



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Industrial

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE ADITIVOS DERIVADOS DE ÁCIDOS GRASOS SOBRE RECUBRIMIENTOS DE RESINA EPOXI

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN: Ingeniería en Tecnologías Industriales



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Autor: Susana Pérez López
Director: María Dolores Avilés González
Codirector: Noelia Saurín Serrano

Ministerio de Economía y Competitividad (GRANT#BES-2012-056621; #MAT2014-55384P; GRANT#BES-2015-074836).

Este trabajo es resultado de la actividad desarrollada en el marco del Programa de Ayudas a Grupos de Excelencia de la Región de Murcia, de la Fundación Séneca, Agencia de Ciencia y Tecnología de la Región de Murcia, mediante el proyecto 19877/GERM/15.



f SéNeCa⁽⁺⁾
Agencia de Ciencia y Tecnología
Región de Murcia

Índice

Índice	i
Abreviaturas y símbolos	v
Índice de figuras	viii
Índice de tablas	xiii
Capítulo 1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. TRIBOLOGÍA.....	2
1.1.1. Definición	2
1.1.2. La importancia de la tribología en la industria.....	2
1.1.3. Fundamentos de la tribología	3
1.1.3.1. Fricción o rozamiento hidrodinámico	3
1.1.3.2. Desgaste de materiales	4
1.1.3.2.1. Adhesión.....	5
1.1.3.2.2. Abrasión	6
1.1.3.2.3. Erosión.....	6
1.1.3.2.4. Fatiga superficial	7
1.1.3.2.5. Desgaste con un elemento químico activo adicional, habitualmente oxidación y/o corrosión.....	7
1.1.3.3. Lubricación	7
1.2. POLÍMEROS	10
1.2.1. Resina epoxi	11
1.2.1.1. Materiales autorreparables.....	14
1.3. LIQUIDOS IÓNICOS	16
1.3.1. Resumen.....	16
1.3.2. Introducción	16
1.3.2.1. Líquidos iónicos en Tribología	17
1.3.2.2. Lubricantes ecológicos	17
1.3.2.3. Nuevos líquidos iónicos próticos.....	17
1.3.2.4. Estudios previos con líquidos iónicos próticos como lubricantes.....	18
1.4. RECUBRIMIENTOS DE NANOCOMPOSITES DE RESINA EPOXI	18
1.5. FILMS POLIMERICOS.....	18
Capítulo 2 OBJETIVOS.....	22
Capítulo 3 MATERIALES, EQUIPOS Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	25
3.1. MATERIALES	26
3.1.1. Acero al Carbono S 235JR.....	26
3.1.2. Líquido iónico Oleato de bis (2-hidroxietil amonio), (DO).	26
3.1.2.1. Termogravimetría.....	27

3.1.2.2.	Espectroscopia infrarroja	27
3.1.2.3.	Microscopía óptica de luz polarizada	28
3.1.2.4.	DSC	30
3.1.3.	Resina Epoxi	30
3.1.4.	Acero 316L (bola tribómetro).....	31
3.1.5.	Poliestireno	32
3.2.	EQUIPOS	35
	-Para preparación de las muestras.....	35
3.2.1.	Horno de vacío	35
3.2.2.	Rugosímetro	35
3.2.3.	Spin coater.....	37
3.2.4.	Empastilladora metalográfica	37
3.2.5.	Limpiador por ultrasonidos.	38
3.2.6.	Báscula digital.....	39
	-Caracterización y análisis	39
3.2.7.	Calorímetro diferencial de barrido (DSC).....	39
3.2.8.	Medidor ángulo de contacto y tensión superficial.....	40
3.2.9.	Analizador dinámico-mecánico (DMA).....	42
3.2.10.	Microperfilómetro.....	43
3.2.11.	Espectrofotómetro infrarrojo.....	44
3.2.12.	Analizador termogravimétrico (TGA)	46
3.2.13.	Medidor de espesor de revestimiento QNix 7500	47
3.2.14.	Microscopio óptico.....	48
3.2.15.	Microscopio electrónico de barrido (SEM) y analizador de energías dispersivas de rayos X (EDX)	48
	-Ensayos tribológicos.....	50
3.2.16.	Rayador (scratch)	50
3.2.17.	Tribómetro con configuración punzón sobre disco	51
3.2.18.	Micrómetro	51
3.3.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	52
3.3.1.	Estudio de recubrimientos de nanocomposites de matriz epoxi.....	52
3.3.1.1.	Preparación de las probetas Acero al Carbono S 235JR.....	52
3.3.1.1.1.	Limpieza	52
3.3.1.1.2.	Medida de rugosidad	52
3.3.1.1.3.	Medida del peso.....	52
3.3.1.2.	Preparación de los nanocomposites y obtención de recubrimientos.....	52
3.3.1.2.1.	DO (liquido iónico)	52
3.3.1.2.2.	Recubrimientos de RE y RE+9%DO.....	53

3.3.1.3.	Estudio tribológico de los recubrimientos de acero al carbono con nanocomposites de matriz epoxi	54
3.3.1.3.1.	Ensayos de rayado con carga progresiva y multirrayado.....	54
3.3.1.3.2.	Ensayos tribómetro punzón sobre disco.....	56
3.3.2.	Estudio de films de matriz epoxi	57
3.3.2.1.	Obtención de los films.....	57
3.3.2.2.	Técnicas de caracterización.....	58
3.3.2.2.1.	DSC	58
3.3.2.2.2.	TGA.....	59
3.3.2.2.3.	DMA o ensayo dinámico-mecánico.....	59
Capítulo 4	DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	63
4.1.	FILMS.....	64
4.1.1.	Medida del espesor de los distintos tipos de films	64
4.1.2.	Análisis térmico (TGA Y DSC).....	64
4.1.2.1.	TGA	64
4.1.2.2.	DSC	66
4.1.3.	Propiedades dinámico-mecánicas (DMA) de los films de RE y de RE+ 9%DO....	67
4.1.3.1.	MODULO DE ALMACENAMIENTO	68
4.1.3.2.	MODULO DE PERDIDAS	69
4.1.3.3.	Tan δ	70
4.2.	RECUBRIMIENTOS	71
4.2.1.	Recubrimientos de RE y RE+9%DO.....	71
4.2.1.1.	Ángulo de contacto agua sobre RE y sobre RE+9%DO	71
4.2.1.2.	Ensayo de rayado “scratch”	72
4.2.1.3.1.	Ensayos tribológicos de multirrayado	72
4.2.1.3.2.	Ensayos tribológicos de rayado baja carga progresiva	77
4.2.1.3.	81
4.2.1.4.	Ensayos punzón sobre disco.....	81
4.2.1.4.1.	Análisis del daño superficial y determinación de la tasa de desgaste mediante perfilometría	91
4.2.2.	RECUBRIMIENTOS DE DO	93
4.2.2.1.	Medida de tensión superficial	93
4.2.2.2.	Ángulo de contacto do sobre acero	94
4.2.2.3.	Ensayo de rayado “scratch”	94
4.2.2.3.1.	Ensayos tribológicos de multirrayado	94
4.2.2.3.2.	Ensayos tribológicos de rayado baja carga progresiva	98
Capítulo 5	CONCLUSIONES.....	102
Capítulo 6	BIBLIOGRAFÍA.....	106

Abreviaturas y símbolos

A	Área
BL	Lubricación límite
DMA	Análisis dinámico-mecánico
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
E'	Módulo de almacenamiento
E''	Módulo de pérdida
EDX	Espectroscopía de energías dispersivas de rayos X
EHL	Lubricación elastohidrodinámica
FN	Fuerza normal
Ff	Fuerza de fricción
FTIR	Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier
GCA	Accesorio de enfriamiento por gas
H	Espesor de capa lubricante
HDL	Lubricación hidrodinámica
HPA	Anhídrido hexahidroftálico
LI	Líquido iónico
NTC	Nanotubos de carbono
PA	Anhídrido ftálico
PIL	Líquido iónico prótico
Pd	Profundidad de penetración
PTFE	Politetrafluoroetileno
R	Constante universal de los gases
Ra	Rugosidad media superficial
Rd	Penetración residual
Rg	Radio efectivo de las moléculas de un lubricante

SEM	Microscopía electrónica de barrido
$\tan \delta$	Tangente de pérdida
Td	Temperatura de degradación
TEM	Microscopía de transmisión electrónica
Tf	Temperatura de fusión
TFL	Régimen de lubricación por película delgada
Tg	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos
σ	Esfuerzo (tensión)
ϵ	Deformación
δ	Ángulo de fase
μ	Coeficiente de fricción
μ_s	Componente estático del coeficiente de fricción
μ_k	Componente dinámico del coeficiente de fricción
η	Viscosidad dinámica
%R	Porcentaje de recuperación viscoelástica

Índice de figuras

Figura 1. Movimiento por a) rodadura y b) deslizamiento	3
Figura 2. Representación grafica del coeficiente estatico y dinamico	4
Figura 3. Rugosidad superficial y áreas de contacto.	5
Figura 4. Factores que intervienen en el tipo de desgaste.	5
Figura 5. Mecanismo de desgaste por adhesión	5
Figura 6. a) Mecanismo de desgaste por abrasión de dos cuerpos y b) Mecanismo de desgaste por abrasión de tres cuerpos.	6
Figura 7. Mecanismo de desgaste por erosion.....	6
Figura 8. Mecanismo de desgaste por fatiga	7
Figura 9. Curva de Stribeck.....	9
Figura 10. Mapa de lubricación.....	10
Figura 11. Estructura química del grupo epoxi.	12
Figura 12. Mecanismo de autorreparación mediante enlaces reversibles.....	15
Figura 13. Mecanismo de autorreparación asistido por microcápsulas.	16
Figura 14. Síntesis de PILs.....	17
Figura 15. Proceso Spin coating.	20
Figura 16. Estructura química del líquido iónico Oleato de bis (2-hidroxietil) amonio o DO	26
Figura 17. Termograma del líquido iónico DO.	27
Figura 18. Espectro infrarrojo del líquido ionico DO y números de onda.....	28
Figura 19. Microscopio óptico de luz polarizada.....	28
Figura 20. Nucleación y crecimiento de esferulitas durante el enfriamiento de un polímero fundido.	29
Figura 21. Cruces de Malta.	29
Figura 22. DSC líquido iónico	30
Figura 23. DSC del líquido iónico DO.	30
Figura 24. Sistema epoxi es Ampreg 22	31
Figura 25. Estructura química del prepolímero DGEBA.....	31
Figura 26. Esquema del proceso de formación de la resina epoxi por la acción de aminas como agente endurecedor.	31
Figura 27. Microestructura del acero inoxidable AISI 316L.....	32
Figura 28. a) Pastilla de Poliéstireno usada como sustrato para los films, b) film obtenido.	33
Figura 29. Estructura química del PS.....	33
Figura 30. Estufa Binder VD 23.....	35
Figura 31. Rugosidad Ra.....	36
Figura 32. Rugosímetro de laboratorio Profiltest SM-7	36
Figura 33. Spin coater 150i/200i infinite.	37
Figura 34. Empastilladora metalográfica Hitech Europe EP15	38
Figura 35. Limpiador por ultrasonidos.	38
Figura 36. Báscula digital	39
Figura 37. Calorímetro diferencial de barrido DSC 822E.....	40
Figura 38. Gota de líquido en equilibrio sobre una superficie horizontal y ángulo de contacto producido.	40
Figura 39. Medidor de ángulo de contacto DSA.....	41
Figura 40. Medida de ángulo de contacto.	41
Figura 41. Analizador dinámico-mecánico DMA Q800.	42
Figura 42. Microperfilómetro Talysurf CLI 500.....	43
Figura 43. Huella de desgaste a) cálculo de volumen de desgaste b) cálculo del daño superficial.	44
Figura 44. Espectrofotómetro infrarrojo Thermo Nicolet 5700.	45
Figura 45. Analizador termogravimétrico TGA/DSC 1HT.	47

