_{sup}	Flujo de calor en el punto de intersección superior
ΔC_p	Capacidad calorífica específica
AH	Aceros de Herramientas
AISI	American Iron and Steel Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
d	Diámetro
DIN	Deutsches Institut für Normung
DMA	Análisis dinámico-mecánico
DMT	Dimetiltereftalato
DSC	Calorímetro diferencial de barrido
E	Módulo de Young
E'	Módulo de almacenamiento
E''	Módulo de pérdida
E''/E'	Tangente de pérdida o factor de disipación
G0	Polibutilentereftalato (PBT puro)
G4	Polibutilentereftalato + 20% Fibra de vidrio
G10	Polibutilentereftalato + 50% Fibra de vidrio
HB	Dureza Brinell
HDT	Heat Deflection Temperature
HRC	Dureza Rockwell C
HV	Dureza Vickers

IR	Espectroscopía infrarroja
ISO	International Organization for Standardization
k	Coefficiente de desgaste o desgaste específico
l	Longitud
l_c	Longitud de fibra crítica
L/D	Relación longitud/diámetro de husillo
N	Carga en Newtons
NR	Caucho natural
PA	Poliamida
PBT	Polibutilentereftalato
PC	Polycarbonato
PET	Polietilentereftalato
PF	Fenol formaldehído
POM	Polioximetileno
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PU	Poliuretano
PVC	Policloruro de Vinilo
%R	Porcentaje de recuperación
R_a	Rugosidad superficial media
RE	Resina epoxi
R_h	Profundidad residual
R_p	Profundidad de penetración
SBR	Polibutadieno estireno
SEM	Microscopía electrónica de barrido
T_g	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
T_m	Temperatura de fusión
TTS	Principio de superposición temperatura-tiempo
W	Volumen de desgaste
XRD	Difracción de Rayos X

Índice de Figuras

Figura 1.1. Costes relativos de la producción de 250.000 piezas de automóvil.....	2
Figura 1.2. Estructura del PBT.....	4
Figura 1.3. Proceso de producción de PBT.	5
Figura 1.4. Diagrama de flujo de PBT.....	5
Figura 1.5. Aplicación en la industria del automóvil de PBT.	7
Figura 1.6. Aplicaciones electrónicas y eléctricas del PBT.....	8
Figura 1.7. Aplicaciones industriales del PBT.....	8
Figura 1.8. Aplicaciones en el hogar del PBT.	8
Figura 1.9. Patrón de deformación de una matriz que rodea a una fibra sometida a tracción.....	13
Figura 1.10. Diagrama de esfuerzos soportados por la fibra en función de la longitud.	14
Figura 1.11. Representación esquemática de compuestos reforzados con fibras.	15
Figura 1.12. Imagen de fibras de vidrio tomada con el microscopio electrónico.	17
Figura 1.13. Esquema de una máquina de moldeo por inyección.	20
Figura 1.14. Esquema del husillo de inyección.	21
Figura 1.15. Boquilla de inyección con válvula de no retorno.	22
Figura 1.16. Clasificación del desgaste en polímeros.	24
Figura 1.17. Esquema del ensayo de rayado y respuesta de los materiales al desplazamiento del indentador.	25
Figura 1.18. Proceso de estampación de molde (<i>Hubbing</i>).	33
Figura 1.19. Variación del coeficiente de fricción con la carga normal, para el deslizamiento con aceros sin lubricación.	38
Figura 1.20. Evolución de la pérdida de volumen por desgaste con el tiempo de deslizamiento.	39
Figura 1.21. Mecanismo de desgaste por adhesión.	39
Figura 1.22. Esquema de contacto entre asperezas superficiales según el modelo de Archard.....	39
Figura 1.23. Modos de transferencia de material.....	40
Figura 1.24. Ensayo punzón sobre disco.....	41
Figura 1.25. Mapa de desgaste de aceros.	42
Figura 1.26. Volumen de desgaste por abrasión en función de la dureza del abrasivo.	42
Figura 1.27. Ensayo de rayado.....	43
Figura 1.28. Gráfico relación % carburos, dureza y desgaste.....	44
Figura 1.29. Micrografías ópticas: a) TT0; b) TT1; c) TT2; d) TT3; e) TT4.....	48
Figura 1.30. Relación desgaste-dureza del acero M-238.....	48
Figura 1.31. Micrografía electrónica de la huella de desgaste sobre el acero M-238.....	49

Figura 1.32. Micrografía electrónica de la superficie de la bola de acero AISI 52.100 tras el ensayo contra la chapa de acero M-238.	49
Figura 3.1. Esquema de los bloques de acero y de la extracción de probetas.	58
Figura 3.2. Punzón con bola de acero.	58
Figura 3.3. Molde de inyección de probetas tipo halterio y detalle de la pared del molde.	59
Figura 3.4. Diseño del molde de cavidad doble.	60
Figura 3.5. Molde de inyección de doble cavidad.	60
Figura 3.6. Molde de doble cavidad con placas de acero para estudio de rugosidad.	61
Figura 3.7. Placa de acero del molde de inyección A.	61
Figura 3.8. Esquema acotado de la placa del molde de inyección.	62
Figura 3.9. Esquema de sujeción de las dos placas al molde de inyección.	62
Figura 3.10. Prensa de montaje Hitech Europe EP 15.	67
Figura 3.11. Pulidora Bühler Phoenix Beta.	67
Figura 3.12. Cortadora de precisión.	67
Figura 3.13. Máquina de inyección DEU 250 H55 mini VP.	68
Figura 3.14. Esquema general de la unidad de inyección.	69
Figura 3.15. Unidad de cierre.	69
Figura 3.16. Unidad de control de la Máquina inyectora DEU 250H55 mini VP.	70
Figura 3.17. Calorímetro diferencial de barrido Mettler-Toledo DSC-822, con detalle del horno.	71
Figura 3.18. Termobalanza Mettler-Toledo MT1-TGA851.	72
Figura 3.19. Analizador dinámico-mecánico TA Q800.	73
Figura 3.20. Configuración de las mordazas en un ensayo a flexión a 3 puntos.	74
Figura 3.21. Esquema general de un equipo DMA.	75
Figura 3.22. Modo de flexión en tres puntos (izquierda) y viga biempotrada (derecha).	76
Figura 3.23. Perfilómetro Talysurf CLI 500.	77
Figura 3.24. Microscopio óptico Leica modelo DMRX.	77
Figura 3.25. Microscopio electrónico de barrido (SEM).	78
Figura 3.26. Sistema de metalización SC7610 de Quorum Technologies.	79
Figura 3.27. Tribómetro ISC-200PC.	79
Figura 3.28. Detalle de la configuración de contacto y del punzón de acero.	80
Figura 3.29. Detalle del indentador del equipo de rayado Microtest.	80
Figura 3.30. Esquema seguido en el procedimiento experimental.	81
Figura 3.31. Medida del ancho de huella.	82
Figura 3.32. Dibujo acotado de las probetas utilizadas.	83

Figura 3.33. Probeta inyectada tipo halterio.....	84
Figura 3.34. Procedimiento de rayado en probetas para el sentido transversal y longitudinal.....	85
Figura 3.35. Rayados en probetas para el sentido transversal y longitudinal.	86
Figura 3.36. Dimensiones de las muestras de PBT obtenidas en la inyección.	86
Figura 3.37. Pieza de PBT.....	87
Figura 3.38. Micrografía electrónica de barrido de la superficie de fractura de G10 (x100).	90
Figura 3.39. Micrografía electrónica de barrido de la superficie de fractura de G10 (x200).	90
Figura 3.40. Micrografía electrónica de barrido de la superficie de fractura de G10 (x1000).	90
Figura 3.41. Probeta de ensayo obtenida de una de las caras laterales de las probetas inyectadas en molde de doble cavidad.....	90
Figura 3.42. Transiciones en polímeros termoplásticos semicristalinos.	91
Figura 3.43. DSC de las muestras de la cara I de G0.....	93
Figura 3.44. Determinación de la temperatura de transición vítrea (Midpoint).	94
Figura 3.45. TG de las muestras de la cara I de G4.	96
Figura 3.46. Esquema de funcionamiento del DMA en modo de deformación de viga en voladizo.	96
Figura 3.47. Modos de cálculo de Tg a través del ensayo de DMA.	98
Figura 4.1. Micrografías ópticas de las microestructuras austeníticas próximas a la superficie (a) y al núcleo (b) del bloque sobre las que se midió el tamaño de grano.	100
Figura 4.2. Constituyentes microestructurales a profundidades crecientes desde la superficie del bloque L(C) (ataque con Nital): (a) 55 mm de profundidad: martensita revenida, austenita residual transformada durante el revenido; (b) 105 mm de profundidad: bainita inferior modificada por el revenido; austenita residual transformada durante el revenido. (c) 450 mm de profundidad: perlita fina y ultrafina; bainita superior modificada por el revenido; (d) 650 mm de profundidad (núcleo): perlita fina; bainita superior modificada por el revenido, con presencia de carburos gruesos.....	101
Figura 4.3. Micrografías SEM de los constituyentes microestructurales a 650 mm de profundidad (centro) en el bloque C: a) bainita superior modificada por el revenido; b) perlita fina (ataque con Nital).....	102
Figura 4.4. Comparación de microestructuras en los bloques H(B) (centro a 450 mm de la superficie) y L(C) (centro a 642 mm de la superficie); ataque con Nital. La microestructura es más gruesa en el bloque B, tanto en la superficie como en el centro, probablemente debido al mayor tamaño de grano de la austenita.....	103
Figura 4.5. Evolución de la microestructura a profundidades intermedias. Formación de perlita a partir de los bordes de grano de la austenita. (Bloque H(B); ataque con Nital).	103
Figura 4.6. Dureza vs profundidad en los bloques H(B) y L(C) (superficies perpendiculares a la dirección S).	104

Figura 4.7. Dureza de las probetas del bloque L(C) y coeficiente específico de desgaste en ensayos punzón sobre disco contra acero AISI 52.100, en función de la distancia al centro del bloque.	106
Figura 4.8. Microestructuras de las probetas de acero del bloque L(C) utilizadas en los ensayos tribológicos: a) Superficie del molde (mínimo desgaste) b) Centro del molde (desgaste elevado).	107
Figura 4.9. Dureza de las probetas del bloque H(B) y coeficiente específico de desgaste en ensayos punzón sobre disco contra acero AISI 52.100.....	107
Figura 4.10. Microestructuras de las probetas de acero del bloque H(B) utilizadas en los ensayos tribológicos: a) Centro del molde (alta tasa de desgaste); b) Superficie del molde (baja tasa de desgaste).....	108
Figura 4.11. Curva coeficiente de fricción-distancia para el acero más próximo al centro del bloque H(B).	109
Figura 4.12. Curva coeficiente de fricción-distancia para el acero más próximo a la superficie del bloque L(C).	109
Figura 4.13. Micrografía óptica de la huella de desgaste sobre la probeta más próxima al centro del bloque H(B).	110
Figura 4.14. Micrografía óptica de la huella de desgaste sobre la probeta más próxima a la superficie del bloque H(B).	110
Figura 4.15. Micrografías SEM y mapas elementales de Fe y O de la bola de acero AISI 52.100 y de la huella sobre una probeta próxima a la superficie del bloque H(B).	111
Figura 4.16. a) Micrografía SEM y espectro EDX de las partículas de desgaste de una probeta próxima al centro del bloque H (B).	112
Figura 4.16. b) Magnificación (x 500).....	112
Figura 4.17. Micrografía SEM y espectro EDX de las partículas de desgaste de una probeta próxima a la superficie del bloque H(B).	113
Figura 4.18. a) Probeta inyectada de Ultradur G10; b) Micrografía SEM de la superficie de fractura de Ultradur G10.	114
Figura 4.19. Esquema del mecanismo de apertura y cierre del molde.	114
Figura 4.20. Micrografías ópticas: (a) Pared fija; (b) Pared móvil.	115
Figura 4.21. Variación de la rugosidad con el número de piezas inyectadas en función de la posición.	117
Figura 4.22. (a) Estado inicial de la parte fija del molde; (b) Parte fija tras 2.000 inyecciones;.....	118
(c) Parte móvil tras 3.000 inyecciones.	118
Figura 4.23. Topografía tridimensional de la superficie de la probeta número 3.000 (zona en contacto con la pared fija del molde).	118

Figura 4.24. Micrografías SEM y mapas elementales de Si de la probeta inyectada número 3.000 de Ultradur G10: (a) Borde de la zona de entrada (cabeza); (b) Zona de cabeza alejada de la región de entrada; (c) Canal central de la probeta (las flechas indican la dirección del flujo de inyección).	120
Figura 4.25. Topografía superficial de la pared fija del molde después de 2.000 inyecciones: (a) cabeza, (b) cola.	121
Figura 4.26. Profundidad residual en función del número de piezas inyectadas en sentido transversal al flujo de inyección.	123
Figura 4.27. Coeficiente de fricción en función del número de piezas inyectadas en sentido transversal al flujo de inyección.	123
Figura 4.28. Profundidad residual en función del número de piezas inyectadas en sentido longitudinal al flujo de inyección.	124
Figura 4.29. Coeficiente de fricción en función del número de piezas inyectadas en sentido longitudinal al flujo de inyección.	125
Figura 4.30. Micrografía electrónica de barrido de la huella después del rayado a 5 N en sentido longitudinal al flujo de inyección.	125
Figura 4.31. a) Micrografía electrónica de barrido y b) Mapa elemental de silicio del extremo de la huella de rayado en sentido longitudinal sobre la parte central de la probeta nº1.	126
Figura 4.32. Microperfilometría de la huella número 1 después del rayado a 5 N en sentido longitudinal al flujo de inyección. Vista 3D.	126
Figura 4.33. Microperfilometría de la huella número 1 después del rayado a 5 N en sentido longitudinal al flujo de inyección. Perfil medio de la sección transversal.	127
Figura 4.34. Micrografía de barrido de la huella después del rayado a 5 N en sentido longitudinal al flujo de inyección.	127
Figura 4.35. Microperfilometría de la huella número 500 después del rayado a 5 N en sentido longitudinal al flujo de inyección. Vista 3D.	127
Figura 4.36. Microperfilometría de la huella número 500 después del rayado a 5 N en sentido longitudinal al flujo de inyección. Perfil medio.	128
Figura 4.37. Micrografía electrónica de barrido de la huella sobre la probeta 4.000 en sentido longitudinal al flujo de inyección.	128
Figura 4.38. Microperfilometría de la huella número 4.000 después del rayado a 5 N en sentido longitudinal al flujo de inyección. Vista 3D.	129
Figura 4.39. Microperfilometría de la huella número 4.000 después del rayado a 5 N en sentido longitudinal al flujo de inyección. Perfil medio.	129
Figura 4.40. Áreas de la sección transversal sobre los surcos de rayado.	129
Figura 4.41. Placa de acero indicando las direcciones de medida de rugosidad superficial sobre las caras laterales.	131
Figura 4.42. Cavidades del molde y nomenclatura de las caras laterales de las placas de acero (las flechas indican el sentido de entrada del flujo de polímero a cada una de las cavidades). ..	131

Figura 4.43. Variación de la rugosidad de la placa de acero normalizado (cavidad A).....	133
Figura 4.44. Topografía de la Cara I de la placa de acero normalizado de la cavidad A antes de inyectar.	133
Figura 4.45. Topografía de la Cara I de la placa de acero normalizado de la cavidad A después de inyectar 1.000 piezas de G10.	134
Figura 4.46. Micrografía SEM de la placa de acero de la cavidad A (cara I; vista frontal).	134
Figura 4.47. Micrografía SEM de la placa A (cara IV; vista frontal)	135
Figura 4.48. Gráfico variación de la rugosidad placa B.	136
Figura 4.49. Micrografía SEM de la placa B (cara I; vista frontal).....	136
Figura 4.50. Probeta de G10, mostrando la nomenclatura de las caras y las direcciones preferentes de flujo.....	138
Figura 4.51. Micrografía SEM de la probeta 1.000 de G10 mostrando el sentido preferente de orientación de las fibras de vidrio en la superficie de la cara I (vista superior).	138
Figura 4.52. Micrografía SEM de la probeta 1.000 de G10 mostrando el sentido preferente de orientación de las fibras de vidrio en la superficie de la cara IV (vista superior).	138
Figura 4.53. Micrografía SEM de la cara lateral IV de la probeta 1.000 de G10 (vista frontal). Los círculos indican las posiciones de algunos de los extremos de las fibras de vidrio.	139
Figura 4.54. Micrografía electrónica mostrando las marcas de abrasión producidas por las fibras de vidrio sobre la superficie de la cara I de la placa de acero.	140
Figura 4.55. Superficie de fractura de PBT+20% fibra de vidrio (G4).	141
Figura 4.56. Superficie de fractura de PBT+50% fibra de vidrio (G10).	141
Figura 4.57. Mapa elemental de silicio indicando la presencia y orientación de las fibras en el ángulo cara III-cara IV de la probeta 1.000 de G4 (vista superior).....	142
Figura 4.58. Daño superficial en el ángulo cara III-cara IV de la probeta 1.000 de G4 (vista superior).	143
Figura 4.59. Perfil topográfico en el ángulo cara III-cara IV de la probeta 1.000 de G4	143
(vista superior).	143
Figura 4.60. Valores de módulo de almacenamiento (E' ; onset) para PBT sin refuerzo (G0; 0% de fibra de vidrio), G4 con un 20% de fibra y G10 con un 50% de fibra.....	144
Figura 4.61. Variación del módulo de almacenamiento con la temperatura para los tres materiales comparando las caras I y IV.	145
Figura 4.62. Integral de fusión (DSC) para los tres materiales comparando las caras I y IV.....	146
Figura 7.1. Gráfica del reparto de la bibliografía consultada.....	156
Figura 7.2. Gráfica del análisis temporal de la revisión bibliografía empleada.	156

Índice de Tablas

Tabla 1.1. Propiedades de distintos tipos de fibra de vidrio.....	19
Tabla 1.2. Composición del vidrio.....	19
Tabla 1.3. Materiales para moldes.....	27
Tabla 1.4. Aceros para moldes.....	30
Tabla 1.5. Equivalencias entre aceros para moldes.....	32
Tabla 1.6 Temperaturas de recocido y durezas de aceros para moldes tipo P.....	34
Tabla 1.7 Composición (% en peso) del acero M-238.....	47
Tabla 1.8. Designación, tratamientos térmicos y dureza del acero M-238.....	47
Tabla 3.1. Composición química del acero de bloques de gran espesor.....	57
Tabla 3.2. Composición química (valores aproximados en %) del acero de las placas.....	62
Tabla 3.3. Polímeros comerciales utilizados.....	63
Tabla 3.4. Propiedades de Ultradur® B 4520 a 23 °C.....	63
Tabla 3.5. Propiedades del Ultradur® B 4300 G4 a 23 °C.....	64
Tabla 3.6. Propiedades del Ultradur® B 4300 G4 a 23 °C.....	65
Tabla 3.7. Características técnicas de la inyectora DEU 250H55 mini VP.....	68
Tabla 3.8. Datos generales del sistema de inyección.....	69
Tabla 3.9. Características principales del equipo DMA Q800 TA.....	73
Tabla 3.10. Parámetros de las probetas de G0.....	88
Tabla 3.11. Parámetros de las probetas de G4.....	88
Tabla 3.12. Parámetros de las probetas de G10.....	88
Tabla 4.1. Rugosidad media (R_a ; μm) (desviación estándar).....	116
Tabla 4.2. Resistencia al rayado en sentido transversal para la cara en contacto con la pared fija del molde (desviación estándar).....	122
Tabla 4.3. Resultados del ensayo de rayado para la cara en contacto con la pared fija del molde en sentido longitudinal (desviación estándar).....	124
Tabla 4.4. Valores de las áreas después del rayado.....	130
Tabla 4.5. Rugosidad inicial y tras 1.000 inyecciones de G10 de las placas de acero del molde de doble cavidad (templado y revenido) (desviación estándar).	132
Tabla 4.6. Rugosidad inicial y tras 1.000 inyecciones de G10 de las placas de acero del molde de doble cavidad (normalizado) (desviación estándar).....	132
Tabla 4.7. Parámetros de amplitud-altura y perfil de rugosidad (μm) placas B. (desviación estándar)	135
Tabla 4.8. Rugosidad (μm) de las placas de las cavidades A y B (desviación estándar).....	137

Tabla 4.9. Rugosidad (μm) de la probeta inyectada N° 1.000 en molde de doble cavidad (Acero templado y revenido) (desviación estándar).....	139
Tabla 4.10. Temperaturas de transición vítrea.....	144

1 Introducción

1.1 Importancia industrial del moldeo por inyección de polímeros y materiales compuestos

Numerosos sectores industriales, en áreas tan importantes para la balanza comercial como pueden ser la industria del automóvil o la de componentes electrónicos, incrementan continuamente el uso de materiales compuestos basados en polímeros reforzados por materiales cerámicos duros y abrasivos, en forma de fibras, *whiskers* o partículas.

El moldeo por inyección es uno de los procesos de fabricación más ampliamente utilizado para la obtención de grandes series de polímeros y materiales compuestos cuando se requiere una elevada precisión dimensional [1-4].

En el proceso de moldeo por inyección, un termoplástico en forma de polvo o de granza se calienta hasta que fluye y se inyecta en la cavidad del molde, que se encuentra a una temperatura inferior, de manera que el polímero se enfría y solidifica hasta que es expulsado del molde, para volver a repetir todo el proceso.

Las principales ventajas del proceso de moldeo por inyección son su versatilidad para fabricar una gran variedad de productos, la facilidad de automatización, la posibilidad de alcanzar grandes velocidades de producción y la obtención de geometrías complejas con muy buenas tolerancias.

Un molde industrial debería tener una vida útil superior a las 100.000 piezas inyectadas. Si el material que se inyecta es un polímero reforzado por fibras, la vida útil del material del molde se acorta debido al daño superficial y a la pérdida de la estabilidad dimensional por el desgaste causado por el contacto con las fibras abrasivas. Este proceso de deterioro reduce asimismo de manera drástica la calidad de las piezas inyectadas. Por tanto, el acabado superficial de los materiales para moldes es un requisito esencial debido a sus efectos sobre la apariencia final y el comportamiento en servicio del producto.

Un análisis económico del mercado del moldeo de plásticos por inyección pone de manifiesto la necesidad de incrementar la productividad. La facilidad de mecanización del acero del molde es el factor que más influye sobre el coste final de la pieza inyectada, ya que las operaciones de acabado superficial del molde son las que más encarecen los costes de producción [5,6].

Suponiendo una producción de 250.000 piezas de automóvil fabricadas mediante moldeo por inyección, los costes relativos de cada una de las partes del proceso se representan en la Figura 1.1.

Figura 1.1. Costes relativos de la producción de 250.000 piezas de automóvil.

Desde el punto de vista de la rentabilidad económica del proceso, un aspecto fundamental es conseguir precisión dimensional y geométrica y mantener la superficie del molde, minimizando las operaciones de pulido. Las operaciones de mecanizado y pulido representan aproximadamente dos tercios del total de los costes de fabricación del molde. En el caso de moldes para inyección de plásticos, se recomienda una rugosidad superficial media (R_a) de $0,05 \mu\text{m}$ [2].

1.1.1 Polímeros

El desarrollo de la industria de los polímeros, surge a finales de siglo XIX, con los descubrimientos de la celulosa, y la baquelita. Desde entonces, su crecimiento ha sido fulgurante, adquiriendo un gran auge en la segunda mitad del siglo XX, de manera que estos nuevos materiales sintéticos, han pasado a tener tanta relevancia como los materiales metálicos, cerámicos y otros materiales tradicionales. Actualmente, los polímeros son materiales de gran relevancia en la sociedad. Esta importancia se hace presente en numerosos ámbitos de nuestra vida cotidiana, y los encontramos en nuestros hogares, tejidos, electrodomésticos, automóviles, y en aplicaciones donde los requerimientos son muy exigentes [7-16] como es el sector aeroespacial [7].

Los polímeros reciben su nombre por ser macromoléculas formadas por la unión de unidades más simples que se repiten (monómeros), y que se unen mediante un proceso de polimerización [1]. Estas macromoléculas son las responsables de que estos materiales presenten propiedades únicas y diferenciadas del resto de materiales tradicionales como son los metales y las cerámicas. La mayor parte de los polímeros son compuestos de naturaleza orgánica, es decir, están formados por átomos de carbono unidos entre sí. Aunque el carbono es el principal elemento de estas cadenas, podemos encontrar otros elementos como son hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, cloro, azufre o flúor.

Entre las principales ventajas que presentan [8-16] podemos destacar:

- Baja densidad.
- Posibilidad de obtener piezas de geometrías complejas.
- Capacidad de modificación de propiedades mediante aditivos.
- Baja temperatura de procesado.
- Buenos aislantes térmicos y eléctricos.
- Bajos costes de producción.

Por el contrario algunas de las principales limitaciones son:

- Bajas temperaturas de servicio.
- Alta inflamabilidad.
- Baja resistencia a la deformación por fluencia.
- Poca resistencia a la abrasión y al desgaste.
- Sufren degradación por efecto de la radiación ultravioleta.

El crecimiento de la industria del plástico ha ido acompañado de un desarrollo espectacular en el campo de los aditivos. Estas sustancias, añadidas prácticamente a todos los polímeros, mejoran, incorporan o modifican las propiedades intrínsecas de los materiales poliméricos. Probablemente los aditivos más llamativos son las tintas y colorantes, pero se pueden encontrar una gran variedad de sustancias que se utilizan como aditivos, desde cargas para abaratar costes hasta los que modifican las propiedades eléctricas, pasando por los agentes que favorezcan el procesado [11-16].

Los materiales poliméricos admiten un gran número de clasificaciones atendiendo a distintos aspectos o propiedades. Una clasificación ampliamente admitida es la que atiende al comportamiento frente a la temperatura o al comportamiento mecánico de estos materiales. Así encontramos los termoplásticos, termoestables y elastómeros.

Los termoplásticos son polímeros de alto peso molecular, constituidos por moléculas que forman largas cadenas con poco entrecruzamiento entre sí. Se ablandan sin descomposición y pueden ser moldeados cuando se calientan y se endurecen cuando son suficientemente enfriados. Sus propiedades físicas dependen de su historial térmico, ya que habitualmente se ven mermadas tras sucesivos reprocesados.

Polímeros como el polipropileno (PP), el poliestireno (PS), el polietilentereftalato (PET), el policloruro de vinilo (PVC), el policarbonato (PC), y la poliamida (PA) son ejemplos que pertenecen a este grupo.

Los termoestables se preparan generalmente a partir de sustancias semifluidas de peso molecular relativamente bajo, las cuales alcanzan, cuando se someten a procesos adecuados, un alto grado de entrecruzamiento molecular formando materiales duros, que funden con descomposición o no funden y son generalmente insolubles en los disolventes más usuales. Presentan algunas propiedades ventajosas respecto a los termoplásticos: mayor resistencia a la tracción y al impacto, mayor resistencia a los disolventes y a las temperaturas extremas. Entre las desventajas cabe citar las dificultades encontradas en su procesado (necesidad de curado), el carácter frágil del material y la imposibilidad de su reciclado. Entre los más utilizados se encuentran la baquelita, una resina tipo fenol formaldehído (PF) utilizada principalmente en la industria electrónica y las resinas epoxi (RE) utilizadas como adhesivos y en plásticos reforzados.

Los polímeros elastómeros pueden ser termoestables o termoplásticos y se caracterizan por un elevado límite elástico (mayor de un 1.000%). En este grupo se encuentran materiales como el caucho natural (NR), caucho sintético, destacando el polibutadieno–estireno (SBR), poliuretanos (PU) y los polisiloxanos o siliconas.

1.2 Polibutilentereftalato (PBT)

1.2.1 Introducción

El polibutilentereftalato (PBT) es un polímero termoplástico de ingeniería, que se utiliza ampliamente como aislante en la industria eléctrica y electrónica. Se trata de un polímero termoplástico semicristalino. Es un tipo de poliéster que es resistente a los disolventes, presenta una baja contracción durante el conformado, tiene buena resistencia mecánica, es resistente al calor hasta 150 °C (o 200 °C con refuerzo de fibra de vidrio) y puede ser tratado con retardantes de llama para aumentar su resistencia a la inflamabilidad.

1.2.2 Estructura química y síntesis

El PBT presenta una estructura similar al PET, con la diferencia de incluir el grupo butileno en lugar de etileno (Figura 1.2).

Figura 1.2. Estructura del PBT.

El PBT se sintetiza a partir de un butanodiol (1,4-butilen glicol) y DMT o TPA (dimetiltereftalato o ácido tereftálico, respectivamente) mediante esterificación y posterior policondensación (Figura 1.3).

Figura 1.3. Proceso de producción de PBT.

En la reacción de esterificación, se elimina agua en el proceso con TPA y metanol en el proceso con DMT. La reacción de policondensación se facilita mediante catalizadores y elevadas temperaturas.

El proceso industrial de fabricación de PBT se representa en el diagrama de la Figura 1.4.

Figura 1.4. Diagrama de flujo de PBT.

1.2.3 Características y propiedades

El PBT está estrechamente relacionado con otros poliésteres termoplásticos. En comparación con el PET (tereftalato de polietileno), el PBT tiene una mayor resistencia y rigidez algo menor, una resistencia al impacto ligeramente superior y una temperatura de transición vítrea ligeramente inferior. El PBT y el PET son sensibles al agua caliente por encima de 60 °C. Ambos deben protegerse de la radiación ultravioleta si se utilizan al aire libre, y la mayoría de los grados de estos poliésteres son inflamables, aunque se pueden utilizar aditivos para mejorar tanto la sensibilidad a los rayos UV como las propiedades de inflamabilidad.

Sin embargo, el PBT tiene un menor punto de fusión (223 °C) que el PET (255 °C), por lo que se pueden procesar a bajas temperaturas. Esta propiedad, unida a su excelente fluidez y su rápida cristalización por enfriamiento, hace al PBT muy adecuado para el moldeo por inyección.

Hay en el mercado dos tipos de productos de PBT: PBT resina y PBT compuesto. El PBT resina es la resina de base mientras que el PBT compuesto es una combinación de resina de PBT, con relleno de fibra de vidrio y otros aditivos tales como agentes de protección UV y retardante de llama. El refuerzo de fibra de vidrio puede alcanzar hasta el 50%.

El PBT puede ser moldeado mediante los procesos de inyección y de extrusión.

Entre las principales características del PBT cabe destacar:

- Buenas propiedades de resistencia a la rotura.
- Elevada temperatura de deflexión (en especial los grados cargados con fibra de vidrio).
- Alta rigidez y alta dureza.
- Buenas propiedades de resistencia a la abrasión.
- Elevada estabilidad dimensional (bajo coeficiente de expansión térmica, baja absorción de agua).
- Alta resistividad eléctrica.
- Aceptable resistencia química.
- Buena resistencia a la intemperie (en las resinas tratadas con protección).
- Cristalización rápida y fácil de moldear (ciclos de tiempo cortos).
- Capacidad de soldadura por ultrasonidos.

Sin embargo, también presentan una serie de desventajas:

- El PBT es sensible a los álcalis, ácidos oxidantes, bases y compuestos aromáticos por encima de la temperatura ambiente. Entre los disolventes, se encuentran el ácido trifluoroacético, hidrocarburos alifáticos clorados, hexafluoroisopropanol y el o-clorofenol.
- El PBT puro, es sensible a entallas o grietas y cuando está reforzado con exceso con fibra de vidrio se vuelve frágil.
- La rápida cristalización del PBT que resulta beneficiosa en la obtención de piezas consistentes desde el punto de vista dimensional, puede sin embargo llevar a problemas en piezas más complejas debido a problemas de alabeo debido a diferentes contracciones durante la fase de solidificación.

Cuando está reforzado mediante fibra de vidrio, la orientación de la fibra tiende a reducir la contracción en dirección de la fibra, mientras que en dirección perpendicular se asemeja bastante a la del PBT en estado puro. Estas propiedades anisotrópicas del PBT reforzado con fibra han de tenerse en cuenta en la fase de diseño pues pueden producir el alabeo de las piezas fabricadas.

1.2.4 Aplicaciones

Su buena resistencia química y estabilidad térmica junto con su baja absorción de humedad, han permitido la expansión del PBT en la industria del automóvil, utilizándose en la fabricación de rejillas, paneles, parachoques, tapacubos, componentes para espejos, ventanas, depósitos, ventiladores, sistemas de iluminación, limpiaparabrisas, bombas de agua y sistemas de frenos.

Figura 1.5. Aplicación en la industria del automóvil de PBT.

En el campo de la electrónica y de la electricidad, sus buenas propiedades como aislante eléctrico han permitido su uso en bases de enchufes, relés, cubiertas para motores eléctricos, cajas de fusibles, componentes de células fotoeléctricas, teclados, conectores y protección de cables entre otros.

Figura 1.6. Aplicaciones electrónicas y eléctricas del PBT.

La tenacidad, ligereza y la resistencia tanto química como eléctrica facilitan que el PBT pueda ser utilizado en otras aplicaciones como engranajes y ruedas, rodamientos, y cintas transportadoras.

Figura 1.7. Aplicaciones industriales del PBT.

En artículos del hogar, el PBT se usa sobretodo en electrodomésticos como secadores, tostadoras, cafeteras eléctricas y como protección frente al calor en mangos de sartenes y cacerolas.

Figura 1.8. Aplicaciones en el hogar del PBT.

1.2.5 Desarrollo histórico del PBT

El tereftalato de polibutileno (PBT) se introdujo en el mercado a finales de los años sesenta y ofreció nuevas posibilidades constructivas frente a otros plásticos de la época. De hecho, es muy apreciado por su gran resistencia y rigidez, sus óptimas características de

fricción y desgaste, así como por su excelente estabilidad dimensional, claramente mejor que en el caso del POM o del PA.

El PBT pertenece a los poliestirenos y tiene unas características muy similares al PET. Sin embargo, debido a su comportamiento en el procesado y su posterior enfriamiento, es más adecuado para el moldeo por inyección. Además, se utiliza tanto sin reforzar como con refuerzo de fibra de vidrio o de fibra mineral. Algunos ejemplos de tipos sin reforzar son los procesos de moldeo por inyección y por extrusión que pueden utilizarse para la producción de telas sin tejer, varillas, placas y revestimientos de cables para fibras ópticas.