Figura 46. Medidor de Espesor QNIX 7500.....	48
Figura 47. Microscopio óptico Leica DMR.	48
Figura 48. Microscopio de barrido electrónico S-3500N.	49
Figura 49. Rayador Scratch tester.	50
Figura 50. Micrografía del indentador de diamante utilizado.	50
Figura 51. Tribómetro punzón sobre disco.	51
Figura 52. Micrómetro modelo Filetta.....	51
Figura 53. Condiciones de ensayo en spin coater.....	54
Figura 54. Penetrador con bola de acero AISI 316L	57
Figura 55. Cálculo de la transición vítrea.	59
Figura 56. Desfase entre la fuerza (N) y el desplazamiento (μm) que sufre el material al aplicar una fuerza sinusoidal variando la temperatura.	60
Figura 57. Respuesta viscoelástica.	60
Figura 58. Componentes del módulo.	60
Figura 59. Relación de los módulos con el ángulo de fase.	61
Figura 60. Mordaza para ensayo de tracción de film en DMA.....	61
Figura 61. Termograma del film de resina epoxi pura (pérdida de peso con la temperatura e integración de la curva).....	64
Figura 62. Termograma del film de resina con líquido iónico (pérdida de peso con la temperatura e integración de la curva)	65
Figura 63. Curva TGA de RE y RE+9%DO	65
Figura 64. Análisis de calorimetría diferencial de barrido del film de resina pura.....	66
Figura 65. Análisis de calorimetría diferencial de barrido del film de resina con líquido iónico DO.	66
Figura 66. Curvas DSC de RE, RE+9% DO.....	67
Figura 67. Evolución del módulo E' con la temperatura de los films de resina y de resina con líquido iónico DO.	68
Figura 68. Evolución del módulo E'' con la temperatura de los films de resina y de resina con líquido iónico DO.	69
Figura 69. Evolución de $\tan \delta$ con la temperatura de los films de resina y de resina con líquido iónico DO.	70
Figura 70. Coeficiente de fricción de las muestras de RE y RE+9%DO en función del número de rayados.....	72
Figura 71. Profundidad de penetración de las muestras de RE y RE+9%DO en función del número de rayados.	73
Figura 72. Profundidad residual de las muestras de RE y RE+9%DO en función del número de rayados.....	73
Figura 73. Recuperación viscoelástica (%) de las muestras de RE y RE+9%DO en función del número de rayados.	74
Figura 74. Micrografías (SEM y microscopio óptico) de las huellas de desgaste de los ensayos tribológicos con carga 1N sobre los recubrimientos de nanocomposites de matriz epoxi.	75
Figura 75. Micrografías SEM y mapa elemental del hierro y el carbono.	76
Figura 76. Análisis puntual de la huella en el recubrimiento de RE+9%DO.	76
Figura 77. Evolución del coeficiente de fricción con el aumento de la carga aplicada de las muestras de RE y RE+9%DO	77
Figura 78. Evolución de la profundidad de penetración con el aumento de la carga aplicada de las muestras de RE y RE+9%DO	77
Figura 79. Evolución de la profundidad residual con el aumento de la carga aplicada de las muestras de RE y RE+9%DO	78
Figura 80. Micrografías (SEM y microscopio óptico) de las huellas obtenidas tras los ensayos de carga progresiva sobre el nanocomposite de matriz epoxi con líquido iónico DO.....	79
Figura 81. Micrografías SEM, mapa elemental de hierro y carbono.	79

<i>Figura 82. Análisis puntual de la huella en el recubrimiento de RE.</i>	<i>80</i>
<i>Figura 83. Micrografías SEM y mapa elemental del hierro y el carbono en el recubrimiento de RE+9%DO.....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 84. Análisis puntual de la huella en el recubrimiento de RE+9%DO.</i>	<i>81</i>
<i>Figura 85. Evolución del coeficiente de fricción con la distancia en los ensayos punzón sobre disco realizado sobre el recubrimiento de una capa resina pura.</i>	<i>83</i>
<i>Figura 86. Micrografía (microscopio óptico) de la huella generada en los ensayos punzón sobre disco en el recubrimiento de resina pura (1 capa).</i>	<i>84</i>
<i>Figura 87. Micrografía (microscopio óptico) de la huella generada en los ensayos punzón sobre disco sobre la bola de acero 316L del punzón.</i>	<i>84</i>
<i>Figura 88. Evolución del coeficiente de fricción con la distancia en los ensayos punzón sobre disco realizado sobre el recubrimiento de doble capa resina pura.</i>	<i>85</i>
<i>Figura 89. Micrografía (microscopio óptico) de la huella generada en los ensayos punzón sobre disco en el recubrimiento de resina pura (2 capas).....</i>	<i>86</i>
<i>Figura 90. Micrografías (microscopio óptico y SEM) de la huella generada en los ensayos punzón sobre disco sobre la bola de acero 316L del punzón y mapa elemental de hierro, carbono y oxígeno.</i>	<i>86</i>
<i>Figura 91. Evolución del coeficiente de fricción con la distancia en los ensayos punzón sobre disco realizado sobre el recubrimiento de una capa de resina con líquido iónico DO.</i>	<i>87</i>
<i>Figura 92. Micrografía (microscopio óptico) de la huella generada en los ensayos punzón sobre disco en el recubrimiento de resina con líquido iónico DO (1 capa).....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 93. Micrografías (microscopio óptico y SEM) de la huella generada en los ensayos punzón sobre disco sobre la bola de acero 316L del punzón y mapa elemental de hierro, carbono y oxígeno.</i>	<i>88</i>
<i>Figura 94. Evolución del coeficiente de fricción con la distancia en los ensayos punzón sobre disco realizado sobre el recubrimiento de doble capa de resina con líquido iónico DO.....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 95. Micrografía (microscopio óptico) de la huella generada en los ensayos punzón sobre disco en el en el recubrimiento de resina con líquido iónico DO (2 capas).....</i>	<i>90</i>
<i>Figura 96. Micrografía (microscopio óptico) de la huella generada en los ensayos punzón sobre disco sobre la bola de acero 316L del punzón.....</i>	<i>90</i>
<i>Figura 97. Evolución del coeficiente de fricción con la distancia en los ensayos punzón sobre disco realizado sobre los recubrimientos de resina y de resina con líquido iónico DO de simple y doble capa.</i>	<i>91</i>
<i>Figura 98. Topografías superficiales de las huellas de desgaste bajo 2 N de carga para los distintos recubrimientos.....</i>	<i>92</i>
<i>Figura 99. Coeficiente de fricción de las muestras de acero y acero con de liquido ionico DO en función del número de rayados.....</i>	<i>95</i>
<i>Figura 100. Profundidad de penetración de las muestras de acero y acero con líquido ionico DO en función del número de rayados.</i>	<i>95</i>
<i>Figura 101. Profundidad residual de las muestras de acero y acero con líquido ionico DO en función del número de rayados.....</i>	<i>96</i>
<i>Figura 102. Recuperación viscoelástica (%) de las muestras de acero y acero con liquido ionico DO en función del número de rayados.</i>	<i>96</i>
<i>Figura 103. Micrografías (SEM y microscopio óptico) de las huellas de desgaste de los ensayos tribológicos con carga 1N sobre acero puro y acero con DO.</i>	<i>97</i>
<i>Figura 104. Micrografías SEM de las huellas de desgaste de los ensayos tribológicos con carga 1N sobre acero puro y acero con DO.....</i>	<i>97</i>
<i>Figura 105. Evolución del coeficiente de fricción con el aumento de la carga aplicada de las muestras de acero y acero con líquido iónico DO.</i>	<i>98</i>
<i>Figura 106. Evolución de la profundidad de penetración con el aumento de la carga aplicada de las muestras de acero y acero con liquido ionico DO.</i>	<i>98</i>

<i>Figura 107. Evolución de la profundidad residual con el aumento de la carga aplicada de las muestras de acero y acero con liquido ionico DO.</i>	<i>99</i>
<i>Figura 108. Micrografías (SEM y microscopio óptico) de las huellas de desgaste tras los ensayos de carga progresiva sobre acero puro y acero con DO.</i>	<i>99</i>
<i>Figura 109. Micrografías SEM de las huellas de desgaste obtenidas tras los ensayos de carga progresiva sobre acero puro y acero con DO.</i>	<i>100</i>

Índice de tablas

Tabla 1. Composición química del acero al carbono S235JR.....	26
Tabla 2. Propiedades del líquido iónico DO.....	26
Tabla 3. Propiedades del acero AISI 316L.....	32
Tabla 4. Composición química del acero AISI 316L (en%).....	32
Tabla 5. Propiedades del PS. Datos de CES Edupack 2010.....	34
Tabla 6. Condiciones de los ensayos de carga progresiva para los nanocomposites de RE.....	56
Tabla 7. Condiciones de los ensayos de multirrayado sobre los nanocomposites de RE y RE con líquido iónico.....	56
Tabla 8. Condiciones de los ensayos de multirrayado sobre líquido iónico DO.....	56
Tabla 9. Condiciones de los ensayos de punzón sobre disco en recubrimientos de simple y doble capa.....	57
Tabla 10. Medida de espesores de los distintos films.....	64
Tabla 11. Valores de Td (°C) para RE y RE+9%DO.....	66
Tabla 12. Valores de Tg (°C) para RE y RE+9%DO.....	67
Tabla 13. Valores de E' (desviación típica) de los films de resina y de resina con líquido iónico DO.....	68
Tabla 14. Valores de E'' (desviación típica) de los films de resina y de resina con líquido iónico DO.....	69
Tabla 15. Valores de tan δ (desviación típica) de los films de resina y de resina con líquido iónico DO.....	70
Tabla 16. Resumen, valores de E', E'', δ (desviación típica) de los films de resina y de resina con líquido iónico DO.....	70
Tabla 17. Ángulo de contacto de agua sobre los recubrimientos de nanocomposites de matriz epoxi.....	71
Tabla 18. Valores medios y desviaciones estándar de Pd, Rd, %R (μm) y coeficiente de fricción para los recubrimientos de matriz epoxi, tras 15 rayados.....	74
Tabla 19. Porcentaje de hierro carbono y oxígeno dentro y fuera de la huella.....	76
Tabla 20. Porcentaje de hierro carbono y oxígeno dentro y fuera de la huella en el recubrimiento de RE.....	80
Tabla 21. Porcentaje de hierro carbono y oxígeno dentro y fuera de la huella del rec. de RE+9%DO.....	81
Tabla 22. Espesores (desviación típica) de los recubrimientos sobre acero.....	82
Tabla 23. Valores medios (desviaciones estándar) de fricción de los ensayos punzón sobre disco realizado sobre el recubrimiento de una capa resina pura.....	83
Tabla 24. Valores medios (desviaciones estándar) de fricción de los ensayos punzón sobre disco realizado sobre el recubrimiento de doble capa resina pura.....	85
Tabla 25. Valores medios (desviaciones estándar) de fricción de los ensayos punzón sobre disco realizado sobre el recubrimiento de una capa de resina con líquido iónico DO.....	87
Tabla 26. Valores medios (desviaciones estándar) de fricción de los ensayos punzón sobre disco realizado sobre el recubrimiento de doble capa de resina con líquido iónico DO.....	89
Tabla 27. Daño superficial de los ensayos tribológicos punzón disco sobre recubrimientos de matriz epoxi aplicando 0,49N de carga durante 500m.....	92
Tabla 28. Valores de rugosidad dentro y fuera de las huellas creadas con los ensayos punzón sobre disco en los recubrimientos de matriz epoxi pura y en los nanocomposites de matriz epoxi con líquido iónico DO.....	93
Tabla 29. Medida de la tensión superficial del líquido iónico DO sobre la superficie mecanizada (Ra= nm).....	94
Tabla 30. Medidas promedio de los ángulos de contacto del líquido iónico DO sobre acero.....	94
Tabla 31. Valores medios y desviaciones estándar de Pd, Rd, %R (μm) y coeficiente de fricción para las muestras de acero y acero con líquido iónico DO en el rayado 5.....	96

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1. TRIBOLOGÍA

1.1.1. Definición

Según la Real Academia Española de la Lengua, la tribología es la “técnica que estudia el rozamiento entre los cuerpos sólidos, con el fin de producir mejor deslizamiento y menor desgaste de ellos”.

El término tribología se compone de las dos palabras “tribo” y “logia”. Por un lado, “Tribos” que proviene de la palabra griega “τριβος” (tribos) que significa frotamiento rozamiento; y por otro lado “-logia” que también proviene del griego (-λογία), que significa ciencia.

Así pues, es la ciencia que estudia la fricción, el desgaste que tiene lugar de la interacción entre dos superficies en contacto y en movimiento relativo, y sus efectos asociados, tratando de prevenirlos con mejores diseños y prácticas de lubricación.