La demanda de PBT ha aumentado debido a los requerimientos eléctricos y electrónicos destinados a la industria del automóvil. Esta situación, ha permitido la mejora de las características mecánicas, la seguridad eléctrica y el abaratamiento de costes mediante la fabricación de conjuntos modulares que incorporan los componentes eléctricos y electrónicos. El PBT ha reemplazado componentes metálicos debido a su alta rigidez y resistencia, buen comportamiento frente al calor y líquidos como combustibles y lubricantes. No obstante, en este último punto se ha alcanzado casi todo el potencial de aplicación a excepción del reemplazo de la poliamida en algunos modelos de enchufes, cubiertas de motores eléctricos y conectores debido a su mejor estabilidad dimensional.

El mercado global del PBT se prevé que alcance las 1,3 millones de toneladas en el año 2.017 debido al incremento de aplicaciones en artículos de lujo, electrónica y sobre todo a la industria del automóvil impulsada por la demanda de países emergentes como China o India. China por ejemplo importa actualmente el 50% del PBT mundialmente consumido.

El desarrollo de procesos químicos innovadores en el mercado del PBT junto con la demanda creciente de los mercados emergentes, continúa actuando como motor impulsor en el mercado global. Durante la pasada década se han desarrollado nuevos productos que mejoran los procesos de inyección y se ha incorporado el uso de nanopartículas, presentando una resistencia excepcional a la humedad. La conciencia de la “química verde” ha llevado a los productores a desarrollar PBT con un mayor porcentaje de polímeros reciclados.

1.2.6 Productores

Actualmente más de 50 compañías se dedican a la fabricación de PBT siendo las más importantes: SABIC, Ticona, Dupont, BASF, Lanxess, Teijin, Toray y Celanese. Sin embargo, a lo largo de los años se han introducido un número de empresas particularmente de Asia con una expansión incipiente en los mercados europeos y americanos. Esta expansión de empresas asiáticas, ha llevado al exceso de oferta y a una rebaja en los costes del PBT.

El hecho de que haya distintas compañías produciendo el mismo material, implica que cada una particularice el PBT modificando su composición en cierto grado y denominándole comercialmente de forma distinta. Unos ejemplos son:

- Valox (antes GE Plastics, ahora SABIC InnovativePlastics).
- Celanex, aleación de poliéster Vandar (Ticona).
- Crastin (DuPont).
- Ultradur (BASF).
- Pocan (Lanxess).
- Kebater (BARLOG plastics).

1.3 Materiales compuestos de matriz polimérica

Reforzar los polímeros con una segunda fase es una práctica habitual desde hace muchos años para mejorar las propiedades inherentes de los plásticos. Ejemplos de esta práctica serían la obtención de composites poliméricos con fibras de carbono o de vidrio, y el refuerzo con cargas inorgánicas como el SiO_2 o CaCO_3 .

1.3.1 Materiales compuestos

Los materiales compuestos son aquellos que contienen dos o más fases o materiales constituyentes distintos, en una escala microscópica o macroscópica sin que, generalmente, se disuelvan recíprocamente, y en los cuales las propiedades físicas son alteradas significativamente en comparación con las del material homogéneo.

El objetivo que se busca con la fabricación de un material compuesto es alcanzar mejores propiedades que las que presentan los materiales componentes de forma aislada. Como por ejemplo, obtener una alta relación resistencia/peso, mejorar la resistencia al desgaste y a la corrosión, etc., para poder ser utilizados en los distintos campos ingenieriles.

1.3.2 Características de los materiales compuestos

Las propiedades de estos materiales dependen de la naturaleza de la resina, de la naturaleza del refuerzo elegido y de su presentación, así como de la elección del método de fabricación. Sin embargo, tienen en común ciertas propiedades ligadas a su naturaleza compuesta y a la presencia del refuerzo:

- Anisotropía más o menos marcada según el tipo de refuerzo.
- Baja densidad.
- Características físicas y mecánicas en función de cada uno de los constituyentes y de sus respectivas proporciones.
- Gran resistencia a la corrosión y a la oxidación.
- Propiedades mecánicas elevadas.
- Posibilidad de realizar formas complejas.

- Buenas propiedades dieléctricas (esencialmente los compuestos de fibra de vidrio y resina).

Estos materiales tienen, sin embargo, limitaciones, como, por ejemplo, comportamiento limitado ante la temperatura y el fuego, problemas de envejecimiento (en medios húmedos, bajo la acción de radiación ultravioleta) y problemas también de fabricación y de unión de piezas.

Las piezas de materiales compuestos no se obtienen generalmente como las piezas de metal o madera. En efecto, los compuestos son heterogéneos y anisótropos. Además, su concepción y puesta en obra requieren una fabricación previa con una geometría definitiva.

- **Ventajas**

- Altas propiedades mecánicas (resistencia y rigidez)
- Bajo peso.
- Permiten la obtención de formas complejas reduciendo el número de elementos (integración).
- Ausencia de corrosión (Aunque aparecen mecanismos de degradación).
- Permiten la optimización del diseño.

- **Desventajas**

- El proceso de fabricación influye en la calidad del producto.
- Baja tolerancia al daño (impacto).
- Degradación polimérica.
- Limitaciones en reparaciones.

1.3.3 Clasificación

Normalmente, los composites se clasifican en tres categorías de acuerdo al refuerzo utilizado: materiales reforzados por partículas, materiales estructurales (laminares o “sandwich”) y reforzados por fibras.

- **Materiales reforzados por partículas**

La adición de partículas de mayor o menor tamaño a una determinada matriz es un recurso habitualmente utilizado para obtener materiales resistentes. Las partículas de refuerzo son habitualmente más duras y resistentes que la matriz, se cohesionan fuertemente

con ésta y mejoran apreciablemente sus propiedades mecánicas. Según el tamaño de las partículas, pueden distinguirse dos tipos de composites particulados diferentes: los *composites reforzados por dispersión* y los *composites con partículas grandes*.

- *Composites reforzados por dispersión*: Presentan partículas de tamaño muy pequeño ($<100\text{ }\mu\text{m}$), homogéneamente distribuidas por toda la matriz. Su efecto es similar al que produce el fenómeno de la precipitación o envejecimiento en una aleación metálica. Las pequeñas partículas, aunque no son coherentes con la matriz, actúan a nivel atómico-molecular impidiendo la propagación de las dislocaciones, con el consiguiente aumento de la dureza y la resistencia a la deformación plástica y a la tracción. Pero en cualquier caso, es la propia matriz la que soporta mayoritariamente las fuerzas que actúan sobre ella.

- *Composites con partículas grandes*: También se les denomina composites aglomerados y composites verdaderamente particulados (“true particulated composites”). Dado su tamaño, la interacción de estas partículas con la matriz no tiene lugar a nivel atómico o molecular, y sus efectos se producen a nivel macroscópico. Las partículas restringen los movimientos de la matriz que les rodea y van a soportar una parte importante de las fuerzas que se ejercen sobre ella. Evidentemente, su efectividad aumenta con la cohesión matriz-partícula que se establezca.

- **Materiales estructurales**

- Los *composites laminares* se caracterizan por su elevada resistencia en todas las direcciones, siendo además ligeros y de bajo coste. Pueden tener también propiedades térmicas interesantes, y generalmente se diseñan para que su resistencia a la abrasión y a la corrosión sea buena.

- Las *estructuras sandwich* más comunes constan de dos láminas externas resistentes, llamadas caras, separadas por una capa de material menos denso y resistente, llamado núcleo. Los materiales de las caras suelen ser de acero, aleaciones de aluminio, plásticos reforzados e incluso papel. Su misión es resistir fuerzas sobre el plano y los esfuerzos de flexión transversal. Para el núcleo se utilizan polímeros espumosos, cauchos, etc. Su función es mantener separadas las caras evitando las deformaciones perpendiculares a éstas proporcionando flexibilidad y también aumentar la resistencia a la cizalladura.

- **Materiales reforzados por fibras**

Puesto que el PBT con el que trabajamos va a estar reforzado, en dos de los casos de estudio, con fibra de vidrio al 20 y al 50%, vamos a dedicarle un epígrafe completo a

los materiales reforzados por fibras, pues es de vital importancia para la comprensión de los resultados estudiados más adelante.

1.3.4 Materiales reforzados por fibras

La idea de reforzar un material con fibras tiene siglos de antigüedad, basta tener en cuenta que se utilizaba paja para mejorar la resistencia de los ladrillos de barro. A día de hoy, son probablemente los composites más importantes desde el punto de vista tecnológico. Básicamente, el objetivo es conseguir materiales con una elevada resistencia y rigidez, a bajas y altas temperaturas, y simultáneamente una baja densidad, lo cual se consigue empleando materiales ligeros tanto en la matriz como en las fibras (Figura 1.9). Entre los factores que deben ser tenidos en cuenta a la hora de diseñar estos materiales se encuentran: *la longitud, el diámetro, orientación, concentración y propiedades de las fibras, las propiedades de la matriz y la conexión entre las fibras y la matriz.*

Figura 1.9. Patrón de deformación de una matriz que rodea a una fibra sometida a tracción.

- Longitud y diámetro. Las fibras se clasifican en cortas, largas y continuas, pero en realidad es la relación l/d (longitud/diámetro) la que determina la resistencia que una fibra va a comunicar a la matriz. Es interesante que el diámetro sea pequeño para reducir el número de defectos y dificultar su propagación. También interesa que las fibras sean lo más largas posibles, porque los extremos de las mismas soportan menos carga que las partes centrales. Por consiguiente, interesa que la relación l/d sea lo mayor posible (Figura 1.10).

Para cada material, existe una longitud de fibra crítica l_c , a partir de la cual se produce un aumento importante en la resistencia. Esa longitud crítica depende del diámetro de la fibra, de su resistencia a la tracción, σ_f y de la resistencia de la unión matriz-fibra, τ_c . En las fibras de vidrio y carbono comunes la longitud crítica suele ser del orden de 1mm, equivalente a unas de 20 a 150 veces el diámetro de la fibra.

Si la longitud de la fibra es menor que l_c , el reforzamiento es muy pequeño. Por el contrario, si $l \gg l_c$ (15 veces más) se dice que la fibra es *continua*, las fibras de menor longitud

se denominan *discontinuas* o *fibras cortas*. En las fibras discontinuas de longitud significativamente menor que l_c , la matriz se deforma alrededor de la fibra de modo que apenas existe transferencia del esfuerzo y el efecto del reforzamiento de la fibra es insignificante.

Figura 1.10. Diagrama de esfuerzos soportados por la fibra en función de la longitud.

- Concentración y orientación. En principio, cuanto mayor es el contenido en fibras del material, mayor es el incremento de resistencia producido. En la práctica, sin embargo, contenidos mayores del 80% en volumen no son convenientes pues si no, las fibras no estarán completamente rodeadas por la matriz.

Las fibras cortas se introducen habitualmente al azar (caso de la fibra de vidrio), lo cual proporciona un comportamiento isotrópico y facilita mucho la preparación. Por el contrario, las fibras largas y continuas se colocan habitualmente alineadas en una determinada dirección, lo que proporciona una excelente resistencia a la tracción en esa dirección. Sin embargo, su capacidad de soportar cargas en la dirección transversal es muy pequeña. En los últimos años es cada vez más frecuente la utilización de fibras cortas alineadas. El incremento de la resistencia es sensiblemente menor que el obtenido mediante fibras largas, pero su preparación en muchos casos es más barata.

La disposición u orientación relativa de las fibras y su concentración y distribución influyen radicalmente en la resistencia y en otras propiedades de los materiales compuestos reforzados con fibras.

Con respecto a la orientación existen dos situaciones extremas: (1) alineación paralela de los ejes longitudinales de las fibras y (2) alineación al azar. Las fibras continuas normalmente se alinean, Figura 1.11.a, mientras que las fibras discontinuas se pueden alinear Figuras 1.11.b o bien se pueden orientar al azar Figuras 1.11.c, o alinearse parcialmente.

Figura 1.11. Representación esquemática de compuestos reforzados con fibras.

Normalmente, cuando los materiales compuestos tienen fibras orientadas al azar, éstas suelen ser discontinuas y cortas; un reforzamiento de este tipo está representado en la Figura 1.11.c.

El módulo elástico de los materiales reforzados, tanto si las fibras están alineadas como si están orientadas al azar, aumenta al incrementarse la fracción de volumen de la fibra.

En las aplicaciones en las que las fibras están sometidas a esfuerzos totalmente multidireccionales normalmente se utilizan fibras discontinuas orientadas al azar en la matriz. Las consideraciones sobre la orientación y la longitud de las fibras de un compuesto particular dependen del nivel y de la naturaleza del esfuerzo aplicado y del costo de fabricación. Las velocidades de producción de compuestos con fibras cortas (alineadas y orientadas al azar) son rápidas y se pueden conformar piezas de formas intrincadas que no son posibles con refuerzos de fibras continuas. Además, los costos de fabricación son mucho más bajos que en el caso de compuestos reforzados con fibras continuas y alineadas.

- Propiedades de la fibra. Generalmente se necesita de una fibra que sea resistente, indeformable y ligera. Además, si el composite va a utilizarse a altas temperaturas, se requerirá también que la fibra tenga un alto punto de fusión. De acuerdo a sus características y diámetros se clasifican en whiskers (triquitas), fibras y alambres. Los whiskers presentan las mayores relaciones l/d . Debido a su pequeño diámetro tienen muy pocos defectos y por tanto resistencias muy elevadas. Sin embargo, son difíciles de incorporar a las matrices y sus precios son muy elevados. Las fibras son los materiales más empleados.

Una importante característica de muchos materiales, especialmente los frágiles, es que las fibras con diámetros pequeños son mucho más resistentes que el material macizo. Como es sabido, la probabilidad de la presencia de una imperfección superficial crítica que conduzca a la rotura disminuye cuando aumenta el volumen específico. Este

fenómeno se utiliza con ventaja en los compuestos reforzados con fibras. El material utilizado como fibra de refuerzo debe tener alta resistencia a la tracción.

- Propiedades de la matriz: La matriz debe ejercer diferentes funciones: mantener las fibras en su posición más adecuada, protegerlas de daños durante el procesado y la utilización del composite, transmitir a las fibras las cargas que soporta el material y evitar que la fractura de una fibra se propague a las demás. También es generalmente la responsable de las propiedades químicas, eléctricas y térmicas del composite. Por consiguiente, entre sus propiedades deben encontrarse la ductilidad, elasticidad, resistencia a la erosión, resistencia térmica, etc.

Las matrices más habituales son las poliméricas, seguidas de las metálicas, por su elevada ductilidad. Prácticamente todos los polímeros termoplásticos y termoestables se comercializan reforzados, al menos, por fibras cortas.

- Interfase Fibra-Matriz: La adherencia entre la fibra y la matriz debe ser máxima, tanto para evitar su deterioro, como para que la transmisión de la carga desde la matriz a las fibras sea óptima. Normalmente, con matrices poliméricas y metálicas la adherencia es muy buena. No obstante, también pueden utilizarse recubrimientos en las fibras para favorecer su adherencia con la matriz. Así, las fibras de vidrio y carbono suelen recubrirse de algún material orgánico (silanos generalmente) para mejorar sus enlaces con los polímeros. También es preciso tener en cuenta que, si la fibra y la matriz no presentan similares respuestas térmicas (expansión-contracción), los enlaces se romperán con facilidad.
- Fibra de Vidrio: Son materiales con una buena relación resistencia/peso, buena estabilidad dimensional y buena resistencia al calor, frío, humedad y corrosión. Además son baratas y fáciles de fabricar. Se utilizan básicamente dos tipos de vidrio: el **vidrio E** (eléctrico) y el **vidrio S** (de alta resistencia).
 - El *vidrio E*, borosilicatos de aluminio y calcio (52-56% SiO₂, 12-16% Al₂O₃, 16-25% CaO y 8-13% B₂O₃), es el más común y barato y generalmente se utiliza como fibra continua.
 - El vidrio S (65% SiO₂, 25% Al₂O₃ y 10% MgO) es más resistente y caro, por lo que se utiliza en aplicaciones más específicas como en la industria espacial.

Estos materiales tienen buena resistencia, pero no son rígidos y, por tanto, no pueden aplicarse en elementos estructurales. En general, no pueden operar a temperaturas superiores a los 200 °C porque el polímero se reblandece, aunque con matrices de poliamida pueden alcanzarse los 300 °C. Sus principales aplicaciones se hallan en la

industria del automóvil (carrocerías de bajo peso), tuberías, depósitos de almacenaje y suelos industriales.

1.3.5 Fibra de vidrio

Al igual que hemos hecho en el apartado anterior, donde hemos dedicado un epígrafe a los materiales reforzados por fibras por tratarse de una de las materias primas que aparecen en nuestro material de estudio, también nos corresponde dedicarle un apartado especial a la fibra de vidrio (Figura 1.12), pues es la que junto con el PBT, constituye nuestro material de trabajo, Ultradur®.

Son las más utilizadas como refuerzo en los composites aplicados a la construcción, debido, fundamentalmente, a la excelente relación existente entre características y precio. Las fibras de vidrio están elaboradas con las mismas materias primas que el vidrio: sílice, cal, alúmina y magnesita, a las cuales se les añaden ciertos óxidos en porcentajes muy estrictos, según los tipos de fibras que se quieran obtener. Todos estos componentes se mezclan y trituran hasta conseguir una mezcla homogénea que se introduce en un horno de fusión a la temperatura de 1.550 °C, para que la mezcla pase progresivamente a un estado líquido. El vidrio en estado líquido pasa por unas hileras, con centenares de orificios de entre 1 y 2 mm de diámetro, a la salida de los cuales son estirados mecánicamente hasta conseguir unos filamentos de 5 a 24 micras, dependiendo de las aplicaciones. Posteriormente, los filamentos se revisten con una dispersión acuosa de compuestos, generalmente orgánicos, operación denominada "ensimaje" que garantiza la unión entre filamentos y la protección del hilo. Los filamentos, una vez revestidos, se reúnen para formar el hilo al que finalmente se le da un acabado textil o plástico.

Figura 1.12. Imagen de fibras de vidrio tomada con el microscopio electrónico.

Las principales características de estas fibras son las siguientes:

- Alta adherencia fibra-matriz, gracias al uso de recubrimientos apropiados.

- Resistencia mecánica. Su resistencia específica es superior a la del acero.
- Características eléctricas. Es aislante eléctrico incluso en espesores reducidos. Tiene buena permeabilidad eléctrica. Permeable a las ondas electromagnéticas.
- Incombustibilidad. Debido a su naturaleza mineral, la fibra de vidrio es incombustible por naturaleza. No propaga la llama ni origina con el calor humos ni toxicidad.
- Estabilidad dimensional. Poco sensible a las variaciones de temperatura y humedad y tiene un bajo coeficiente de dilatación.
- Compatibilidad con las materias orgánicas. Su aptitud de recibir diferentes ensimajes creando un puente de unión entre el vidrio y la matriz le confieren la posibilidad de asociarse a numerosas resinas sintéticas, así como a ciertas matrices minerales, tales como el yeso o el cemento.
- Imputescibilidad. (No sufre ninguna alteración). Es insensible a la acción de los roedores e insectos.
- Débil conductividad térmica. La utilización de los materiales compuestos en la industria de la construcción permite suprimir los puentes térmicos, dando lugar a un considerable ahorro de calefacción.
- Bajo Coste.

Existen muchos tipos de fibras de vidrio, ya que dependiendo del porcentaje de cada uno de sus componentes pueden obtenerse diferentes formulaciones adecuadas, cada una de ellas, a unas características determinadas.

- Fibra de vidrio E. Es la más utilizada, ya que representa el 90% del refuerzo utilizado en los composites, También es la que más se utiliza en la industria textil. Tiene muy buenas propiedades eléctricas. Es estable, de bajo coste y absorbe poca humedad.
- Fibra de vidrio A. Tiene un alto porcentaje de sílice. Sus propiedades mecánicas son inferiores y es menos rígido que el vidrio E. Se utiliza como reforzante y tiene una gran resistencia química, sobre todo a medios alcalinos.
- Fibra de vidrio B. Borosilicato de calcio de bajo contenido en álcalis, con gran durabilidad y excelentes propiedades eléctricas.
- Fibra de vidrio S. Tiene muy buenas propiedades mecánicas y en especial, una alta resistencia a la tracción. Muy estable térmicamente, se utiliza fundamentalmente, en aeronáutica.

- Fibra de vidrio C. De alta resistencia química. Es un vidrio intermedio entre el A y el E. Se utiliza en las capas superficiales de elementos expuestos a la corrosión o de estructuras anticorrosión.
- Fibra de vidrio R. Tiene unas altas propiedades mecánicas, siendo su resistencia a la tracción y su módulo de elasticidad muy superiores a los de los otros vidrios. Se emplea, sobre todo, en los campos de la aeronáutica, armamento y, en general, cuando se exigen materiales muy resistentes a la fatiga, la temperatura y la humedad.
- Fibra de vidrio D. Tiene unas altas propiedades dieléctricas por lo que su empleo es recomendado en la construcción de materiales electrónicos, de comunicación y como material permeable a las ondas electromagnéticas. Se utiliza en la fabricación de radares y ventanas electromagnéticas.
- Fibra de vidrio AR. Es la que se utiliza para armar los morteros de cemento, por ser resistente a los álcalis del cemento.

En las Tablas 1.1 y 1.2 se muestran las propiedades y composiciones de los tipos de vidrio más utilizados.

Tabla 1.1. Propiedades de distintos tipos de fibra de vidrio.

Tipo	Vidrio A	Vidrio E	Vidrio S	Vidrio R
Diámetro de hilo (μm)	5 - 13	10 - 20	10	10
Densidad (Kg/m^3)	2.500	2.580	2.480	2.590
Módulo de elasticidad (GPa)	69	72,5	86	85
Resistencia a la tracción (GPa)	3,1	3,4	4,59	3,4 - 4,4
Módulo específico ($\text{GPa}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$)	27,6	28,1	34,7	32,8
Coefficiente expansión térmica ($10^{-6}/\text{K}$)	8,6	5	5,1	5

Tabla 1.2. Composición del vidrio.

Tipo	($\%$)							
	Silicio	Aluminio	CaO	Magnesio	B ₂ O ₃	Sodio	Calcio	Otros
E	54	14	20,5	0,5	8	1	1	1
A	72	1	8	4	-	14	-	1
S	64	25	-	10	-	0,3	-	0,7

1.3.6 Aplicaciones

Actualmente la gran mayoría de componentes de material compuesto con responsabilidad estructural, están basados en matrices termoestables cuyas principales familias son las resinas de poliéster, viniléster y epoxídicas estando reforzados con fibras

continuas (fibras de vidrio, carbono y aramidas). El apilamiento de distintas capas de estos materiales, permite la creación de laminados y estructuras híbridas.

1.4 Procesado de los polímeros termoplásticos

Los procesos más usuales son la extrusión y el moldeo por inyección que, junto con sus variantes, copan casi la totalidad de las técnicas de procesamiento de polímeros termoplásticos.

Antes de proceder a transformar estos polímeros es absolutamente necesario reducir el porcentaje de humedad por debajo del 0,02%. Si el contenido en agua es alto, se producirán defectos en las piezas inyectadas y en las moldeadas por soplado principalmente. En ciertos polímeros como los poliésteres o el policarbonato, la presencia de humedad, puede ocasionar además hidrólisis. Es, por tanto, habitual aplicar un proceso de secado antes de cualquier transformación. Dicho proceso dependerá de la capacidad de absorción de agua del polímero y de la temperatura máxima que puede soportar sin degradarse.

1.4.1 Moldeo por inyección

Una de las técnicas de procesamiento de polímeros termoplásticos más utilizada es el moldeo por inyección [17,18]. Estos polímeros se pueden procesar en todas las máquinas modernas de moldeo por inyección. Estas máquinas deben ser capaces de alcanzar temperaturas de hasta 345 °C y presiones de 138 MPa para poder llenar moldes de geometrías complejas. La presión de cierre del molde debe poder llegar a 49,0-78,5 MPa.

Como se puede ver en el esquema de la Figura 1.13, la máquina inyectora consta de una unidad de inyección (o de plastificación), compuesta esencialmente de un cilindro rodeado por un sistema de calefacción y en su interior un husillo que tiene dos movimientos: gira sobre sí mismo y además se mueve hacia adelante y hacia atrás en la dirección de su eje.

Figura 1.13. Esquema de una máquina de moldeo por inyección.

En un extremo del cilindro se encuentra la tolva de alimentación y el panel que permite ajustar y controlar los parámetros del proceso. En el otro extremo se encuentra una boquilla que conecta con la unidad de cierre. La función de esta unidad de inyección es fundir el polímero, homogeneizarlo, transportarlo, dosificarlo e inyectarlo en el molde.

El calentamiento del material se efectúa utilizando dos procedimientos distintos: mediante conducción térmica (resistencias calefactoras) y mediante calentamiento mecánico por fricción (rotación del husillo). Los parámetros fundamentales que deben controlarse durante el proceso de inyección son: la velocidad de giro del husillo, la temperatura y la contrapresión de plastificación y dosificación.

El diseño del husillo tiene una importancia fundamental para un buen proceso de plastificación. Los parámetros que caracterizan los husillos son dos: la relación L/D (longitud/diámetro) y la relación de compresión, que es la relación entre la altura del filete del tornillo medido en la alimentación (próximo a la tolva) y la altura medida en la zona de homogeneización.

La elección de los parámetros de inyección más idóneos, está ligada al tipo de máquina y diámetro del husillo que se usa. Una velocidad de giro del husillo excesiva, empeora de forma sensible la calidad de la plastificación, provocando que exista material sin fundir, y por tanto una mala inyección.

Cuanto más alto sea el valor L/D, más largo será el recorrido que la masa fundida debe hacer desde la tolva al molde. Ha de alcanzarse un compromiso, ya que un valor elevado de L/D produce una mejor plastificación del material, pero también puede acarrear problemas de degradación por el excesivo tiempo que debe permanecer el material en la cámara.

Las consideraciones más importantes deben aplicarse a la elección del husillo de inyección. Se recomienda una geometría tradicional de tres zonas: alimentación, transporte y dosificación (Figura 1.14).

Figura 1.14. Esquema del husillo de inyección.

Se recomienda que el husillo esté muy pulido y con un tratamiento de endurecimiento superficial. La relación entre la longitud del husillo y su diámetro (L/D) debe estar entre 18:1 y 22:1. La relación de compresión usada suele estar entre 2:1 y 3:1.

Respecto a la boquilla de inyección, se recomienda utilizar válvulas de no retorno (Figura 1.15) para impedir que el polímero esté sometido a demasiado cizallamiento. Dichas válvulas deben fabricarse en acero de herramientas H13 y nitrurarse para prevenir el desgaste prematuro.

Figura 1.15. Boquilla de inyección con válvula de no retorno.

La boquilla debe ser lo más corta posible, de manera que con una longitud inferior a 150 mm debe tener un diámetro interno de 9 mm.

Un gran número de polímeros no pueden calentarse exclusivamente por la acción de fricción que proporciona el husillo en su giro. Es entonces necesario el aporte de calor mediante una fuente externa. Normalmente se utiliza una serie de resistencias a lo largo de la camisa de la unidad de inyección. El perfil de temperaturas dependerá del polímero a procesar.

El control de temperatura de la boquilla de inyección debe ser independiente del resto de las zonas para impedir el enfriamiento y solidificación del polímero fundido en la misma. Una temperatura entre 10 y 15 °C menor en la boquilla que en la zona final de la camisa previene el goteo de material.

En cuanto a la unidad de cierre, el elemento más importante es el molde que se divide en dos partes como mínimo y que se fijan a las placas de sujeción. Una parte del molde permanece fija, unida a una placa estática, mientras que la otra se desplaza, unida a una placa móvil, que es accionada bien eléctricamente, o hidráulicamente.

El molde debe estar a una temperatura correcta. Una temperatura excesiva puede dar lugar a degradación del material, y una temperatura insuficiente a un incorrecto llenado del molde. Por esta razón los moldes llevan sistemas de atemperado, bien con resistencias calefactoras o bien con canalizaciones de refrigeración si la temperatura que se desea mantener es inferior a la ambiente.

1.5 Tribología de polímeros. Desgaste

El término polímero describe principalmente a la gran variedad de materiales obtenidos mediante polimerización de hidrocarburos y engloba una enorme cantidad de materiales. Si además consideramos que los polímeros de ingeniería no se suelen utilizar en estado puro sino que están formados por mezclas de diversos materiales y aditivos, podemos tener una idea de la complejidad de la investigación en tribología de polímeros.

La inmensa mayoría de los polímeros no se desarrollaron inicialmente para aplicaciones tribológicas y, por tanto, no se suele considerar prioritario que presenten una elevada resistencia al desgaste. Al contrario, la superficie de los polímeros suele experimentar un daño severo y una tasa de desgaste elevada en su deslizamiento contra materiales más duros [19-21]. Sin embargo, los polímeros se comportan mejor cuando deslizan contra metales que cuando lo hacen contra sí mismos. Esto es debido al mecanismo por el cual se forma una capa de transferencia del polímero al metal que puede tener un efecto autolubricante.

Cuando dos cuerpos deslizan rozando uno contra otro bajo la influencia de una fuerza, la superficie del cuerpo más blando pierde su cohesión mecánica y se desprenden restos a partir de la zona de contacto, apareciendo un daño por desgaste o rayado. La utilización práctica de los polímeros exige minimizar la pérdida de material por desgaste hasta hacerla prácticamente cero, lo cual es muy difícil hablando de polímeros, puesto que son muy sensibles al rayado y al desgaste que exhiben en varios modos de deformación, de los cuales los más comunes son el desgaste por abrasión, el desgaste por adhesión y el desgaste por fatiga.

Briscoe [22] resumió el complejo problema de la clasificación del desgaste de los polímeros en el esquema de la Figura 1.16, según la escala, la fenomenología del proceso de desgaste o la respuesta del material.

Un factor importante en el buen comportamiento frente al desgaste de muchos polímeros, es la formación de una película de transferencia (tribocapa) que resulta beneficiosa en el par polímero-metal y polímero-cerámico. En estos casos, el uso de un lubricante puede resultar en un incremento del desgaste como resultado del efecto adverso sobre la formación de estas películas. Consecuentemente, la lubricación adicional no es deseable. Por todo esto y por el hecho de que el par tribológico con polímero tiende a coeficientes de fricción más bajos que en el caso de los metales o cerámicos, a muchos polímeros se les considera autolubricados.

Figura 1.16. Clasificación del desgaste en polímeros.

Para incrementar este comportamiento y proporcionar un grado de mejora frente al desgaste, se suelen añadir aditivos (PTFE, disulfuro de molibdeno, grafito, etc.) al polímero base. Para los casos donde los polímeros no forman una película beneficiosa, se puede observar una mejoría si añadimos un lubricante. Aunque la energía superficial de los plásticos es menor que en el caso de los metales y cerámicas, las mejoras obtenidas con la adición de un lubricante no son demasiado importantes, si las comparamos con otras aplicaciones donde no se utilizan polímeros.

Debido a la baja dureza de los polímeros, sus aplicaciones en situaciones donde hay desgaste están restringidas a aquellas en las cuales las presiones de contacto son bajas. Para incrementar esta capacidad, se recurre a los reforzantes que además dan una mayor estabilidad estructural.

En polímeros procesados por moldeo, se observa una característica película o capa superficial. Esta película puede estar compuesta de distintas fases, diferentes del resto del polímero. Por ejemplo, si se emplea un reforzante, éste podría encontrarse en esta capa superficial, o si se han utilizado distintos reforzantes o aditivos, pueden estar en concentración distinta del resto del polímero. En general, si esta película desaparece, hay una transición en el comportamiento frente al desgaste. En ciertas aplicaciones sensibles a pequeños grados de desgaste, los efectos asociados con estas películas pueden tener una gran influencia, por ejemplo, en el período de desgaste inestable o “break-in” aumentando el efecto sobre el desgaste. La vida de la película puede representar un gran porcentaje de la vida total [20].

Los mecanismos de desgaste más comunes en polímeros se pueden reducir a tres: adhesión, abrasión y fatiga.

En el mecanismo por adhesión se forma una película que se transfiere del material más blando (polímero) al más duro (metal). En el desgaste abrasivo se produce un efecto de corte o arado en la superficie del polímero por parte de las asperezas o partículas duras. Por último, cuando los polímeros se someten a un gran número de ciclos de deslizamiento, puede aparecer un mecanismo de desgaste por fatiga mediante propagación de grietas.

1.5.1 Resistencia al rayado de polímeros

Uno de los tipos de daño superficial al que son más susceptibles los polímeros es el rayado y el desgaste abrasivo. La bibliografía sobre rayado (*scratching*) indica que sólo muy recientemente se ha utilizado esta técnica de ensayo para evaluar dureza, deformación superficial y desgaste de polímeros [23-27]. En los ensayos de rayado, un indentador duro aplica una carga y se desplaza sobre el material generando una huella.

Figura 1.17. Esquema del ensayo de rayado y respuesta de los materiales al desplazamiento del indentador.

En el esquema de la Figura 1.17 se representa la respuesta de los polímeros al indentador. Si el material es dúctil (Figura 1.17.a), se deforma visco-plásticamente y se acumula a los lados de la huella y en el frente de avance del indentador.

En el caso de la Figura 1.17.b, el material muestra tanto deformación dúctil como fractura frágil, de manera que la acumulación de material deformado plásticamente es menor. En este caso pueden aparecer grietas en la superficie o bajo la misma. La forma y dirección de propagación de las grietas dependerá del material y de los puntos de máxima acumulación de tensiones.

Una respuesta totalmente frágil como la representada en la Figura 1.17.c, se ha observado exclusivamente en materiales cerámicos y vidrios. En el caso de los elastómeros (Figura 1.17.d) el flujo viscoso del material provoca la aparición de bordes deformados y partículas de desgaste.

Además del ángulo de cono del indentador, las principales variables que influyen sobre la respuesta del material son:

- Carga normal aplicada.
- Número de rayados.
- Longitud de rayado
- Velocidad de deslizamiento del rayado.
- Lubricación en la interfase.

1.6 Materiales para la construcción de moldes de inyección

Los materiales que se emplean en la construcción de moldes para los procesos de inyección de plásticos deben satisfacer numerosos requerimientos. Estos materiales deben soportar cargas cíclicas, cambios de temperatura y abrasiones, además de ser buenos conductores térmicos entre otros. De forma general la elección de un material para la construcción de un molde debe tener en cuenta cuatro aspectos fundamentales:

- Tipos de plásticos que van a ser moldeados.
- Técnica de moldeo.
- Diseño de las piezas a moldear (tamaño, forma, espesor, etc.).
- Número de piezas a producir.