La interacción de dos superficies se manifiesta mediante disipación de energía (coeficiente de rozamiento) modificación de características básicas (rugosidad) alteración de propiedades físicas (dureza) y/o pérdida de material (desgaste).

La tribología se considera una ciencia multidisciplinar ya que el entendimiento de las interacciones superficiales implica tener conocimientos en varias disciplinas incluyendo la física, química, matemáticas termodinámica, transferencia de calor y de la ciencia de materiales.

En general, todo cuerpo en movimiento forma parte de un sistema tribológico en el que pueden intervenir dos o más sólidos, sólidos y líquidos, así como también sólidos y gases.

La tribología no sólo es aplicable a temas de ingeniería, sino que existe en muchos aspectos de nuestra vida diaria, sin que lo apreciemos, como es el caso de las articulaciones de nuestro cuerpo, donde, por ejemplo, el líquido sinovial es el encargado de que no se toquen los huesos, actuando pues como lubricante y evitando el desgaste de los huesos y por consiguiente, el dolor de la persona.

Aunque no empezó a usar el término de tribología hasta mediados los años 60, hasta la aparición del informe Jost en Gran Bretaña, el concepto se utilizaba desde la antigüedad [1]-[3].

1.1.2. La importancia de la tribología en la industria

Estudios llevados a cabo a través del mundo por miembros de la Society of Tribology and Lubrication Engineers calculan que el 30% del consumo mundial de energía se desperdicia en forma de calor debido a la fricción o rozamiento. Además, la mitad de las piezas que se fabrican tienen como único objetivo reemplazar otras que se han deteriorado a consecuencia de su uso. Esto nos da una idea de lo importante que es la optimización de las condiciones de rozamiento, para disminuir la pérdida de energía y reducir los costos del consumo [4].

Las consecuencias del rozamiento son el calentamiento de las zonas de contacto y el desgaste de los cuerpos en contacto. Ninguno de los dos fenómenos es deseable y deben ser mantenidos dentro de márgenes tolerables. El rozamiento, a través del calentamiento, produce la pérdida de energía. El desgaste origina la pérdida de materia y posteriormente una posible rotura de los componentes de la máquina. Es muy importante tener en cuenta que la fricción no se puede evitar, pero sí se puede minimizar.

Debido al gran impacto tanto económico como ambiental es prioritario tener la capacidad de controlar adecuadamente a los dos “culpables” de todo: la fricción y el desgaste. La Tribología es un área de la Ingeniería de Superficies que precisamente se encarga de estudiar ambos fenómenos. Esta ciencia no sólo puede aplicarse en la fase de creación de un nuevo producto, sino también como opción de optimización de productos existentes.

Para reducir la fricción, se está estudiando el uso de recubrimientos avanzados de baja fricción, se están realizando mejoras en el acabado superficial de las superficies en deslizamiento y componentes del motor y de la transmisión y se están desarrollando nuevos lubricantes y aditivos de altas prestaciones.

Entre otras muchas aplicaciones científicas y tecnológicas, los líquidos iónicos (ILs, del inglés, ionic liquids) están produciendo un profundo impacto en ciencia de materiales y en tribología [5].

1.1.3. Fundamentos de la tribología

La tribología se centra en el estudio de tres fenómenos:

1. La fricción entre dos cuerpos en movimiento.
2. El desgaste como efecto natural de este fenómeno.
3. La lubricación como un medio para reducir el desgaste.

A continuación, se expondrán los conceptos de tales fenómenos.

1.1.3.1. Fricción o rozamiento hidrodinámico

La fricción puede entenderse como la resistencia que ofrece un cuerpo cuando se mueve sobre otro [6]. Esta definición incluye dos clases de movimientos relativos: deslizamiento y rodadura; ambos movimientos se ven claramente explicados en la Figura 1:

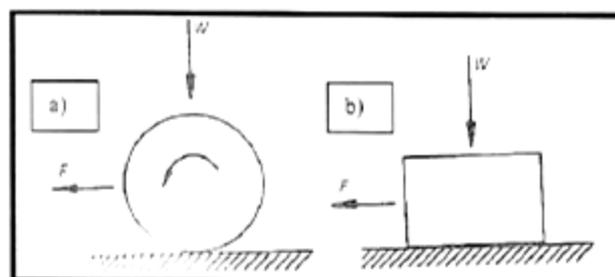


Figura 1. Movimiento por a) rodadura y b) deslizamiento

Estas dos formas de fricción no son independientes. En la mayoría de sistemas físicos ambas conviven en el mismo movimiento. En los dos movimientos se necesita una fuerza tangencial o de fricción para mover un cuerpo situado sobre la superficie. La relación entre la fuerza de fricción (F_r) y la fuerza normal aplicada en el movimiento (F_N) se denomina coeficiente de fricción y se denota por el símbolo μ :

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

Este coeficiente expresa la pérdida gradual de energía cinética, donde parte de esta energía se disipa en forma de calor y otra parte interviene en los procesos de deformación, dando lugar al desgaste de las superficies en contacto. La fricción de un contacto está influida por gran cantidad de parámetros, incluyendo la geometría de las superficies en contacto, sus propiedades, las condiciones y el lubricante utilizado [7].

En la mayoría de dispositivos, la energía invertida en fricción no suele contribuir de manera eficiente en el mecanismo en el que se produce y normalmente se transforma en calor perdido. Por tanto, normalmente se intenta reducir. En otras aplicaciones, por el contrario, se busca una alta fricción, por ejemplo en frenos.

Si se observa la superficie de un material en el microscopio, por muy pulida que esté la superficie, se puede apreciar a escala microscópica que la superficie no es perfectamente lisa, sino que es rugosa, formando crestas y valles. Cuando dos superficies son puestas en contacto, el movimiento de una respecto a la otra genera fuerzas tangenciales llamadas fuerzas de fricción, las cuales tienen sentido contrario a la fuerza aplicada.

La naturaleza de este tipo de fuerzas está ligada a las interacciones entre las partículas microscópicas de las dos superficies implicadas. Por ello, existen dos tipos de fuerzas de fricción: la fricción estática, que es la fuerza necesaria para superar la barrera de energía potencial entre átomos e iniciar el desplazamiento, y la fricción dinámica que es el mecanismo de disipación de energía al desplazarse los átomos uno sobre otro (Figura 2). Este valor suele ser más bajo que el estático [8].

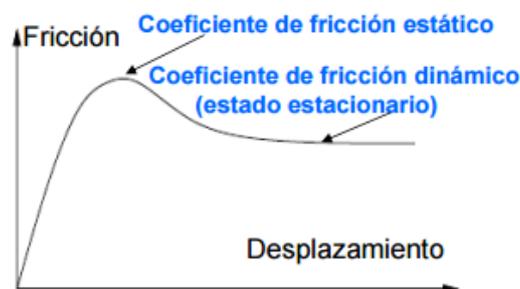


Figura 2. Representación grafica del coeficiente estatico y dinamico

1.1.3.2. Desgaste de materiales

Según la Norma ASTM G40-05, se define al desgaste como el “daño que se produce en una superficie sólida, generalmente con pérdida progresiva de material, debido al movimiento relativo entre la superficie y otra sustancia o sustancias en contacto con ella” (Figura 3). El desgaste no es una propiedad del material sino el resultado de la

interacción de un sistema tribológico. El desgaste genera las mayores pérdidas económicas en la industria.

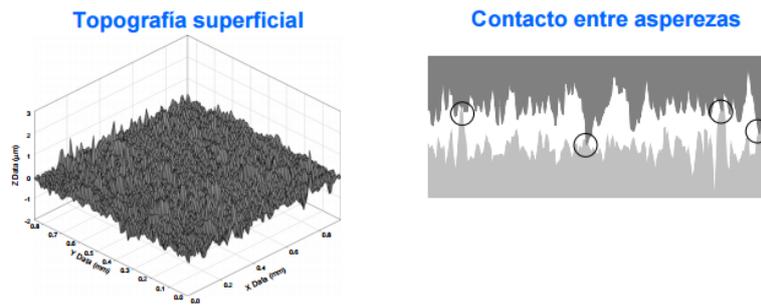


Figura 3. Rugosidad superficial y áreas de contacto.

Se tendrá pues, desgaste, siempre que haya movimiento relativo entre dos sólidos que soporten una carga.

La magnitud y el tipo de desgaste están determinados por las propiedades de los dos materiales sometidos al rozamiento, por el medio lubricante intermedio, y el medio circundante, además de otros factores externos como la presión entre ambos materiales, la velocidad de movimiento relativo y la temperatura, etc (Figura 4).

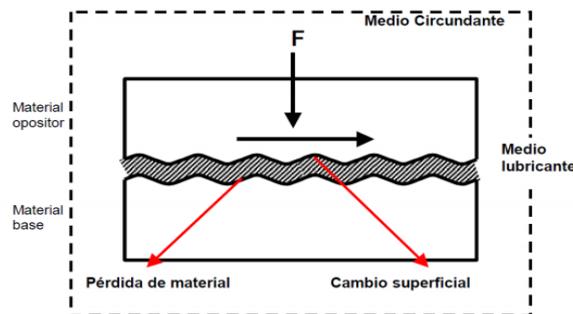


Figura 4. Factores que intervienen en el tipo de desgaste.

Existen diferentes mecanismos de desgaste en materiales metálicos que pueden darse de manera independiente o simultánea. Los explicamos a continuación.

1.1.3.2.1. Adhesión

Se produce cuando dos superficies metálicas son puestas en contacto bajo carga se pueden formar fuertes uniones adhesivas en los puntos en los que las asperezas entran en contacto. Si forzamos a estas superficies a moverse tangencialmente, parte de las uniones se deformarán de manera que se producirá el arranque de fragmentos y transferencia de material de la superficie más blanda a la más dura (Figura 5).

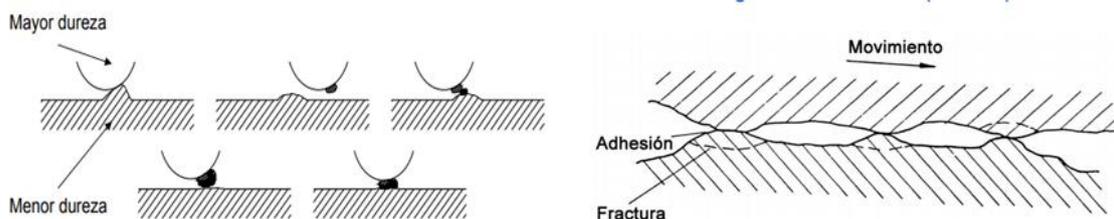


Figura 5. Mecanismo de desgaste por adhesión

El desgaste adhesivo puede producirse de forma rápida, dando lugar al “gripado” de piezas móviles en sistemas mecánicos. En este tipo de desgaste se puede producir un alto grado de transporte de materiales de una pieza a otra quedando fuertemente adheridos en forma de soldaduras en frío [8].

1.1.3.2.2. Abrasión

Es uno de los principales problemas de desgaste en la industria. Se suele diferenciar entre “abrasión de dos cuerpos”, la que se produce cuando el material es eliminado de la superficie más blanda a causa de las asperezas de la superficie más dura, y “abrasión de tres cuerpos”, que tiene lugar cuando el daño es producido por alguna partícula abrasiva ajena al contacto, a menudo contaminantes (

Figura 6).

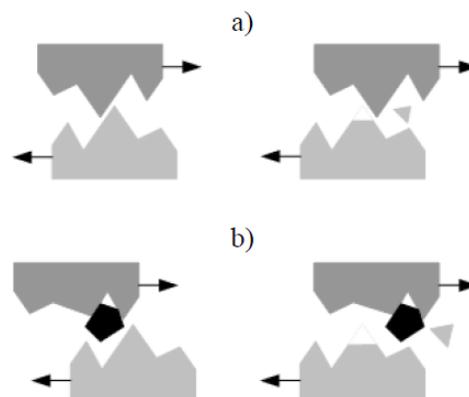


Figura 6. a) Mecanismo de desgaste por abrasión de dos cuerpos y b) Mecanismo de desgaste por abrasión de tres cuerpos.