Podemos encontrar incluso, que en la construcción de un molde pueden utilizarse distintos tipos de materiales dependiendo del componente. Sin embargo, la dificultad en la elección de un material para la construcción de un molde estriba principalmente en aunar gran cantidad de propiedades que en algunos casos pueden ser incompatibles. Así un constructor de moldes necesitará un material asequible para mecanizar y que facilite el fresado,

taladrado, electroerosión o pulido. Sin embargo, si consideramos el punto de vista del inyector, usuario final del molde, el material seleccionado requerirá una excelente resistencia a fatiga, abrasión y resistencia mecánica. En definitiva, la elección del material para un molde es un ejercicio de optimización de todos estos requisitos y requerimientos.

Como hemos comentado en el párrafo anterior es común que los diferentes componentes de un molde estén contruidos en distintos tipos de aceros. El interior y la cavidad del molde deben fabricarse con un acero que haya sido endurecido con la idea de resistir la abrasión del flujo fundido que es forzado al interior del molde miles o cientos de miles de inyectadas. El cuerpo del molde puede estar fabricado con aceros de características más modestas y tan solo deben tener buena resistencia y maquinabilidad. Si el molde incluye componentes que se deslizarán uno sobre otro, los aceros deben presentar distinta dureza con el fin de evitar el gripado. Las partes móviles son más blandas y se construyen con aceros menos costosos.

Algunas veces es deseable utilizar aceros con alta conductividad térmica la cual favorece la reducción de los tiempos de ciclo de inyección y proporcionan un enfriamiento más uniforme. Los aceros más blandos, los cuales pueden reducir costes y tiempos de mecanización, son menos resistentes al desgaste y es más difícil conseguir buenos acabados superficiales. Como es bien conocido y hemos referido anteriormente, el acero es el material más utilizado en la construcción de moldes, sin embargo, en algunas condiciones es posible encontrar otros materiales como aluminio que se utilizan en prototipos o aleaciones de cobre que buscan aumentar la transferencia de calor por requerimientos de diseño de la pieza a inyectar. En la Tabla 1.3 se presentan diversos materiales que podemos encontrar en la construcción de moldes.

Tabla 1.3. Materiales para moldes.

<i>Material</i>	<i>Designación AISI</i>	<i>HRc</i>	<i>Conductividad Térmica (W/(m°C))</i>	<i>Componente del Molde</i>
Acero T y R*	P20	30-36	29	Platos
	4130;4140	30-36	46,7	
Acero Inoxidable	420 SS	30-35	23	Platos
Aceros Inoxidable T y R*	420 SS	50-52	23	Cavidades e Interior
Acero de autotemple	H-13	50-52	24,6	Cavidades, interior, puertas, deslizadores
	S7	54-56		
	A2	52-58		
Acero Maraging	ASTM A538	52-54	25,5	Pequeñas cavidades con cambio de espesor
Cuproberilio	BeCu	28-32	130	Cavidades e inserciones interiores
Aluminio	-	-	220	Prototipos y molde de baja producción

* T y R: templado y revenido

En el presente trabajo, los moldes comerciales utilizados han sido fabricados utilizando aceros de herramientas del tipo AISI H-13; DIN 1.2738 y DIN 1.2344 (AISI H-11).

Como hemos comentado anteriormente, las características que debe cumplir un material pueden variar desde la perspectiva del constructor del molde, el profesional de los tratamientos térmicos o el inyector. Las principales características que debe presentar el material desde el punto de vista de la construcción y de los posteriores tratamientos podemos resumirlas en:

- Maquinabilidad. Aptitud del material para trabajar con las técnicas habituales de corte, fresado, escariado, taladrado, brochado, electro-erosión, rectificado o pulido, operaciones habituales en la construcción de un molde.
- Buen acabado superficial. La posibilidad de rectificar y pulir para obtener superficies con acabados impecables que darán como resultado piezas inyectadas de gran calidad. Materiales demasiado blandos no son recomendables.
- Estabilidad dimensional durante el tratamiento térmico. El material seleccionado debe tener una buena respuesta a los tratamientos y los ciclos de temple y revenido que se suelen ejecutar no deben afectar a sus dimensiones.
- Soldabilidad. En algunos casos será necesaria la realización de soldadura para incluir alguna inserción o realizar una operación de reparación.
- Aptitud para realizar procesos de endurecimiento superficiales. La idea de incrementar superficialmente la dureza del material supone de facto aumentar la vida en servicio del molde. Será necesario seleccionar materiales con aptitud frente a tratamientos superficiales tales como la nitruración.

Sin embargo, desde el punto de vista del inyector, las propiedades que debe cumplir el material del molde son:

- Resistencia mecánica y al impacto. Los moldes deberán soportar gran cantidad de inyectadas y a gran velocidad, las cuales producen un continuo esfuerzo sobre el molde. El molde deberá resistir estos impactos, además de los cambios drásticos de temperatura que experimenta el plástico, pasando de caliente a frío en pocos segundos.
- Resistencia al desgaste frente a materiales abrasivos en contacto con el metal durante los deslizamientos. Los aceros seleccionados tendrán que tener buena aptitud al endurecimiento superficial.
- Resistencia a la compresión para poder soportar las fuerzas de cierre del molde. Se estima que el máximo de tensión de compresión que sufrirá el material no debería superar el 10% del límite elástico.

- Dureza en caliente. El material debe soportar las solicitaciones de carga compresiva y fatiga a temperaturas a las que se realizan los procesos de inyección.
- Resistencia a la corrosión, ya que los moldes están sometidos a temperatura, ambientes húmedos y presencia de gases.
- Alta conductividad térmica para mejorar la producción.
- Resistencia a fatiga al menos de 2×10^6 ciclos.

1.6.1 Aceros para moldes

En el proceso de producción para la obtención de grandes series de piezas de plásticos tiene vital importancia la utilización del método de inyección en molde, ya que permite reducir considerablemente el coste por pieza fabricada además de obtener estas piezas con un excelente acabado superficial y tolerancias dimensionales muy estrechas. El molde es quizás el elemento clave de todo este proceso y hay que asegurar su fiabilidad durante todo el tiempo en servicio. El acero es el material por excelencia que la industria utiliza para la construcción de moldes. Aunque el coste del acero y su tratamiento suponen aproximadamente el 10% del coste total del molde, es fundamental realizar una selección adecuada, ya que un acero con buen rendimiento aumentará considerablemente la vida en servicio y en consecuencia la rentabilidad de todo el proceso.

En este apartado abordaremos el estado del arte de la selección y uso de aceros para la fabricación de moldes. Aunque existe gran diversidad de aceros que pudieran ser utilizados para este propósito, la gran mayoría de aceros utilizados pertenecen al grupo que denominamos como aceros de herramientas.

Como excepción, comentaremos que los aceros inoxidables martensíticos también han sido utilizados para la construcción de moldes en situaciones donde se necesita una especial resistencia a la corrosión, provocada por la producción de gases durante la inyección como es el caso del PVC, poliamidas o poliacetales. Los grados seleccionados han sido por lo general AISI 420 y 440C.

Nos centraremos a partir de este punto en los aceros de herramientas que son utilizados para multitud de procesos que requieren deformar otros materiales, percutir, cizallar, inyectar, arrancar virutas, etc. Para responder a todas estas operaciones, los aceros de herramientas deben presentar una serie de propiedades tales como dureza elevada, resistencia al desgaste tanto en frío como en caliente, buena estabilidad dimensional en función de la temperatura y buena maquinabilidad. Generalmente, muchos de estos materiales también deben trabajar a temperaturas elevadas y mantener la mayoría de estas propiedades. Como podemos observar, casi todas estas propiedades son las que hemos comentado como fundamentales en la selección de un material para moldes. Es esta la razón por la que la selección de aceros para moldes se centra en este grupo de aceros.

Los aceros de herramientas (AH) se pueden clasificar en los siguientes grupos:

- AH para trabajos en frío.
- AH al Carbono.
- De baja aleación.
- Indeformables en el temple.
- AH para trabajos en caliente.
- AH Rápidos.
- AH para moldeo de plásticos.
- Otros AH.

Nos centraremos en el grupo de AH que se utiliza específicamente para la construcción de moldes y matrices que se emplearán en la inyección de plásticos y conformación de polímeros orgánicos por moldeo, inyección o extrusión a temperaturas inferiores de 350 °C, y que AISI designa como aceros P.

Los aceros estandarizados son: P1, P2, P3, P4, P5, P6, P20 y P21 se utilizan principalmente para la construcción de moldes de inyección de plásticos aunque los aceros P4, P20 y P21 también se utilizan para procesos de fundición a presión. Estos aceros presentan unos contenidos de aleación que oscilan entre el 2 y 6%. Los elementos de aleación presentes tales como Cr, Ni, Mo son utilizados para dar respuesta a los tratamientos de temple y revenido, y en el caso del P21 los elementos de aleación V y Al se añaden para conseguir un acero endurecido por precipitación. En la Tabla 1.4 se presentan las composiciones de cada uno de estos aceros.

Tabla 1.4. Aceros para moldes.

AISI	%C	%Mn	%Si	%Cr	%Ni	%Mo	Otros
P2	0,10 max	0,10–0,4	0,10–0,40	0,75–1,25	0,10–0,50	0,15–0,40	
P3	0,10 max	0,20–0,60	0,40 max	⁰ 0,40–0,75	1,00–1,50		
P4	0,12 max	0,20–0,60	0,10–0,40	4,00–5,25		0,40–1,00	
P5	0,10 max	0,20–0,60	0,40 max	2,00–2,50	0,35 max		
P6	0,05–0,15	0,35–0,70	0,10–0,40	1,25–1,75	3,25–3,75		
P20	0,28–0,40	0,60–1,00	0,20–0,80	1,40–2,00		0,30–0,55	
P21	0,18–0,22	0,20–0,40	0,20–0,40	0,50 max	3,90–4,25		0,15–0,25%V; 1,05–1,25%Al

Los aceros de este grupo P son aceros igualmente aptos para los tratamientos superficiales de cementación. Los porcentajes tan bajos de C imposibilitan la formación de carburos o la retención de austenita durante el temple. Sin embargo, para mejorar la templeabilidad se emplean aceros P con elementos de aleación que provocan que el temple pueda realizarse al aire.

En el caso del P20 y P21 normalmente se suministran tratados térmicamente con una dureza de 30 a 36 HRC, que permite realizar operaciones habituales de mecanizado para la obtención de moldes. Estos aceros pretratados, no necesitan por tanto, de tratamiento térmico a altas temperaturas, y así se evitan distorsiones, alabeos y mantienen la estabilidad dimensional del molde. Sin embargo, en el caso del P20 se puede cementar y templear-revenir después de la mecanización. El acero P21 es un acero de precipitación que contiene aluminio y también es suministrado pretratado con 32-36 HRC. Este acero se utiliza en moldes donde se requiere un acabado superficial de gran calidad debido a su buena aptitud ante las operaciones de pulido. Todos los aceros del grupo P tienen baja resistencia al ablandamiento a temperaturas elevadas, con la excepción de P4 y P21, que presentan una resistencia media.

La fabricación de los moldes de plásticos a menudo requieren de bloques de gran tamaño de hasta 762 mm de grosor y con pesos hasta de 10 toneladas. Debido a que estos grandes bloques deben cumplir con estrictos requisitos de limpieza y templeabilidad, es necesario el empleo de hornos de fusión eléctricos, desgasificación a vacío y tratamientos especiales de desoxidación para garantizar la calidad del material. Además, la colada de lingotes y las prácticas de forja se han refinado hasta conseguir un alto grado de homogeneidad y así posibilitar la eliminación de defectos como porosidad, estructuras dendríticas o segregación.

Los aceros P son ampliamente aceptados en el resto de países aunque los de origen alemán mantienen aceros muy similares en composición y características. En la Tabla 1.5 se presentan las equivalencias de los aceros AISI P con otros organismos normalizadores de los países con mayor consumo y producción de estos aceros (según el programa Key of Metals).

Se requieren, por tanto, aceros de baja dureza, fáciles de conformar en frío en estado recocido. Una vez configuradas las herramientas se cementan, se templean (no en agua) y se revienen hasta una dureza del orden de 58 HRC.

Tabla 1.5. Equivalencias entre aceros para moldes.

<i>AISI</i> _{EEUU}	<i>ASTM</i> _{EEUU}	<i>UNS</i> _{EEUU}	<i>DIN</i> _{Alemania}	<i>AFNOR</i> _{Francia}	<i>NBN</i> _{Bélgica}	<i>UNE</i> _{España}	<i>UNI</i> _{Italia}	<i>EN</i> _{UE}	<i>BS</i> _{UK}
P2	A681 P2	T51602	1.2726 26NiCrMoV5						
P3	A681 P3	T51603	1.5713 13NiCr6	10NC6	15NiCr6				
P4	A681 P4	T51604	1.0596; 1.2341; S355K2G4; X6CrMo4; S355K2	S355K2G4; 1.0596; S355K2	S355K2G4; 1.0596; S355K2	F5253; 5CrMo16; S355K2G4; 1.0596; S355K2	67SiCr5; S355K2	S355K2G4; 1.0596; S355K2	S355K2G4; 1.0596; S355K2
P5	A681 P5	T51605	1.2714 56NiCrMoV7 GS56NiCrMoV7			F520.B	55NiCrMoV7 56NiCrMoV7		
P6	A681 P6	T51606	1.2735 1.2745 15NiCr14	2882 10NC12					
P20	A451GradeCPF3 A451GradeCPF3A A681 P20	J92700 T5 1620	1.2311 1.2328 1.2330 1.7220 34CrMo4 35CrMo4 GS34CrMo4	A35-500 2333 35CMD7 34CrMo4 1.7220	34CrMo4 1.7220	34CrMo4 1.7220	34CrMo4 1.7220	34CrMo4 1.7220	4659 34CrMo4 BP20 1.7220
P21	A681 P21	T51621	1.2056 90Cr3						

1.6.1.1 Tratamientos térmicos sobre aceros P

Las variaciones en composición de los aceros de este grupo implican que los tratamientos térmicos que se aplican presentan diferencias. Los dos métodos más comunes son: aceros pretratados o preendurecidos hasta 30-36 HRC para posteriormente realizar mecanizado y acabado final (rectificado) para a continuación proceder a su uso. Por otra parte, el material se recepciona en estado recocido y posteriormente se realiza el proceso de cementación. El proceso de nitruración puede realizarse dando un excelente resultado, aunque su uso no está muy extendido. Estos métodos de tratamiento superficial para los moldes siguen las pautas normales de cualquier otro tipo de acero.

Los aceros pretratados presentan ventajas en la mejora de la maquinabilidad con la posibilidad de aumentar la velocidad de alimentación y corte, lo que da como resultado una mejora en los tiempos de mecanizado. Esto es resultado del estado de recepción del material con durezas asequibles para todas las operaciones en el taller. Las respuestas a las operaciones de pulido y a la descarga de chispa (electro-erosión) son igualmente muy destacables en estos aceros. Esto último implica que se reduce el riesgo de agrietamiento durante la operación. En muchos casos no es necesario realizar ningún tratamiento térmico después de las operaciones de mecanizado y acabado final, lo cual reduce el riesgo de deformación, alabeos o agrietamientos producidos en las operaciones de temple. No obstante, estos aceros pueden ser cementados, nitrurados o endurecidos a la llama o por inducción.

Los aceros P de baja aleación P1, P2 o P3 son aceros que se utilizan para la fabricación de moldes de bajo coste y para la producción limitada de piezas. Estos moldes se suelen fabricar mediante el proceso de estampación (*hubbing*), que consiste en la impresión de la cavidad introduciendo a presión un punzón que penetra justo hasta la profundidad que tendrá la cavidad (ver Figura 1.18). Esto es posible gracias a que el material se recepciona en estado recocido y con una dureza que permite realizar este proceso.

Figura 1.18. Proceso de estampación de molde (*Hubbing*).

Las temperaturas de recocido y las durezas resultantes se presentan en la Tabla 1.6. Para algunos aceros estas temperaturas no son críticas. Un factor más importante es la protección de la superficie, especialmente si las cavidades del molde se conforman por

deformación mediante un punzón. Si las superficies se cementan incluso con poca profundidad, durante el recocido, las operaciones posteriores de rectificado no son recomendables.

Generalmente, las partes del molde se introducen en cajas y se rellenan y aíslan utilizando un material inerte como virutas de fundición de hierro o carbón vegetal completamente secos. Posteriormente la caja se mantiene a temperatura de recocido durante el tiempo necesario para tratar el material y finalmente se enfría a temperaturas inferiores a 540 °C donde la pieza ya puede ser extraída de la caja con el material inerte.

En la Tabla 1.6 se adjuntan las condiciones de normalizado, recocido y dureza Brinell final que se obtiene en cada uno de los aceros del grupo P.

Tabla 1.6 Temperaturas de recocido y durezas de aceros para moldes tipo P.

AISI	Normalizado(°C)	Recocido(°C)	Enfriamiento(°C/min)	HB
P1	No se requiere	730-900	22	81-101
P2	No se requiere	730-815	22	103-123
P3	No se requiere	730-815	22	109-137
P4	No realizar	870-900	14	116-128
P5	No se requiere	845-870	22	105-116
P6	No se requiere	845	8	183-212
P20	900	760-790	22	149-179
P21	900	No realizar		

Si posteriormente hay que realizar un rectificado, es preferible utilizar la temperatura más baja de recocido incluso aunque la temperatura superior del rango no proporcione una dureza más baja. Los hornos con atmósfera controlada pueden ser programados para enfriamientos lentos y realizar los recocidos de una forma mucho más precisa. Para cavidades profundas y realizadas por estampación será necesario dos o más recocidos.

Cuando las cavidades se obtengan completamente mediante mecanizado (o combinación de punzonado y mecanizado), el recocido no es necesario ni deseable, ya que estructuras más duras nos proporcionan un mejor maquinabilidad. Los aceros recepcionados de fábrica están ya preparados para su mecanización. Si los moldes ya endurecidos requieren retoques, o posteriores operaciones de mecanizado, habría que recocer el material según las temperaturas expuestas en la Tabla 1.6.

1.6.1.1.1 Tratamientos térmicos adicionales en los aceros del grupo P

A continuación se presentan los tratamientos térmicos que se aplican a cada uno de los aceros P.

Acero P1. Aunque en el listado de composiciones aparece como un acero al C no aleado, puede contener un 0,1% de V, que tiene un efecto de afinador de grano después del proceso de cementación, sin sacrificar su capacidad para poder realizar las operaciones de estampado. Este acero es utilizado solamente para la realización de moldes de inyección de plásticos mediante el proceso de estampado. Este acero se puede cementar por cualquiera de los métodos habituales. Con respecto a las operaciones de temple solo se alcanza la máxima dureza (ver Tabla 1.6) utilizando agua o salmuera durante el temple. Se recomienda utilizar como mínimo temperaturas de revenido bajo de 175 °C para alcanzar durezas superficiales cercanas a 60 HRC o un poco más altas. Sin embargo, durezas de 54 a 58 HRC se consiguen con revenidos de 260 a 315 °C. Si la distorsión provocada durante el enfriamiento con agua fuera mayor de lo deseable habría que cambiar de material para poder templar en aceite.

Acero P2. Es un acero igualmente utilizado para obtener los moldes mediante estampado, aunque menos apto que el P1. Los procesos de cementación y endurecimiento en este acero son similares que en el caso anterior, aunque se utiliza aceite durante el temple.

Acero P3. Es también un acero para realizar los moldes por estampado aunque resulta más complejo que en el caso del P1 y P2. Este acero también se temple en aceite y los procesos de cementación son iguales que los descritos anteriormente. Generalmente se realiza el revenido a 315 °C para obtener una dureza de 54 a 58 HRC.

Acero P4. En este caso, algunas veces se puede estampar pero ya presenta cierta resistencia a la deformación en frío y generalmente se mecaniza. De todos los aceros de este grupo, el P4 es el más resistente al desgaste y al ablandamiento por revenido. A causa de esto se utiliza para la realización de moldes de inyección de plásticos termoestables que requieran altas temperaturas de curado y para moldes para inyección de aleaciones de bajo punto de fusión. En este último caso, los moldes suelen ir cementados con virutas de fundición para obtener un incremento suave del contenido en carbono del acero. Debido a la cantidad de elementos de aleación este acero puede ser templado en aire. Sin embargo, se puede realizar en aceite para minimizar la aparición de óxido en la superficie. Para su utilización en moldes de inyección de plásticos se alcanzan durezas de 56 a 60 HRC, después de cementar y revenir a 205-315 °C.

Acero P5. Presenta como principal elemento de aleación el Cr, y es semejante en su posibilidad de realizar estampado o punzonado al P1, consiguiendo durezas similares al P3. Después de la cementación se obtiene una dureza superficial de 65 HRC que se consigue con agua o aceite como medio de enfriamiento. La elección del medio de enfriamiento depende del diseño de molde para evitar cualquier distorsión. Finalmente, en este tipo de acero se obtienen durezas de 54 a 58 HRC realizando el revenido a 260 °C.

Acero P6. Rara vez puede ser recocido hasta una dureza menor de 183 HB, por lo tanto, normalmente es utilizado para las cavidades de máquinas de corte. Puede ser cementado por los métodos convencionales. Debido a su capacidad de endurecimiento, se pueden

templar grandes secciones de P6 con aceite a temperaturas que oscilan desde 790 hasta 815 °C. La dureza de la superficie no es tan alta como en otros tipos de aceros, debido a que el alto contenido en níquel del P6 promueve la retención de austenita. Parte de esta austenita retenida se transforma durante el revenido, resultando que después del temple, hasta aproximadamente 260 °C, la dureza será menor que la que se obtiene después del temple. Con un revenido a 315°C, se obtiene el rango de dureza de trabajo más común (54 a 58 HRC). Sin embargo, en algunas plantas, se considera preferible un intervalo de dureza de trabajo entre 58 y 61 HRC obtenido por revenido a 260 °C.

El acero P20. Es el material para moldes más usado para inyección o moldeo por compresión, también para fundición a presión de aleaciones de bajo punto de fusión. El acero P20 se utiliza por lo general en condiciones de pretemplado. Está disponible a niveles de dureza de alrededor de 300 HB o ligeramente superiores. En estas condiciones, las cavidades están mecanizadas y los moldes no poseen ningún tratamiento térmico adicional. Los moldes pueden austenizarse a 845-870 °C, templarse en aceite, y revenirse a 540 °C para obtener una dureza de alrededor de 300 HB. Otros tipos de P20 a menudo son cementados para moldes usados en moldeo por compresión, en particular para el moldeo de plásticos más abrasivos. La temperatura de cementación no debe superar los 900 °C, ya que temperaturas más altas pueden perjudicar la capacidad de pulido. Si no es así, se utiliza la cementación convencional, y los moldes se pueden temprar en aceite directamente desde la temperatura de cementación. El rango de trabajo es 54-58 HRC. Este acero es a veces nitrurado para aplicaciones especiales. Se emplea el tratamiento de nitruración convencional. Antes de aplicarlo, el acero P20 primero debe ser templado y revenido como se indicó anteriormente, y las cavidades deben ser mecanizadas. Siguiendo esta secuencia se asegurará la libertad de carburación o descarburación.

1.6.1.1.2 Procedimientos prácticos para el acero P20

El acero P20 se puede procesar de diversas formas. Debido a sus diferentes usos en moldes, estos pueden ser mecanizados en tres o más durezas diferentes.

La forma más económica para hacer un molde de plástico es pretemplando el acero (por lo general de 275 a 325 HB) sin ningún tratamiento térmico. La maquinabilidad para la mayoría de estas operaciones es razonablemente buena y se suprime el coste de tratamiento térmico adicional.

Para una dureza de 275-325 HB una cuchilla de acero de alta velocidad puede funcionar a aproximadamente 18 m/min y a una velocidad de alimentación de hasta 0,13 mm/diente (algo menos si el vástago de la fresa carece de rigidez). Cuando se usan cuchillas de carburo de silicio, la alimentación será aproximadamente la misma, pero la velocidad se puede aumentar hasta aproximadamente 73 m/min utilizando una alimentación de 0,010-0,015 mm/rev para los agujeros de no más de 13 mm de diámetro.

Para moldes utilizados en el moldeo de plásticos que contienen rellenos abrasivos, la dureza del molde debe ser mayor para alcanzar una duración de éste aceptable. En estas condiciones, se sigue uno de los siguientes procedimientos.

El procedimiento más simple es mecanizar el acero en estado recocido (175 a 225 HB) hasta conseguir su forma final. Con esta dureza, el metal puede ser arrancado con cuchillas de acero de alta velocidad a 27 m/min o en 107 m/min con fresado. La alimentación es normalmente de 0,13-0,18 mm/diente, aunque se necesitan alimentaciones menores si la herramienta de corte carece de rigidez. Los conductos de refrigeración se pueden perforar con brocas cañón de punta de carburo a 90 m/min y alimentaciones de 0,010 hasta 0,015 mm/rev para agujeros de hasta 13 mm de diámetro. Después del mecanizado, el molde se cementa y se endurece de modo que la superficie tiene aproximadamente 60 HRC y el núcleo una dureza de 50 HRC. Será necesario un rectificado o pulido para finalizar el molde.

Cuando los moldes son demasiado complejos para soportar el tratamiento de cementación sin una distorsión excesiva, a veces se utiliza un segundo procedimiento. El acero pretemplado se mecaniza completamente y posteriormente se nitrura con gas durante 30 horas.

1.7 Comportamiento tribológico de metales y aleaciones

La fricción de los metales puros en deslizamiento contra sí mismos en aire, para contactos no lubricados, está la mayoría de las veces determinado por la presencia de óxidos superficiales. Si la capa de óxido no se rompe durante el deslizamiento, el óxido en sí mismo es el que determina el valor de fricción. Este valor es a menudo (pero no siempre) más bajo que a altas cargas, donde la capa de óxido es penetrada y aparece el contacto metálico entre asperezas. Bajo estas condiciones aparece una considerable superficie dañada y un rápido desgaste. En otros metales no aparece la transición, porque la capa de óxido protector aparece durante un amplio rango de carga; mientras que en otros, el óxido penetra incluso a bajas presiones, con lo que el contacto es siempre metálico.

1.7.1 Metales y aleaciones disimilares

Las capas de óxidos son también muy importantes en la fricción de materiales disimilares y aleaciones. En general, el coeficiente de fricción para aleaciones, tiende a ser un poco más bajo que para sus componentes puros.

La fricción en deslizamiento de los aceros ha sido ampliamente estudiada, siendo el valor del coeficiente de fricción función de la composición y la estructura del acero, e incluso de la carga. La Figura 1.19 muestra un comportamiento típico [28].

Figura 1.19. Variación del coeficiente de fricción con la carga normal, para el deslizamiento con aceros sin lubricación.

La curva para un acero que contiene un 0,4% de carbono, muestra una transición desde un valor de coeficiente de fricción relativamente bajo, a pequeñas cargas; hasta un valor aún más bajo a medida que aumenta la carga. Esto sugiere que la transición pudiera deberse a la estructura estratificada del óxido presente en el acero. La capa más externa es Fe_2O_3 , mientras que debajo está una capa de Fe_3O_4 y finalmente FeO , próximo al metal. De acuerdo con este modelo, la transición se produce por la penetración en la capa de Fe_2O_3 a altas cargas. Algunos aceros no muestran una transición tan pronunciada. En la Figura 1.19 se muestra el comportamiento para un acero con contenido en carbono menor. Los efectos de pequeñas cantidades de otros componentes, pueden ser importantes en el comportamiento a fricción, como resultado de la segregación de la superficie. El aluminio en aceros, por ejemplo, produce una segregación en la superficie que tiende a aumentar el coeficiente de fricción. La oxidación de las superficies, sin embargo, produce una capa de óxido de aluminio que provoca una reducción en la fricción. Los efectos de la segregación superficial son complejos, pero pueden proporcionar una serie de cambios en las propiedades de fricción de las aleaciones, a través de relativamente pequeñas modificaciones en su composición.

1.8 Daño superficial

El daño superficial se define como el cambio topográfico o microestructural, o ambos, en una capa superficial del material. El daño superficial surge en la superficie de los materiales sometidos a contactos.

1.8.1 Daño superficial con pérdida de material: Desgaste

La pérdida de material de la superficie genera partículas de desgaste de varios tamaños y formas. Los elementos fundamentales en el proceso de arrastre del material pueden ser fractura por cizalla, fractura frágil, fatiga, extrusión, tribocorrosión, difusión, etc.

La Figura 1.20 ilustra la evolución del volumen de desgaste (W) con el tiempo de deslizamiento. Tras una etapa inicial de rápido incremento de la pérdida de material, se alcanza el período estacionario en el que la tasa de desgaste permanece constante.

Figura 1.20. Evolución de la pérdida de volumen por desgaste con el tiempo de deslizamiento.

En el caso de los metales y aleaciones, los mecanismos principales de desgaste son el desgaste adhesivo, el desgaste por abrasión y el desgaste por erosión.

1.8.1.1 Desgaste adhesivo

La Figura 1.21 muestra el proceso de fractura y transferencia de material entre dos superficies en deslizamiento.

Figura 1.21. Mecanismo de desgaste por adhesión.

En el mecanismo de desgaste por deslizamiento en seco con un mecanismo de desgaste adhesivo, se puede aplicar el modelo de Archard [29], que parte del contacto entre asperezas (Figura 1.22).

Figura 1.22. Esquema de contacto entre asperezas superficiales según el modelo de Archard.

El proceso cíclico de fractura y adhesión se repite hasta generar partículas de desgaste con una morfología plana debido a la deformación plástica que sufren mientras están soportando la carga normal en el contacto (Figura 1.23).

Figura 1.23. Modos de transferencia de material.

El coeficiente de desgaste adhesivo se puede calcular según la ecuación de Archard:

a = radio de las asperezas.

δW = carga normal en cada contacto puntual.

P = presión de deformación plástica $\approx H$ (dureza).

$$\delta W = P \cdot \pi \cdot a^2$$

δV = volumen de material desgastado (semiesfera).

$$\delta V = \frac{2 \cdot \pi \cdot a^2}{3}$$

k = fracción de contactos que generan partículas de desgaste; $K = k/3$.

δQ = volumen desgastado por unidad de distancia recorrida.

$$\delta Q = \frac{k \cdot \delta V}{2 \cdot a} = \frac{k \cdot \pi \cdot a^2}{3}$$

Q = volumen desgastado total.

$$Q = \sum \delta Q = \frac{k}{3} \cdot \sum \pi a^2$$

W = carga normal aplicada total.

$$W = \sum \delta W = P \cdot \sum \pi a^2$$

Por tanto tenemos:

$$Q = \frac{k \cdot W}{3 \cdot P} = \frac{K \cdot W}{H}$$

Siendo,

K = coeficiente adimensional de desgaste.

k = coeficiente dimensional de desgaste = K/H (mm^3/Nm).

Para la determinación de los valores del volumen de desgaste de distintos materiales en deslizamiento, uno de los ensayos normalizados más utilizados es el de punzón sobre disco, según la norma ASTM G-99-05 [30], que se ilustra en la Figura 1.24.

Figura 1.24. Ensayo punzón sobre disco.

Utilizando esta configuración de ensayo, se construyeron los denominados mapas de desgaste [31], como el que aparece en la Figura 1.25 para el contacto acero-acero sin lubricación.

Figura 1.25. Mapa de desgaste de aceros.

1.8.1.2 Desgaste de metales por abrasión

Las asperezas de la superficie más dura penetran en la más blanda, produciendo la deformación plástica de ésta última. Cuando se ejerce un movimiento tangencial a la superficie dura, se produce un fenómeno semejante al del proceso de mecanizado, ocasionando surcos paralelos en la superficie deformada y arranque de material en forma de viruta.

La tasa de desgaste por abrasión depende de la dureza del abrasivo (Figura 1.26).

Figura 1.26. Volumen de desgaste por abrasión en función de la dureza del abrasivo.

Una configuración de ensayo que reproduce el deslizamiento de una aspereza dura sobre una superficie más blanda produciendo desgaste por abrasión, es el ensayo de rayado (Figura 1.27).

Figura 1.27. Ensayo de rayado.

1.8.1.3 Desgaste por erosión

El tercer mecanismo, el desgaste por erosión es el más sencillo de modelizar, ya que supone el impacto de partículas duras sobre la superficie del material y la tasa de desgaste depende sólo del ángulo de impacto de la partícula sobre la superficie y de la velocidad a la que se produce.

1.8.2 Resistencia al desgaste de materiales para moldes

La resistencia al desgaste es una propiedad difícil de analizar, ya que depende de multitud de mecanismos y factores. Que un acero tenga una resistencia al desgaste óptima, depende de la cantidad de carburos presentes, y también, de su dureza después de ser templado y revenido. El desgaste es un fenómeno debido al rozamiento o fricción en seco entre el molde y el material inyectado, en nuestro caso, que se traduce en una degradación superficial de las partes activas, esencialmente, por dos mecanismos diferentes:

- **Desgaste por adhesión.** Mecanismo de fricción entre dos superficies de contacto cuyo resultado es la soldadura local o gripa (micro soldaduras), con rotura de las uniones de fricción y desprendimiento de partículas de la superficie menos dura. El método más eficaz para evitar o reducir el desgaste por adhesión es la lubricación.
- **Desgaste por abrasión.** Proceso relativamente constante en el tiempo y unido a un gradual arranque y desprendimiento de partículas duras que pueden ser bien de los

abrasivos contenidos en el material a conformar, o bien de partículas de origen adhesivo. El desgaste está estrechamente relacionado con el coeficiente de rozamiento entre el molde y el plástico inyectado en el molde, ya que el desgaste es un fenómeno superficial.

Wendl [32] comparó la resistencia al desgaste de diferentes aceros de herramientas en ensayos punzón sobre disco, llegando a la conclusión de que la proporción de carburos, así como su tamaño, morfología y distribución determinan la resistencia al desgaste, junto con la dureza de la matriz (Figura 1.28).

Figura 1.28. Gráfico relación % carburos, dureza y desgaste.

Silva et al. [33] estudiaron la degradación de recubrimientos de TiAlSiN y CrN/CrCN/DLC cuando se inyecta polipropileno (PP) reforzado con un 30% de fibra de vidrio.

Por consiguiente, para incrementar la resistencia al desgaste [34-36] en un molde, hay que templearlo a la máxima dureza, teniendo en cuenta también el tamaño, naturaleza y forma de los carburos.

Aunque la estructura de temple más revenido, y la composición química del acero, son factores importantes en la capacidad de resistencia al desgaste; podemos decir que el efecto combinado de la dureza más elementos de aleación contribuyen de una manera muy significativa al aumento de la resistencia al desgaste de los aceros de herramientas en general [37-41]. Se ha observado en los estudios topográficos de las superficies desgastadas, mediante la utilización de un perfilómetro óptico, que la distribución de la dureza, la forma, y el volumen de los carburos en la estructura del acero templado más revenido, contribuye de una manera decisiva en la resistencia al desgaste.