1.1.3.2.3. Erosión

Se produce por el impacto de partículas incidentes (choque mecánico). Estas partículas externas inciden contra el material con una velocidad y un ángulo determinado, por lo que el desgaste depende de la velocidad y dureza de las partículas incidentes. Para evaluar el desgaste, se mide la pérdida de peso en relación a la unidad de peso de partícula incidente. En materiales dúctiles, la máxima pérdida de material se da a ángulos bajos (por arranque de material), sin embargo, en materiales frágiles se da a 90° (por propagación de grietas) (Figura 7).



Figura 7. Mecanismo de desgaste por erosión

1.1.3.2.4. Fatiga superficial

Si las superficies soportan cargas cíclicas, en la superficie del material se pueden generar grietas, que con los sucesivos ciclos de carga se irán propagando y ramificando produciendo el deterioro del material y el desprendimiento de partículas (Figura 8).

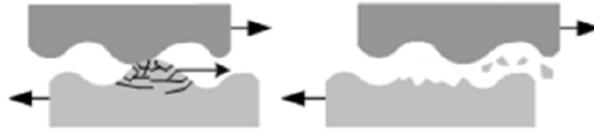


Figura 8. Mecanismo de desgaste por fatiga

1.1.3.2.5. Desgaste con un elemento químico activo adicional, habitualmente oxidación y/o corrosión.

En presencia de altas temperaturas o de agentes químicos agresivos, se produce desgaste corrosivo u oxidativo, que aparece en numerosos contactos, independientemente de si éstos están lubricados o no. La razón básica de esta forma de desgaste es una reacción química entre el material y un medio corrosivo, que puede ser un agente químico del propio lubricante o incluso el aire. Para prevenir el desgaste corrosivo, se añaden inhibidores de la corrosión al fluido lubricante. Sin embargo, la adición de estos inhibidores puede resultar contraproducente para otras funciones del lubricante[10].

1.1.3.3. Lubricación

La reducción y control de los dos fenómenos citados es uno de los principales objetivos de los lubricantes ya que, como se ha visto, suponen pérdidas importantes para la industria. Por ello la lubricación es una parte fundamental en el diseño mecánico.

La función esencial de la lubricación es interponerse entre el contacto de dos cuerpos, facilitando su movimiento relativo, reduciendo la fuerza de fricción entre ambos y evitando cualquier tipo de desgaste. Existen lubricantes sólidos, líquidos y gaseosos [11].

Un lubricante además de facilitar el movimiento relativo y evitar el contacto directo entre dos superficies también debe eliminar de manera rápida y eficaz el aumento de la temperatura producido por el cizallamiento del lubricante. Por ello, éste debe poseer una conductividad térmica adecuada para actuar al mismo tiempo como refrigerante en el contacto [12].

Además, es importante que el lubricante presente baja volatilidad e inflamabilidad, debido a las altas temperaturas alcanzadas en el contacto [13].

La viscosidad del lubricante, la carga aplicada y la velocidad de deslizamiento son los factores más importantes que influyen en el rendimiento de lubricación. La viscosidad es una de las propiedades más importantes en aceites lubricantes, por ello se está estudiando esta propiedad en los líquidos iónicos utilizados como lubricantes y como

aditivos [14]. Una alta viscosidad formará una capa de lubricante estable que impedirá el contacto entre las superficies. Sin embargo, lubricantes con elevadas viscosidades incrementarán los coeficientes de fricción.

Según el espesor de película formado en el contacto, se puede distinguir entre tres tipos o regímenes de lubricación: lubricación hidrodinámica (HDL), lubricación elastohidrodinámica (EHL) y lubricación límite (BL).

El régimen de lubricación existente entre dos cuerpos en contacto deslizante, varía dependiendo de la velocidad, la carga, la viscosidad del lubricante, la geometría del contacto y la rugosidad de las superficies que lo forman.

En lubricación en régimen hidrodinámico (HDL) o por película gruesa no hay desgaste y el coeficiente de fricción se debe al contacto entre las caras intermoleculares del lubricante, esto ocurre cuando la viscosidad del fluido y la velocidad de deslizamiento son lo suficientemente altas, o la carga es baja [15]. La lubricación hidrodinámica recibe su nombre debido a que la película de fluido se produce por el movimiento relativo de las superficies sólidas y el aumento de la presión del fluido. En la lubricación hidrodinámica, una película de líquido separa las superficies, evita el desgaste y reduce la fricción. La película hidrodinámica se forma cuando la geometría, el movimiento de la superficie y la viscosidad del fluido se combinan para aumentar la presión de fluido lo suficiente para soportar la carga. El aumento de la presión separa las superficies y evita el contacto [16].

Por otro lado está la lubricación no hidrodinámica o lubricación límite (BL). Sabemos que una superficie tendrá asperezas diminutas (picos) que estarán en contacto si dos placas se colocan juntas. Si una de las placas se desliza sobre la otra, entonces aumenta la fricción y las asperezas se rompen. La lubricación límite sucede cuando la viscosidad y la velocidad son bajas, o la carga es alta, y el espesor de lubricante es tan pequeño que forma una capa a nivel molecular sobre el metal, ya sea por adsorción física o química. Los aditivos del lubricante suelen verse atraídos por las cargas positivas de la superficie del metal y en la cola se sitúa el hidrocarburo. Los primeros estudios metódicos del mecanismo de la lubricación por película delgada fueron efectuados por Hardy (1920), quien primero empleó el término de "lubricación límite". Sus trabajos fueron proseguidos y desarrollados por Bowden y Tabor (1950), cuyas teorías han sido difundidas y ampliamente reconocidas hasta hoy en día [17]. Cuando las condiciones de lubricación son severas, el líquido no es capaz de evitar el contacto entre superficies y se produce la lubricación límite. En este caso, la fricción y el desgaste aumentan y también puede dar lugar a reacciones triboquímicas que, según el caso, pueden ser beneficiosas o perjudiciales.

El último tipo de lubricación, la lubricación elastohidrodinámica (EHL), se genera como consecuencia de cargas elevadas en los contactos que producen un aumento de viscosidad en el lubricante y deformaciones elásticas en los cuerpos. Al aumentar la viscosidad, aumenta la distribución de presión y la capacidad de carga. Por ello, en la lubricación elastohidrodinámica, el espesor mínimo de película depende de la viscosidad, de la velocidad y de la presión. Si aumenta la presión, la película disminuye

y se produce el contacto entre superficies debido a la rugosidad. Esta situación da lugar a lubricación mixta, fase intermedia entre la lubricación límite y la hidrodinámica.

Las condiciones de lubricación serán óptimas cuando la película de lubricante entre las dos superficies en movimiento relativo resulte lo suficientemente gruesa como para impedir el contacto, por lo que el espesor mínimo de la película debe ser algo superior a la suma de las rugosidades de ambas superficies.

Esta película puede lograrse, o bien manteniendo su espesor mediante un sistema de alimentación de lubricante bajo presión (lubricación hidrostática), o bien arrastrada por la superficie móvil gracias a su viscosidad en un régimen de fluencia laminar (lubricación hidrodinámica). La lubricación hidrostática es muy apropiada para velocidades relativas de deslizamiento bajas o incluso, para los momentos de arranque en las diferentes máquinas o mecanismos. El nivel de rozamiento es muy bajo en este régimen de lubricación.

La curva de Stribeck (Figura 9) explica los regímenes de lubricación en función del coeficiente de fricción y del parámetro de Hersey ($v \cdot \eta / F_N$), donde v es la velocidad de deslizamiento entre los cuerpos, η la viscosidad dinámica del lubricante y F_N la fuerza normal aplicada.

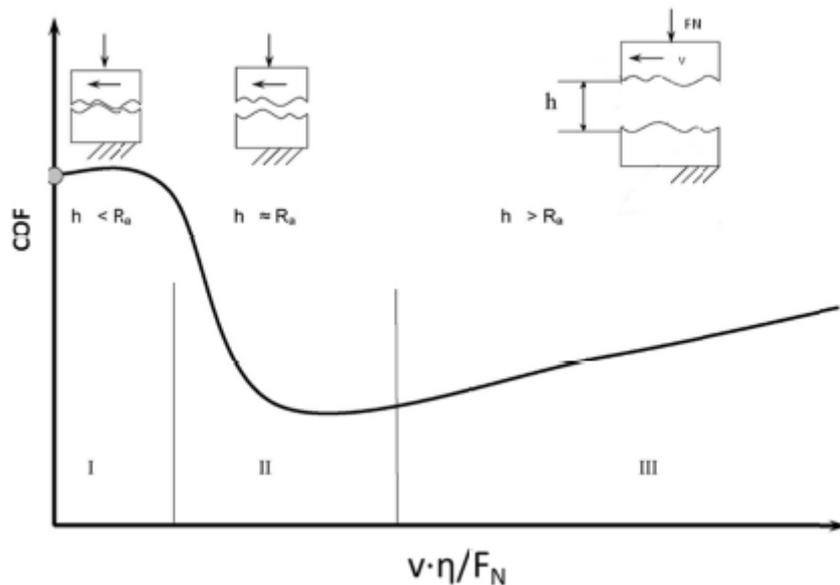


Figura 9. Curva de Stribeck.

En la Figura 9 se muestra la curva de Stribeck, donde la región I, representa la región de lubricación límite (BL) en la que el espesor de la capa de lubricante (h) es menor que la rugosidad de las superficies en contacto (R_a), la región II representa la lubricación elastohidrodinámica o mixta, en la que la fricción y el desgaste alcanzan valores bajos y estables y el espesor de la capa es del mismo orden que la rugosidad de las superficies. La región III representa la lubricación hidrodinámica, en la que no existe desgaste y la fricción se debe al contacto entre las capas intermoleculares del

lubricante. Es necesaria una alta viscosidad y alta velocidad en el contacto y una baja carga para que se de este tipo de lubricación [18].

El modelo propuesto por Stribeck describe incluso el comportamiento de contactos en seco, aunque muestra deficiencias en la estimación del valor de fricción cuando depende de la fuerza y se produce adhesión entre los cuerpos en contacto [19]. Por ello, se ha propuesto un nuevo mapa de lubricación, que se muestra en la Figura 10, en el que h , hace referencia al espesor de la película lubricante, y R_g al radio efectivo de las moléculas del lubricante.

Este modelo tiene en cuenta el llamado régimen de lubricación por película delgada (TFL), que representa la zona de transición entre la región EHL y BL. En esta zona, ni el comportamiento tribológico ni el espesor del contacto está definido por ninguna de las regiones adyacentes. En esta región se presentan ordenamientos en la orientación de las moléculas de lubricante y aumenta la capacidad de adsorción sobre las superficies del contacto. También difiere de la región BL en que el lubricante es capaz de fluir entre los cuerpos, por lo que la viscosidad es de gran importancia en esta región.

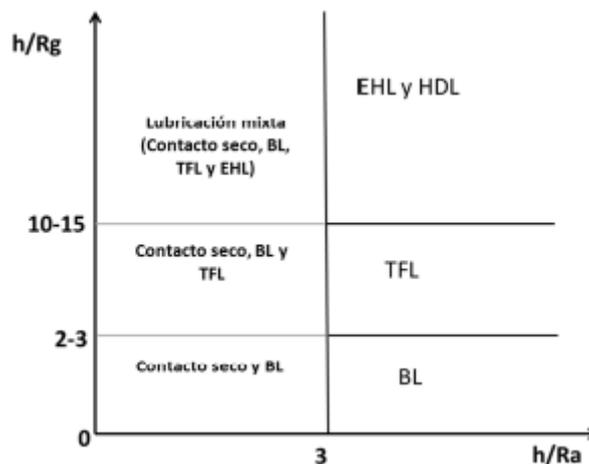


Figura 10. Mapa de lubricación.

1.2. POLÍMEROS

Un polímero, como su etimología sugiere, es un material cuya estructura está formada por unidades que se repiten. Esto da lugar a moléculas muy pesadas o macromoléculas [20]. Debido a su peculiar composición, los polímeros muestran propiedades únicas y muy diferentes a las que presentan materiales muy comunes como los metales o los cerámicos.

Los polímeros son, en general, compuestos de naturaleza orgánica, formados por átomos de carbono unidos entre sí. Forman largas cadenas, debido a la capacidad del átomo de carbono para enlazarse consigo mismo, dando lugar a las macromoléculas que anteriormente citábamos. Aunque el carbono es el principal elemento de estas cadenas, podemos encontrar otros elementos como hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, cloro, azufre, fósforo o flúor.

Los polímeros presentan baja densidad, baja temperatura de procesamiento, bajo coste de producción y posibilitan la fabricación de piezas con geometrías complejas. Además,

sus propiedades pueden ser modificadas mediante la incorporación de aditivos a su estructura[21].

En las últimas décadas, el desarrollo de la industria de los polímeros ha sido muy importante y actualmente sigue en auge. Se han mejorado los procesos de fabricación, se han instaurado nuevas aplicaciones y han sustituido a otros materiales tradicionales en muchas aplicaciones cotidianas. La constante búsqueda de nuevas aplicaciones ha fomentado el estudio de aditivos que permitan mejorar ciertas propiedades de los polímeros que pueden resultar insuficientes para algunas aplicaciones[22]. Algunas de las limitaciones generales de los polímeros son:

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

Existen numerosas clasificaciones de polímeros atendiendo a distintas 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 pocos entrecruzamientos. Se ablandan sin descomposición, pueden ser moldeados cuando se calientan y se endurecen en un estado vítreo cuando son suficientemente enfriados. Sus propiedades físicas dependen de su historial térmico, ya que se ven disminuidas generalmente si se funden y se moldean varias veces.

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 rígidos, que funden con descomposición o no funden y son generalmente insolubles en los disolventes más usuales.

Los elastómeros son polímeros que presentan una gran capacidad de deformación. Se trata de polímeros amorfos que a temperatura ambiente se encuentran sobre su temperatura de transición vítrea, hecho que permite esa capacidad elástica.

Los polímeros termoestables son más resistentes a la tracción y al impacto, a los disolventes y a las temperaturas altas que los polímeros termoplásticos. Sin embargo, la necesidad de un proceso de curado para su preparación y la alta fragilidad que presentan junto con su baja resistencia al desgaste, son algunos de los inconvenientes de su utilización.

1.2.1. Resina epoxi

Una resina epoxi es un polímero termoestable considerado como de bajo peso molecular, que contiene grupos epoxi (Figura 11).

Debido a sus excelentes propiedades mecánicas, su alta capacidad adhesiva a numerosos sustratos y su buena resistencia térmica y química, las resinas epoxi se utilizan en la actualidad para numerosas aplicaciones, como, adhesivo, material para recubrimientos de altas prestaciones o como material encapsulador [23]-[24].

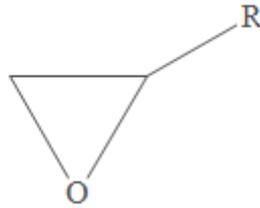


Figura 11. Estructura química del grupo epoxi.

La resina epoxi fue sintetizada en 1909 por Prileschajew[25]. Este tipo de polímero termoestable admite una gran variedad de agentes que activen las reacciones de curado, por lo que sus propiedades variarán dependiendo del tipo de agente de curado utilizado [26]-[27].

La estructura química de los grupos epoxi de una resina decide en gran medida sus propiedades finales. Por ejemplo, una cadena alifática corta de grupos epoxi (diglicil o hexadienol) provocará una baja viscosidad de la resina antes de curar, mientras que un anillo de grupos epoxi (digliciléter de bisfenol DGEBA o DGEBF) exhibirá buena resistencia térmica y una alta temperatura de transición vítrea (T_g). Esta última resina es la más utilizada en aplicaciones industriales[28].

El digliciléter de bisfenol A (DGEBA) se produce en la reacción de la epiclorhidrina con bisfenol A en presencia de un catalizador básico. Las propiedades del DGEBA dependerán del número de moléculas repetidas. Si posee pocas unidades repetidas, la molécula tendrá un bajo peso molecular. Las estructuras del DGEBA con bajo peso molecular tienden a ser líquidas, mientras que las de un alto peso molecular presentan mayor viscosidad, tendiendo a un estado de líquido viscoso o incluso sólido [29].

La superioridad de la resina epoxi con respecto a las resinas de poliéster, fenólicas o melamínicas, reside en su nula volatilidad, su baja reducción de volumen por contracción durante el curado, su buena resistencia química y la posibilidad de elegir el agente y las condiciones del curado [30]. La resina epoxi se forma mediante reacciones de entrecruzamiento (también llamado proceso de curado o de solidificación). En este proceso interviene el prepolímero en estado líquido y un agente de curado o catalizador de la reacción (también conocido como endurecedor). El agente de curado abarca desde aminas multifuncionales, ácidos, fenoles, alcoholes o tiazoles [31].

Los agentes de curado activan y controlan la reacción de curado de la resina. Dicha reacción es irreversible y su cinética, así como la temperatura de transición vítrea del material final dependerán de la estructura molecular de los agentes que intervienen: el prepolímero y el endurecedor.

Los agentes de curado se clasifican, según su estructura química, en: agentes de curado de tipo amina, básicos, anhídridos y catalíticos[32].

Los endurecedores de tipo amina son uno de los tipos más comúnmente utilizados y pueden ser, a su vez, clasificados en tres subcategorías: aminas alifáticas, aromáticas o cicloalifáticas.

En la reacción de curado de la resina epoxi en presencia de aminas como agente de curado, éstas reaccionan con la resina por adición nucleofílica.

Los agentes de curado de tipo básico pueden clasificarse en imidazoles y aminas terciarias. Los imidazoles se suelen usar como aceleradores de la reacción entre la resina epoxi y otros agentes de curado, aunque también pueden actuar como únicos agentes de curado. Las aminas terciarias actúan como precursoras de la reacción en presencia de agentes de curado de tipo poliamidas, aminas, anhídridos o polisulfidas.

Los agentes de curado de tipo anhídrido se utilizan en presencia de un catalizador de tipo amina. Los más frecuentemente utilizados son el anhídrido ftálico (PA), el 3,4,5,6-tetrahidroftálico (3,4,5,6-THPA) o el anhídrido hexahidroftálico (HHPA).

Los agentes de curado de tipo anhídrido reaccionan primero con grupos hidroxilos secundarios de la resina, dando lugar a monoéster y después, los nuevos grupos carboxilos reaccionan de nuevo con el grupo epoxi.

En el caso de la presencia de aminas terciarias, el grupo anhídrido es activado por la amina que provoca el comienzo de la reacción, por lo que ésta se puede llevar a cabo a una relativa baja temperatura.

Los agentes de curado de tipo catalítico son inertes bajo condiciones normales, pero muestran actividad bajo cierta estimulación, como puede ser la que provoca el calor o la luz. Estos tipos de agentes de curado pueden clasificarse en sales de bencilsulfonio, bencilpiridinio, bencilamonio y fosfonio.

El proceso de curado de la resina epoxi comprende la reacción química de los grupos epoxi de la resina con el agente de curado para formar una red tridimensional con un alto grado de entrecruzamiento[33]. En el proceso de curado influye la temperatura a la que se encuentren los componentes en el momento en el que tenga lugar la reacción química.

Agentes de curado como poliaminas alifáticas, poliaminas cicloalifáticas, poliaminas de bajo peso molecular o aminas aromáticas modificadas permiten el curado de la resina epoxi a temperatura ambiente. Estas condiciones de curado proporcionan bajas Tg para la resina final, elevada flexibilidad, alta resistencia al impacto y a los choques térmicos o eléctricos [34].

El curado con temperatura se realiza, generalmente, en presencia de poliaminas aromáticas, anhídridos, dicianamidas o hidrazidas como agentes de curado. El sistema de curado se suele dividir en dos etapas, una a alta temperatura y otra a temperatura más baja o ambiente. Este tipo de curado proporciona resinas con mayores valores de Tg, mayor resistencia a la tracción y mayor resistencia térmica que las resinas curadas a temperatura ambiente [35].

Otro tipo de curado se da en presencia de un fotoprecursor mediante luz infrarroja, ultravioleta o radiación por haz de electrones. En este caso, el tiempo necesario de curado se reduce radicalmente de horas a minutos. Además, este método permite un mayor control del proceso que el resto de métodos [36].

Debido al alto nivel de entrecruzamiento de sus cadenas poliméricas, las resinas epoxi muestran fragilidad y rigidez, y una pobre resistencia a la propagación de grietas que limitan su uso para muchas aplicaciones de tipo estructural, de ahí que se hayan realizado intentos de modificación de las propiedades de las resinas epoxi mediante aditivos que mejoren sus propiedades físicas.

1.2.1.1. Materiales autorreparables

Un material inteligente, es aquel que ha sido diseñado para responder a un estímulo concreto de una manera predeterminada. Los materiales autorreparables, son una nueva clase de materiales inteligentes con la capacidad de recuperar, total o parcialmente, una funcionalidad perdida.

El diseño de materiales inteligentes que puedan resistir condiciones medioambientales adversas, incluyendo oxidación, radiación, erosión, impactos, descomposición térmica y humedad, es un reto para la investigación en los últimos años. Un material que sea capaz de autorrepararse de una manera similar a la que lo hacen los animales o las plantas cuando tienen una herida podría proporcionar seguridad extra, aumentar la vida útil, reducir la probabilidad de fallo y disminuir el mantenimiento requerido y el coste de los sistemas de los que formen parte [37]. La mayoría de estos materiales activan su mecanismo reparador como respuesta a un estímulo mecánico. Sin embargo, existen diseños de materiales que responden a estímulos distintos de los de un daño mecánico. Estos estímulos pueden ser ópticos [38], térmicos [39], eléctricos [40] o químicos [41].

Los materiales autorreparables pueden clasificarse en intrínsecos o extrínsecos, atendiendo al modo en el que el material alcanza la capacidad de autorreparación. Cuando un material logra la autorreparación de una forma intrínseca, lo hace debido a una estructura química con enlaces reversibles. Si lo hace de forma extrínseca, el proceso de autorreparación comienza con la respuesta a un estímulo determinado mediante la liberación de un agente reparador que previamente se ha añadido a la matriz del material principal. Se han diseñado materiales autorreparables a partir de numerosos tipos de materiales como cerámicos[42], hormigones[43]-[45], composites [46]-[48] y polímeros [49]-[52].

En las últimas décadas, la investigación en Ciencia de Polímeros ha logrado, hasta cierto punto, sintetizar polímeros que inspirados en sistemas biológicos, son capaces de volver a un estado inicial, recuperando sus propiedades sin la intervención de un agente externo. En este caso, la reparación se consigue mediante una reversibilidad inherente de los enlaces en la matriz polimérica que actúa como agente reparador. Recientes estudios han logrado la reparación de una matriz de poliuretano de forma intrínseca (Figura 12) [53]. Pese a esta capacidad intrínseca, muchos de los polímeros que se engloban bajo esta clasificación requieren de un estímulo externo para iniciar el proceso de autorreparación. En el caso más sencillo, la autorreparación se produce

mediante un estímulo físico, por ejemplo, calentando el material se produce la difusión de las cadenas poliméricas seguida de la formación de nuevos entrecruzamientos que dan lugar al cierre de la grieta que dañaba al polímero [54]-[55].

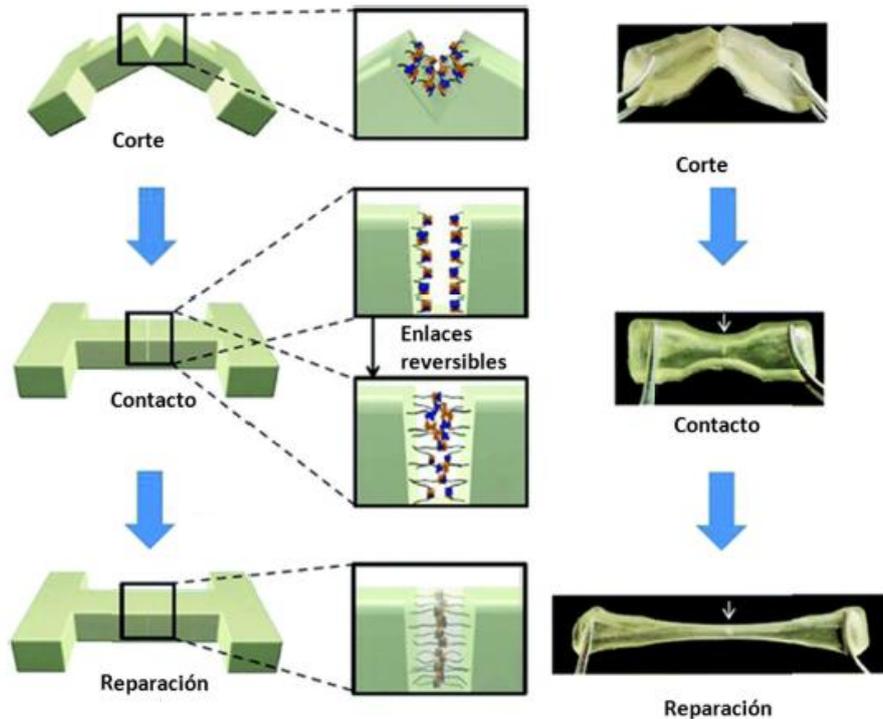


Figura 12. Mecanismo de autorreparación mediante enlaces reversibles.