1.9 Antecedentes del presente trabajo

En la producción para obtener grandes series de piezas tiene vital importancia la obtención de éstas mediante el proceso de moldeo por inyección. Dentro de este método de producción es importante el empleo de un molde metálico de larga duración y con el cual se podrán obtener grandes series de piezas idénticas.

Es por tanto sumamente importante una acertada elección del acero para la construcción del molde. Se puede decir que el coste del acero de un molde esta alrededor del 5 al 6% del coste total del molde, más un gasto adicional entorno al 3% para el tratamiento térmico. Teniendo en cuenta lo dicho, una buena elección del acero, aunque esto conlleve un aumento de presupuesto, puede mejorar considerablemente la vida del molde y, en consecuencia, la rentabilidad total del mismo.

Al observar el funcionamiento de una máquina de fundición a presión o inyectada, se puede deducir las exigencias de los aceros destinados a la fabricación de estos moldes. Estos deben resistir entre otros: la erosión, altas temperaturas y la fatiga por la erosión del metal fundido al incidir sobre la superficie del molde.

La presión de cierre de la cavidad del molde y la temperatura del molde son los factores dominantes sobre la calidad final de la pieza inyectada, desde el punto de vista de la contracción volumétrica y su influencia sobre la tolerancia geométrica final [42-44].

1.9.1 Tribología de materiales para moldes de inyección

El mantenimiento de fuerzas de fricción mínimas durante la etapa de eyección de piezas fabricadas mediante moldeo por inyección de plásticos tiene una importancia creciente debido a que pequeñas pérdidas de fricción darán lugar a menores consumos de energía y a la ralentización del desgaste del molde.

Así, Dearnley [45] estudió las superficies de molde de P20 con y sin recubrimiento con TiN CrN y MoS₂ encontrando que el mejor recubrimiento desde el punto de vista del menor coeficiente de fricción era el CrN.

Otros autores como Bergstrom [39], encontraron que el desgaste abrasivo de los materiales de los moldes depende de la morfología y densidad de las fibras de vidrio, así como de los cambios en la orientación del flujo de inyección en función de la geometría de la pieza inyectada, que a su vez modifican los ángulos de inclinación de las fibras y el impacto que provocan en la pared del molde.

Aunque se pueden presentar diversos mecanismos de daño superficial y desgaste como son adhesión, abrasión y corrosión, el mecanismo predominante en la inyección de plásticos reforzados por fibra de vidrio es la abrasión. [46].

En particular, en la industria de inyección de componentes de automóviles, las fibras de vidrio de refuerzo son extremadamente abrasivas para las cavidades de los moldes, lo que acorta su vida útil. El desplazamiento de las fibras durante el proceso de inyección, conduce al rayado de la superficie del molde lo que incrementa su rugosidad y disminuye el brillo de su superficie. Esto incrementa los gastos de mantenimiento y reduce la productividad.

Una de las estrategias seguidas, ha sido la aplicación de recubrimientos superficiales sobre los materiales de los moldes. Se han llegado a cabo investigaciones sobre la selección de recubrimientos para su aplicación sobre aceros templados y revenidos, con distintos acabados superficiales. Otro de los aspectos que es necesario evaluar es cuál de esos recubrimientos presenta mayor resistencia a la micro-abrasión, que es el mecanismo de desgaste predominante en la fabricación de polímeros reforzados con fases cerámicas como son las fibras de vidrio [33,39,40,45,46].

Además, se han desarrollado recubrimientos multicapa mediante deposición física o química a partir de la fase vapor, encontrando un incremento de la resistencia al desgaste de hasta 58 veces superior al del acero sin recubrimiento [33].

Sin embargo, el parámetro más importante para la reducción del coeficiente de fricción tanto en moldes con recubrimiento como sin recubrimiento es la rugosidad superficial. Este parámetro es el que se ha estudiado en el presente trabajo para cuantificar la influencia de las operaciones de inyección sobre los aceros de la cavidad del molde.

1.9.2 Efecto del tratamiento térmico

Los moldes para inyección de plásticos y materiales compuestos representan más del 73% de todos los moldes utilizados por la industria. Más de un tercio de los componentes de plástico inyectados se utilizan en la fabricación de automóviles. Las piezas se fabrican en series que pueden llegar a ser de cientos de miles.

El coste del acero seleccionado para el diseño del molde supone aproximadamente entre un 5 y un 10% del coste total de la máquina de inyección. Por otra parte, las operaciones de pulido para el mantenimiento del acabado superficial del acero del molde pueden suponer hasta un 30% del coste total del molde.

Si no se selecciona el material adecuado o si se acorta la vida útil del mismo y se multiplican las operaciones de limpieza y pulido, se incrementan drásticamente los costes de producción. Por tanto, maximizar la vida del acero del molde supone reducir el coste por pieza inyectada.

Los aceros para moldes más utilizados son los pre-endurecidos que pueden someterse a tratamientos superficiales para incrementar su resistencia al desgaste, por ejemplo mediante nitruración. Los moldes de aceros pre-endurecidos se utilizan para moldes de gran tamaño y para series de piezas inyectadas medias.

Otro tipo de acero utilizado para moldeo de plásticos es el de los endurecidos, sobre los que se pueden depositar recubrimientos superficiales, por ejemplo los basados en cromo, para incrementar su resistencia a la corrosión.

Estos moldes se suministran en estado recocido, con baja dureza, y se someten a tratamientos térmicos para incrementar su dureza superficial hasta el rango de 48-60 HRC. Estos son los aceros que se utilizan para la fabricación de grandes series de piezas. Finalmente, para moldes de pequeño tamaño, se utilizan también aceros pulvimetalúrgicos altamente resistentes al desgaste por abrasión.

Los tratamientos térmicos aplicados para alcanzar la dureza deseada determinan las propiedades mecánicas, como tenacidad a la fractura y resistencia a la compresión, pero también la resistencia al desgaste y a la corrosión.

Dada la importancia tecnológica de la selección y propiedades del acero del molde, el grupo de investigación de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica [47] abordó un primer estudio en el que se evaluó la resistencia al desgaste bajo condiciones de deslizamiento oscilatorio de un acero de moldes comercial (BÖHLER M238 VMR®) con la composición química que se muestra en la Tabla 1.7:

Tabla 1.7 Composición (% en peso) del acero M-238.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V	W	Cu	Al	Fe
0,38	0,23	1,52	0,013	0,023	1,87	0,21	1,02	0,01	0,01	0,015	0,008	resto

El M238 es un acero templado y revenido equivalente al P20 de la norma AISI. La Tabla 1.8 recoge los diferentes tratamientos térmicos aplicados al acero y los valores de dureza correspondientes.

Tabla 1.8. Designación, tratamientos térmicos y dureza del acero M-238.

Designación	Tratamiento térmico	Dureza (HRC)
TT0	Estado de recepción (temple a 880 °C y revenido a 650 °C)	33,0
TT1	Temple a 880 °C	58,4
TT2	Temple a 880 °C y revenido a 550 °C	43,4
TT3	Temple a 880 °C y revenido a 300 °C	52,0
TT4	Recocido a 900 °C	26,0

La Figura 1.29 muestra las diferentes microestructuras del acero M-238 en función del tratamiento térmico aplicado.

Figura 1.29. Micrografías ópticas: a) TT0; b) TT1; c) TT2; d) TT3; e) TT4.

La Figura 1.30, muestra la evolución de la resistencia al desgaste del acero, medida como área de la huella de desgaste generada en el ensayo de deslizamiento oscilatorio, en función de

Figura 1.30. Relación desgaste-dureza del acero M-238.

Los mecanismos de desgaste que tienen lugar en el contacto se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por energías dispersivas (EDX) (Figuras 1.31 y 1.32).

Figura 1.31. Micrografía electrónica de la huella de desgaste sobre el acero M-238.

Figura 1.32. Micrografía electrónica de la superficie de la bola de acero AISI 52.100 tras el ensayo contra la chapa de acero M-238.

Los resultados confirman la mayor resistencia al desgaste del acero templado con estructura martensítica, que muestra el mismo mecanismo de daño superficial independientemente de la frecuencia de deslizamiento, en el rango de frecuencias ensayado. En contraste, en el acero recocido se observa una transición de desgaste oxidativo suave y abrasión a baja frecuencia, a desgaste severo por adhesión a alta frecuencia. El acero AISI 52.100 de la bola también presenta desgaste (Figura 1.32), que se incrementa con el aumento de la frecuencia de deslizamiento.

1.9.3 Aceros para moldes a partir de bloques de gran espesor

Actualmente, los moldes se mecanizan a partir de grandes bloques de acero endurecido. Las grandes dimensiones de estos bloques (más de 1 m de espesor) hacen que tras el tratamiento de temple en aceite aparezcan diferentes microestructuras en función de la distancia desde la superficie al centro del bloque. Estas microestructuras cambian a su vez con el posterior tratamiento de revenido. Tras las operaciones de acabado, cualquiera de las diferentes microestructuras presentes a lo largo del espesor del bloque puede estar presente en la superficie del molde.

La mayoría de los aceros para moldes se suministran en estado templado y revenido. En el proceso de fabricación del molde, se mecaniza y pule sin tratamiento térmico adicional.

Los aceros utilizados en la fabricación de los moldes pueden ser desde aleaciones de moldeo hasta materiales pulvimetalúrgicos. En cualquier caso se recomienda una dureza mínima de 33 HRC. Los más comúnmente utilizados, con un volumen de mercado en torno al 70%, son los aceros de baja aleación del tipo 40CrMnNiMo8-6-4 (ISO 1.2738).

El acero ISO 1.2738 habitualmente utilizado para moldes de piezas de plástico presenta baja tenacidad a la fractura y microestructuras altamente heterogéneas que varían continuamente desde la superficie hasta el centro del espesor del bloque templado y revenido [2,7,32,39-48].

Existe, por tanto, una verdadera necesidad de comprender los mecanismos de daño superficial que tienen lugar en el contacto molde-pieza inyectada. Sin embargo, dada la dificultad de simular las condiciones del proceso de moldeo en ensayos convencionales de desgaste, se requieren no sólo ensayos normalizados, sino también y especialmente estudios experimentales en condiciones reales del proceso de inyección.

Estudios previos [48,49] han demostrado que el gradiente de microestructuras presente en los bloques de acero para moldes determina un gradiente de propiedades, con mayor dureza en la superficie que en el centro.

En el estudio llevado a cabo por miembros de nuestro grupo de investigación, presentado en el apartado anterior, se determinaron los coeficientes de fricción y las tasas de desgaste de un acero de moldes con diferentes microestructuras.

El procesado de polímeros y materiales compuestos exige que los materiales en contacto directo con el polímero presenten una elevada resistencia a la corrosión y al desgaste. Los aceros de herramientas denominados aceros para moldes son los materiales más utilizados para estas aplicaciones debido a su buena estabilidad superficial. La vida útil de estos aceros depende del tratamiento térmico y del proceso de fabricación. En algunos casos, se utilizan procesos pulvimetalúrgicos, incluyendo compresión isostática en caliente. Así mismo, la mejora de la resistencia a la corrosión y al desgaste se puede conseguir mediante

recubrimientos, por ejemplo, depositados por plasma sobre sustratos de aceros de baja aleación.

Existen algunos estudios sobre la resistencia al desgaste de estos materiales en función de los tratamientos térmicos y los cambios microestructurales que provocan [50,51], encontrando una correlación entre la proporción de carburos y de austenita retenida y las propiedades mecánicas (por ejemplo, resistencia a la flexión) de los aceros para moldes.

Las estrategias utilizadas para incrementar la resistencia al desgaste de los materiales para moldes incluyen la sustitución de los aceros para moldes convencionales por materiales otros de mayor resistencia como pueden ser aceros maraging [52], aceros endurecidos por precipitación, aceros pulvimetalúrgicos, así como técnicas de deposición a partir de la fase vapor de nitruros metálicos o de materiales tipo diamante en recubrimientos multicapa que pueden ser incluso nanoestructurados para incrementar su dureza y resistencia mecánica [33]. El incremento de la estabilidad superficial de los aceros es especialmente crítico cuando los materiales procesados son polímeros reforzados por fibras de vidrio, que son altamente abrasivas.

Al inicio del presente trabajo, se estableció una colaboración con el grupo del Prof. Firrao del Politécnico de Turín (Italia). Dicho grupo realizó el estudio de la variación de las propiedades mecánicas, en particular de la resistencia a la fractura del acero 1.2738 en función de la microestructura a la largo de bloques de gran espesor. Posteriormente ha realizado estudios del mismo tipo con aceros endurecidos por precipitación [49], con el objetivo de desarrollar aceros de mayor resistencia y menor variación microestructural que el 1.2738.

Este acero es el que se ha seleccionado en la primera parte del presente trabajo para estudiar la relación entre resistencia al desgaste en ensayos punzón sobre disco con las diferentes microestructuras y con el perfil de durezas a lo largo del espesor de los bloques de acero a partir de los que se mecanizan los moldes.

Son muy escasos los trabajos que describen estudios de la resistencia al desgaste de aceros para moldes en condiciones reales de inyección, debido a las dificultades experimentales. Existen algunos intentos de desarrollar máquinas de ensayo capaces de simular las condiciones de trabajo de los materiales en servicio. Olah et al. [53] estudiaron cuatro tipos de aceros (1.2312 pre-endurecido, 1.2316 con buena resistencia a la corrosión, 1.2343 con alta rugosidad superficial y K390 fabricado por pulvimetalurgia), en moldeo por inyección de Poliamida 66 reforzada con un 50% en peso de fibra de vidrio. La tasa de desgaste se evaluó por pérdida de peso y el daño superficial a partir de medidas topográficas y análisis de la morfología superficial. Los resultados obtenidos indicaron que los mecanismos de desgaste eran una combinación de erosión, corrosión y abrasión, siendo la abrasión el principal tipo de daño superficial causado por las fibras de vidrio.

Algunos de los ensayos descritos [54,55] se basan en una modificación del ensayo normalizado de abrasión por arena sobre gomas [56], sustituyendo el disco de elastómero

por uno de acero que se calienta a una temperatura próxima a la las condiciones reales del molde y la arena por el polímero y las fibras de vidrio. En particular se ha estudiado el desgaste tanto de aceros sin recubrir, como de aceros cromados o nitrurados en contacto con poliamida reforzada por fibra de vidrio.

Otros autores [57] han desarrollado dispositivos basados en sensores infrarrojos para medir la temperatura en diversos puntos del molde (en particular de aceros pulvimentalúrgicos con alto contenidos de carburos primarios en inyección de poliolefinas), obteniendo resultados que indican la existencia de una correlación entre los máximos de temperatura y el desgaste por adhesión.

Bergstrom et al. [39] han descrito uno de los escasos estudios de desgaste del material de la cavidad del molde en condiciones reales de inyección de policarbonato (Lexan) reforzado con un 40% en peso de fibra de vidrio corta, evaluando el desgaste del molde en relación con las condiciones de flujo del polímero.

Además de incrementar la resistencia al desgaste, otro requisito fundamental es mantener bajos coeficientes de fricción en el moldeo de piezas inyectadas, dado que esto permitirá reducir el consumo de energía y contribuirá a la obtención de un acabado superficial óptimo. Con estos objetivos, se han desarrollado [45] recubrimientos basados en CrN sobre aceros para moldes de baja aleación (P20). La presencia de la capa superficial de CrN reduce la mojabilidad por parte del polímero fundido, con respecto al acero sin recubrir.

El incremento de la potencia de las inyectoras para conseguir la fabricación de grandes series de piezas inyectadas a gran velocidad, hace que sea necesario desarrollar estrategias de protección frente al desgaste, ya que los aceros convencionales no pueden trabajar en condiciones tan severas como las que exige la industria en la actualidad.

Las causas de fallo en servicio y los mecanismos que determinan la reducción de la vida útil de los diversos componentes son la corrosión, el desgaste adhesivo y abrasivo y la combinación corrosión-desgaste [58]. La naturaleza del polímero base y los aditivos que contiene son los factores determinantes.

A lo largo del presente trabajo se han llevado a cabo estudios de determinación del daño superficial tanto del acero del molde como de las partes inyectadas en condiciones reales de inyección de PBT (Ultradur G0) y PBT reforzado con un 20% de fibra de vidrio (Ultradur G4) y con un 50% de fibra de vidrio (Ultradur G10), con distintos diseños de geometría de molde y distintos aceros y tratamientos térmicos, con el fin de obtener resultados de interés industrial.

Se ha determinado también la influencia de la geometría del molde en la orientación de la fibra según el flujo de inyección y la influencia de la orientación de la fibra de vidrio sobre la resistencia a la abrasión del material compuesto en función del número de piezas inyectadas.

2 Objetivos

Los objetivos que nos hemos planteado en la presente tesis doctoral son los siguientes:

1. Estudiar el comportamiento tribológico de aceros para moldes de polímeros industriales obtenidos a partir de bloques de gran espesor.
2. Relacionar la resistencia al desgaste del acero de bloques de gran espesor con su dureza y microestructura en función de su posición a lo largo del bloque.
3. Estudiar la influencia del número de piezas inyectadas sobre la rugosidad superficial de los aceros utilizados en el diseño de moldes comerciales y de las piezas inyectadas de polibutilentereftalato reforzado por fibra de vidrio con geometría normalizada tipo halterio.
4. Relacionar el daño superficial con la posición dentro del molde y con la orientación preferencial de las fibras de vidrio, en función de la dirección del flujo de inyección.
5. Estudiar la variación de la resistencia a la abrasión del material compuesto en función del número de piezas inyectadas, mediante ensayos de rayado en dirección paralela y perpendicular al flujo de inyección.
6. Estudiar la variación de la rugosidad superficial del acero del molde y de las piezas inyectadas de polibutilentereftalato con geometría de ángulos rectos, en función del tratamiento térmico del acero y de la densidad y orientación de las fibras de vidrio.
7. Determinar la influencia de la densidad y orientación de las fibras de vidrio sobre las propiedades térmicas y dinámico-mecánicas de las piezas inyectadas.

3 Materiales y Métodos

3.1 Materiales utilizados en la experimentación

3.1.1 Aceros de bloques de gran espesor

La Tabla 3.1 recoge los valores de porcentaje en peso de los elementos de aleación del acero de los bloques de gran espesor utilizados en los ensayos punzón sobre disco.

Tabla 3.1. Composición química del acero de bloques de gran espesor.

Acero de bloques de gran espesor	Composición química (%)							
	C	Cr	Mn	Ni	Mo	Si	S	P
	0,35-0,45	1,8-2,1	1,3-1,6	0,9-1,2	0,15-0,25	0,2-0,4	<0,03	<0,03

Es un acero M238 de Böhler. Este acero es equivalente a AISI P20 y DIN 1.2311.

3.1.2 Bloques de gran espesor

Se han utilizado dos bloques de acero de gran espesor para la extracción de las probetas para los ensayos de dureza-desgaste.

El denominado bloque L(C) presenta las siguientes dimensiones originales: 2970 (L) x 1285 (T) x 1190 (S) mm, mientras que las dimensiones del bloque H(B) son: 2240 (L) x 900 (T) x 900 (S) mm (Figura 3.1). La composición química de los aceros de ambos bloques se presenta en el apartado 1.9.2.

En la Figura 3.1 se presenta el esquema seguido para la obtención de probetas para los ensayos de dureza y desgaste. Se entiende por profundidad de las probetas, su distancia a la superficie.

Figura 3.1. Esquema de los bloques de acero y de la extracción de probetas.

3.1.3 Bola de acero AISI 52.100

En el punzón de los ensayos punzón sobre disco (Figura 3.2) se colocaron bolas de acero AISI 52.100 templado, con un diámetro de 1,59 mm (1/16") suministradas por la empresa "Euro Products Limited".

Figura 3.2. Punzón con bola de acero.

3.1.4 Aceros del molde de probetas tipo halterio

El acero utilizado en la pared fija del molde (Figura 3.3) es un acero DIN 1.2738 o 40CrMnNiMo8-6-4. Presenta una microestructura mixta, con una composición química: 0,27%C; 1,86%Cr; 1,34%Mn; 1,32%Ni; 0,20%Mo; 0,19%Si; 0,10%Cu; 0,02%Al; 0,016%V; 0,015%Co; 0,011%Sn; 94,6%Fe, y una dureza de 30,8 HRC.

El acero de la pared móvil del molde es un acero DIN 1.2344, 40CrMoV5-1 o AISI H13. Presenta una estructura martensítica, con una composición química: 0,26%C; 4,85%Cr; 1,21%Mo; <0,98%V; 0,92%Si; 0,36%Mn; 0,14%Ni; 0,10%Cu; 0,03%Co; 0,023%W; 91,0%Fe, y una dureza de 52,9 HRC.

Figura 3.3. Molde de inyección de probetas tipo halterio y detalle de la pared del molde.

3.1.5 Aceros para placas de moldes de doble cavidad

El acero de las placas de moldes de doble cavidad es un acero W300 de Böhler (AISI H-11).

3.1.5.1 Diseño del molde de doble cavidad

El plano del molde de doble cavidad se presenta en el esquema de la Figura 3.3.

Figura 3.4. Diseño del molde de cavidad doble.

La Figura 3.5 muestra el molde de doble cavidad en la posición de cerrado.

Figura 3.5. Molde de inyección de doble cavidad.

La Figura 3.6 muestra la geometría simétrica de las dos cavidades del molde así como la presencia de las plaquitas de acero de material fungible que van a ser objeto de estudio en el presente trabajo.

Figura 3.6. Molde de doble cavidad con placas de acero para estudio de rugosidad.

3.1.5.2 Dimensiones de las placas de acero del molde de doble cavidad

Las dimensiones y geometría de las placas de acero y su disposición en el molde de la máquina inyectora son datos de gran importancia a la hora de realizar el estudio de desgaste tanto de las placas del molde como de las muestras de inyección.

En la imagen de la Figura 3.7 se muestra una de las dos placas de idénticas dimensiones usadas, después de haber sido sometida al proceso de inyección.

Figura 3.7. Placa de acero del molde de inyección A.

Las placas presentan un ángulo de inclinación para que la pieza solidificada pueda ser expulsada con una mayor facilidad del molde. Este ángulo es de $2,5^\circ$ y puede apreciarse más fácilmente en la siguiente representación acotada de las vistas de la placa (Figura 3.8).

Figura 3.8. Esquema acotado de la placa del molde de inyección.

3.1.5.3 Sujeción al molde

Las dos placas están sujetas de idéntica forma al molde de la máquina de inyección por medio de un tornillo avellanado Allen M4x12 y cuatro pasadores Ø3x14 (Figura 3.9).

Figura 3.9. Esquema de sujeción de las dos placas al molde de inyección.

3.1.5.4 Composición química del acero de las placas del molde de doble cavidad

En la Tabla 3.2 se presenta la composición química del acero utilizado para fabricar las placas (Figura 3.6). Se trata de un acero W300 de Böhler (AISI H-11).

Tabla 3.2. Composición química (valores aproximados en %) del acero de las placas.

Composición de las placas del molde de doble cavidad							
Elemento	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	V
% en peso	0,38	1,10	0,40	5,00	1,30	-	0,40

En función del tratamiento térmico aplicado al acero, el fabricante suministró dos juegos de placas: un juego en estado normalizado con dureza 23 HRC y otro en estado templado y revenido, con dureza 53 HRC.

3.1.6 Polímeros y materiales compuestos

En este apartado se presentan algunos aspectos generales relacionados con los polímeros y materiales compuestos que se han usado en el desarrollo de esta tesis doctoral, completando la información dada en el capítulo 1. Así, se hace una breve mención a sus propiedades físicas, procesamiento y aplicaciones. También se indica el suministrador y el nombre comercial del producto.

En la Tabla 3.3 se enumeran los materiales poliméricos utilizados en el desarrollo del presente trabajo.

Tabla 3.3. Polímeros comerciales utilizados.

Polímero	Abreviatura	Denominación Comercial	Proveedor
Polibutilentereftalato (PBT)	G0	Ultradur® B 4520	
PBT+20% fibra de vidrio	G4	Ultradur® B 4300 G4	BASF
PBT+50% fibra de vidrio	G10	Ultradur® B 4300 G10	

3.1.6.1 Ultradur® B 4520

Las propiedades principales del Ultradur B4520 se muestran a continuación:

Tabla 3.4. Propiedades de Ultradur® B 4520 a 23 °C

Propiedades físicas	Ensayo ISO	Valor
Densidad (Kg/m³)	1183	1300
Índice de viscosidad (cm³/g)	1628	130
Absorción de agua, equilibrio en agua a 23 °C (%)	62	0,25
Absorción de humedad, equilibrio a 23 °C 50% humedad relativa	62	0,5
Propiedades mecánicas	Ensayo ISO	Valor
Módulo elástico (MPa)	527	2500
Límite elástico (MPa)	527	
-40 °C		94
23 °C		60
80 °C		22
121 °C		18
Deformación en el límite elástico %	527	3.7
Deformación nominal de rotura %	527	>50
Módulo a flexión (MPa)	178	2400
Módulo de tensión en relajación (1000 h) (MPa)	899	1200
Módulo de tensión en relajación (1h) (MPa)	899	1800

Propiedades de impacto	Ensayo ISO	Valor
Ensayo Charpy con entalla (kJ/m ²)	179	
23 °C		6
-30 °C		3
Ensayo Charpy sin entalla (kJ/m ²)	179	N
Propiedades térmicas	Ensayo ISO	Valor
Punto de fusión (°C)	3146	223
HDT A (°C) (Ensayo de alta)	75	60
Coefficiente de expansión térmica, paralelo (mm/mm °C)		1.45e-4
Propiedades eléctricas	Ensayo ISO	Valor
Índice comparativo de seguimiento	IEC 60112	550
Resistividad volumétrica ($\Omega \cdot m$)	IEC 60093	>1e13
Constante dieléctrica (100 Hz)	IEC 60250	3,4
Constante dieléctrica (1 MHz)	IEC 60250	3,3
Factor disipador (100 Hz)	IEC 60250	20
Factor disipador (1 MHz)	IEC 60250	200
UL Categorías	Ensayo ISO	Valor
Categoría de inflamabilidad (1.5 mm)	UL94	HB
Índice de temperatura relativa (1.5 mm)	UL746B	
Impacto mecánico sin impacto (°C)		140
Impacto mecánico con impacto (°C)		130
Eléctricas (°C)		130

3.1.6.2 Ultradur® B 4300 G4

Las principales propiedades del polímero Ultradur B4300 G4, el cuál incorpora un 20% de refuerzo de fibra de vidrio en peso, pueden observarse en la siguiente Tabla:

Tabla 3.5. Propiedades del Ultradur® B 4300 G4 a 23 °C

Propiedades físicas	Ensayo ISO	Valor
Densidad (Kg/m ³)	1183	1450
Índice de viscosidad (cm ³ /g)	1628	109
Contracción en molde paralela % (libre en plato)	294.4	0,43
Contracción en molde normal % (libre en plato)	294.4	1.16
Absorción de agua, equilibrio en agua a 23 °C (%)	62	0,2
Absorción de humedad, equilibrio a 23 °C 50% humedad relativa (%)	62	0.4
Propiedades mecánicas	Ensayo ISO	Valor
Módulo elástico (MPa) a 23 °C	527	7100
Esfuerzo de tensión a rotura (MPa)	527	
-40 °C		173
23 °C		120
Deformación nominal de rotura %	527	3
Módulo a flexión (MPa)	178	6300
Propiedades de impacto	Ensayo ISO	Valor
Ensayo Charpy con entalla (kJ/m ²)	179	
23 °C		8
Ensayo Charpy sin entalla (kJ/m ²)	179	N
23 °C		58
-30 °C		54

Propiedades térmicas	Ensayo ISO	Valor
Punto de fusión, °C	3146	223
HDT A (°C) (Ensayo de alta)	75	205
HDT B (°C) (Ensayo de baja)	75	220
Coefficiente de expansión térmica, paralelo (mm/mm °C)		0,35e-4
Propiedades eléctricas	Ensayo ISO	Valor
Índice comparativo de seguimiento	IEC 60112	300
Resistividad volumétrica ($\Omega \cdot m$)	IEC 60093	1e+13
Constante dieléctrica (100 Hz)	IEC 60250	3.7
Constante dieléctrica (1 MHz)	IEC 60250	3,7
Factor disipador (100 Hz)	IEC 60250	12
Factor disipador (1 MHz)	IEC 60250	150
UL Categorías	Ensayo ISO	Valor
Categoría de inflamabilidad (1,5 mm)	UL94	HB
Índice de temperatura relativa (1,5 mm)	UL746B	
Impacto mecánico sin impacto (°C)		130
Impacto mecánico con impacto (°C)		125
Eléctricas (°C)		130

3.1.6.3 Ultradur® B 4300 G10

En la Tabla 3.6 se muestran las propiedades más destacables del Ultradur B4300 G10, que incorpora un 50 % de refuerzo de fibra de vidrio en peso.

Tabla 3.6. Propiedades del Ultradur® B 4300 G4 a 23 °C

Propiedades físicas	Ensayo ISO	Valor
Densidad (Kg/m³)	1183	1730
Índice de viscosidad (cm³/g)	307,1157,1628	97
Contracción en molde paralela % (libre en plato)		0,2
Contracción en molde normal % (libre en plato)		0,9
Absorción de agua, equilibrio en agua a 23 °C (%)	62	0,4
Absorción de humedad, equilibrio a 23 °C 50% humedad relativa	62	0,2
Propiedades mecánicas	Ensayo ISO	Valor
Módulo elástico (MPa)	527	16000
Esfuerzo a la rotura (MPa)	527	140
Deformación a la rotura (%)	527	1,5
Propiedades de impacto	Ensayo ISO	Valor
Ensayo Charpy con entalla (kJ/m²) a 23 °C	179	11
Ensayo Charpy sin entalla (kJ/m²)	179	
23 °C		55
-30 °C		69
Propiedades térmicas	Ensayo ISO	Valor
Punto de fusión, (°C) DSC	3146	223
HDT A (°C) (Ensayo de alta)	75	215
HDT B (°C) (Ensayo de baja)	75	220
Coefficiente de expansión térmica, paralelo (mm/mm °C)	11359	20-30
Conductividad térmica (W/m·K)		0,36
Calor específico J/(Kg·K)		950

Propiedades eléctricas	Ensayo ISO	Valor
Índice comparativo de seguimiento	IEC 60112	425
Resistividad volumétrica ($\Omega \cdot m$)	IEC 60093	1E14
Constante dieléctrica (100 Hz)	IEC 60250	4
Constante dieléctrica (1 MHz)	IEC 60250	4
Factor disipador (100 Hz)	IEC 60250	12
Factor disipador (1 MHz)	IEC 60250	150
UL Categorías	Ensayo ISO	Valor
Categoría de inflamabilidad (1,5 mm)	UL94	HB
Índice de temperatura relativa (1,5 mm)	UL746B	
Impacto mecánico sin impacto (°C)		130
Impacto mecánico con impacto (°C)		125
Eléctricas (°C)		130

3.2 Equipos empleados

En el proceso experimental seguido durante el desarrollo de la presente tesis se han utilizado numerosos equipos que se han clasificado según su empleo:

- Para la preparación de muestras.
- En técnicas de caracterización.
- En las técnicas de ensayo.

Los equipos utilizados se describen brevemente a continuación.

3.2.1 Equipos empleados para la preparación de muestras

3.2.1.1 Empastilladora metalográfica

Se ha utilizado una empastilladora metalográfica hidráulica de la marca “Hitech Europe” EP 15. Para 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.
- Molde intercambiable para probetas de 20, 30, 32, 38, y 40 mm de diámetro.
- Temperatura de trabajo: de 0 ° a 200 °C.
- 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: 220 V.

- Potencia: 1200 W.
- Dimensiones: 350x400x620 mm.
- Peso: 40 Kg.

Figura 3.10. Prensa de montaje Hitech Europe EP 15.

3.2.1.2 Pulidora

Se empleó una pulidora Bühler modelo Phoenix Beta (Figura 3.11) para pulir las superficies de las probetas de tipo halterio.

Figura 3.11. Pulidora Bühler Phoenix Beta.

3.2.1.3 Cortadora de precisión

El corte de las distintas probetas para su caracterización microscópica y ensayos de análisis dinámico-mecánicos (DMA), se ha realizado con una cortadora de precisión ISO-MET 4000 fabricada por Bühler, con disco de corte de diamante (Figura 3.12).

Figura 3.12. Cortadora de precisión.

3.2.1.4 Máquina de moldeo por inyección

La fabricación de las probetas de PBT se realizó con la máquina de moldeo por inyección DEU 250H55 mini VP (Barcelona, España), mostrada en la Figura 3.13.

Figura 3.13. Máquina de inyección DEU 250 H55 mini VP.

Las características principales de esta máquina se recogen en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Características técnicas de la inyectora DEU 250H55 mini VP.

Diámetro nominal de husillo	20 mm
Relación L/D del husillo	20
Presión de inyección máxima	210 MPa
Volumen teórico de inyección en PS	25 cm ³
Peso teórico de inyección en PS	22 g
Unidades de calefacción	3+1
Potencia total de calefacción	3,2 kW
Fuerza máxima de cierre	250 kN
Fuerza máxima de expulsión	13,4 kN

La máquina de moldeo por inyección utilizada está concebida para la inyección de piezas pequeñas y prototipos.

3.2.1.4.1 Unidad de inyección

Está compuesta por un cilindro rodeado por una sistema de calefacción en cuyo interior se dispone un husillo que puede moverse longitudinalmente y girando sobre sí mismo permitiendo, el avance e inyección del polímero. En uno de los extremos del cilindro se presenta la tolva para alimentar la máquina inyectora justo al lado del panel que permite el control y ajuste de los parámetros de la máquina. En el otro lado del cilindro, se encuentra la boquilla de inyección que conecta en cada ciclo con la unidad de cierre.

Figura 3.14. Esquema general de la unidad de inyección.

El polímero entra por la tolva de alimentación y se funde por el calor aplicado por las resistencias al barril y por fricción debido al rozamiento del material sin fundir con las paredes del husillo. Cuando el material llega a la boquilla, el tornillo para y avanza comportándose como un pistón. En la Figura 3.14 puede observarse un esquema de la zona de inyección.

Tabla 3.8. Datos generales del sistema de inyección.

Diámetro nominal del husillo (mm)	20
Presión de inyección máxima (MPa)	210
Relación longitud/diámetro	20
Volumen máximo inyección, material PS (cm ³)	25
Fuerza máxima de cierre (KN)	250

3.2.1.4.2 Unidad de cierre

La unidad de cierre está compuesta por dos placas porta moldes, una fija y otra móvil formando una prensa. Las placas se dimensionan para mantenerse cerradas durante el proceso de inyección siendo este dato proporcionado en toneladas. Una imagen esquemática de dicha zona puede contemplarse en la Figura 3.15.