Los primeros polímeros autorreparables sintetizados se realizaron mediante microcápsulas embebidas en la matriz polimérica, proporcionando al material una capacidad de autorreparación extrínseca. Las cápsulas contenían un líquido reparador que actuaría en caso de daño. Este agente reparador se libera por acción de la propagación de la grieta y con ayuda de un catalizador, polimeriza en la grieta (Figura 12). El inconveniente de este método, que a priori resolvía el problema de la propagación de grietas, es que el proceso de autorreparación no puede ejecutarse ilimitadamente.

Actualmente existen microcápsulas comerciales para recubrimientos poliméricos o incluso matrices poliméricas. El agente de curado se puede “almacenar” en la matriz del material en cápsulas de fibra de vidrio, permitiendo un amplio rango de agentes reparadores en su interior.

Imitando las venas en la biología humana, se han desarrollado sistemas autorreparadores vasculares, que incorporan el agente reparador en matrices poliméricas a través de microcanales. Esta idea fue desarrollada por Toohey et al.[56], quienes diseñaron una red de dicitopentadieno transportado por vasos de resina epoxi (Figura 13).

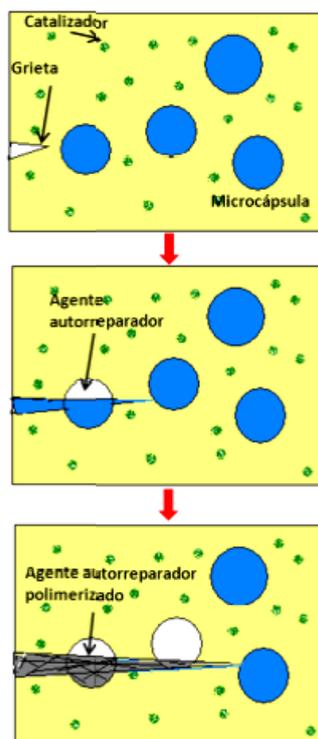


Figura 13. Mecanismo de autorreparación asistido por microcápsulas.

La incorporación de un agente reparador a una matriz polimérica puede alterar sus propiedades. Este es un aspecto crítico en la fase de diseño de un sistema autorreparador. Se pretende reparar el daño por grietas y evitar así la propagación de las mismas aumentando la vida útil del material, pero manteniendo o mejorando las propiedades mecánicas, térmicas o eléctricas.

Todos los antecedentes descritos se centran en la autorreparación de grietas. En el presente trabajo describiremos nuevos polímeros con capacidad de reparación de daños superficiales producidos por abrasión.

1.3. LIQUIDOS IÓNICOS

1.3.1. Resumen

Los líquidos iónicos han demostrado un comportamiento excelente en su uso como lubricantes de diferentes contactos mecánicos. Con este trabajo se busca reducir las pérdidas de energía por fricción y desgaste de los materiales de ingeniería en deslizamiento en mecanismos y sistemas, mediante el uso de nuevos lubricantes basados en líquidos iónicos. Estos nuevos líquidos iónicos son compatibles con el medioambiente, lo que no ocurre con los lubricantes convencionales.

1.3.2. Introducción

Los líquidos iónicos [57] son fluidos compuestos por iones que son estables a temperatura ambiente o a bajas temperaturas. Presentan una gran variedad de propiedades como su alta estabilidad térmica, amplio rango electroquímico, alta conductividad, baja volatilidad e inflamabilidad, que los hacen útiles para un creciente número de aplicaciones.

1.3.2.1. Líquidos iónicos en Tribología

Desde el punto de vista de ciencia de materiales e ingeniería de superficies, los líquidos iónicos (LIs) han mostrado un excelente comportamiento como lubricantes y aditivos de lubricantes [58], modificadores de nanofases [59], electrolitos [60], inhibidores de la corrosión [61] o como agentes para la formación de recubrimientos protectores [62].

1.3.2.2. Lubricantes ecológicos

Los aceites lubricantes minerales y sintéticos que se utilizan actualmente para reducir la fricción de mecanismos de máquinas y dispositivos contienen sustancias tóxicas como hidrocarburos aromáticos policíclicos. Los numerosos tipos de aditivos que es preciso añadir para modificar sus propiedades pueden ser incluso más tóxicos y contaminantes. La normativa europea ya prohíbe el uso de plomo o compuestos clorados y prevé reducir progresivamente la presencia de fósforo y azufre en la formulación de lubricantes. Uno de los principales objetivos en el desarrollo de nuevos lubricantes es la formulación de fluidos ecológicos y biocompatibles capaces de mantener unas excelentes prestaciones tribológicas. Los aditivos convencionales, desarrollados para aceites minerales, no son adecuados dado que, en su mayoría, son tóxicos o contaminantes y no suelen ser solubles en medio acuoso.

La mayoría de los LIs utilizados hasta ahora en tribología son derivados de imidazolio con los aniones (BF₄)⁻ o (PF₆)⁻. Sin embargo, en presencia de agua, estos aniones pueden dar lugar a la formación de HF, que es altamente corrosivo y tóxico. Como consecuencia, se han estudiado LIs basados en aniones más hidrofóbicos como bis-(trifluorometanosulfonil) imida [(CF₃SO₂)₂N⁻], pero la presencia de azufre y flúor podría ser un inconveniente en aplicaciones industriales.

1.3.2.3. Nuevos líquidos iónicos próticos

Los líquidos iónicos próticos (PILs) [63]-[64] están formados por la combinación estequiométrica de un ácido de Bronsted y una base de Bronsted (Figura 14). Los PILs pueden suponer una alternativa a los lubricantes derivados de imidazolio con aniones conteniendo flúor, dada su facilidad de obtención, su bajo coste y su baja toxicidad, a la vez que mantienen la capacidad para desarrollar propiedades a medida combinando distintos aniones y cationes, y variando la longitud de las cadenas laterales. La presencia de protones con una elevada movilidad los hace interesantes en numerosas aplicaciones. Los resultados han mostrado que pueden inhibir la corrosión y que sus prestaciones como lubricantes de materiales magnéticos pueden ser superiores a las de perfluoropoliéteres (PFPEs).

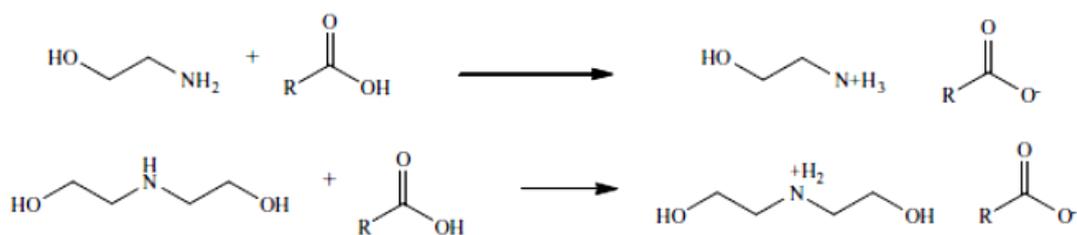


Figura 14. Síntesis de PILs.

1.3.2.4. Estudios previos con líquidos iónicos próticos como lubricantes

Como se ha visto, existen dos grupos de líquidos iónicos: los apróticos y los próticos. Hasta ahora, los líquidos iónicos más usados como lubricantes son líquidos iónicos apróticos derivados del catión imidazolio con aniones que habitualmente contienen flúor, pudiéndose generar corrosión y tribocorrosión en la superficie del metal en contacto debido a los productos de descomposición de los aniones, como el HF. Por ello, se están desarrollando nuevos líquidos iónicos próticos libres de halógenos que sólo se componen de C, O, N y H. y se está estudiando su uso como lubricantes [65]-[66].

1.4. RECUBRIMIENTOS DE NANOCOMPOSITES DE RESINA EPOXI

Los polímeros son empleados como materiales protectores en recubrimientos debido a las propiedades que presentan como son su bajo coste, bajo peso y alta efectividad. Además, los materiales compuestos de matriz polimérica, añaden la ventaja de mejorar las propiedades intrínsecas del polímero mediante aditivos como son los nanofluidos o nanofases dispersas, como ya se ha mencionado en anteriores apartados. Industrias como la alimentaria, farmacéutica, electrónica o envasado de bebidas [67]-[69] precisan la utilización de recubrimientos protectores frente a la corrosión, la degradación, que sean opacos a la radiación de alta energía y con elevada estabilidad térmica [70]. Los nanocomposites formados por la adición de grafeno a una matriz polimérica inhiben la absorción de gases corrosivos, debido a su impermeabilidad[71].

Existen precedentes de la generación de recubrimientos con polímeros mediante diferentes técnicas como son la coextrusión en microcapa [72], el método Langmuir-Blodgett [73], que consiste en depositar monocapas de un nanomaterial disuelto en una fase líquida mediante adsorción por parte del sustrato, spin-coating o deposición capa a capa [74].

Li, junto a sus colaboradores, generó un recubrimiento con nanocomposites de matriz epoxi y grafeno mediante la aplicación de un spray del nanocomposite antes de que comenzase la reacción de curado. De este modo, se consiguen recubrimientos protectores aplicables a industrias que requieran la producción a gran escala. Hung et al. [75] estudiaron el efecto de la absorción de agua y de la temperatura en un recubrimiento polimérico diseñado para trabajar a altas temperaturas en tuberías. Wang estudió recubrimientos de nanocomposites de matriz epoxi que mejoraban su hidrofobicidad y disminuían su fragilidad, mediante la adición de NTC y de LIs.

1.5. FILMS POLIMERICOS

La ciencia de la película delgada o film ha atraído el interés mundial y ha crecido en un área importante de la investigación. Impulsado por la necesidad de dispositivos más pequeños, más delgados y más ligeros, y apoyado por la síntesis de nuevos materiales, el campo ha presenciado un tremendo aumento de innovadoras tecnologías de procesamiento de películas delgadas para diversas aplicaciones. En la actualidad, hay muchos avances científicos y tecnológicos en la microelectrónica, la óptica y la

nanotecnología. La película delgada permite la reducción del tamaño de los materiales a granel en una dimensión; el término se utiliza para describir capas de material delgado que van desde fracciones de un nanómetro (monocapa) hasta varios micrómetros de espesor. Estas películas son esenciales para muchos procesos, como la preparación de revestimientos de barrera térmica y protección contra el desgaste, la mejora de la vida útil de la herramienta y la protección de los materiales contra las influencias térmicas y atmosféricas [80]-[82].

Se han descrito numerosos procesos de deposición de película delgada y tecnologías procedentes de procesos físicos o químicos, tales como revestimiento por inmersión, recubrimiento con gotas, fuerza de inmersión capilar, y deposición electroforética. Sin embargo, estos métodos descritos tienen desventajas, que incluyen una velocidad relativamente lenta tiempo de fabricación, área de recubrimiento pequeña y no uniformidad final de la película [83]-[86].

Para aplicaciones industriales, el procesamiento de película delgada debe ser rápido, debe ser de bajo costo y permitir una capa fina uniforme y una alta cobertura superficial. El recubrimiento por centrifugación o spin coater es una de esas técnicas que cumple con los requisitos de la industria [87]. Es una tecnología bien establecida que en el pasado se ha utilizado para fabricar fotorresistencias y revestimientos de óxidos para pantallas [88]-[89]. Existe una extensa literatura científica sobre el proceso de revestimiento por centrifugación, y revisiones útiles sobre el tema son dadas por Scriven [90] y Larson y Rehg [91].