Figura 3.15. Unidad de cierre.

En la máquina de moldeo por inyección utilizada se muestra en la Figura 3.13, existe la posibilidad de seleccionar tres cavidades distintas, correspondientes a tres tipos de probeta de uso habitual en ensayo sobre materiales plásticos.

La placa fija del molde presenta un sistema de atemperado que permite mantener constante la temperatura del molde, parámetro imprescindible para una correcta obtención de piezas inyectadas.

3.2.1.4.3 Unidad de potencia

Es el sistema encargado de mover el husillo de la unidad de inyección y del cierre de las placas del molde y consta de un motor eléctrico con reductora de engranajes. El sistema eléctrico se emplea en máquinas pequeñas, y tiene como principal inconveniente que los grandes momentos de arranque puede ocasionar problemas cuando se usan husillos de pequeño diámetro, debido al rango limitado de velocidades que proporciona empeorando la calidad de las piezas.

3.2.1.4.4 Unidad de control

Esta unidad actúa como el cerebro de la máquina inyectora y está formada por un sistema de control que permite, mediante programación controlar la secuencia del ciclo inyector. Los sensores dispuestos en la unidad inyectora transmiten la información a la unidad de control permitiendo mantener los parámetros fijados. En la Figura 3.16 presentamos una imagen con el detalle de dicha zona.

Figura 3.16. Unidad de control de la Máquina inyectora DEU 250H55 mini VP.

3.2.2. Equipos empleados en técnicas de caracterización

Se han utilizado numerosos equipos para la caracterización fisicoquímica y estructural de los materiales estudiados en la presente tesis.

3.2.2.1. Calorímetro diferencial de barrido

Para la determinación de las características térmicas de los polímeros, tanto puros como modificados, se utilizó un calorímetro diferencial de barrido DSC-822 de Mettler Toledo, (Figura 3.17).

Figura 3.17. Calorímetro diferencial de barrido Mettler-Toledo DSC-822, con detalle del horno.

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 STAR versión 8.10.
- Controlador automático de gases de purga.

3.2.2.2. Termobalanza

El análisis termogravimétrico tanto de las muestras poliméricas, se realizó en un analizador termogravimétrico TGA/DSC 1HT de Mettler-Toledo (Figura 3.18).

Figura 3.18. Termobalanza Mettler-Toledo MT1-TGA851.

Las características técnicas son las siguientes:

- Horno horizontal: desde temperatura ambiente hasta 1600 °C.
- Exactitud térmica: $\pm 0,5$ °C.
- Reproducibilidad térmica: $\pm 0,3$ °C.
- Carga máxima: 1 g, tras el tarado.
- Registro simultáneo de la señal de flujo de calor.
- Resolución: 0,1 μ g.
- Deriva de la línea de base: < 2 μ g.
- Robot automuestreador de 34 posiciones.
- Controlador automático de gases de purga: 0 a 200 ml/min.

3.2.2.3. Analizador dinámico-mecánico (DMA)

Se utilizó un analizador dinámico-mecánico DMA Q800 de TA Instruments (Figura 3.19), para estudiar el comportamiento viscoelástico de los polímeros estudiados. La técnica permite medir las propiedades viscoelásticas empleando pruebas oscilatorias dinámicas. 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.

Se ha estudiado la evolución con la temperatura del módulo de almacenamiento, del módulo de pérdida y del factor de pérdida. El estudio de las propiedades viscoelásticas se ha completado con la determinación de la temperatura de deflexión al calor (HDT) de las muestras preparadas.

Figura 3.19. Analizador dinámico-mecánico TA Q800.

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 frío generado a partir de un calentamiento controlado del nitrógeno líquido.

Las características del equipo son las siguientes se resumen en la Tabla 3.9:

Tabla 3.9. Características principales del equipo DMA Q800 TA.

Fuerza Máxima	18 N	Fuerza Mínima	0,0001 N
Resolución de Fuerza	0,00001N	Resolución de Deformación	1 μm
Rango de Módulo	10^3 a 10^{12} Pa	Precisión de Módulo	$\pm 1\%$
Sensibilidad de tangente	0,0001	Resolución de tangente	0,00001
Rango de frecuencia	0,01 a 200 Hz	Rango de Deformación dinámica	$\pm 0,5$ a $10.000 \mu\text{m}$
Rango de Temperatura	-150 a 600 °C	Ritmo de Calentamiento	0,1 a 20 °C/min
Ritmo de Enfriamiento	0,1 a 20 °C/min	Estabilidad Isotérmica	$\pm 0,1$ °C

Entre las partes fundamentales del equipo DMA, cabe destacar:

- Motor. El DMA Q800 utiliza un motor de transmisión directa sin contacto para proporcionar la fuerza oscilatoria o estática requerida. La corriente del motor puede modificarse rápidamente y en pequeños incrementos.
- Cojinetes de aire. El disco motor transmite la fuerza a una corredera rectangular que conecta con el eje impulsor y la mordaza. Esta corredera está guiada por ocho cojinetes de deslizamiento de aire (o nitrógeno) a presión hechos de carbón poroso, que permiten a la corredera “flotar” sin rozamiento.

- Codificador óptico. El desplazamiento se mide sobre la base de patrones de difracción de la luz a través de dos rejillas, una fija y otra móvil. La alta resolución del codificador permite apreciar amplitudes de oscilación de hasta 1 nanómetro.
- Horno. Para controlar la temperatura de ensayo, el DMA Q800 tiene un horno de apertura y cierre automáticos, que facilita las operaciones experimentales. En combinación con el sistema de refrigeración es capaz de conseguir rampas de temperatura estables así como condiciones isotermas.
- Sistema de refrigeración. El sistema de refrigeración puede inyectar aire o nitrógeno, dependiendo de la temperatura de enfriamiento deseada, regulada por un sistema de control de temperatura.

Figura 3.20. Configuración de las mordazas en un ensayo a flexión a 3 puntos.

- Mordazas. Las mordazas se unen al eje impulsor a través de una cola de milano. El DMA Q800 dispone de gran variedad de mordazas, que permiten distintos modos de deformación. Precisan de una calibración individual para asegurar la exactitud de los datos obtenidos. En la Figura 3.20 puede observarse una foto del detalle de la mordaza utilizada en el ensayo a flexión a tres puntos.
- Pantalla táctil. El DMA Q800 se puede controlar mediante software instalado en un PC, pero también a través de una pantalla táctil adosada a su carcasa.
- Armazón. Todos los elementos descritos anteriormente están montados sobre un armazón de aluminio de temperatura controlada, que minimiza las vibraciones y las variaciones de temperatura. En la Figura 3.21 puede observarse una imagen con el esquema general del armazón y de los subsistemas que alberga.

Figura 3.21. Esquema general de un equipo DMA.

Dependiendo del tipo de información que deseemos obtener, el DMA Q800 es capaz de trabajar con diferentes modos de ensayo:

- Modo multifrecuencia. Se utiliza para evaluar las propiedades viscoelásticas en función de la frecuencia, mientras que la amplitud de oscilación se mantiene constante. Estas pruebas pueden hacerse a una frecuencia única o múltiple, y en condiciones isotermas o con rampa de temperatura.
- Modo multitensión. La frecuencia y la temperatura se mantiene constante, variando la amplitud de la tensión. Este modo se utiliza principalmente para identificar el rango viscoelástico de un material.
- Creep / Relajación de tensiones. En el ensayo de creep, la tensión se mantiene constante y la deformación se monitoriza en función del tiempo. En relajación de tensiones se monitoriza la evolución de la tensión, manteniendo una deformación constante.
- Rampa de tensión / deformación. La tensión o la deformación aumentan a una velocidad constante, manteniendo condiciones isotermas.
- Tensión constante. La tensión (o deformación) se mantiene constante durante una rampa de temperatura, para monitorizar la evolución de la deformación (o tensión).

En el DMA Q800 es posible configurar distintos modos de deformación, en función del tipo de material que estemos ensayando. Para ello, es necesario el montaje del sistema de mordazas adecuado. Para el análisis de los materiales ensayados en este estudio existen tres modos de deformación alternativos (Ver Figura 3.22).

- Flexión a tres puntos. Los extremos de la probeta se apoyan libremente en los extremos, aplicándose la carga en su punto medio. Este tipo de flexión se considera puro, ya que

los extremos libres aseguran la ausencia de momentos de reacción. La flexión a tres puntos es adecuada para materiales con gran rigidez como metales y cerámicos, que experimentan un ablandamiento excesivo para temperaturas superiores a T_g . Para evitar efectos indeseados provocados por el esfuerzo de cizalla es necesario emplear una relación adecuada entre los parámetros geométricos de la probeta que, para el caso de polímeros termoplásticos o termoestables de sección rectangular, son $L/e > 10$ (siendo L longitud de la probeta y e su espesor).

- Flexión en viga biempotrada. Los extremos de la probeta se fijan a las mordazas impidiendo cualquier movimiento, y se aplica la carga en su punto medio. Este modo de deformación es conveniente utilizarlo en materiales de gran rigidez y polímeros en general, incluso por encima de su temperatura de transición vítrea. Para el caso de termoplásticos o termoestables de sección rectangular es aconsejable respetar la relación $L/e > 10$ en las dimensiones de la probeta.
- Flexión en viga empotrada. Este modo de deformación es muy parecido al anterior, con la diferencia de que solo se inmoviliza un extremo de la probeta y se aplica la carga sobre el otro extremo, al cual se ha impedido su rotación mediante un empotramiento. Esta configuración se utiliza en los mismos casos que la anterior, resultando muy adecuada para materiales con un alto componente viscoso. Las dimensiones aconsejables para la probeta deben guardar la misma relación $L/e > 10$.

Figura 3.22. Modo de flexión en tres puntos (izquierda) y viga biempotrada (derecha).

3.2.2.4. Perfilómetro Talysurf CLI 500

Para medir con precisión la morfología de las huellas de desgaste se ha utilizado un perfilómetro Talysurf CLI 500, fabricado por Taylor-Hobson (Figura 3.23). El cabezal medidor consiste en un medidor de aberración cromática de la luz (CLA).

Las características técnicas del equipo son las siguientes:

- Capacidad máxima de medida X-Y-Z: 50 x 50 x 50 mm
- Resolución espacial X-Y: 0,5 μm .
- Peso máximo: 10 kg.
- Velocidad de medida: 30, 15, 10, 5, 1, 0.5 mm/s.

- Velocidad de posicionamiento máxima: 30 mm/s.
- Rango de medida Z: 1 mm.
- Precisión de medida vertical: 30 μm .
- Precisión de medida lateral: 2 μm .

Figura 3.23. Perfilómetro Talysurf CLI 500.

A través del software asociado Tallymap, podemos realizar operaciones sobre la imagen generada por el perfilómetro, como realizar un corte transversal y estudiar una superficie equidistante, medir el área de hueco y de pico en una sección de la huella, seleccionar una zona de la huella y determinar su volumen de hueco y pico. Este equipo también se ha utilizado para todos los estudios de medición de rugosidad, tanto de las placas de los moldes como de las probetas inyectadas.

3.2.2.5. Microscopía óptica

La observación de las huellas y partículas de desgaste se realizó utilizando un microscopio óptico LEICA modelo DMRX, Figura 3.24.

Figura 3.24. Microscopio óptico Leica modelo DMRX.

El microscopio lleva incorporado un analizador de imagen que utiliza el software Optimas, para medir la anchura de las huellas de desgaste.

3.2.2.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El empleo del microscopio electrónico de barrido (SEM) HITACHI S-3500N, Figura 3.25, permitió la observación de las huellas de rayado y partículas de desgaste.

Figura 3.25. Microscopio electrónico de barrido (SEM).

El equipo lleva acoplado un microanalizador por dispersión de energía de rayos X de la compañía Bruker, modelo X-Flash 5010, con las siguientes especificaciones:

- Resolución: 123 eV en el pico K_{α} del Mn a 100.000 cps.
- Área activa: 10 mm².
- Refrigeración Peltier.
- Aplicación informática Quantax 200.

Para estudiar las muestras de polímero en el SEM, es necesario proceder a su metalizado, ya que además de hacer conductora la superficie, se elimina la electricidad estática, se minimiza el daño por radiación y se aumenta la reflectividad electrónica.

Los recubrimientos se realizaron con una delgada capa de oro en presencia de una atmósfera ionizante de argón, utilizando el equipo SC7610, que permite controlar el espesor de dicha capa. Las características de este equipo son:

- Anillos para metalizar con oro, oro-paladio y platino.
- Tamaño de grano inferior a 5 μm .
- Incremento de la temperatura inferior a 10 °C.
- Uniformidad en el recubrimiento mejor del 10%.

Figura 3.26. Sistema de metalización SC7610 de Quorum Technologies.

3.2.3. Equipos empleados en ensayos tribológicos

Para los ensayos de fricción y desgaste en de los aceros de bloques de gran espesor se utilizó un tribómetro IMPLANT SCIENCES CORPORATION modelo ISC-200PC. Los ensayos de rayado en las diferentes configuraciones de probetas se realizaron con un equipo de rayado modelo Microtest MTR.

3.2.3.1. Ensayos tribológicos de punzón sobre disco

Estos ensayos de fricción y desgaste se realizaron con el equipo que se muestra en la Figura 3.27 bajo la configuración de contacto punzón sobre disco, tal y como se muestra en el esquema de la Figura 3.28. Los datos de fricción se registran tiempo real mediante el programa informático acoplado al tribómetro. Este programa permite exportar los resultados a ficheros Excel y ASCII.

Figura 3.27. Tribómetro ISC-200PC.

Figura 3.28. Detalle de la configuración de contacto y del punzón de acero.

Los datos de desgaste se obtienen a partir de la anchura de la huella de desgaste observada mediante alguna de las técnicas de microscopía o evaluando el volumen de desgaste con ayuda de un microperfilómetro u otro instrumento microtopográfico.

3.2.3.2. Equipo de rayado Microtest MTR

Los ensayos de rayado sobre los diferentes nanocomposites se realizaron en el equipo de rayado MTR 3/50-50/NI de Microtest S.A. (Madrid, España).

El equipo rayador Microtest MTR está diseñado para la caracterización de las propiedades adhesivas de capas gruesas y la resistencia al rayado de los materiales.

El equipo permite cuantificar parámetros tales como la fuerza de fricción, la profundidad de penetración y la profundidad residual tras la recuperación viscoelástica del material. La técnica de ensayo implica la generación de un surco controlado sobre la superficie del material utilizando un indentador de diamante tipo Rockwell-C. El indentador (Figura 3.29) se desplaza sobre la superficie del material aplicando una carga constante o progresiva. Además, este equipo permite realizar tanto ensayos de multirrayado a carga constante (sucesivos rayados sobre la misma huella) como ensayos de tipo progresivo, es decir, incrementando la carga aplicada conforme avanza el indentador a lo largo del material.

Figura 3.29. Detalle del indentador del equipo de rayado Microtest.

El rango de cargas que puede aplicar el equipo varía entre 0,4 y 50 N. Mediante el software “Scratch test” se pueden controlar todas las funciones del equipo, diseñando y automatizando el método de ensayo.

3.3 Procedimiento experimental

El proceso experimental seguido en el desarrollo de este trabajo, se puede ver resumido en el siguiente diagrama de bloques de la Figura 3.30.

Cada columna de este diagrama de bloques representa el método experimental seguido, consistente en la extracción de probetas, su caracterización y sus técnicas de ensayo dependiendo del objetivo buscado.

La primera columna recoge el procedimiento experimental aplicado a los aceros de bloques de gran espesor. La segunda, se refiere a los moldes de acero doble cavidad y la tercera columna a la caracterización de las probetas inyectadas.

Figura 3.30. Esquema seguido en el procedimiento experimental.

A continuación se describen los ensayos y técnicas experimentales empleadas en la realización de esta tesis.

3.3.1 Ensayos tribológicos

Los ensayos de fricción y desgaste bajo la configuración punzón sobre disco se realizaron en el tribómetro ISC-200PC (apartado 3.2.3).

Los ensayos de rayado se realizaron utilizando la máquina de rayado Microtest MTR/50-50/NI (apartado 3.2.3.2).

3.3.1.1 Ensayos tribológicos punzón sobre disco

Determinación del coeficiente de fricción

El valor de fricción se registra en tiempo real mediante una tarjeta de adquisición y un programa informático. En el caso del tribómetro ISC 200 se utiliza el software PC-Stripchart.

El coeficiente de fricción es, para cada ensayo, el resultado de realizar la media aritmética de los datos registrados a lo largo de la distancia de deslizamiento.

Determinación del volumen de desgaste

El volumen desgastado en el disco polimérico se calculó a partir de la medida de la anchura de huella. La observación de las huellas de desgaste se realizó mediante el microscopio óptico conectado al sistema de análisis de imagen “Optimas”. Se tomaron 4 imágenes de la huella de desgaste situadas en puntos equidistantes de la probeta.

Sobre cada una de las imágenes se realizaron al menos 10 medidas de la anchura de huella (d) (Figura 3.31), obteniéndose así un mínimo de 40 medidas de la anchura de huella para cada uno de los ensayos.

Figura 3.31. Medida del ancho de huella.

El volumen de desgaste W de cada una de las pruebas se determina a través de la anchura de la huella, según la ecuación desarrollada a continuación y que se especifica en la norma ASTM G-99 [30].

$$W = 2\pi R \left[r^2 \arcsen\left(\frac{d}{2r}\right) - \left(\frac{d}{4}\right)(4r^2 - d^2)^{1/2} \right]$$

Donde:

- R: radio de giro del punzón sobre el disco, mm.
- d: anchura media de la huella desgaste, mm.
- r: radio esférico del punzón, mm.

El volumen de desgaste producido durante el ensayo, se calcula a partir de una anchura de huella que se corresponde con la media aritmética de las 40 medidas tomadas a lo largo de la superficie desgastada. Posteriormente se divide W por el producto de la carga aplicada y la distancia del ensayo para obtener el coeficiente de desgaste o desgaste específico k (mm³/N m) y poder comparar los distintos ensayos realizados.

$$k = \frac{\text{Volumen de desgaste}}{\text{Carga} \times \text{Distancia}} \left[\frac{\text{mm}^3}{\text{N} \cdot \text{m}} \right]$$

Preparación de probetas tipo halterio. [ASTM D-256] [59]

Se prepararon probetas de PBT G10 (Polibutilentereftalato con 50% en fibra de vidrio) a partir de granza, calentando el material previamente a 80 °C durante 16 horas.

Las probetas que se realizaron se obtuvieron mediante moldeo por inyección, utilizando la máquina de inyección y los moldes de acero con los parámetros anteriormente descritos en el apartado 3.2.1.4.

Figura 3.32. Dibujo acotado de las probetas utilizadas.

En la Figura 3.32 se muestra la geometría de la probeta denominada tipo halterio, y en la siguiente figura se presenta una muestra de las probetas obtenidas por el proceso de inyección.

Figura 3.33. Probeta inyectada tipo halterio.

3.3.1.2 Ensayo de rayado

Fundamento

Los ensayos de rayado sobre materiales poliméricos han cobrado importancia en los últimos años, como una técnica de gran utilidad para evaluar la resistencia a la abrasión. Este tipo de ensayos suele aplicarse en aquellos materiales donde las propiedades superficiales resultan esenciales en sus aplicaciones, como es el caso del policarbonato y polimetilmetacrilato, sometidos a la intemperie en muchas ocasiones.

En un ensayo convencional es posible modificar las siguientes variables: número de rayados, longitud de rayado, velocidad de rayado y carga aplicada constante o progresiva. Se denominan ensayos de multirrayado a aquellos en los que se realizan varios rayados sobre la misma huella. Los ensayos de tipo progresivo son aquellos en los que se incrementa la carga aplicada conforme avanza el indentador a lo largo del material.

Una vez finalizado el ensayo, el procesamiento de los datos proporciona la siguiente información: profundidad de penetración, profundidad residual y recuperación. Estas variables se definen como:

- Profundidad de penetración, R_p (ver Figura 3.34): Es la profundidad a la que penetra el indentador cuando aplica la carga programada, teniendo como referencia la información topográfica obtenida en el barrido inicial.
- Profundidad residual, R_h : Es la profundidad que queda después de realizado un rayado teniendo como referencia inicial la información topográfica obtenida en el barrido inicial.
- Porcentaje de recuperación, %R: Es el porcentaje de recuperación calculado en función de los valores de profundidad de penetración y residual.

$$\%R = \frac{R_p - R_h}{R_p} \times 100$$

Además de estas variables, el equipo registra la fricción durante cada uno de los rayados.

Método de ensayo

Se realizaron ensayos multirrayado en el equipo de rayado MTR 3/50-50/Ni de Microtest (Apartado 3.2.3.2).

Para la realización de estos ensayos, los materiales no necesitan de preparación previa, si bien las superficies a rayar deben presentar la mayor planitud posible y disponer de cierta área de ensayo.

Los ensayos se realizaron sobre superficies planas de probetas inyectadas de tracción tipo halterio. En estas últimas, los rayados se realizaron en dos direcciones perpendiculares.

Así, se realizaron ensayos en la parte central del cuerpo de la muestra, en la dirección del flujo de material fundido durante la inyección (ensayos longitudinales), y sobre las cabezas de las probetas de tracción en sentido perpendicular al flujo de inyección (ensayos transversales).

Estos ensayos se han llevado a cabo en un microrrayador MTR de Microtest efectuando los ensayos de la forma que se ilustra en la Figura 3.34.

Figura 3.34. Procedimiento de rayado en probetas para el sentido transversal y longitudinal.

En un ensayo convencional es posible modificar el número de rayados, longitud de rayado, velocidad de rayado y carga aplicada constante o progresiva. En nuestro caso la carga ha sido aplicada de forma constante con una fuerza de 5 N.

Método utilizado en la experimentación

Para la realización de los ensayos, los materiales no necesitan de preparación previa, solamente deben presentar la mayor planitud posible y disponer de cierta área de ensayo.

Los ensayos se realizaron sobre superficies planas en las probetas de tracción y se realizaron en dos direcciones bien diferenciadas. En la parte de la cabeza se hicieron 4 rayados a 5 mm de separación cada uno de forma transversal al sentido de flujo y en la zona del cuerpo se hicieron otro 4 rayados con una separación de 7 mm en el sentido de flujo del material (Figura 3.35).

Figura 3.35. Rayados en probetas para el sentido transversal y longitudinal.

Se realizaron un total de 4 rayados para el sentido transversal y 4 en sentido longitudinal en cada probeta, habiendo seleccionado un total de 6 probetas que cubren un total de 48 rayados de un total de 4000 probetas inyectadas.

En el presente trabajo sólo se realizaron ensayos de rayado múltiple a carga constante. En cada ensayo el indentador realiza 8 rayados con carga constante de 5 N siendo la distancia del rayado de 5 mm.

3.3.2 Probetas inyectadas en molde de doble cavidad

En la Figura 3.36 podemos observar un croquis con las dimensiones de las muestras obtenidas de PBT reforzado con un 50% de fibra de vidrio:

Figura 3.36. Dimensiones de las muestras de PBT obtenidas en la inyección.

Determinación de rugosidad en probetas y placas (tras inyectar)

El siguiente paso consiste en volver a medir la nueva rugosidad de las placas a fin de cuantificar su desgaste. También se determinará la rugosidad de las cuatro probetas obtenidas mediante el perfilómetro óptico, para del mismo modo comparar la primera muestra con la número mil.

Como ya se hizo antes de comenzar el proceso de inyección, se vuelven a realizar cuatro lecturas de rugosidades sobre el acero, dos para cada una de las placas del molde.

Se mide la rugosidad en el centro de los cantos, en un área de $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}$.

Los valores de rugosidad R_a (N-S) sometidos a estudio serán los tomados en la dirección que recorre la pieza en sentido longitudinal, mientras que los de R_a (E-O) se refieren al sentido transversal.

Las piezas se han fabricado partiendo de granza suministrada por la compañía BASF empleando la inyectora definida anteriormente. En la siguiente imagen se muestra la pieza que fabricamos y a partir de la cual obtendremos las probetas que estudiaremos.

Figura 3.37. Pieza de PBT.

En la fotografía anterior (Figura 3.37), aparecen marcadas en color verde sobre la superficie de la pieza dos figuras trapezoidales que van a delimitar las probetas que va a ser estudiadas. Además, se ha definido cada una de las caras con números romanos para poder diferenciarlas. La inyección de PBT en el molde empieza por las caras I y II, mientras que las últimas caras en terminar de formarse serán la III y la IV. Así pues, I y II compartirán propiedades de la misma forma que lo harán III y IV. Por tanto, bastará con realizar el estudio sobre las caras I y IV y analizar los resultados obtenidos para ver las similitudes o diferencias que aparecen entre ellas.

Es preciso indicar que en este estudio se van a utilizar cinco piezas de cada uno de los materiales, por lo que habrá también cinco muestras de cada una de las caras para G0, G4 y G10.

Una vez que las piezas han sido cortadas y se han obtenido las probetas, se procede a determinar sus magnitudes mediante la realización de cinco mediciones de cada parámetro (longitud, ancho y espesor) por probeta de forma que se consigan datos lo más exactos posibles. En las siguientes tablas se verán las magnitudes promediadas.

Tabla 3.10. Parámetros de las probetas de G0.

Material	Muestra	Cara	Longitud (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)
G0	B1	I	29,61	3,08	4,20
		IV	35,31	3,12	4,09
	B2	I	29,85	3,30	4,09
		IV	36,85	3,67	3,99
	B3	I	30,46	3,27	4,09
		IV	36,62	3,64	4,03
	B4	I	33,27	2,94	4,11
		IV	37,62	2,88	4,11
	B5	I	30,92	3,21	4,17
		IV	37,43	3,97	4,16

Tabla 3.11. Parámetros de las probetas de G4.

Material	Muestra	Cara	Longitud (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)
G4	1400B	I	32,52	3,98	3,98
		IV	37,32	3,43	3,90
	1500B	I	30,52	3,84	3,91
		IV	37,75	3,60	3,95
	1600B	I	31,88	3,15	3,89
		IV	35,72	3,08	3,81
	1700B	I	32,51	4,11	3,91
		IV	38,04	3,89	3,92
	1800B	I	30,87	3,16	3,87
		IV	36,31	3,19	3,83

Tabla 3.12. Parámetros de las probetas de G10.

Material	Muestra	Cara	Longitud (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)
G10	B400	I	32,47	3,66	3,88
		IV	37,63	2,88	3,87
	B500	I	31,69	3,82	3,92
		IV	34,65	3,01	3,87
	B600	I	30,81	3,31	3,85
		IV	37,28	3,18	3,89
	B700	I	30,47	3,45	3,90
		IV	37,66	4,15	3,94
	B800	I	30,30	2,74	3,85
		IV	37,72	3,51	3,87

3.3.3 Caracterización de las probetas mediante microscopía SEM

Fundamento

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 resolución espacial de una observación por SEM viene dada por el área de la muestra reflectante, y depende del grado de interacción de la radiación con la muestra. Esta interacción genera electrones reflejados (secundarios o elásticos) que son atraídos por un detector para dar las imágenes topográficas.

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 el SEM el metalizado de las muestras poliméricas es indispensable y su función, además de hacer conductora la superficie, es eliminar la electricidad estática, minimizar el daño por radiación y aumentar la reflectividad electrónica.

Método de ensayo

En el presente estudio se utilizó el microscopio electrónico de barrido HITACHI S3500N descrito en el apartado 3.2.2.6 para realizar la caracterización de las superficies de desgaste tanto de las probetas de polímero puro, como las reforzadas con fibra de vidrio.

Las muestras fueron previamente recubiertas mediante la electrodeposición por plasma de oro en presencia de una atmósfera ionizante de argón utilizando el equipo SC7640 Sputter Coated de Polaron Division, que permite controlar el espesor de dicha capa.

Los parámetros del microscopio electrónico de barrido con el que se observaron las probetas fueron los siguientes:

- Modo de operación: electrones retrodispersados (BSE)
- Magnificación: x20
- Voltaje (HV): 25 kV
- Distancia de trabajo (WD): 15 mm
- Escala: 1000 μm

Figura 3.38. Micrografía electrónica de barrido de la superficie de fractura de G10 (x100).

Figura 3.39. Micrografía electrónica de barrido de la superficie de fractura de G10 (x200).

Figura 3.40. Micrografía electrónica de barrido de la superficie de fractura de G10 (x1000).

Figura 3.41. Probeta de ensayo obtenida de una de las caras laterales de las probetas inyectadas en molde de doble cavidad.

3.3.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Fundamento

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica de análisis térmico ampliamente utilizada para la caracterización de materiales plásticos y poliméricos. Mide las diferencias entre el flujo de calor de una pequeña muestra y un crisol de referencia, sometidos ambos al mismo programa de temperatura. El flujo de calor corresponde a la energía transmitida hacia o desde la muestra por unidad de tiempo y se mide en milivatios (mW). Integrando esta magnitud con respecto al tiempo obtenemos la cantidad de energía expresada en mW s, esto es, en mJ. La energía transmitida corresponde a cambios de entalpía de la muestra. Cuando la muestra absorbe energía, la entalpía cambia, lo que se conoce como proceso endotérmico. Cuando la muestra desprende energía, se dice que el proceso es exotérmico. Los ensayos se pueden realizar en atmósfera controlada, lo cual permite estudiar procesos de oxidación o degradación térmica.

Figura 3.42. Transiciones en polímeros termoplásticos semicristalinos.

La técnica de DSC proporciona información sobre efectos térmicos tales como temperaturas de transición vítrea (1), cristalizaciones (2), fusiones (3), reacciones de oxidación (4) o degradaciones de material (5) (Figura 3.42).

El registro de los procesos de fusión y cristalización en los termogramas, fenómenos típicos de los polímeros cristalinos, suministra información acerca del comportamiento con la temperatura a través de la temperatura de los picos de fusión, así como de la cristalinidad del polímero (medida mediante el área del pico).

La fusión se manifiesta en un pico endotérmico con subida más o menos gradual y regular según la naturaleza e historia térmica de la muestra, y bajada brusca hasta recobrar la línea base, que si se mantiene tras la fusión, puede decirse que el material es estable para ser procesado por fusión. Si con el aumento de temperatura no se llega a recobrar la línea de base en el termograma, nos encontramos con el inicio de la descomposición.

En el caso de los polímeros termoplásticos amorfos, la temperatura de transición vítrea (T_g) es la transición principal que se registra y aparece como un cambio abrupto de la línea base. Esta transición es más difícil de observar en polímeros cristalinos con bajo contenido en fase amorfa.

Para el cálculo de la capacidad calorífica específica, ΔC_p , se ha tenido en cuenta la tangente en el punto de inflexión de la curva y su intersección con las tangentes extrapoladas de las líneas bases por encima y por debajo de la T_g . Esta ΔC_p se calcula a partir de la diferencia de altura entre los puntos de intersección:

$$\Delta C_p = \frac{\Phi_{\text{sup}} - \Phi_{\text{inf}}}{m\beta}$$

ΔC_p = Capacidad calorífica específica.

Φ_{sup} = Flujo de calor en el punto de intersección superior.

Φ_{inf} = Flujo de calor en el punto de intersección inferior.

m = Masa de la muestra.

β = Velocidad de calentamiento.

Método de ensayo

Se ha utilizado un calorímetro diferencial de barrido Mettler-Toledo DSC-822 (aparatado 3.2.2.1), acoplado a una unidad de control de enfriamiento, bajo la modalidad de corrección por sustracción de línea base antes de cada ensayo, empleando crisoles vacíos.

El método empleado ha sido el descrito en la norma ISO 11357-2 [60], consistente en un calentamiento inicial hasta una temperatura inferior a la de degradación del polímero y posterior enfriamiento a 0 °C para eliminar la posible historia térmica del material.

A continuación se ejecuta un segundo calentamiento, a partir del cual se obtendrán los parámetros de T_g y ΔC_p . Las velocidades de calentamiento y enfriamiento han sido de 10 °C/min. Los ensayos se realizaron con muestras de unos 10 mg en atmósfera inerte (N_2 de alta pureza) (50 ml/min).

El calibrado del equipo se realizó con indio (T_f = 429,75 K, ΔH_f =3267 kJ/mol) a las mismas velocidades de barrido empleadas en las evaluaciones.

La reproducibilidad de los comportamientos observados fue establecida realizando los ensayos por triplicado y empleando siempre una muestra para cada ensayo.

De los correspondientes termogramas se obtuvieron los parámetros característicos de cada una de las transiciones térmicas observadas usando el software del equipo.

Las temperaturas de transición vítrea se determinaron en el punto medio del salto registrado por el DSC en la señal de la potencia en función de la temperatura, durante la transición.

Se empleó el equipo DSC Mettler Toledo DSC-822 descrito previamente acoplado a una unidad de control de enfriamiento.

Los ensayos se realizaron en atmósfera inerte, con un flujo constante de 50 ml/min de N₂. El programa utilizado se describe a continuación:

- Rampa constante de temperatura, de 0 a 265 °C (10 °C/min).
- Periodo isoterma, a 265 °C (5 min).
- Rampa constante de temperatura, de 265 a 0 °C (10 °C/min).
- Periodo isoterma, a 0 °C (5 min).
- Rampa constante de temperatura, de 0 a 265 °C (10 °C/min).

Es preciso destacar que sólo nos vamos a centrar en el primer ensayo o primera rampa para no borrar el historial del material. Si sólo nos interesaran las propiedades, escogeríamos el segundo calentamiento para hacer el análisis.

Todas las muestras analizadas tienen un peso que oscila entre los 10 y los 15 mg. A continuación se muestra uno de los ensayos realizados de donde obtenemos los resultados que se analizan en el apartado 4.3.4.

Figura 3.43.DSC de las muestras de la cara I de G0.

De las correspondientes curvas mostradas arriba, se obtuvieron los parámetros característicos de cada una de las transiciones térmicas observadas usando el software del equipo. Las temperaturas de transición vítrea se determinaron en el punto medio del salto registrado por el DSC en la señal de la potencia en función de la temperatura, durante la transición. Este método se basa en el método DSC normalizado (ISO 11357-1) e implica la determinación de una temperatura inicial, otra final (extrapoladas) y el punto medio (*Midpoint*) de la transición. Para ello, se realizan tangentes a las secciones de la curva de calentamiento por debajo y por encima de la temperatura de transición vítrea. La tangente de inflexión en el salto que se produce durante la transición vítrea, corta a las dos tangentes anteriores proporcionando la temperatura de transición vítrea extrapolada inicial (*Onset*) y la final (*End*). El punto medio es calculado en el salto. En la Figura 3.44 se muestra cómo se determina dicho punto medio.

Figura 3.44. Determinación de la temperatura de transición vítrea (*Midpoint*).

3.3.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

Fundamento

El análisis por TGA representa una forma fácil y rápida de estudiar la estabilidad térmica de los polímeros y puede ser utilizada como medida de las posibilidades de transformación por encima de la temperatura de fusión o reblandecimiento del polímero.

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 variar 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.

En el análisis termogravimétrico (TGA), la masa de la muestra se registra mientras está siendo sometida a un proceso de calentamiento. Las mediciones se pueden llevar a cabo

en atmósfera inerte (nitrógeno) u oxidante (oxígeno). La masa se mide de manera continua con una balanza electrónica de precisión.

La termogravimetría es un método excelente para realizar análisis cuantitativos de composiciones en polímeros, por ejemplo, es posible determinar con gran exactitud compuestos volátiles (humedad, disolventes), negro de carbono, fibras, o cualquier otro relleno.

Método de ensayo

Los termogramas se registraron con una termobalanza TGA/DSC 1HT de Mettler-Toledo (Apartado 3.2.2.2), acoplada a un sistema de control por microprocesador y a una estación de procesamiento de datos. Se operó en régimen dinámico a 20 °C/min, con muestras de unos 10 miligramos bajo atmósfera de nitrógeno (50 ml/min) y en el rango de temperatura ambiente hasta 800 °C.

Cada una de las muestras se ensayó por triplicado y del análisis de las curvas se obtuvo información de la temperatura de degradación (temperatura a la que se produce el 50% de la pérdida de peso total en el intervalo de temperaturas considerado).

La obtención de estas temperaturas se realizó de la misma manera que en el caso del cálculo de la temperatura de transición vítrea, como se muestra en la Figura 3.39.

La pérdida de masa en % se ha obtenido según la siguiente ecuación:

$$\Delta m = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100$$

Δm = porcentaje de pérdida de masa

m_i = masa inicial

m_f = masa final

La realización de la termogravimetría se hará con analizador termogravimétrico TGA/DSC 1HT de Mettler-Toledo expuesto anteriormente.

El estudio ha sido llevado a cabo exclusivamente para los materiales que presentan fibra de vidrio, es decir, para G4 y G10. Los parámetros para el cálculo de la pérdida de masa quedarán definidos de la siguiente manera:

- Rango de temperatura: $T^a_{\text{ambiente}} - 800$ °C
- Rango donde se produce la pérdida de masa: 200-700 °C
- Pendiente de la rampa: 50 °C/min
- Atmósfera: aire a 50 ml/min

A continuación se muestra uno de los resultados obtenidos. Todos ellos serán presentados en el apartado 4.3.3.

Figura 3.45. TG de las muestras de la cara I de G4.

3.3.6 Análisis dinámico-mecánico (DMA)

Fundamento [17]

En el análisis dinámico-mecánico, se aplica al material un esfuerzo (σ) sinusoidal 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 . En los materiales poliméricos la respuesta a la deformación ante un esfuerzo aplicado es intermedia entre la de un sólido elástico ($\delta=0$) y la de un fluido viscoso ($\delta = \pi/2$). A este comportamiento se le denomina “viscoelástico”, siendo las propiedades mecánicas dependientes del tiempo o frecuencia de análisis, así como de la temperatura.

Entre los modos posibles de deformación en DMA se encuentra el de viga empotrada, mostrada en la Figura 3.22. En este modo de deformación, la muestra se sujeta en un empotramiento fijo de un extremo de la mordaza y en el empotramiento oscilante que se mueve con una frecuencia definida aplicando a la probeta una deformación.

Figura 3.46. Esquema de funcionamiento del DMA en modo de deformación de viga en voladizo.

Otros modos de deformación utilizados en esta técnica son: tracción, viga empotrada en los extremos, flexión en tres puntos, etc. Mediante DMA se mide el módulo del material, que es la relación entre el esfuerzo y la deformación, en función de la temperatura hasta temperaturas ligeramente por debajo de la temperatura de fusión o reblandecimiento.

Para un material viscoelástico, el módulo es una magnitud compleja: $E^* = E' + i E''$ donde la componente real E' es el denominado 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 y la imaginaria E'' es el llamado módulo de pérdida (o componente fuera de fase), que se relaciona con la energía mecánica que, en forma de calor, el material disipa irreversiblemente por la fricción intermolecular de las cadenas durante la deformación. La relación E''/E' es igual a la tangente del ángulo de fase ($\tan \delta$) conocida como tangente de pérdida o factor de disipación, que alcanza un pico a la temperatura de transición vítrea (T_g).

Además de la temperatura de transición vítrea, el DMA suministra información cuantitativa de la variación que experimenta el módulo durante las transiciones termodinámicas o relajaciones del material, pudiéndose detectar la transición α , asociada a segmentos de la cadena principal, y otras transiciones (β , γ , etc.), correspondientes a movimientos moleculares locales.

Los valores de temperatura a los que aparecen estas transiciones usualmente difieren de los determinados con calorimetría de barrido diferencial (DSC), debido a la naturaleza de la respuesta viscoelástica de la muestra frente al modo de sollicitación y a las distintas constantes de tiempo de cada sistema particular (muestra-celda) para seguir el programa de calentamiento impuesto.

Mediante esta técnica, se puede evaluar la temperatura de transición vítrea de tres maneras distintas:

- A través del “onset” de la curva de módulo de almacenamiento.
- Mediante el pico máximo del módulo de pérdida.
- A partir del máximo de la curva del factor de pérdida.

Las tres maneras, representadas en la Figura 3.47 proporcionan valores de T_g que pueden llegar a ser significativamente distintos entre sí. El pico máximo del factor de pérdida proporciona el valor máximo de T_g , mientras que el onset (punto de intersección entre la tangente a la curva antes de su descenso y la tangente a la curva en el punto de inflexión) de la curva del módulo de almacenamiento (E') nos da el menor de los tres valores.

La norma ASTM D 4065-2001 recomienda la evaluación de la temperatura de transición vítrea basada en el pico máximo del módulo de pérdida (E'') [62]. Sin embargo, por

cuestiones técnicas, en este trabajo se ha escogido la T_g basada en el onset de la curva del módulo de almacenamiento (E').

Figura 3.47. Modos de cálculo de T_g a través del ensayo de DMA.

La técnica de DMA también permite realizar ensayos de multifrecuencia para evaluar la influencia de la frecuencia (o equivalentemente del tiempo) de aplicación de la carga.

Se empleó el equipo Q800 de TA Instrument descrito en el apartado 3.2.2.3 para los tres materiales objeto de estudio, mediante el modo de ensayo *multifrecuencia*, manteniendo la frecuencia constante y provocando una *rampa de temperatura*. Los parámetros introducidos en el software del equipo para la realización del ensayo son los siguientes:

- Modo de deformación: flexión en viga empotrada (single *cantilever*).
- Amplitud de la deformación: 10 μm .
- Tiempo de estabilización de la temperatura: 5 min.
- Rango de temperaturas: 25-245 $^{\circ}\text{C}$.
- Pendiente de la rampa de temperatura: 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
- Frecuencia: 1 Hz.
- Coeficiente de Poisson: 0,3.
- Se realizaron cinco ensayos para las caras I y IV de cada material y después se obtuvieron los valores medios.

4 Discusión de resultados

4.1 Aceros para moldes obtenidos a partir de bloques de gran espesor

4.1.1 Introducción

Los moldes para inyección de componentes de automóviles fabricados a partir de termoplásticos reforzados para parachoques y tableros de instrumentos se fabrican por mecanización de grandes bloques de acero pre-endurecido. Debido a las grandes dimensiones de dichos bloques, el tratamiento térmico da lugar a microestructuras mixtas que varían a lo largo del espesor del bloque según aumenta la distancia desde la superficie templada. De esta forma, la tenacidad a la fractura se reduce con respecto a la esperada para el acero en estado templado y revenido.

Por otra parte, la operación de mecanizado final, al eliminar material de la superficie, deja al descubierto microestructuras que se encontraban más próximas al núcleo del bloque durante los procesos de fundición en molde y tratamiento térmico.

La respuesta del acero a los posibles defectos, como microgrietas, depende de sus propiedades que, a su vez, vienen determinadas por el tratamiento térmico y la microestructura.

El acero 1.2378 bajo norma ISO 4957 (1999) [63] es un acero para moldes endurecible al Ni-Cr-Mo similar al AISI P20, más un 1% de níquel. También denominado 40CrMn-NiMo8-6-4, es un acero tratable térmicamente, de baja aleación con un 0,4% de carbono.

El grupo del Profesor Dr. Firrao del Politécnico de Turín [48,49] ha estudiado recientemente la relación entre las propiedades mecánicas, la morfología de las superficies de fractura y las microestructuras presentes en aceros de moldes fabricados a partir de grandes bloques.

Los grandes bloques de acero tienen típicamente unas dimensiones de 1 m x1 m de sección y más de 1 m de longitud. Los esfuerzos que actúan sobre las paredes del molde dependen de la presión de inyección y de los gradientes térmicos, así como de posibles entallas y defectos de diverso origen.

En la industria del automóvil, se espera que cada molde pueda fabricar cientos de miles de piezas, correspondientes a la línea de producción de un modelo concreto. Por tanto, al evaluar la vida útil del molde también deberían tenerse en cuenta los esfuerzos de fatiga.

En cuanto al desgaste debido al flujo de polímero reforzado, puede llegar a ser severo, dando lugar incluso a la nucleación de grietas en las que podría infiltrarse el polímero que tendría un efecto de cuña.

Por razones logísticas y económicas, el ciclo de fabricación convencional (mecanizado, tratamiento térmico y pulido) ha sido sustituido por el mecanizado de piezas extraídas de bloques pre-endurecidos.

4.1.2 Estudio microestructural

Debido a sus mayores dimensiones, se estudió en primer lugar el bloque L(C), ya que cabía esperar una mayor variación microestructural.

4.1.2.1 Bloque L(C)

En un bloque de dimensiones 2970 (L) x 1285 (T) x 1190 (S) mm, ver (Figura 3.1) se examinaron las microestructuras obtenidas a profundidad creciente desde la superficie hasta el núcleo, según la dirección T. Las microestructuras corresponden a superficies perpendiculares a la dirección L.

El tamaño de grano de la austenita se midió en dos posiciones, una próxima al núcleo y otra próxima a la superficie, respectivamente (Figura 4.1.a y 4.1.b), obteniendo valores medios de 9 y 10,5 μm , es decir, un tamaño de grano ligeramente inferior en el centro que en la superficie.

Figura 4.1. Micrografías ópticas de las microestructuras austeníticas próximas a la superficie (a) y al núcleo (b) del bloque sobre las que se midió el tamaño de grano.

Figura 4.2. Constituyentes microestructurales a profundidades crecientes desde la superficie del bloque L(C) (ataque con Nital): (a) 55 mm de profundidad: martensita revenida, austenita residual transformada durante el revenido; (b) 105 mm de profundidad: bainita inferior modificada por el revenido; austenita residual transformada durante el revenido. (c) 450 mm de profundidad: perlita fina y ultrafina; bainita superior modificada por el revenido; (d) 650 mm de profundidad (núcleo): perlita fina; bainita superior modificada por el revenido, con presencia de carburos gruesos.

La disminución de la velocidad de enfriamiento durante el temple según se incrementa la distancia a la superficie, da lugar a los diferentes constituyentes microestructurales: martensita, austenita residual, bainita inferior y superior y perlita fina y ultrafina.

En zonas próximas a la superficie (Figura 4.2) la microestructura es principalmente acicular, sin embargo, se observan áreas aisladas de austenita retenida después del temple y transformada durante el revenido. La comparación de la Figura 4.2.a y la Figura 4.2.b, muestra que la estructura de grano se engrosa ligeramente al aumentar la profundidad, al mismo tiempo que la martensita revenida es sustituida por bainita inferior, probablemente afectada por el engrosamiento de los carburos durante el revenido.

A profundidades intermedias (Figura 4.2.c), la perlita fina y ultrafina, formada directamente durante el temple, va apareciendo gradualmente junto con los constituyentes anteriormente mencionados. Así mismo, a estas profundidades intermedias, la bainita

inferior va siendo gradualmente reemplazada por bainita superior, ésta última afectada por el engrosamiento de los carburos durante el revenido.

En el centro del bloque (Figura 4.2.d) el principal constituyente es perlita fina, junto con algo de bainita. Las micrografías SEM (Figura 4.3.a y Figura 4.3.b) permiten apreciar en más detalle ambos microconstituyentes.

Figura 4.3. Micrografías SEM de los constituyentes microestructurales a 650 mm de profundidad (centro) en el bloque C: a) bainita superior modificada por el revenido; b) perlita fina (ataque con Nital).

4.1.2.2 Bloque H(B)

El estudio de las microestructuras en un segundo bloque de acero (denominado bloque H o B) mostró la misma secuencia de variación de microconstituyentes con la distancia desde la superficie hasta el centro del bloque.

La comparación de microestructuras en los dos bloques (Figura 4.4) cerca de la superficie y en la proximidad al centro, mostró una microestructura más gruesa en el bloque H(B) debido a la presencia previa de austenita con mayor tamaño de grano.

En el bloque H(B), a profundidad intermedia, la perlita aparece en las regiones previamente ocupadas por los bordes de grano de la austenita (Figura 4.5). Este fenómeno no es tan evidente en el bloque L(C).

Finalmente, mientras que en el bloque L(C) todavía aparece una fracción significativa de bainita en el centro, en el bloque H(B) la microestructura es casi totalmente perlítica en la misma posición.

Figura 4.4. Comparación de microestructuras en los bloques H(B) (centro a 450 mm de la superficie) y L(C) (centro a 642 mm de la superficie); ataque con Nital. La microestructura es más gruesa en el bloque B, tanto en la superficie como en el centro, probablemente debido al mayor tamaño de grano de la austenita.

Figura 4.5. Evolución de la microestructura a profundidades intermedias. Formación de perlita a partir de los bordes de grano de la austenita. (Bloque H(B); ataque con Nital).

4.1.2.3 Conclusiones del estudio microestructural

En los bloques de aceros para moldes de gran espesor existen microestructuras mixtas. La martensita revenida sólo aparece en la zona más próxima a la superficie y su proporción disminuye al aumentar la distancia desde la superficie hacia el centro. Las estructuras bainíticas (modificadas por el revenido) son los constituyentes mayoritarios. La perlita aparece gradualmente hasta pasar a ser el constituyente principal en el centro.

Se ha comprobado que los bloques de acero de distinto origen pueden presentar diferencias en el tamaño de grano austenítico y segregación localizada debido probablemente a las diferencias en los procesos de forja y en las condiciones de tratamiento térmico.

4.1.3 Relación dureza-profundidad

Los ensayos de dureza se realizaron a distintas profundidades sobre superficies perpendiculares a la dirección S (Figura 4.6).

Figura 4.6. Dureza vs profundidad en los bloques H(B) y L(C) (superficies perpendiculares a la dirección S).

4.1.3.1 Bloque H(B)

El perfil de durezas del bloque H(B) (Figura 4.6.a) se determinó en 10 posiciones distintas a partir de medidas de dureza HRC (cada valor es la media de al menos 9 valores), y de dureza Vickers a lo largo de 32 posiciones distintas. Los resultados muestran una variación de dureza en el rango 263-362 HV. La curva es prácticamente simétrica con respecto al centro del bloque, presentando un acusado mínimo en el centro, así como un máximo a una distancia intermedia de unos 200 mm.

Estas variaciones podrían estar relacionadas con los diferentes tiempos de revenido. El mínimo de dureza en el centro del bloque se explica por el mismo motivo comentado en el apartado anterior, es decir, la aparición de la estructura perlítica.

4.1.3.2 Bloque L(C)

Las curvas dureza-profundidad correspondientes al bloque L(C) obtenidas a partir de la media de 5 medidas en 9 posiciones distintas, disminuyen de manera continua desde la superficie hasta el centro (Figura 4.6.b) en el rango de 316-363 HV.

La relación dureza-microestructura puede explicarse suponiendo que el primer descenso, hasta 330 HV a 200 mm de profundidad, se debe a la transición desde martensita revenida a bainita revenida. La meseta de 330 HV entre 200 y 540 mm se corresponde con la zona mayoritariamente bainítica. Finalmente, el valor más bajo de dureza encontrado en el centro (316 HV) está claramente relacionado con la aparición de perlita.

Si comparamos los valores de dureza de los dos bloques, se encuentra un valor significativamente más alto para el centro del bloque L(C) (316 HV) frente al bloque H(B) (263 HV), a pesar del menor espesor de este último bloque. Este resultado podría explicarse por la estructura más fina y la mayor proporción de constituyentes no perlíticos en el bloque L(C).

A pesar de la similitud en la forma de los perfiles de dureza, el bloque L(C) muestra una mayor homogeneidad que el H(B).

4.1.4 Estudio tribológico de aceros para moldes obtenidos a partir de bloques de gran espesor

Una vez comprobada la relación dureza-microestructura a lo largo del espesor de los bloques de acero, en esta sección abordaremos el estudio de la variación de su resistencia al desgaste. Para la determinación de los coeficientes de desgaste de los aceros se han llevado a cabo ensayos punzón sobre disco utilizando bolas de acero AISI 52.100.

4.1.4.1 Bloque L(C)

En la gráfica de la Figura 4.7 se han superpuesto los valores de dureza de los discos de acero utilizados en los ensayos tribológicos en función de la distancia al centro del bloque L(C), junto con los resultados del coeficiente específico de desgaste.

Aunque no existe una proporcionalidad directa entre la tasa de desgaste y la dureza, sí se observa una clara relación de dependencia, ya que las probetas que presentan menores tasas de desgaste ($1,7 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$) son precisamente las situadas más próximas a la superficie del bloque L(C), con microestructura martensítica (Figura 4.8.a) y máximos valores de dureza. Además, en la zona más próxima a la superficie del bloque L(C) el grado de desgaste aumenta con la reducción de dureza.

Para distancias más próximas al centro del bloque L(C), los valores de dureza cambian menos con la distancia, pero las probetas de menor dureza, a 50 y 250 mm del centro del bloque, presentan coeficientes de desgaste superiores hasta en un factor > 2 con respecto al del material más próximo a la superficie del mismo.

Sin embargo, el material de menor resistencia al desgaste en las condiciones ensayadas ($3,71 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$) no es el de menor dureza, sino el situado en mitad de la distancia entre el centro y la superficie, a 350 mm, cuya microestructura puede observarse en la Figura 4.8.b.

Figura 4.7. Dureza de las probetas del bloque L(C) y coeficiente específico de desgaste en ensayos punzón sobre disco contra acero AISI 52.100, en función de la distancia al centro del bloque.

Desde la máxima dureza en la superficie (345 HV), se produce un rápido descenso hasta 304 HV. En esta región el incremento de desgaste es proporcional a la reducción de dureza.

La línea discontinua superpuesta sobre la Figura 4.7 marca la transición entre dos comportamientos dureza-desgaste, entre los 150 y los 200 mm de profundidad. A partir de este punto, las variaciones de dureza son mucho menores, entre 318 y 301 HV. En esta región, aunque incrementos de dureza significan reducciones de desgaste y viceversa, las oscilaciones de la tasa de desgaste son mucho más pronunciadas que las de dureza, alcanzándose el máximo desgaste para el material con una dureza de 315 HV.

Estos resultados ponen de manifiesto la dependencia de la resistencia al desgaste con la posición dentro del bloque y la dificultad de predecir el comportamiento tribológico a partir exclusivamente de los ensayos de dureza.

Figura 4.8. Microestructuras de las probetas de acero del bloque L(C) utilizadas en los ensayos tribológicos: a) Superficie del molde (mínimo desgaste) b) Centro del molde (desgaste elevado).

4.1.4.2 Bloque H(B)

La Figura 4.9 representa los valores de dureza y desgaste en función de la distancia a la superficie del bloque H(B).

Figura 4.9. Dureza de las probetas del bloque H(B) y coeficiente específico de desgaste en ensayos punzón sobre disco contra acero AISI 52.100.

Las microestructuras del centro y de la superficie del bloque H(B), con tasas de desgaste relativamente más elevadas y más bajas, respectivamente, se muestran en la Figuras 4.10.a y 4.10.b.

Figura 4.10. Microestructuras de las probetas de acero del bloque H(B) utilizadas en los ensayos tribológicos: a) Centro del molde (alta tasa de desgaste); b) Superficie del molde (baja tasa de desgaste).

Los resultados obtenidos del bloque H(B) confirman, en general, los obtenidos para el bloque L(C). De nuevo se observa una tasa de desgaste más elevada para el material extraído de la zona de menor dureza, la más alejada de la superficie, y un desgaste menor para la zona de mayor dureza, en la superficie del bloque.

Sin embargo, observamos que los valores máximo ($3,8 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$) y mínimo ($2,5 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$) de tasa de desgaste aparecen en regiones intermedias, con valores de dureza semejantes (319-320 HV).

4.1.4.3 Coeficientes de fricción

Si se comparan las curvas de variación de los coeficientes de fricción en función de la distancia de deslizamiento, obtenidas para las probetas extraídas de la región de los bloques más próxima al centro (Figura 4.11) con las que se obtienen para las probetas de la superficie del bloque (Figura 4.12) se observan comportamientos claramente diferentes.

Así, mientras que el material próximo al centro, con estructura mixta o perlítica y baja dureza, presenta un bajo coeficiente de fricción ($<0,4$) en la zona inicial (*break-in*), alcanzando el estado estacionario con coeficiente de fricción en torno a 1 a partir de unos 100 m, las probetas próximas a la superficie del bloque muestran valores del coeficiente de fricción más elevados, que alcanzan valores próximos a 1 a partir de 50 metros.

Figura 4.11. Curva coeficiente de fricción-distancia para el acero más próximo al centro del bloque H(B).

Figura 4.12. Curva coeficiente de fricción-distancia para el acero más próximo a la superficie del bloque L(C).

4.1.4.4 Mecanismo de desgaste

Las huellas de desgaste (Figuras 4.13 y 4.14) muestran los distintos mecanismos y regímenes de desgaste que tienen lugar en el bloque H(B).

El material del centro del bloque sufre un desgaste muy severo, con una huella de gran anchura y profundidad, como se puede apreciar en la micrografía óptica de la Figura 4.13.

Figura 4.13. Micrografía óptica de la huella de desgaste sobre la probeta más próxima al centro del bloque H(B).

En la superficie del bloque (Figura 4.14), la huella es mucho menos ancha y profunda, como corresponde a un coeficiente de desgaste alrededor de un 40% inferior al del material del centro del bloque.

Figura 4.14. Micrografía óptica de la huella de desgaste sobre la probeta más próxima a la superficie del bloque H(B).

La observación mediante microscopía SEM y microanálisis EDX, pone de manifiesto los principales mecanismos de desgaste que tienen lugar.

La Figura 4.15 muestra la bola de acero AISI 52.100 y la huella sobre una probeta próxima a la superficie del bloque H(B) tras el ensayo de desgaste. Puede observarse adhesión del material del disco a la bola, en forma de óxidos, como pone de manifiesto el mapa elemental de oxígeno.

La huella sobre el acero del molde muestra grietas y formación de partículas de desgaste, así como oxidación severa dentro de la huella.

Figura 4.15. Micrografías SEM y mapas elementales de Fe y O de la bola de acero AISI 52.100 y de la huella sobre una probeta próxima a la superficie del bloque H(B).

La observación de la morfología y el análisis de las partículas de desgaste confirman los mecanismos descritos.

La Figura 4.16.a muestra la micrografía SEM de las partículas obtenidas del material próximo al centro del bloque, con máximo coeficiente de desgaste. Puede apreciarse que son de gran tamaño y que están formadas por la adhesión de partículas planas arrancadas en los sucesivos ciclos de carga (ver ampliación en la micrografía de la Figura 4.16.b).

Así mismo, el espectro EDX revela un alto contenido en oxígeno, como corresponde al arranque de las capas de óxido de hierro de la superficie de las probetas de acero y a la posterior oxidación de las propias partículas de desgaste.

Figura 4.16. a) Micrografía SEM y espectro EDX de las partículas de desgaste de una probeta próxima al centro del bloque H (B).

Figura 4.16. b) Magnificación (x 500).

Las partículas correspondientes a la probeta de menor desgaste (Figura 4.17) son de menor tamaño y no presentan una morfología tan plana ni forman conjuntos de partículas arrancadas en cada ciclo de carga, adheridas entre sí. Esto está de acuerdo con un desgaste más suave, con menor deformación plástica en el contacto.

Figura 4.17. Micrografía SEM y espectro EDX de las partículas de desgaste de una probeta próxima a la superficie del bloque H(B).

4.2 Estudio de inyección de probetas tipo halterio

En el presente trabajo, se ha estudiado el daño superficial y el desgaste de aceros de moldes, en ensayos en condiciones reales de moldeo de polímeros reforzados por fibras de vidrio. En este caso, se ha estudiado el deterioro de la superficie mediante ensayos no destructivos, determinando la rugosidad superficial y el cambio en la topografía de la superficie mediante perfilometría óptica. Se ha estudiado la evolución de la rugosidad superficial de las paredes del molde en función de diversas variables: el tipo de acero, el número de piezas inyectadas, el contenido de fibra de vidrio del material inyectado, la geometría de la pieza y la orientación del flujo de inyección.

En primer lugar, se ha llevado a cabo el estudio de los aceros utilizados para la construcción de un molde comercial.

Para las piezas inyectadas, el polímero seleccionado como matriz ha sido polibutilentereftalato, conocido con el nombre comercial de Ultradur. Dos han sido los materiales compuestos estudiados, con un contenido de fibra de vidrio del 20 y del 50%.

En una primera fase del trabajo, se inyectaron un total de 3.000 probetas de ensayo tipo halterio (ASTM D-256), (Figura 4.18.a.) de PBT reforzado con un 50% de fibra de vidrio (Ultradur G10), cuya superficie de fractura se muestra en la Figura 4.18.b, y se determinaron los valores de rugosidad superficial tanto de las probetas inyectadas, como de las dos partes (fija y móvil) del molde, en función del número de probetas inyectadas y de la posición.

Figura 4.18. a) Probeta inyectada de Ultradur G10; b) Micrografía SEM de la superficie de fractura de Ultradur G10.

Las medidas de dureza se realizaron utilizando un durómetro Hoyton Super Rockwell. Las micrografías ópticas se obtuvieron mediante un microscopio Leica DMRX.

Las imágenes de topografía superficial y los valores de rugosidad se obtuvieron mediante un perfilómetro óptico Talysurf CLI (Reino Unido), según la norma ISO 4287. Las micrografías electrónicas de barrido se obtuvieron utilizando un microscopio Hitachi S3500N. Antes de su observación, las muestras de los materiales compuestos se recubrieron con oro mediante un equipo SC7640 Sputter Coater.

Para llevar a cabo las operaciones de moldeo por inyección, se utilizó una inyectora 250H55 mini VP de Industrias DEU (Barcelona, España). Las condiciones de operación fueron las siguientes: temperatura de inyección 250 °C; presión de inyección 8 MPa; temperatura del molde: 50 °C; presión del molde: 4 MPa. La Figura 4.19 muestra el esquema de la cavidad del molde y el mecanismo de apertura y cierre, indicando las partes fija y móvil.

Figura 4.19. Esquema del mecanismo de apertura y cierre del molde.

4.2.1 Estudio del daño superficial

En primer lugar, se caracterizó el acero del molde encontrando los siguientes resultados.

El acero utilizado en la pared fija del molde presenta una microestructura mixta (Figura 4.20.a.), con una composición química: 0,27%C; 1,86%Cr; 1,34%Mn; 1,32%Ni; 0,20%Mo; 0,19%Si; 0,10%Cu; 0,02%Al; 0,016%V; 0,015%Co; 0,011%Sn; 94,6%Fe, y una dureza de 30,8 HRC.

El acero de la pared móvil del molde presenta una estructura martensítica (Figura 4.21.b.), con una composición química: 0,26%C; 4,85%Cr; 1,21%Mo; <0,98%V; 0,92%Si; 0,36%Mn; 0,14%Ni; 0,10%Cu; 0,03%Co; 0,023%W; 91,0%Fe, y una dureza de 52,9 HRC.

Por tanto, se encontró que el molde comercial estudiado había sido fabricado utilizando distinto acero para las partes fija y móvil del molde, cuando lo esperado era que ambas partes fuesen similares.

Figura 4.20. Micrografías ópticas: (a) Pared fija; (b) Pared móvil.

La Tabla 4.1 muestra los valores de R_a para los aceros de las dos paredes del molde, así como para las probetas inyectadas, en función del número de operaciones de inyección, para tres localizaciones distintas a lo largo de la geometría de la probeta (Figura 4.18a.).

Tabla 4.1. Rugosidad media (R_a ; μm) (desviación estándar).

Parte fija del molde			
Número de piezas inyectadas	Cabeza	Centro	Cola
0	0,06 (0,050)		
2.000	0,26 (0,020)	0,21 (0,017)	0,22 (0,033)
3.000	0,37 (0,034)	0,10 (0,017)	0,34 (0,040)
Parte móvil del molde			
Número de piezas inyectadas	Cabeza	Centro	Cola
0	0,06		
2.000	0,10 (0,008)	0,07 (0,003)	0,08 (0,004)
3.000	0,05 (0,004)	0,01 (0,001)	0,06 (0,006)
Ultradur G10 (superficie en contacto con la pared fija del molde)			
Número de piezas inyectadas	Cabeza	Centro	Cola
1	0,46 (0,065)		
100	0,80 (0,140)	0,50 (0,150)	0,46 (0,130)
400	0,75 (0,044)	0,57 (0,045)	0,61 (0,050)
1.000	1,18 (0,019)	0,73 (0,063)	0,99 (0,090)
1.500	0,87 (0,019)	0,65 (0,020)	0,48 (0,018)
2.000	0,73 (0,196)	0,49 (0,041)	0,50 (0,084)
3.000	1,02 (0,132)	0,33 (0,032)	0,73 (0,140)
4.000	0,78 (0,155)	0,16 (0,030)	0,57 (0,090)

Como se puede apreciar en la tabla, el acero martensítico utilizado para la parte móvil del molde no presenta un incremento significativo de rugosidad con el número de piezas inyectadas, ya que la rugosidad final después de 3.000 piezas es del mismo orden que la rugosidad inicial, independientemente de la localización con respecto al flujo de inyección.

En contraste, el acero recocido utilizado para la parte fija aumenta su rugosidad con el número de probetas inyectadas, de manera que tras 2.000 inyecciones la rugosidad media inicial del acero, de 0,06 μm , se ve multiplicada hasta por un factor mayor de 4,3, hasta llegar a 0,26. Tras 3.000 piezas inyectadas, se alcanzan valores del orden de 0,30 o superiores, siendo los valores más altos de rugosidad los que corresponden a las regiones que han estado en contacto con las secciones denominadas de cabeza y cola de las probetas inyectadas (Figura 4.18.a), donde como veremos más adelante existe mayor turbulencia en el flujo de inyección y, por tanto, mayor desorden en la orientación de las fibras de vidrio.

El efecto del número de piezas inyectadas sobre la rugosidad de las probetas en función de la posición (Cabeza-Centro-Colo) se puede observar gráficamente en la Figura 4.21.

Figura 4.21. Variación de la rugosidad con el número de piezas inyectadas en función de la posición.

La probeta número 1.000 presenta una mayor rugosidad que la primera probeta inyectada en las tres posiciones. En ese momento se realizó la parada de la inyectora y la limpieza del molde para reproducir las condiciones habituales de los procesos de inyección industriales. Este efecto se confirmó tras una segunda parada, después de la inyección de 3.000 probetas. Entre 1.000 y 4.000 inyecciones se observa una disminución de la rugosidad con el número de las probetas inyectadas, aunque esta tendencia sólo es lineal en la parte central de las probetas donde existe un alineamiento, tanto de las cadenas del polímero como de las fibras de vidrio, paralelo al flujo de inyección. Sin embargo, en las zonas de cabeza y cola existen turbulencias y cambios de orientación que hacen que exista una variación de los datos y una mayor dispersión de los mismos.

El efecto del daño superficial producido en las paredes del molde puede observarse en la Figura 4.22, donde se compara el aspecto inicial de la parte fija del molde (Figura 4.23.a) con la que presenta tras 2.000 (Figura 4.22.b) operaciones de moldeo. En contraste, el acero martensítico de la parte móvil (Figura 4.22.c) mantiene su acabado superficial, incluso tras 3.000 operaciones de moldeo.

Figura 4.22. (a) Estado inicial de la parte fija del molde; (b) Parte fija tras 2.000 inyecciones; (c) Parte móvil tras 3.000 inyecciones.

4.2.2 Evolución de la rugosidad de las probetas inyectadas

Se ha comprobado cuál es el efecto sobre el acabado superficial de las probetas de G10 inyectadas, midiendo el cambio de la rugosidad superficial de las sucesivas piezas inyectadas (Tabla 4.1). Las caras de las probetas muestran un comportamiento que se corresponde con el de la respectiva parte del molde con la que han estado en contacto.

Así, mientras la superficie de las probetas en contacto con la parte móvil del molde mantiene su rugosidad media inicial de $0,46 \mu\text{m}$, la superficie en contacto con la parte estacionaria presenta un incremento de rugosidad con el número de probetas inyectadas (Tabla 4.1) hasta alcanzar un valor de $1,02 \mu\text{m}$ en la región de cabeza (más próxima a la entrada al molde) de la probeta número 3.000 (Figura 4.23).

Sin embargo, el incremento de rugosidad con el número de piezas inyectadas no es lineal, observándose los valores máximos, para todas las zonas, en la probeta número 1.000.

Figura 4.23. Topografía tridimensional de la superficie de la probeta número 3.000 (zona en contacto con la pared fija del molde).

En general, los valores de rugosidad de las probetas de G10 son más altos en las zonas de mayor turbulencia (cabeza y cola) que en la región central, donde las fibras tienden a alinearse paralelas al flujo de inyección debido al estrechamiento de la cavidad del molde en la parte central.

Por tanto, se confirma que, para un conjunto dado de materiales y condiciones de moldeo por inyección, el grado de daño superficial no sólo depende del número de operaciones de inyección, sino también de la localización dentro del molde.

Tanto el acero en estado recocido utilizado para la parte fija del molde como las probetas de Ultradur G10 inyectadas presentan el siguiente orden general de mayor a menor rugosidad: cabeza > cola > zona central.