Los materiales poliméricos, tales como la resina epoxi, se aplican con frecuencia en aplicaciones técnicas debido a su peso ligero, bajo coste, y propiedades que se adaptan fácilmente según el requerimiento industrial [92]; además, es fácil de procesar. A medida que aumenta la densidad de envasado, la disipación de calor se convierte en un aspecto importante en los envases electrónicos; la mala gestión térmica conduciría a un aumento en la temperatura del dispositivo que podría destruir los dispositivos. Bajo estas condiciones de trabajo, los materiales poliméricos deben proporcionar propiedades mecánicas y térmicas únicas para asegurar la seguridad. Una manera general de aumentar la conductividad térmica es introducir cargas conductoras en la resina. La introducción de un relleno térmicamente conductor podría solucionar el problema de la gestión térmica pero no necesariamente conducir a un mejoramiento global de la propiedad y, por tanto, las cargas añadidas deben examinarse cuidadosamente antes de su uso. Por ejemplo, el carbonato de calcio se añade a menudo a la resina de poliéster insaturado para la reducción de costes, el control de la reología y la estabilidad dimensional, pero su resistencia se reduce. Para que los materiales compuestos sean aplicables en la industria, se debe tener en cuenta el estudio científico del efecto del relleno sobre las propiedades mecánicas del material compuesto [93].

La predicción de las propiedades de tracción tales como el módulo de tracción, la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura de los compuestos de polímero cubre un gran segmento de las propiedades mecánicas de la literatura de compuestos. Ha habido muchos informes de los esfuerzos de modelado de las propiedades de tracción que se basaron en la mecánica de continuo o en los cálculos empíricos.

Guzman y Miravete [94] describieron varios modelos comúnmente usados para predecir las propiedades de tracción compuestas de polímeros tales como Voigt-Reuss, Halpin-Tsai, Ley de mezcla y el modelo de Cox. [94] Firoozian et al. [95] y Simpson y Harrison [96] encontraron que el Halpin-Tsai ofrece la predicción más exacta del módulo de Young de compuestos poliméricos sobre el rango de contenido de carga considerado. La aplicabilidad del modelo de Voigt-Reuss en los nanocompuestos ha sido estudiada por Zhao et al. [97]. Se encontró que sus datos experimentales se encuentran entre los límites del modelo. La mayoría de los modelos anteriores estudiaron el compuesto polimérico en forma masiva.

En este artículo, nos centramos en un modelo tensión adecuado para predecir eficazmente las propiedades de la película delgada, que son drásticamente diferentes de los materiales a granel.

Este trabajo se centra en las propiedades térmicas y dinámico-mecánicas de las películas delgadas de nanocompuesto de epoxi.

En este estudio hemos usado el líquido iónico DO que tiene propiedades de alta conductividad térmica. El recubrimiento por centrifugación se usó para preparar películas delgadas porque es rápido, de bajo costo, y produce una gran capa uniforme.

La Figura 15 muestra el proceso típico de revestimiento por centrifugación.

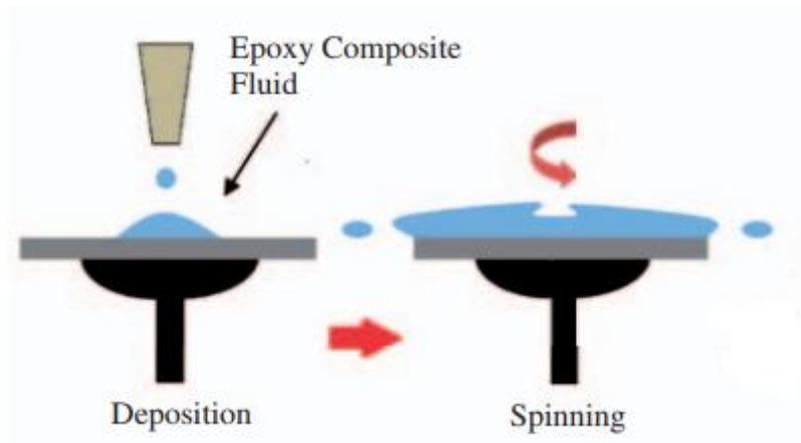


Figura 15. Proceso Spin coating.

Capítulo 2

OBJETIVOS

El objetivo de este proyecto es el estudio de la influencia de líquidos iónicos derivados de ácidos grasos sobre el comportamiento tribológico de recubrimientos de resina epoxi.

Con esto se pretende:

- Obtener recubrimientos de nuevos materiales formados a partir de resina epoxi y líquido iónico.

- Determinar el comportamiento tribológico de los nuevos materiales y comparar dicho comportamiento con el obtenido para recubrimientos de resina epoxi.

- Obtener, caracterizar y estudiar el comportamiento dinámico mecánico de films de los nuevos nanomateriales.

- Estudiar del comportamiento tribológico de capas finas de líquido iónico sobre acero al carbono.

Capítulo 3
MATERIALES,
EQUIPOS Y
PROCEDIMIENTO
EXPERIMENTAL

3.1. MATERIALES

3.1.1. Acero al Carbono S 235JR

Para la realización de recubrimientos se han empleado probetas de acero al carbono S235JR en forma de disco de 25 mm de diámetro.

Este material pertenece al grupo de aceros estructurales, aceros al carbono-manganeso, empleados principalmente en el sector de la construcción y en construcciones mecánicas, tienen un nivel de límite elástico mínimo y una resistencia a la tracción mínima, una ductilidad aceptable y propiedades de tenacidad mostrando buenas características para la soldadura.

En la Tabla 1 se muestra la composición:

Tabla 1. Composición química del acero al carbono S235JR

	C	Mn	P	S	N	Cu
S235JR	≤0,17	≤1,40	≤0,035	≤0,035	≤0,012	0,55

3.1.2. Líquido iónico Oleato de bis (2-hidroxietyl amonio), (DO).

Se ha utilizado un nuevo líquido iónico prótico, derivado de ácidos grasos como lubricante en los ensayos tribológicos que se presentan en este trabajo que no contiene haluros en su estructura química.

En la Figura 16 se muestra la estructura química del líquido iónico prótico utilizado como lubricante en los ensayos tribológicos (Oleato de bis (2-hidroxietyl) amonio cuya abreviatura es DO. Este líquido iónico sólo contiene C, H, N y O en su estructura, evitando los problemas de tribocorrosión que presentan los líquidos iónicos con halógenos en su estructura química.

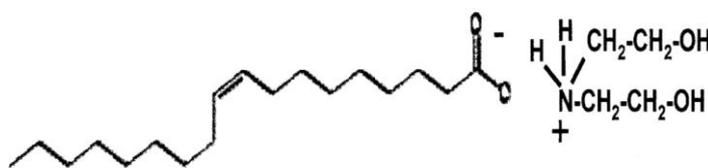


Figura 16. Estructura química del líquido iónico Oleato de bis (2-hidroxietyl) amonio o DO

Las propiedades de este líquido iónico se presentan en la Tabla 2:

Tabla 2. Propiedades del líquido iónico DO

Masa molecular (g/mol)	387,60
Densidad (g/ml)	0,9651
Índice de refracción	1,48855
Radio molecular a 298,15 K (Å)	3,41
Viscosidad (Pa·s)	2,74
Conductividad eléctrica (mS/cm)	$3,4 \cdot 10^{-6}$
pH	9,24

3.1.2.1. Termogravimetría

El análisis termogravimétrico da información sobre la pérdida de masa que experimenta la muestra al someterla a un programa de temperaturas en una atmósfera controlada. Este análisis se realiza en un analizador TGA. La muestra de 10 mg se coloca en la termobalanza, realizándose el ensayo en atmósfera de aire desde temperatura ambiente hasta 600°C. La velocidad de calentamiento es de 10 °C/min. La temperatura de degradación obtenida al 50% de pérdida de peso es $T_d = 322,79^\circ\text{C}$.

En la Figura 17 se muestra el termograma del líquido iónico prótico estudiado.

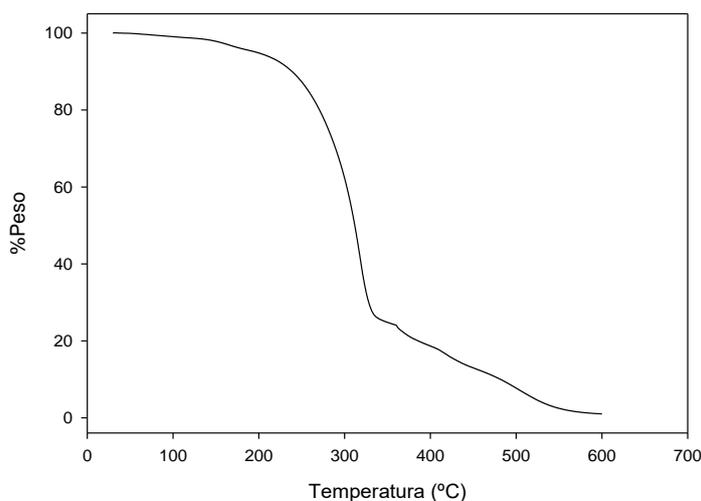


Figura 17. Termograma del líquido iónico DO.

3.1.2.2. Espectroscopia infrarroja

Se emplea el espectrofotómetro infrarrojo, Thermo Nicolet 5700 que se controla mediante el software Omnic desde un PC, para determinar los grupos funcionales presentes en el líquido iónico, ya que cada absorción observable se corresponde con la vibración de algún enlace dentro de la molécula.

Como queda reflejado en el espectro infrarrojo de la Figura 18, se pueden observar la presencia de enlaces OH ($3357,06\text{cm}^{-1}$). Aparece un pico a $2920,99\text{cm}^{-1}$ correspondiente los enlaces N-H. Además, se pueden observar los picos representativos de los enlaces C=O y $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ a $1617,28\text{cm}^{-1}$ y $721,12\text{cm}^{-1}$ respectivamente.

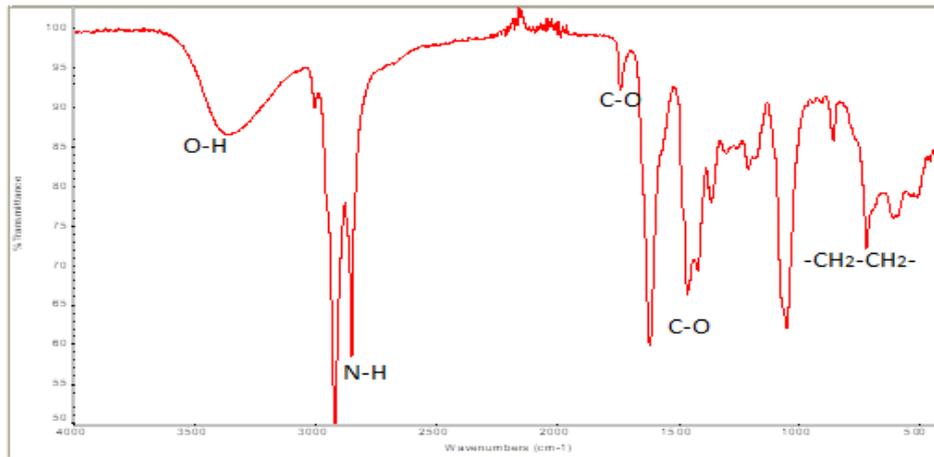


Figura 18. Espectro infrarrojo del líquido iónico DO y números de onda.

3.1.2.3. Microscopía óptica de luz polarizada

El perfil de fusión de las mesofases cristalinas del líquido iónico se evaluó utilizando el procesador central Mettler FP90 equipado con una pletina calefactora FP82HT. La textura fue observada por microscopio Olympus BH-2. Los análisis se han realizado entre 23,5 y 115°C.

La muestra de líquido iónico DO se colocó sobre un portamuestras con un cubreobjetos a temperatura ambiente (23,5 °C) durante 10 minutos. Posteriormente se procedió a su calentamiento a una velocidad de 2°C/min hasta alcanzar los 115°C, cuando se produce la fusión de la muestra.

En la Figura 19 se representa el procedimiento del microscopio óptico de luz polarizada:

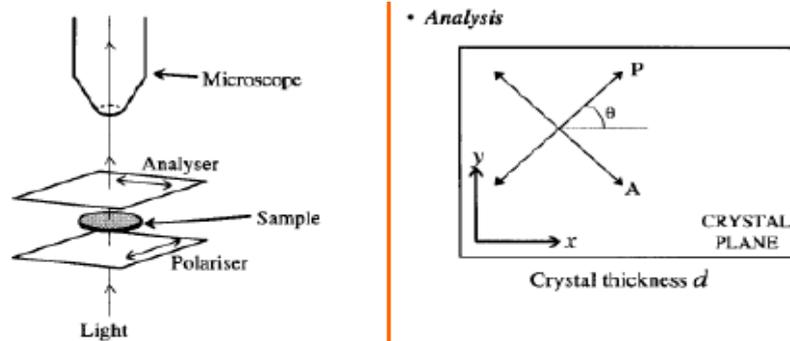


Figura 19. Microscopio óptico de luz polarizada.