Estos resultados podrían estar relacionados con los cambios en la orientación de las fibras de vidrio con respecto al flujo de inyección.

Las Figuras 4.24. a-c, muestran la orientación de la fibra de vidrio dentro de la matriz de PBT, tal como pone de manifiesto el mapa elemental de Si obtenido mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por energías dispersivas (EDX). La Figura 4.24.a, correspondiente a la zona de cabeza, la más próxima al orificio de inyección, muestra un alto desorden de orientación de la fibra y un daño superficial severo.

Según nos alejamos del punto de entrada del flujo de inyección, (Figura 4.24.b), tanto la orientación de la fibra como los defectos en la superficie adoptan una orientación preferencial paralela al flujo de inyección. Finalmente, la Figura 4.24.c muestra la superficie más pulida y con alineamiento de fibras en dirección paralela al flujo de inyección y al eje principal de la probeta en la zona central de la misma.

Por lo tanto, las observaciones correspondientes a la orientación de las fibras están de acuerdo con las medidas de rugosidad.

Según el modelo propuesto por Bergstrom et al. [39], sería de esperar una tasa de desgaste comparativamente más elevada para ángulos de inclinación de la fibra altos que para ángulos bajos. Nishimura et al. [64] han descrito un ángulo medio de inclinación de las fibras de 30° en la zona más próxima a la entrada en el molde, mientras que 60 mm más allá a lo largo del canal las fibras se alinean paralelas al flujo. Estos autores concluyeron que aunque en la zona de entrada no existe un orden preferente de alineación de las fibras, éstas tienden a orientarse en paralelo al flujo según se alejan de la zona de entrada. Por último, Lee et al. [65] también encontraron mayores inclinaciones con respecto al flujo en los bordes y ángulos de las piezas inyectadas.

Figura 4.24. Micrografías SEM y mapas elementales de Si de la probeta inyectada número 3.000 de Ultradur G10: (a) Borde de la zona de entrada (cabeza); (b) Zona de cabeza alejada de la región de entrada; (c) Canal central de la probeta (las flechas indican la dirección del flujo de inyección).

El deslizamiento de las fibras de vidrio según fluye el polímero en dirección paralela a la superficie del molde podría producir desgaste del acero por abrasión.

La Figura 4.25 muestra la topografía de la superficie de la cabeza (Figura 4.25.a), la cola (Figura 4.25.b) y la zona central (Figura 4.25.c) del acero de la parte fija del molde después de 2.000 operaciones de inyección.

Figura 4.25. Topografía superficial de la pared fija del molde después de 2.000 inyecciones: (a) cabeza, (b) cola.

El mecanismo de desgaste por abrasión, caracterizado por la aparición de surcos paralelos sobre la superficie del material, sólo se observa en la zona central (Figura 4.25.c), precisamente la región a lo largo de la cual las fibras de vidrio adoptan una orientación paralela al flujo, tal como se observa en la Figura 4.24.c. Sin embargo, en las zonas de la pared fija del molde que han estado en contacto con las zonas de cabeza y cola de las probetas inyectadas, no aparecen marcas paralelas de abrasión. Sí se puede observar un mayor incremento de rugosidad en las zonas próximas a los bordes del molde (regiones que aparecen en verde y amarillo en las Figuras 4.25.a y b, frente a las zonas centrales más pulidas (en azul), donde las asperezas superficiales alcanzan una menor altura. Además como cabía esperar, las Figuras 4.25.a y b son simétricas, con las regiones centrales más pulidas (en azul) de forma ovalada, estrechándose según se aproximan al canal central del molde.

4.2.3 Estudio de la resistencia a la abrasión de probetas tipo halterio

Sólo un trabajo previo [66] había estudiado con anterioridad las propiedades tribológicas de PBT reforzado por un 15% de fibras de vidrio, bajo la configuración de bola sobre plano, concluyendo que la orientación de la fibra era un factor importante en la determinación de las propiedades tribológicas del material compuesto.

Para estudiar la resistencia a la abrasión de las probetas inyectadas de G10 se han realizado ensayos de rayado bajo una carga de 5 N. Estos ensayos se han llevado a cabo en dos sentidos: en sentido longitudinal a lo largo de la zona central y en sentido transversal a la dirección del flujo de inyección sobre la zona de cabeza, según lo expuesto en el apartado 3.1.1 del capítulo de Materiales y Métodos.

Con el fin de disponer de un mayor número de datos, se inyectó un total de 4.000 probetas halterio de Ultradur G10 y se llevaron a cabo los ensayos de rayado sobre las probetas 1, 500, 1.000, 2.000, 3.000 y 4.000, tanto en sentido transversal al flujo de inyección en la zona más próxima a la entrada al molde (cabeza) de la cara que estuvo en contacto con la pared fija del molde, como en sentido longitudinal, paralelo al flujo de inyección, a lo largo de la zona central de las mismas probetas.

A continuación, se presentan en la Tabla 4.2 y discuten los resultados de profundidad residual, que es la medida del daño superficial final tras la recuperación viscoelástica del material, y de coeficiente de fricción, obtenidos en sentido transversal, así como su relación con la evolución de los valores de rugosidad en función del número de piezas inyectadas.

Tabla 4.2. Resistencia al rayado en sentido transversal para la cara en contacto con la pared fija del molde (desviación estándar).

Nº de Pieza Inyectada	Rugosidad R_a (μm)	Profundidad residual R_h (μm)	Coeficiente de fricción
1	0,46 (0,06)	11,41 (0,97)	0,29 (0,01)
500	0,73 (0,15)	9,58 (0,29)	0,25 (0,02)
1.000	1,18 (0,02)	8,53 (0,68)	0,25 (0,01)
2.000	0,73 (0,19)	8,35 (0,37)	0,24 (0,03)
3.000	1,02 (0,13)	12,02 (1,82)	0,29 (0,01)
4.000	0,78 (0,15)	9,98 (0,63)	0,25 (0,01)

Los valores de profundidad residual que se muestran en la Figura 4.26, disminuyen conforme se incrementa la rugosidad superficial hasta la pieza número 1.000, para volver a incrementarse hasta recuperar los valores iniciales en las probetas 3.000 y 4.000. Aunque la máxima profundidad residual se observa para la probeta número 3.000, hay que tener en cuenta que los resultados para esta pieza son los que presentan mayores valores de desviación.

Figura 4.26. Profundidad residual en función del número de piezas inyectadas en sentido transversal al flujo de inyección.

Según se puede apreciar en la Figura 4.27, la variación del coeficiente de fricción en el ensayo de rayado en función del número de piezas inyectadas está de acuerdo con el daño superficial final según los datos de profundidad residual. Los valores de fricción disminuyen hasta la pieza número 2.000 y vuelven a incrementarse hasta la 4.000. Los valores más elevados los presentan las piezas 1 (0 en las Figuras 4.26 - 4.29) y 3.000, respectivamente.

Figura 4.27. Coeficiente de fricción en función del número de piezas inyectadas en sentido transversal al flujo de inyección.

En la Tabla 4.3 se muestran los resultados de rayado en sentido longitudinal, paralelo al flujo de inyección, en la parte central de las probetas.

Tabla 4.3. Resultados del ensayo de rayado para la cara en contacto con la pared fija del molde en sentido longitudinal (desviación estándar).

Nº de Pieza Inyectada	Rugosidad Ra (μm)	Profundidad residual Rh (μm)	Coefficiente de fricción
1	0,46 (0,06)	9,76 (0,35)	0,25 (0,01)
500	0,29 (0,14)	8,95 (1,08)	0,26 (0,01)
1.000	0,73 (0,06)	8,42 (0,63)	0,24 (0,01)
2.000	0,49 (0,04)	8,45 (0,58)	0,25 (0,01)
3.000	0,33 (0,03)	11,66 (1,62)	0,27 (0,01)
4.000	0,16 (0,03)	11,11 (0,80)	0,23 (0,01)

Figura 4.28. Profundidad residual en función del número de piezas inyectadas en sentido longitudinal al flujo de inyección.

Para los valores de la profundidad residual que se muestra en la Figura 4.28 se aprecia un mínimo para las probetas 1.000 y 2.000. La variación es semejante a la obtenida para la dirección transversal al flujo. El aumento de rugosidad superficial entre las piezas 1 y 1.000 va acompañado de una mayor resistencia al rayado, mientras que la disminución de rugosidad que se observa entre las probetas 2.000 y 4.000 (Tabla 4.3) supone una menor resistencia a la abrasión.

Como se puede ver en la Figura 4.29 la variación del coeficiente de fricción sigue un comportamiento semejante al de la profundidad residual.

Figura 4.29. Coeficiente de fricción en función del número de piezas inyectadas en sentido longitudinal al flujo de inyección.

4.2.4 Mecanismos de abrasión en las probetas de G10

En los siguientes apartados se muestran los resultados de los estudios realizados en tres de las seis probetas de ensayo, mostrándose las observaciones de microscopía electrónica de barrido y de microperfilometría (ver Anexo II) correspondientes a las probetas 1, 500 y 4.000 tras los ensayos de rayado en el sentido longitudinal.

Probeta N° 1. Sentido longitudinal

Figura 4.30. Micrografía electrónica de barrido de la huella después del rayado a 5 N en sentido longitudinal al flujo de inyección.

La Figura 4.30 muestra la huella de rayado sobre la probeta, con acumulación de material deformado plásticamente en los bordes del surco.

La Figura 4.31.a), nos permite observar a mayor número de aumentos el extremo de la huella, de donde ha sido arrancado el polímero, dejando al descubierto las fibras de vidrio, como se comprueba en el mapa elemental de silicio de la Figura 4.31.b).

Figura 4.31.a) Micrografía electrónica de barrido y b) Mapa elemental de silicio del extremo de la huella de rayado en sentido longitudinal sobre la parte central de la probeta n°1.

La Figura 4.32 corresponde a la microperfilometría tridimensional de la huella sobre la probeta 1, y pone de manifiesto el mecanismo de deformación plástica del polímero acumulado en los bordes de la misma.

Figura 4.32. Microperfilometría de la huella número 1 después del rayado a 5 N en sentido longitudinal al flujo de inyección. Vista 3D.

La Figura 4.33 corresponde al perfil medio del corte transversal sobre el surco de rayado de la probeta número 1. El área de las zonas de material desplazado por el indentador (en verde) es prácticamente igual al área de la zona roja, correspondiente al material extraído del surco por el paso del indentador. Los valores numéricos de estas áreas se compararán en detalle más adelante (Tabla 4.4).

Figura 4.33. Microperfilometría de la huella número 1 después del rayado a 5 N en sentido longitudinal al flujo de inyección. Perfil medio de la sección transversal.

Probeta N° 500. Sentido longitudinal

Figura 4.34. Micrografía de barrido de la huella después del rayado a 5 N en sentido longitudinal al flujo de inyección.

La Figura 4.34 muestra la huella de rayado sobre la probeta 500 en la zona central, en sentido paralelo al flujo de inyección. Puede apreciarse la mayor anchura de huella con respecto a la probeta n° 1 (Figura 4.30).

La Figura 4.35 corresponde a la microperfilometría de la huella de la probeta 500 después del rayado. Se puede ver el daño producido por el indentador, con acumulación de material en los bordes del surco de rayado.

Figura 4.35. Microperfilometría de la huella número 500 después del rayado a 5 N en sentido longitudinal al flujo de inyección. Vista 3D.

La Figura 4.36 corresponde al perfil medio del corte transversal del surco de rayado sobre la probeta número 500. La suma de las áreas en verde, correspondientes al material acumulado en los bordes del surco, es inferior al área de la zona roja, correspondiente al material desplazado por el paso del indentador.

Figura 4.36. Microperfilometría de la huella número 500 después del rayado a 5 N en sentido longitudinal al flujo de inyección. Perfil medio.

Probeta N° 4.000. Sentido longitudinal

Figura 4.37. Micrografía electrónica de barrido de la huella sobre la probeta 4.000 en sentido longitudinal al flujo de inyección.

La Figura 4.37 muestra la huella sobre la probeta 4.000, de menos anchura que la de la probeta 500 (Fig. 4.33).

La Figura 4.38 corresponde a la microperfilometría de la huella de la probeta 4.000 después del rayado, mostrando un mecanismo semejante al discutido para las probetas 1 y 500.

Figura 4.38. Microperfilometría de la huella número 4.000 después del rayado a 5 N en sentido longitudinal al flujo de inyección. Vista 3D.

La Figura 4.39 corresponde al perfil medio de la sección transversal de la probeta número 4.000 después del rayado. El área de la zona de material desplazado por el indentador (en verde) es ligeramente inferior al área de la zona roja, de material desplazado por el paso del indentador.

Figura 4.39. Microperfilometría de la huella número 4.000 después del rayado a 5 N en sentido longitudinal al flujo de inyección. Perfil medio.

En el gráfico de la Figura 4.40 se muestran las áreas de material acumulado en los bordes por deformación plástica ($A_1 + A_2$) y del material extraído del surco (A_3).

Figura 4.40. Áreas de la sección transversal sobre los surcos de rayado.

La Tabla 4.4 recoge los valores de cada una de las áreas, la suma total de las mismas, que es una medida del daño superficial total, así como la relación entre el material acumulado en los bordes y el material extraído del surco.

Tabla 4.4. Valores de las áreas después del rayado.

VALORES DE ÁREAS EN PBT G10				
PROBETAS	A_1+A_2 (μm^2) (desviación)	A_3 (μm^2)	$A_1+A_2+A_3$ (μm^2)	A_1+A_2/A_3
1	565	645	1219	0,86
500	508	583	1091	0,87
1.000	448	520	968	0,86
2.000	511	614	1125	0,83
3.000	405	489	894	0,82
4.000	418	511	929	0,81

En la Tabla 4.4 podemos ver que los valores de A_3 son siempre ligeramente superiores a la suma (A_1+A_2), de ahí que los valores de la relación sean (A_1+A_2/A_3) inferiores a 1. Esto se debe al arranque de material en forma de partículas de desgaste y al material acumulado en el extremo del surco, que no se contabiliza en las áreas laterales. Los resultados confirman que se mantiene el mismo mecanismo de desgaste por abrasión en sentido longitudinal en todas las probetas ensayadas, pero las últimas probetas ensayadas son las que más se alejan del mecanismo de deformación plástica sin arranque de material, para el cual la relación (A_1+A_2/A_3) debería ser aproximadamente igual a 1.

4.3 Estudio de rugosidad superficial en molde de doble cavidad

4.3.1 Rugosidad de las placas de acero templado y revenido

Se ha estudiado la influencia de las operaciones de inyección de PBT+50% de fibra de vidrio (G10) sobre la rugosidad superficial (R_a) de las caras laterales de las placas de acero templado y revenido situadas en el centro de cada una de las cavidades del molde (Figura 4.41).

Figura 4.41. Placa de acero indicando las direcciones de medida de rugosidad superficial sobre las caras laterales.

Las medidas de rugosidad se han llevado a cabo tanto en la dirección longitudinal (N-S), como transversal (E-O) (Figura 4.41), en cada una de las cuatro caras laterales (I, II, III, IV) de las placas situadas en las dos cavidades (A y B) del molde (Figura 4.42).

Figura 4.42. Cavidades del molde y nomenclatura de las caras laterales de las placas de acero (las flechas indican el sentido de entrada del flujo de polímero a cada una de las cavidades).

En la Tabla 4.5 se puede apreciar la variación de los valores de rugosidad superficial media (R_a) de las caras laterales de las placas del molde de doble cavidad tras 1.000 operaciones de inyección del material compuesto PBT con un 50% de fibra de vidrio (G10).

Como se puede observar, las rugosidades iniciales de las caras laterales I y II presentan variaciones importantes entre la placa de la cavidad A y la de la cavidad B, tanto cuando se mide la rugosidad a través del espesor de la cara lateral de la placa de acero (E-O), como a lo largo de la cara (N-S).

Tras 1.000 inyecciones, la rugosidad de las placas de las cavidades A y B aumenta en todas sus caras laterales (I-IV) a través del espesor de las mismas (dirección E-O). En la dirección N-S, se observan descensos en las caras II, paralela al flujo de inyección, e incrementos en las caras III y IV, donde las fibras de vidrio inciden sobre la superficie del acero con ángulo $\gg 0^\circ$, pudiendo llegar a una incidencia con ángulo de 90° .

Tabla 4.5. Rugosidad inicial y tras 1.000 inyecciones de G10 de las placas de acero del molde de doble cavidad (templado y revenido) (desviación estándar).

Acero cavidad A					Acero cavidad B			
Cara lateral	Inicial		1.000 muestras inyectadas		Inicial		1.000 muestras inyectadas	
	Ra (E-O)	Ra (N-S)	Ra (E-O)	Ra (N-S)	Ra (E-O)	Ra (N-S)	Ra (E-O)	Ra (N-S)
I	0,073 (0,005)	0,119 (0,011)	0,084 (0,011)	0,061 (0,008)	0,038 (0,012)	0,073 (0,017)	0,077 (0,038)	0,084 (0,007)
II	0,148 (0,016)	0,188 (0,014)	0,155 (0,052)	0,112 (0,014)	0,095 (0,044)	0,103 (0,071)	0,110 (0,042)	0,081 (0,015)
III	0,055 (0,005)	0,062 (0,007)	0,104 (0,072)	0,117 (0,049)	0,044 (0,010)	0,039 (0,010)	0,116 (0,059)	0,127 (0,066)
IV	0,092 (0,004)	0,083 (0,007)	0,120 (0,038)	0,098 (0,047)	0,050 (0,019)	0,092 (0,025)	0,119 (0,090)	0,121 (0,066)

4.3.2 Rugosidad de las placas de acero normalizado

La Tabla 4.6 recoge los valores de rugosidad superficial de las placas de molde de doble cavidad de acero en estado normalizado, con dureza 23 HRC.

Tabla 4.6. Rugosidad inicial y tras 1.000 inyecciones de G10 de las placas de acero del molde de doble cavidad (normalizado) (desviación estándar).

Cavidad A				
	Inicial		1.000 muestras inyectadas	
	Cara I	Cara IV	Cara I	Cara IV
	Ra (μm)			
E-O	0,043 (0,013)	0,051 (0,027)	0,428 (0,041)	0,179 (0,018)
N-S	0,032 (0,006)	0,044 (0,011)	0,315 (0,012)	0,213 (0,025)

En este caso, tiene lugar un aumento de la rugosidad en las Caras I y IV de un orden de magnitud tras inyectar 1.000 piezas de G10. Este incremento se aprecia de forma gráfica en la Figura 4.43.

Figura 4.43. Variación de la rugosidad de la placa de acero normalizado (cavidad A).

Se comprueba que se produce un mayor incremento de la rugosidad superficial en las zonas más cercanas a la puerta de alimentación de inyección (Cara I) que en las más alejadas (Cara IV).

La Figura 4.44 muestra la imagen correspondiente a la microperfilometría de la Cara I antes del proceso de inyección, en la que se produce un mayor aumento de la rugosidad superficial:

Figura 4.44. Topografía de la Cara I de la placa de acero normalizado de la cavidad A antes de inyectar.

La zona de color rojo corresponde a la superficie menos alterada de la placa, y apenas se pueden apreciar picos y valles de diferente color correspondientes a zonas de altos valores de rugosidad.

La siguiente imagen de microperfilometría (Figura 4.45), corresponde a esta misma cara pero después del proceso de inyección. Se puede ver el efecto producido por la fibra de vidrio al incidir sobre el acero. El aumento de rugosidad en esta cara de la placa se puede

diferenciar gracias a los distintos colores, donde la zona de color rojo corresponde a la superficie menos alterada de la placa y las zonas de picos de color amarillo-verde-azul corresponden a las zonas más profundas sometidas a un mayor desgaste.

Figura 4.45. Topografía de la Cara I de la placa de acero normalizado de la cavidad A después de inyectar 1.000 piezas de G10.

Las Figuras 4.46 y 4.47 muestran respectivamente las micrografías de las caras I y IV de la placa A tras el proceso de inyección, obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido.

Figura 4.46. Micrografía SEM de la placa de acero de la cavidad A (cara I; vista frontal).

Podemos observar cómo la fibra ha efectuado una acción abrasiva sobre la superficie del acero, con arranque de material y con una clara orientación en la dirección del flujo, paralela en la cara I (Figura 4.46).

Figura 4.47. Micrografía SEM de la placa A (cara IV; vista frontal)

En la micrografía de la Cara IV, (Figura 4.47) se aprecia un tipo de daño superficial diferente al observado en la cara I (Figura 4.46). En este caso las fibras de vidrio generan huellas de menor longitud debidas a impactos de los extremos de las mismas, en lugar del deslizamiento longitudinal que es el mecanismo preferente en la cara I.

Los valores de rugosidad obtenidos para la otra placa del molde de acero (Placa B), colocada en posición simétrica con respecto a la puerta de alimentación del flujo de inyección, se recogen en la Tabla 4.7.

Al igual que en la placa A, la Cara I está en posición más cercana a la puerta de alimentación, pero en esta placa, tanto la Cara I como la IV están en la posición inferior del molde.

Tabla 4.7. Parámetros de amplitud-altura y perfil de rugosidad (μm) placas B. (desviación estándar)

Ra	Antes del proceso de inyección		Tras 1.000 muestras inyectadas	
	Cara I	Cara IV	Cara I	Cara IV
E-O	0,0578 (0,0087)	0,0522 (0,0069)	0,359 (0,0268)	0,232 (0,0199)
N-S	0,0342 (0,0038)	0,0354 (0,0037)	0,286 (0,0206)	0,271 (0,0165)

Los valores de rugosidad medidos en las caras de las placas en sentido longitudinal (N-S), en las Caras I y IV se comparan en el gráfico de la Figura 4.48.

Figura 4.48. Gráfico variación de la rugosidad placa B.

Para la Cara I vemos cómo la rugosidad aumenta tras las 1.000 inyecciones desde un valor inicial de 0,034 μm hasta 0,286 μm , aumentando en casi un orden de magnitud.

Para la Cara IV observamos un efecto similar, pues la rugosidad varía desde 0,035 μm a 0,271 μm , aumentando unas 8 veces.

Para esta placa, vemos cómo partiendo de un valor de rugosidad prácticamente idéntico (0,0342 frente a 0,0354 μm), el valor de la rugosidad para la Cara I se hace aproximadamente un 6% mayor que en la Cara IV (0,286 frente a 0,271 μm).

En las micrografías del microscopio electrónico de barrido de las caras de esta placa tras el proceso de inyección se observa una marcada rugosidad, resultado del daño superficial y desgaste producidos por la incidencia de las fibras sobre las caras de las placas.

La Figura 4.49 corresponde a la micrografía de microscopio electrónico de la Cara I de la placa de acero de la cavidad B. Esta es la cara donde el flujo incide de forma más turbulenta y se produce un mayor aumento de la rugosidad superficial (0,286 μm).

Figura 4.49. Micrografía SEM de la placa B (cara I; vista frontal)

Se aprecia nuevamente la acción abrasiva con incidencia paralela de las fibras de vidrio sobre la superficie de acero.

Se observa un arranque de material en la dirección longitudinal que sigue el flujo, distinguiéndose algunas zonas en las que este arranque y desplazamiento de material es especialmente acentuado, con huellas más profundas en la superficie del acero.

Comparación de placas y caras

En la Tabla 4.8 comparamos los valores de rugosidades medidos en sentido longitudinal para las Caras I y IV de las dos placas del molde.

Como hemos visto, ambas placas tienen un comportamiento similar. Las rugosidades de partida para las Caras I y IV son muy similares y tras finalizar el proceso de inyección, se aprecia un fuerte incremento porcentual en los valores de rugosidad.

Tabla 4.8. Rugosidad (μm) de las placas de las cavidades A y B (desviación estándar)

Ra (μm)	Placa A	
	Antes del proceso de inyección	
	Cara I	Cara IV
	0,032 (0,0065)	0,045 (0,0107)
	Tras 1.000 piezas inyectadas	
	Cara I	Cara IV
	0,315 (0,0125)	0,213 (0,0247)
	Placa B	
	Antes del proceso de inyección	
	Cara I	Cara IV
	0,034 (0,0038)	0,035 (0,0037)
	Tras 1.000 piezas inyectadas	
	Cara I	Cara IV
	0,286 (0,0206)	0,271 (0,0165)

Para ambas placas, se produce un mayor aumento de la rugosidad superficial en las zonas más cercanas a la puerta de alimentación de la inyección (Cara I), debiéndose ésto principalmente al sentido de la orientación e incidencia de las fibras de vidrio sobre el acero.

4.3.3 Estudio de las piezas inyectadas en molde de doble cavidad (con placas de acero templado y revenido)

4.3.3.1 Ultradur G10

La Figura 4.50 muestra una probeta inyectada de PBT+50% fibra de vidrio (G10), indicando la nomenclatura de las caras laterales, que se corresponde con la empleada para las placas de acero.

Figura 4.50. Probeta de G10, mostrando la nomenclatura de las caras y las direcciones preferentes de flujo.

Las flechas de la Figura 4.50 indican el sentido de entrada del flujo de polímero y la variación del sentido preferencial de la orientación del flujo y, por tanto, de la orientación de las fibras de vidrio, con respecto a la superficie de cada una de las caras laterales.

Figura 4.51. Micrografía SEM de la probeta 1.000 de G10 mostrando el sentido preferente de orientación de las fibras de vidrio en la superficie de la cara I (vista superior).

Esta orientación preferencial se ha estudiado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Las Figuras 4.51 y 4.52 comparan el sentido preferente de orientación de las fibras de vidrio en las caras I y IV, respectivamente.

Figura 4.52. Micrografía SEM de la probeta 1.000 de G10 mostrando el sentido preferente de orientación de las fibras de vidrio en la superficie de la cara IV (vista superior).

Puede observarse que en la superficie de la cara I de la probeta de G10 (Figura 4.51), más próxima a la entrada al molde, las fibras presentan una orientación paralela a la cara I de la placa de acero, mientras que en la cara IV (Figura 4.52) han pasado a una orientación perpendicular.

Figura 4.53. Micrografía SEM de la cara lateral IV de la probeta 1.000 de G10 (vista frontal). Los círculos indican las posiciones de algunos de los extremos de las fibras de vidrio.

La Figura 4.53 muestra la imagen de la cara lateral IV de la probeta 1.000 de G10, donde se aprecian los extremos de las fibras, que inciden perpendicularmente a la superficie de la correspondiente cara lateral IV de la placa de acero.

Resultados similares se obtienen para las caras II y III, con orientaciones preferentes paralela y perpendicular, respectivamente.

La Tabla 4.9 muestra los valores de rugosidad de la probeta N° 1.000 de G10, tanto a lo largo de las caras laterales en contacto con las placas de acero (dirección N-S) como a través del espesor de dichas caras (dirección E-O) (Figura 4.48).

Los valores más altos de rugosidad, tanto N-S como E-O, se obtienen para la cara I de la probeta correspondiente a la cavidad A, y para la cara II de la cavidad B, es decir, para las caras con orientación preferencial de fibra paralela al flujo de inyección.

Tabla 4.9. Rugosidad (μm) de la probeta inyectada N° 1.000 en molde de doble cavidad (Acero templado y revenido) (desviación estándar).

Cara lateral	PROBETA G10 CAVIDAD A		PROBETA G 10 CAVIDAD B	
	Ra (E-O)	Ra (N-S)	Ra (E-O)	Ra (N-S)
I	0,236 (0,057)	0,221 (0,049)	0,283 (0,154)	0,279 (0,055)
II	0,216 (0,066)	0,207 (0,082)	0,466 (0,123)	0,460 (0,112)
III	0,230 (0,035)	0,219 (0,031)	0,232 (0,077)	0,221 (0,056)
IV	0,116 (0,020)	0,109 (0,022)	0,245 (0,077)	0,231 (0,051)

Esta incidencia de las fibras de vidrio paralela a la superficie del acero produce un efecto de abrasión que se ha estudiado también mediante microscopía SEM.

Figura 4.54. Micrografía electrónica mostrando las marcas de abrasión producidas por las fibras de vidrio sobre la superficie de la cara I de la placa de acero.

En la Figura 4.54 se puede observar el daño superficial sobre la cara I de la placa de acero tras 1.000 operaciones de inyección de G10. Se aprecia la gran densidad de marcas de abrasión debidas a la incidencia de las fibras de vidrio. Por tanto, en estas condiciones, se puede afirmar que se ha producido el fallo por desgaste del molde con tan sólo 1.000 piezas inyectadas.

El mecanismo de desgaste es principalmente de abrasión por partículas duras que producen microcortes y micromecanizados, así como desgaste por impacto, deformación plástica y arranque de material. Los extremos de las fibras de vidrio producen marcas de indentación cuando el polímero desliza sobre la superficie del acero, o marcas de impacto cuando inciden contra la superficie.

En la zona sobre la cual las fibras de vidrio inciden perpendicularmente a la superficie del acero, el mecanismo es de desgaste por impacto, con deformación plástica y erosión. Cuando el flujo es paralelo a la pared del molde, el desgaste es abrasivo, con microcorte y micromecanizado.

Cuando el acero no está endurecido, es más dúctil, se observa una mayor proporción de deformación plástica y las huellas son más anchas y menos profundas. Para aceros de mayor dureza, con menor capacidad de deformación plástica, las áreas de las huellas de desgaste son menores, predominando el mecanismo de microcorte.

Diferentes estudios [67-70] han comprobado que se produce un mayor desgaste del acero para ángulos de orientación de fibra mayores. La diferente capacidad de deformación plástica del material del molde tiene una influencia decisiva sobre el desgaste.

El incremento del endurecimiento por deformación puede tener el mismo efecto que la reducción del ángulo de incidencia de las fibras. El desplazamiento de material disminuye y la microabrasión se reduce en favor del microcorte, dando lugar a huellas menos profundas.

4.3.3.2 Ultradur G4

Una de las variables más importantes en el mecanismo observado de desgaste abrasivo es la elevada fracción de fibra de vidrio presente en G10 (50%, es decir, la máxima posible).

Las micrografías de las superficies de fractura de G4 y G10 (Figuras 4.55 y 4.56) muestran la diferencia en la densidad de fibra presente en ambos materiales.

Figura 4.55. Superficie de fractura de PBT+20% fibra de vidrio (G4).

Figura 4.56. Superficie de fractura de PBT+50% fibra de vidrio (G10).

Ésto nos llevó a estudiar el mismo proceso, utilizando PBT reforzado por un 20% de fibra de vidrio (G4), con el fin de determinar el efecto de la fracción de fibra de vidrio presente en el material compuesto.

Los resultados de medida de rugosidad sobre las caras laterales I y IV de la placa de acero no presentan diferencias después de la inyección de mil probetas de G4, con valores máximos de 0,14 y 0,12 μm , respectivamente. En este caso, el acero no sufre el severo daño superficial por abrasión observado tras la inyección de G10. Ésto se debe a la falta de polímero en las zonas en contacto con la superficie de la plaza de acero, debido al menor contenido de refuerzo, como veremos a continuación.

Cuando se estudia la orientación de las fibras de vidrio en las superficies de las caras I y IV de G4 no se observan orientaciones preferentes del tipo de las observadas en G10, sino que las fibras aparecen distribuidas al azar, tal como pone de manifiesto el mapa elemental de silicio en el ángulo cara III-cara IV (Figura 4.57).

Figura 4.57. Mapa elemental de silicio indicando la presencia y orientación de las fibras en el ángulo cara III-cara IV de la probeta 1.000 de G4 (vista superior).

La disminución del contenido en fibra desde el 50% de G10 al 20% de G4, tiene otro efecto importante sobre el daño superficial en la probeta 1.000 de G4. El menor contenido de refuerzo hace que se produzca pérdida de polímero en las zonas críticas como son los ángulos en contacto con las placas de acero. La Figura 4.58 muestra una micrografía SEM del acabado de la probeta 1.000 de G4 en el ángulo cara III-cara IV.

Figura 4.58. Daño superficial en el ángulo cara III-cara IV de la probeta 1.000 de G4 (vista superior).

El perfil topográfico de la Figura 4.59 muestra el perfil en tres dimensiones del ángulo cara III-cara IV de la probeta 1.000 de G4. Los valores de rugosidad en estas zonas críticas alcanzan los valores más elevados de todos los medidos, hasta 1,16 μm , diez veces superior al máximo valor de rugosidad de la placa de acero.

Figura 4.59. Perfil topográfico en el ángulo cara III-cara IV de la probeta 1.000 de G4 (vista superior).

Del mismo modo que el porcentaje de fibra tiene un efecto determinante sobre el material compuesto, la rugosidad superficial de las probetas inyectadas depende también de la dureza y microestructura del acero que, a su vez, dependen de los tratamientos térmicos aplicados.

4.3.4 Estudio de las propiedades de Ultradur en función del flujo de inyección

El estudio mediante microscopía electrónica de la orientación de las fibras de vidrio en las superficies en contacto con las placas de acero, puso de manifiesto la heterogeneidad de las piezas inyectadas en función de la posición en el molde. Por tanto, no sólo se producen diferencias de rugosidad superficial, sino que también podrían producirse diferencias en las propiedades del material compuesto en distintas zonas de una misma pieza inyectada. De ahí que se llevaran a cabo estudios térmicos y dinámico-mecánicos (ver Anexo III) para comprobar si existían tales diferencias y si se podrían relacionar con los cambios en la densidad y orientación de las fibras.

La Tabla 4.10 muestra cómo, en todos los materiales, la temperatura de transición vítrea es ligeramente inferior en la cara I que en la cara IV.

Tabla 4.10. Temperaturas de transición vítrea.

Material	Cara	T_g (°C)
G0	I	36,968
G4	I	41,868
G10	I	42,090
G0	IV	37,638
G4	IV	42,065
G10	IV	42,260

La Figura 4.60 muestra los valores de módulo de almacenamiento (E' ; onset) para PBT sin refuerzo (G0; 0% de fibra de vidrio), G4 con un 20% de fibra y G10 con un 50% de fibra. En los tres casos se han determinado las propiedades viscoelásticas en secciones de piezas inyectadas que contienen las caras I y IV (ver Figura 4.50) de las mismas.

Figura 4.60. Valores de módulo de almacenamiento (E' ; onset) para PBT sin refuerzo (G0; 0% de fibra de vidrio), G4 con un 20% de fibra y G10 con un 50% de fibra.

Como se observa en la gráfica de la Figura 4.60, el valor del módulo de almacenamiento aumenta con el porcentaje de fibra de vidrio, como era de esperar debido al mayor contenido de refuerzo.

Lo que no resultaba previsible de antemano, es que, también en todos los casos, el módulo fuera más elevado en la sección correspondiente a la cara IV que en la cara I. Esto se observa incluso para PBT puro (G0), en ausencia de fibra. Por tanto, está relacionado con el sentido del flujo de inyección y con el empaquetamiento de las cadenas de polímero en cada zona de la cavidad del molde.

El incremento del módulo en la cara IV con respecto a la cara I aumenta con el contenido en fibra de vidrio ($G0 < G4 < G10$). Si lo expresamos en porcentaje con respecto al valor de módulo obtenido para la cara I, el módulo de la cara IV es un 16% superior en el caso de G0, un 27% superior en el caso de G4 y un 23% superior en el caso de G10.

En la Figura 4.61 hemos comprobado el aumento del módulo de almacenamiento en la cara IV de las probetas inyectadas, en el inicio (onset), a temperatura ambiente. Así mismo, podemos observar la variación del módulo de almacenamiento con la temperatura para todos los materiales, comparando los valores obtenidos para las caras I y IV en cada caso.

Figura 4.61. Variación del módulo de almacenamiento con la temperatura para los tres materiales comparando las caras I y IV.

En la gráfica de la Figura 4.61 se puede apreciar cómo, en ausencia de fibra de vidrio (G0) la diferencia de módulo entre las caras se anula a partir de 40 °C. En el caso de G4, con un 20% de fibra, las diferencias entre caras se mantienen hasta aproximadamente 100 °C, y

en el caso de G10, las diferencias de módulo entre caras se mantienen en todo el rango de temperaturas.

Esta mayor diferencia entre caras en función del porcentaje de fibra de vidrio se ha confirmado mediante los estudios de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En la Figura 4.62 se representan los valores de la integral de fusión para los tres materiales.

Un mayor valor de la integral de fusión implica que el material presenta un mayor porcentaje de cristalinidad y, por tanto, un mayor ordenamiento de las cadenas poliméricas. En todos los materiales, existe un mayor ordenamiento en la cara IV, más alejada de la entrada del flujo de inyección a la cavidad del molde, que en la cara I.

Figura 4.62. Integral de fusión (DSC) para los tres materiales comparando las caras I y IV.

5 Conclusiones

1. El estudio del acero para moldeo de plásticos obtenido a partir de bloques de gran espesor, pone de manifiesto un perfil de dureza descendente hacia el centro del bloque, aunque este perfil varía de un bloque a otro, de forma que la zona de máxima dureza no siempre se sitúa en la superficie.

La resistencia al desgaste a lo largo del espesor de los bloques es mayor en las zonas próximas a la superficie y menor en el centro de los mismos, de acuerdo con los valores de dureza, aunque estas variaciones no son directamente proporcionales, existiendo máximos de desgaste en zonas de profundidad intermedia.

El mecanismo de desgaste predominante es adhesivo, con transferencia de material del acero del molde a la bola de acero AISI 52.100, con arranque de partículas planas en los sucesivos ciclos de carga y oxidación del acero que queda al descubierto en la huella de desgaste.

2. En la inyección de probetas normalizadas tipo halterio, se han determinado las variaciones de rugosidad y topografía superficial, tanto de los aceros de las dos paredes de la cavidad del molde como de las probetas inyectadas de Ultradur G10, en función del número de piezas inyectadas y de la distancia con respecto a la entrada al molde.

La pared móvil del molde, con microestructura martensítica y elevada dureza no presenta un incremento significativo en la rugosidad media de su superficie después de 3.000 piezas inyectadas.

La pared fija del molde, en estado recocido, con menor dureza y diferente composición y microestructura, muestra un severo daño superficial con incremento de la rugosidad media después de 1.000 piezas inyectadas.

El incremento de rugosidad de la pared fija del molde es mayor en la zona próxima a la entrada al molde, donde las fibras no tienen un alineamiento preferente, que en la región central, más alejada de la entrada al molde.

La región central del acero del molde presenta un mecanismo de daño superficial debido a la abrasión producida por el deslizamiento de las fibras de vidrio en dirección paralela al flujo de inyección. Este desgaste abrasivo no se observa en las zonas donde no existe alineamiento de las fibras de vidrio.

La superficie del material inyectado en contacto con la parte móvil no presenta cambios de rugosidad media con respecto a la inicial después de 3.000 probetas inyectadas.

El material inyectado sólo muestra incremento de rugosidad muy severo en la superficie que ha estado en contacto con el acero de la pared fija del molde. Este incremento de rugosidad varía con el número de probetas inyectadas y con la localización con respecto a la entrada al molde. Así, desde la probeta número 1 hasta la número 100, se observa un incremento de rugosidad en la superficie de G10 en contacto con la pared fija del molde del 74%.

El máximo valor de rugosidad se ha obtenido para la probeta número 1.000, última de la primera serie inyectada de forma ininterrumpida.

De acuerdo con lo observado para el acero de la pared fija del molde, las probetas también muestran daño superficial más severo con valores más altos de rugosidad media en las regiones de cabeza y cola, sin orden preferencial de orientación de fibra, y menores valores en el canal central, donde existe un alineamiento preferentemente paralelo de las fibras.

3. La resistencia al rayado de la parte central de las probetas de Ultradur G10 tipo halterio, con orientación de fibra preferentemente paralela al flujo de inyección aumenta con el número de probetas inyectadas y con el incremento de la rugosidad superficial de las mismas, hasta la probeta número 1.000. Tras la parada y limpieza del molde, la resistencia al rayado disminuye con el número de probetas inyectadas, tanto en dirección transversal en la zona de cabeza, próxima a la entrada de flujo de inyección, como en dirección longitudinal a lo largo de la zona central, paralela al flujo de inyección.

El mecanismo de desgaste por abrasión que presenta el material compuesto Ultradur G10 consiste en el arranque de material de la matriz de polibutilentereftalato y acumulación de material deformado plásticamente en los bordes de la huella, dejando al descubierto la fibra de vidrio.

4. En moldes de doble cavidad, se ha determinado la orientación de las fibras de vidrio dentro del material compuesto en piezas inyectadas con ángulos agudos, en función de la distancia a la entrada del flujo de inyección.

La variación de la rugosidad del acero con el número de piezas inyectadas depende del tratamiento térmico recibido y de la dureza del mismo.

En el caso del acero templado y revenido, el mayor daño superficial se observa en la superficie contra la cual las fibras de vidrio inciden de forma preferentemente perpendicular. Sin embargo, en el caso del acero normalizado, el mayor daño superficial tiene lugar en la superficie contra la cual las fibras inciden con bajo ángulo.

Estos resultados ponen de manifiesto la importancia tecnológica y económica de los tratamientos térmicos de endurecimiento post-mecanizado de los aceros para moldes.

5. Mediante calorimetría diferencial de barrido, se ha determinado el incremento de la temperatura de transición vítrea de polibutilentereftalato con el incremento del porcentaje de fibra de vidrio.

Mediante análisis dinámico-mecánico se han determinado las propiedades viscoelásticas de los materiales inyectados. Se observa un incremento del módulo de almacenamiento con el incremento del porcentaje de fibra de vidrio.

Para un mismo porcentaje de fibra de vidrio, se observa un incremento en el módulo de almacenamiento en piezas inyectadas en moldes de doble cavidad con placas de acero templado y revenido, cuando la orientación del flujo de inyección es preferentemente perpendicular a la pared de acero del molde, con respecto a la orientación paralela o de bajo ángulo.

Este efecto se confirma incluso en ausencia de fibra de vidrio, para polibutilentereftalato puro, aunque las diferencias en los valores de módulo se incrementan con el incremento del porcentaje de fibra.

La rigidez del material inyectado, junto con el ángulo de incidencia de las fibras de vidrio, serían los responsables de los valores de rugosidad del acero templado y revenido.

6 Futuras líneas de investigación

1. El estudio desarrollado en la presente memoria, se aplicará a polímeros técnicos de alta resistencia con otras matrices termoplásticas reforzadas por diversos tipos y proporciones de fibra.

2. La extensión de estos estudios, particularmente a materiales cuyas condiciones de inyección son muy severas, es de especial interés para las empresas de nuestro entorno, que están interesadas en conocer la influencia de las condiciones de inyección de los nuevos materiales compuestos sobre la vida útil de los moldes y sobre la calidad de las piezas inyectadas.

3. Con el fin de reducir los coeficientes de fricción y las temperaturas de contacto, es preciso utilizar lubricantes externos aplicados sobre las paredes del molde o lubricantes internos añadidos al material compuesto. En esta línea es preciso investigar los aditivos óptimos, que soporten las condiciones de inyección sin sufrir degradación ni segregación de la matriz polimérica.

7 Bibliografía

- [1] J. Brydson. *Plastics Materials*. Butterworth Heinemann, 7ª ed. (2000).
- [2] J.R. Davis (ed.) *Tool Materials*, ASM International, 1995.
- [3] J. Brown, *Injection moulding of plastic components*. McGraw-Hill, Maidenhead, 1979, pp. 88-146.
- [4] R.J. Crawford, *Plastics Engineering*, 2ª ed. Pergamon Press. Oxford, 1989.
- [5] J. Rech, C. Le Calvez, M. Dessoly, A new approach for the characterization of machinability-application to steels for plastic injection molds. *J. Mater. Process. Technol.*, 152(2004)66-70.
- [6] T. Altan, B. Lilly, Y.C. Yen, Manufacturing of dies and molds. *CIRP Annals-Manufact. Technol.*, 50(2001)404-422.
- [7] M. Boujelbene, A. Moisan, N. Tounsi, B. Brenier, Productivity enhancement in dies and molds manufacturing by the use of C1 continuous tool path. *International J. Machine Tools & Manufacture*, 44(2004)101-107.
- [8] M. Gauthierg. Ed., *Engineered Materials Handbook*. ASM International. (1998).
- [9] H. Belofsky. *Plastics: Product Desing and Process Engineering*. Hanser Publishers. (1995).
- [10] T.A. Osswald. *Materials Science of Polymer for Engineers*. Hanser Publishers. (2003).
- [11] G. Pritchard. *Plastics Additives: An A-Z Reference*. Chapman & Hall. (1998).
- [12] H. Zweifel. Ed., *Plastic Additives Handbook*. Hanser Publisher, Munich, Alemania. (2001).
- [13] J. Brandrup. *Polymer Handbook*. Wiley, New York. (1989).
- [14] M. Chanda, S.K. Roy. *Plastics Technology Handbook*. CRC Press. Taylor& Francis Group, Boca Raton, USA. (2006).
- [15] J.E. Mark. Ed., *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press. (1999).
- [16] J.K. Fink. *Handbook of Engineering and Specialty Thermoplastics*. Scrivener Publishing LLC, Salem, MA, USA vol. 1. Polyolefins and Styrenics. (2010).
- [17] T.A. Osswald, L. Tung, P. Gramann. *Injection Molding Handbook*. Hanser Publisher, 2ª ed. (2008).
- [18] D. Rosato, M.G. Rosato. *Injection molding handbook*. Kluwer Academic, Boston, USA, 3ª ed. (2000).

- [19] H. Hunal, A. Mimaroglu. Friction and wear behaviour of unfilled engineering thermoplastics. *Materials & Design*, 24(2003)183-187.
- [20] J.A. Williams, *Engineering Tribology*. Oxford Science Publications (1994).
- [21] N. Myshkin, M. Petrokovets, A. Kovalev, Tribology of polymers: Adhesion, friction, wear, and mass-transfer. *Tribol. Int.*, 38(2006)910-921.
- [22] B. Briscoe, S. Sinha. Wear of polymers. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, vol. 216(6), pp. 401-413 (2002).
- [23] B. Briscoe, Isolated contact stress deformations of polymers: the basis for interpreting polymer tribology. *Tribol. Int.*, 31(1998)121-126.
- [24] B. Briscoe, S. Sinha. Scratch resistance and localised damage characteristics of polymer surfaces – A review. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 34(2003) 989-1002.
- [25] W. Brostow, W. Chonkaew, L. Rapoport, Y. Soifer, A. Verdyan, Y. Soifer. Grooves in scratch testing. *J. Mater. Res.*, 22(2007)2483-2487.
- [26] S. Sinha, D. Lim. Effects of normal load on single-pass scratching of polymer surfaces. *Wear*, 260(2006)751-765.
- [27] A. Dasari, Z. Yu, Y. Mai. Fundamental aspects and recent progress on wear/scratch damage in polymer nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. R: Reports*, 63(2009)31-80.
- [28] I.M. Hutchings, *Tribology*. Edward Arnold, Londres, 1992.
- [29] J.F. Archard, Contact and rubbing of flat surfaces. *J. Appl. Phys.*, 24(1953)981-988.
- [30] ASTM G99-05 (2010), Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus.
- [31] S.C. Lim, M.F. Ashby, Wear-mechanism maps. *Acta Metall.*, 35(1987)1-24.
- [32] F. Wendl, K.D. Wupper, Wear resistance of different plastic mould steels. *J. Mater. Process. Technol.*, 24(1990)355-364.
- [33] F.J.G. Silva, R.P. Martinho, R.J.D. Alexandre, A.P.M. Baptista, Increasing the wear resistance of molds for injection of glass fiber reinforced plastics. *Wear*, 271(2011)2494-2499.
- [34] Q.F. Peng, Improving abrasive wear by surface treatment. *Wear*, 129(1989)195-203.
- [35] P. Psyllaki, G. Kefalonikas, G. Pantazopoulos, S. Antoniou, J. Sideris, Microstructure and tribological behaviour of liquid nitrocarburised tool steels. *Surf. Coat. Technol.*, 162(2003)67-78.
- [36] M.B. Karamis, E. Gerçekcioglu, Wear behaviour of plasma nitrided steels at ambient and elevated temperatures. *Wear*, 243(2000)76-84.

- [37] M. Vedani, B. Previtali, G.M. Vimercati, A. Sanvito, G. Somaschini, Problems in laser repair-welding a surface-treated tool steel, *Surf. Coatings Technol.* 201(2007) 4518-4525
- [38] O. Öztürk, O. Onmus, D.L. Williamson, Microstructural, mechanical, and corrosion characterization of plasma-nitrided plastic injection mould steel, *Surf. Coatings Technol.* 196(2005)341-348.
- [39] J. Bergstrom, F. Thuvander, P. Devos, C. Boher, Wear of die materials in full scale plastic injection moulding of glass fibre reinforced polycarbonate, *Wear.* 251(2001) 1511-1521.
- [40] P. Boey, W. Ho, S.J. Bull, The effect of temperature on abrasive wear of coatings and hybrid surface treatments for injection-moulding machines, *Wear.* 258(2005) 149-156.
- [41] P. Psyllaki, G. Kefalonikas, G. Pantazopoulos, S. Antoniou, J. Sideris, Microstructure and tribological behaviour of liquid nitrocarburised tool steels, *Surf. Coat. Technol.* 162(2002)67-78.
- [42] M. Kurt, O. Saban, Y. Kaynak, G. Atakok, O. Girit, Experimental investigation of plastic injection holding: assessment of the effects of cavity pressure and mold temperature on the quality of the final products. *Mater. Des.*, 30(2009)3217-3224.
- [43] D.C. Wen. Microstructure and corrosion resistance of the layers formed on the surface of precipitation hardenable plastic mold steel by plasma nitriding, *Appl. Surf. Sci.*, 256(2009)797-804.
- [44] S.D. Oliveira, A.P. Tschiptschin, C.E. Pinedo, Simultaneous plasma nitriding and aging treatments of precipitation hardenable plastic mold steel. *Mater. Des.*, 28(2007)1714-1718.
- [45] PA. Dearnley. Low friction surfaces for plastic injection moulding dies - an experimental case study. *Wear*, 225(1999)1109-1113.
- [46] M. Heinze, G. Mennig, G Paller, Wear resistance of PVD coatings in plastics processing. *Surf. Coat. Technol.*, 74-75(1995)658-663.
- [47] M.D. Bermúdez, P. Iglesias, A.E. Jiménez, G. Martínez-Nicolás, Influence off sliding frequency on reciprocating wear of mold steel with different microstructures. *Wear*, 267(2009)1784-1790.
- [48] D. Firrao, P. Matteis, G. Scavino, G. Ubertalli, M.G. Ienco, M.R. Pinasco, E. Stagno, R. Gerosa, B. Rivolta, A. Silvestri, G. Silva, A. Ghidini, Relationships between tensile and fracture mechanics properties and fatigue properties of large plastic mould steel blocks. *Mater. Sci. Eng. A*, 468-470(2007)193-200.

- [49] D. Firrao, P. Matteis, G.M.N. Mortarino, P.R. Spena, M.G. Lenco, G. Pellati, M.R. Pinasco, R. Gerosa, G. Silva, B. Rivolta, M.E. Tata, R. Montanari, Effect of the heat treatment on the mechanical properties of a precipitation hardening steel for large plastic molds. *Metall. Ital.*, 4(2009)33-42.
- [50] H. Hill, U. Raab; S. Weber, W. Theisen, M. Wollmann, L. Wagner. Influence of Heat Treatment on the Performance Characteristics of a Plastic Mold Steel. *Steel Res. Int.*, 82(2011)1290-1296.
- [51] H. Hill, M. Kunze, C. Heet, A. Petsch, S. Weber, R. Reiter, P. Giese, W. Theisen, B. Wielage, V. Wesling. Correlation of processing route and heat treatment with the abrasive wear resistance of a plastic mold steel. *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik*, 43(2012)711-718.
- [52] I. Kladaric, D. Krumes, R. Markovic. Hardness and abrasive resistance of maraging steel after precipitation hardening. *Annals of DAAAM for 2003 & Proceedings of the 14th International DAAAM Symposium: Intelligent Manufacturing & Automation: Focus On Reconstruction And Development*. Ed. Katalinic B. Pages: 227-228.
- [53] L. Olah, W. Friesenbichler, L. Borbas. Wear Of Plastic Mould Steels under Injection Moulding Conditions. *Transactions of Famenia*. 33(2009)15-24. Published:
- [54] S.J. Bull, R.I. Davidson, E. Fisher, A. McCabe, A.M. Jones. A simulation test for the selection of coatings and surface treatments for plastics injection moulding machines. *Surf. Coat. Technol.*, 130(2000)257-265.
- [55] S.J. Bull, Q.S. Zhou. A simulation test for wear in injection moulding machines. *Wear*, 249(2001)372-378.
- [56] ASTM G-65-2010. Norma para la realización de ensayos de abrasión con arena seca-rueda de goma.
- [57] C. Gornik, J. Perko. Comprehensive wear study on powder metallurgical steels for the plastics industry, especially injection moulding machines. Ed. D.Y. Yoon, S. Kang, K.Y. Eun, Y.S. Kim. *Progress in Powder Metallurgy*, Pts. 1, 2. Book Series: *Mater. Sci. Forum*, 534-536(2007)657-660.
- [58] E. Burkle, F. Johannaber, A. Kaminski. Wear and wear protection for injection moulding. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 26(1995)531-538.
- [59] ASTM D-256-10. Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics.
- [60] ISO 11357-2:1999, Plastics - Differential Scanning Calorimetry (DSC) - Part 2: Determination of Glass Transition Temperature.
- [61] J.D. Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers*. Wiley, 3^a ed. (1980).

- [62] ASTM D 4065 (2004), Standard Practice for Plastics - Dynamic Mechanical Properties - Determining and Reporting of Procedures.
- [63] ISO 4957 (1999). Tool Steels.
- [64] T. Nishimura, K. Yasuda, K. Nakamura, Orientation behaviour of fibres in suspension flow through a branching channel, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 73 (1997)279-288.
- [65] S.C. Lee, D.Y. Yang, J. Ko, J.R. Young, Effect of compressibility on flow field and fibre orientation during the filling stage of injection moulding, *J. Mater. Process. Technol.*, 70(1997)83-92.
- [66] M.C. Jeng, C.P. Fung, T.C. Li, The study on the tribological properties of fiber-reinforced PBT composites for various injection molding process parameters. *Wear*, 252(2002)934-945.
- [67] T.F.J. Quinn, D.M. Rowson, J.M. Sullivan, Application of the oxidational theory of mild wear to the sliding wear of low alloy steel. *Wear*, 65(1980)153-158.
- [68] A.K. Jha, B.K. Prasad, O.P. Modi, S. Das, A.H. Yegneswaran, Correlating microstructural features and mechanical properties with abrasion resistance of a high strength low alloy steel. *Wear*, 254(2003)120-128.
- [69] R. Tyagi, S.K. Nath, S. Ray, Effect of martensite content on friction and wear behavior of 0.42 pct carbon dual-phase steel. *Metall. Mater. Trans. A*, 33(2002)3479-3488.
- [70] S.F. Wayne, S.L. Rice, The role of microstructure in wear of selected steels. *Wear*, 85(1983)93-106.

7.1 Análisis de la bibliografía empleada

A continuación se muestra un breve estudio de las fuentes bibliográficas consultadas, agrupándolas en tres subgrupos:

- Artículos. Bajo este apartado se muestran las citas de revistas (JCR)
- Libros científicos.
- Normativa.

Figura 7.1. Gráfica del reparto de la bibliografía consultada.

En la realización de esta Tesis, se han consultado un total de 70 publicaciones, de las cuales el 66% corresponden a revistas listadas en JCR.

Como se puede comprobar en la Figura 7.2, la evolución del total de referencias bibliográficas empleadas en esta Tesis Doctoral indica que el 77% de todas las referencias hace relación a documentos de los últimos 15 años.

Figura 7.2. Gráfica del análisis temporal de la revisión bibliografía empleada.

7.2 Producción científica derivada de la tesis

1. Artículos científicos:

Autores (p.o. de firma): I. Martínez-Mateo, F.J. Carrión-Vilches, J. Sanes, M.D. Bermúdez
 Título: Surface damage of mold steel and its influence on surface roughness of injection molded plastic parts.

Ref. revista: Wear DOI: 10.1016/j.wear.2010.11.054

Volumen: 271

Páginas, inicial: 2512 final: 2516

Fecha: 2011

2. Capítulos de libros:

Autores (p.o. de firma): I.J. Martínez-Mateo, G. Martínez-Nicolás, A.E. Jiménez, M.D. Bermúdez, D. Firrao, G. Silva, M.R. Pinasco.

Título: Wear of large mold steel blocks, in: J.F. Silva, S.A. Meguid

Editorial: Proceedings of the 5th International Conference on Mechanics and Materials in Design, INEGI, Portugal, 2006, pp. 263–264.

Autores (p.o. de firma): I. Martínez-Mateo, F.J. Carrión-Vilches, J. Sanes, M. D. Bermúdez

Título: Estudio del daño superficial de las paredes del molde y de las piezas inyectadas de polímeros reforzados por fibras

Volumen: 1 Páginas, inicial: 39 final: 47

Fecha: 2011

Editorial: Universidad Rey Juan Carlos. ISBN: 978-84-694-5705-4

Autores (p.o. de firma): I. Martínez-Mateo, F.J. Carrión, M.D. Bermúdez

Título: Estudio de la rugosidad superficial de piezas inyectadas de PBT reforzado con fibra de vidrio y del acero del molde en función de la orientación de la fibra.

Volumen: 1 Páginas, inicial: final:

Fecha: 2012

Editorial: Universidad de Alicante. ISBN: 978-84-695-3316-1

Autores (p.o. firma): I. Martínez-Mateo, F.J. Carrión, M.D. Bermúdez

Título: Study of the injection flow of glass fiber reinforced PBT and its influence on the surface roughness of the injected parts and the steel mold walls

Volumen: 1 Páginas, inicial: 1 final: 6

Fecha: 2012

Editorial: ECCM15. ISBN: 978-88-88785-33-2

Autores: I. Martínez-Mateo, F.J. Carrión, M.D. Bermúdez

Título: Surface characterization of mold steel in injection molding of glass fiber-reinforced polymers

Volumen: 1 Páginas, inicial: final:

Fecha: 2013

Proceedings of the 5th World Tribology Congress (WTC2013). ISBN: 978-88-90818509

Lugar de publicación: Turín (Italia)

3. Comunicaciones a Congresos:

Autores: I. Martínez-Mateo, F.J. Carrión-Vilches, J. Sanes, M. D. Bermúdez

Título: Surface damage of mold steel and its influence on surface roughness of injection molded plastic parts

Tipo de participación: Comunicación oral

Congreso: 18 International Conference on Wear of Materials

Lugar de celebración: Filadelfia (EE.UU.)

Fecha: 2011

Autores: I. Martínez-Mateo, F.J. Carrión-Vilches, J. Sanes, M. D. Bermúdez

Título: Estudio del daño superficial de las paredes del molde y de las piezas inyectadas de polímeros reforzados por fibras

Tipo de participación: Comunicación oral

Congreso: VI Congreso Ibérico de Tribología. IBERTRIB 2011

Lugar de celebración: Madrid

Fecha: 2011

Autores (p.o. firma): I. Martínez-Mateo, F.J. Carrión, M.D. Bermúdez

Título: Study of the injection flow of glass fiber reinforced PBT and its influence on the surface roughness of the injected parts and the steel mold walls

Tipo de participación: Comunicación

Congreso: 15th European Conference on Composite Materials

Lugar de celebración: Venecia (Italia)

Fecha: 24-28 de junio, 2012

Autores: I. Martínez-Mateo, F.J. Carrión, M.D. Bermúdez

Título: Surface characterization of mold steel in injection molding of glass fiber-reinforced polymers

Congreso: 5th World Tribology Congress (WTC2013)

Tipo de participación: Comunicación oral (1007)

Lugar de celebración: Turín (Italia)

Fecha: 08-13 de septiembre, 2013

8 Anexos

8.1 Anexo I. Hojas técnicas de los aceros de moldes

ACEROS DE MOLDES DE DOBLE CAVIDAD (W300)

- Composición química:

Program: Fe-10-F 27/11/2012 14:17:28
 Comment: low/medium alloy steel -F 118343/05
 Single spark(s) Elements: Type Corrected Concentration -> M 2%
 Usuario:
 Calidad:

Num. Muestra:
 Id. Muestra: M 238

No	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
	%	%	%	%	%	%	%	%
1	0.374	0.300	1.49	0.0053	0.0059	2.00	1.10	0.188
2	0.383	0.263	1.51	0.0067	0.0083	2.00	1.10	0.211
3	0.386	0.284	1.56	0.0080	0.024	2.06	1.14	0.230

No	Al	Cu	Co	Ti	Nb	V	W	Pb
	%	%	%	%	%	%	%	%
1	0.109	0.116	0.015	0.0083	0.0067	0.0096	<0.010	<0.0030
2	0.088	0.118	0.017	0.0085	0.0072	0.011	<0.010	<0.0030
3	0.066	0.123	0.017	0.0075	0.0071	0.011	<0.010	<0.0030

No	B	Sn	Zn	As	Bi	Ca	Ce	Zr
	%	%	%	%	%	%	%	%
1	<0.0005	0.013	<0.0020	0.0042	~0.024	0.0029	<0.0030	0.0046
2	0.0012	0.016	<0.0020	0.0054	>0.025	0.0018	<0.0030	0.0060
3	0.0027	0.016	<0.0020	0.0057	>0.025	0.0013	<0.0030	0.0054

No	La	Fe
	%	%
1	0.0027	94.2
2	0.0022	94.2
3	0.0015	94.0

Program: Fe-10-F 27/11/2012 14:17:29
 Comment: low/medium alloy steel -F 118343/05
 Average and RSD (n=3) Elements: Type Corrected Concentration -> M 2%
 Usuario:
 Calidad:

Num. Muestra:
 Id. Muestra: M 238

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
	%	%	%	%	%	%	%	%
-	0.381	0.282	1.52	0.0066	0.013	2.02	1.11	0.209
x	0.0063	0.019	0.035	0.0014	0.0096	0.036	0.024	0.021
s	1.665	6.667	2.316	20.607	75.912	1.800	2.142	9.956
sr								

	Al	Cu	Co	Ti	Nb	V	W	Pb
	%	%	%	%	%	%	%	%
-	0.088	0.119	0.016	0.0081	0.0070	0.011	<0.010	<0.0030
x	0.022	0.0038	0.0014	0.0005	0.0002	0.0009	0.0096	0.0023
s	24.848	3.169	8.531	6.512	3.459	8.405	96.091	75.119
sr								

	B	Sn	Zn	As	Bi	Ca	Ce	Zr
	%	%	%	%	%	%	%	%
-	0.0014	0.015	<0.0020	0.0051	>0.025	0.0020	<0.0030	0.0053
x	0.0012	0.0016	0.0006	0.0008	0.0012	0.0008	0.0009	0.0007
s	85.229	10.444	31.600	16.155	4.949	40.756	29.410	13.262
sr								

	La	Fe
	%	%
-	0.0021	94.1
x		

- Certificado de calidad del acero de molde de doble cavidad (W300):

WERKZEUGNIS
TEST REPORT/RELEVÉ DE CONTRÔLE

nach/according to/selon

EN- UNE 10204 2.1.

Besteller/Purchaser/Commandant

Seite/Page/Page: 1/1 4-7-2012

Mantenimiento Mecánico Bolea

Bestell-Nr./Purchaser's Order No./No. de commande

Lieferschein/Dispatch note/Avis d'expédition

Prüfgegenstand/Object of tests/Object d'examen

W300Umfang der Lieferung/Volume of delivery/Liste descriptive

Pos	Profil	Dim. 1		Dim. 2		Dim. 3	Stück Pièces Pièces
10	F	20,3	x	4,2	x	500	1

Chemische Zusammensetzung/Chemical Composition/Composition chimique (%)

C	SI	MN	P	S	CR	MO	V	CO	NI	W
0,38	1,10	0,40	-	-	5,00	1,30	0,40	-	-	-

Este Certificado 2.1. es válido sin firma y es conforme a las estipulaciones de la aceptación del pedido.

Certifichiamo che la trascrizione via informatica è fedele ai dati del originale.

- Acero de las paredes del molde. (Probetas tipo halterio) y de las placas de los moldes de doble cavidad (1.2344):

S.A. METALOGRAFICA

TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Registered Company nº 474089

CERTIFICADO DE CALIDAD EN 10.204- 2.2 Nº 476.067

Cliente: INDUSTRIAS DEU, SA	Pedido: 3469	
Material: 2344	Código: 3.370	Albarán SAM: C172867

TRATAMIENTO SOLICITADO: **TEMPLE Y REVENIDO**

Dureza: **52-54 HRC**

Total : **2** Piezas Referencia: **600068 PIEZAS**

TRATAMIENTO REALIZADO: **TEMPLE Y REVENIDO/S**

Referencia: **70419510 según NORMA V del material 2344**

RESULTADOS OBTENIDOS:

Dureza: **53-54 HRC**

Observaciones:

Santi Jimeno
Jefe de Laboratorio

Cerdanyola, 20/07/2010

Certificamos que los datos contenidos en este documento han sido transcritos fielmente del original emitiéndose vía informática. Por lo cual es válido sin firma.

L151

- Certificado del Acero de las paredes del molde (Probetas tipo halterio) y de las placas de los moldes de doble cavidad (1.2344):

30/06/2010 09:18 ACEROS LLOBREGAT

ACEROS LLOBREGAT, S.A.

POLIGON INDUSTRIAL COVA SOLERA
O/LUXEMBURG, 26 - 08191 RUBÍ (BARCELONA)
TEL. 93 588 06 08 - FAX 93 588 06 09
E-mail: llobregat@acerosllobregat.com
http://www.acerosllobregat.com

(FAX)935880569 P.002/003

CERTIFICADO DE COLADA

Albarán: 150.682

Fecha Emisión: 30/06/2010

Cod. Cliente: 430.00000487

Colada: CX4051

Longitud (mm): 115

Línea: 1

Ntra Ref:

Su Pedido:

Nº Informe: 117929

Cantidad: 3,00

INDUSTRIAS DEU, S.A.

P.I.CA N'ESTELLA - EDISON, 9

SANT ESTEVE SESROVIRS

08635 - BARCELONA

Artículo: 1.2344 LLANTA R ESPESOR 25 mm

COMPOSICION QUÍMICA:

C:	Si:	Mn:	P:	S:	Cr:	Ni:	Mo:	Pb:	Sb:
0,380	0,970	0,420	0,009	0,001	5,110		1,270		
V:	Al:	Cu:	W:	Co:					
0,930									

CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS:

Alargamiento:	Dureza:	Límite Elástico:
	192,0 HB	
Resistencia Tracción:

8.2 Anexo II. Resultados de los ensayos de rayado en probetas tipo halterio

Probeta 0001

	Hueco	Pico
Superficie (mm ²)	1.12	1.31
Volumen (µm ³)	4216981	3876294
Max. profundidad/altura (µm)	42.5	19.1
Media profundidad/altura (µm)	3.76	2.97

Probeta 500

	Hueco	Pico
Superficie (mm2)	1.53	1.5
Volumen (µm³)	4123603	3460626
Max. profundidad/altura (µm)	53.7	16.9
Media profundidad/altura (µm)	2.7	2.31

Probeta 1000

	Hueco	Pico
Superficie (mm2)	1.27	1.33
Volumen (µm³)	3484109	3115968
Max. profundidad/altura (µm)	14.8	15.5
Media profundidad/altura (µm)	2.74	2.34

Probeta 2000

	Hueco	Pico
Superficie (mm2)	1.49	1.4
Volumen (μm³)	4121606	3413853
Max. profundidad/altura (μm)	15.7	20.4
Media profundidad/altura (μm)	2.77	2.45

Probeta 3000

	Hueco	Pico
Superficie (mm^2)	1.08	1.08
Volumen (μm^3)	4416752	3584670
Max. profundidad/altura (μm)	13.7	50.4
Media profundidad/altura (μm)	4.08	3.31

Probeta 4000

	Hueco	Pico
Superficie (mm ²)	2.06	1.32
Volumen (μm^3)	4756281	2725859
Max. profundidad/altura (μm)	12.7	75
Media profundidad/altura (μm)	2.31	2.06

8.3 Anexo III. Resultados de las propiedades dinámico-mecánicas de Ultradur G0, G4 y G10

DMA G0 I

E' (Módulo de almacenamiento)

E'' (Módulo de pérdida)

G0IB1 tan delta

DMA G0 IV

E'

E''

G0IB IV tan delta

DMA G4 I

E'

E''

G04 I tan delta

DMA G4 IV

E'

E''

G04 IV tan delta

DMA G10 I

E'

E''

G10 I tan delta

Sample: G10I400B
Size: 17.0400 x 3.8780 x 3.6560 mm
Method: Temperature Ramp

DMA

File: C:\G10\G10 I\G10I400B\G10I400
Operator: Juan Alberto
Run Date: 15-Nov-2012 09:43
Instrument: DMA Q800 V7.5 Build 127

DMA G10 IV

E'

E''

G10 IV tan delta

DSC

DSC. Curva tipo.

DSC G0

DSC G4 cara I

DSC G4 cara IV

DSC G10 cara I

DSC G10 cara IV