En la Figura 20 se puede ver el enfriamiento del líquido iónico. Desde 23,5°C hasta antes de los 60°C se pueden observar rayas oleosas y cruces de Malta (Figura 21), conforme la temperatura aumenta esas rayas desaparecen hasta que a los 115°C ya se produce la fusión.

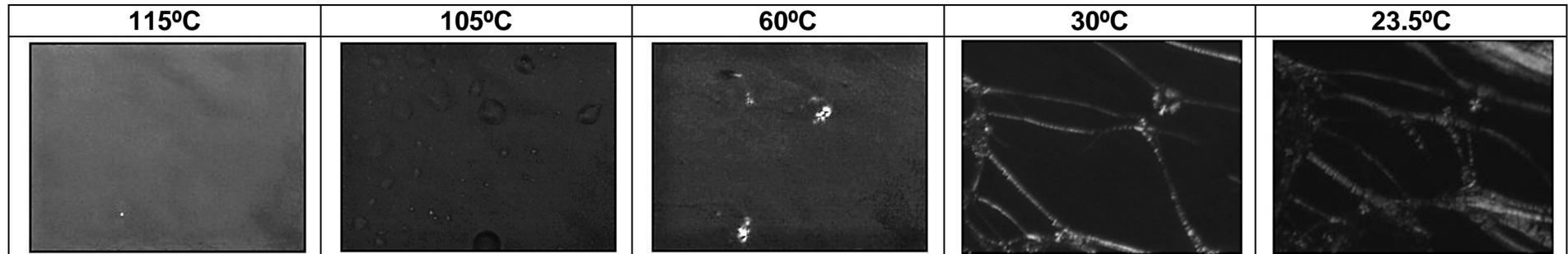


Figura 20. Nucleación y crecimiento de esferulitas durante el enfriamiento de un polímero fundido.

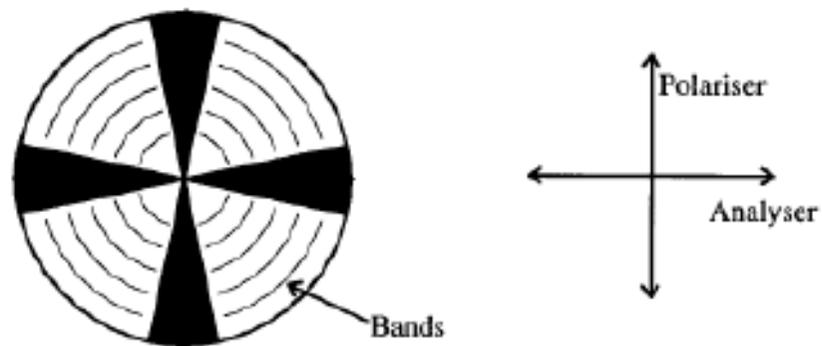


Figura 21. Cruces de Malta.

3.1.2.4.DSC

En la Figura 22 se representa el resultado del análisis DSC del líquido iónico. Como se puede observar se han realizado dos calentamientos. El primero de ellos se realiza para borrar el historial térmico de la muestra y en éste se puede observar un cambio de pendiente aproximadamente a 40,11°C, que puede atribuirse a una transición de fase, como queda se indicaba en el apartado de microscopía de luz polarizada.

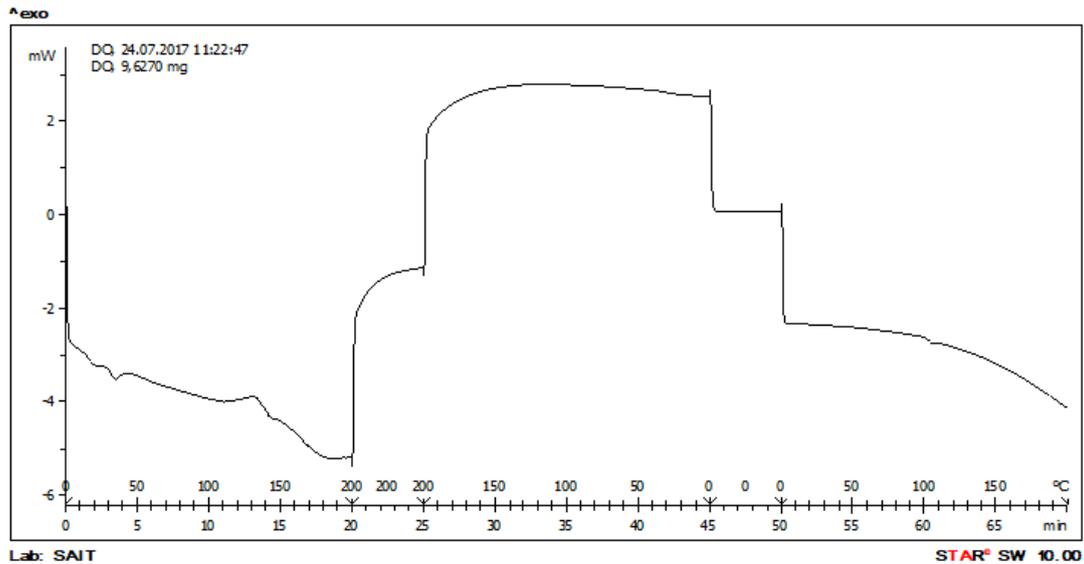


Figura 22. DSC líquido iónico

Finalmente, a 101,80°C se produce la fusión del material (Figura 23).

DSC

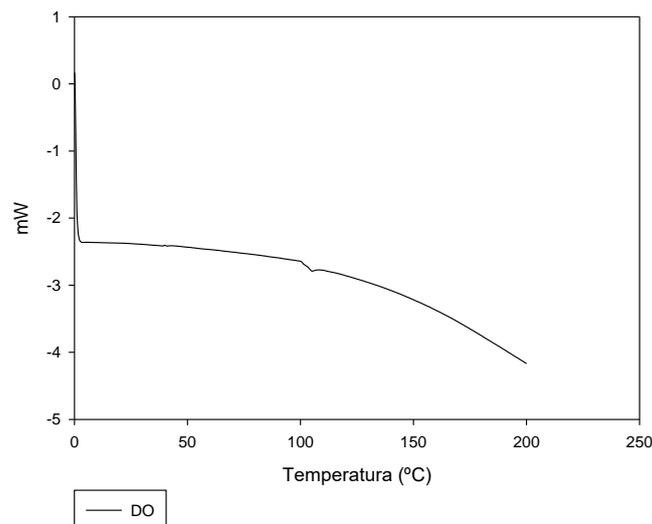


Figura 23. DSC del líquido iónico DO.

3.1.3. Resina Epoxi

Para la preparación de los nanocomposites de matriz epoxi estudiados en el presente trabajo, se han utilizado dos productos de partida que conforman la resina epoxi, un

prepolímero y un agente de curado, resultante de una mezcla de aminas, ambos comerciales y utilizados tal y como se recibieron. El nombre comercial del sistema epoxi es Ampreg 22 (Figura 24) fabricado por SP Systems (Reino Unido), y suministrado por JEMG Gazachim Composites (España).



Figura 24. Sistema epoxi es Ampreg 22

El prepolímero utilizado es el digliciléter de bisfenol A (DGEBA). Este prepolímero es el resultante de la reacción de condensación entre la epíclorhidrina y el bisfenol A y su estructura química se muestra en la Figura 25.

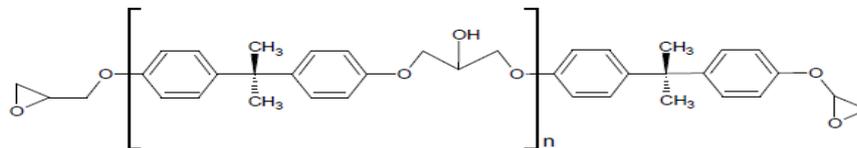


Figura 25. Estructura química del prepolímero DGEBA.

Al prepolímero se le adiciona el endurecedor que es una combinación de cuatro aminas: 2-piperazin-1-etilamina; 3,6-diazoctano-1,8-diaminatrietilenotetramina; 3,6-dioxaoctametilendiamina y 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina en calidad de agente de curado, en una proporción de un 28% en peso.

El agente de curado actúa como precursor de la reacción, favoreciendo el entrecruzado de las redes epoxi, como se muestra en la Figura 26.

El mecanismo de la reacción del prepolímero con el agente endurecedor consiste en que los grupos N-H presentes en las aminas reaccionan con los grupos epoxi del prepolímero DGEBA generando grupos O-H.

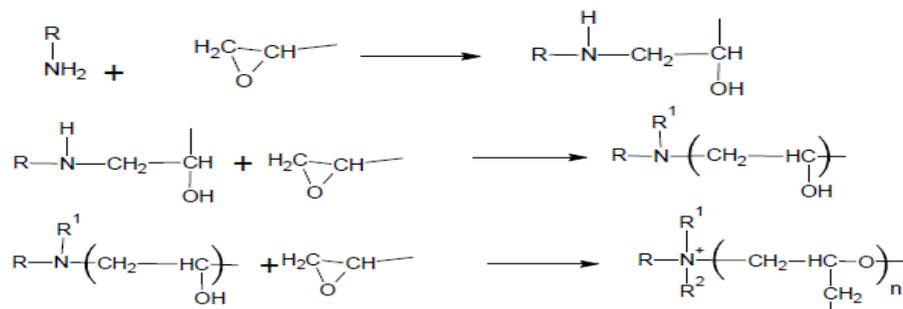


Figura 26. Esquema del proceso de formación de la resina epoxi por la acción de aminas como agente endurecedor.

3.1.4. Acero 316L (bola tribómetro)

En los ensayos tribológicos pin-on-disc se ha estudiado el contacto recubrimiento nanocomposite-acero, empleándose bolas de acero AISI 316L con un diámetro de 1,6 mm proporcionadas por GoodFellow (Reino Unido).

El AISI 316 es un acero austenítico al Cromo que contiene Níquel y Molibdeno en su mayoría. Estos compuestos poseen, en general, una mejor resistencia a la corrosión comparada con la de los aceros al carbono y otorgan una mayor resistencia a altas temperaturas lo que le confiere la propiedad de inoxidable. En particular, el AISI 316L es un acero con un contenido en Carbono inferior y minimiza los efectos perjudiciales de la precipitación de carburos en la soldadura. Estos aceros están presentes en multitud de hornos, intercambiadores de calor, válvulas, colectores de escape, etc.

Las propiedades del acero se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Propiedades del acero AISI 316L.

Composición	<0,03%C; 16-18%Cr; 10-14%Ni; 2-3%Mo; <2%Mn; <1%Si; <0,045%P; <0,03%S; resto Fe
Densidad	8x10 ³ kg/m ³
Módulo de Young	197,5 GPa
Coefficiente de Poisson	0,27
Dureza	195 HV
Temperatura máxima de servicio	750-925°C

La microestructura del acero AISI 316L se muestra en la Figura 27, y su composición en la Tabla 4.

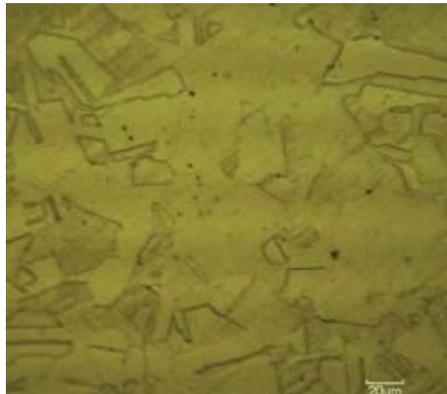


Figura 27. Microestructura del acero inoxidable AISI 316L.

Tabla 4. Composición química del acero AISI 316L (en%)

<i>C</i>	<i>Mn</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Si</i>	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>
<0.03	<2	10-14	2-3	<0.045	<0.03	<1	16-18.5	Resto

3.1.5. Poliestireno

Este material ha sido empleado como sustrato (Figura 28) para la creación de los films debido a que el poliestireno presenta una excelente procesabilidad mediante moldeo por compresión y puede emplearse para propósitos que requieran buena fluidez a temperaturas de transformación moderadas.

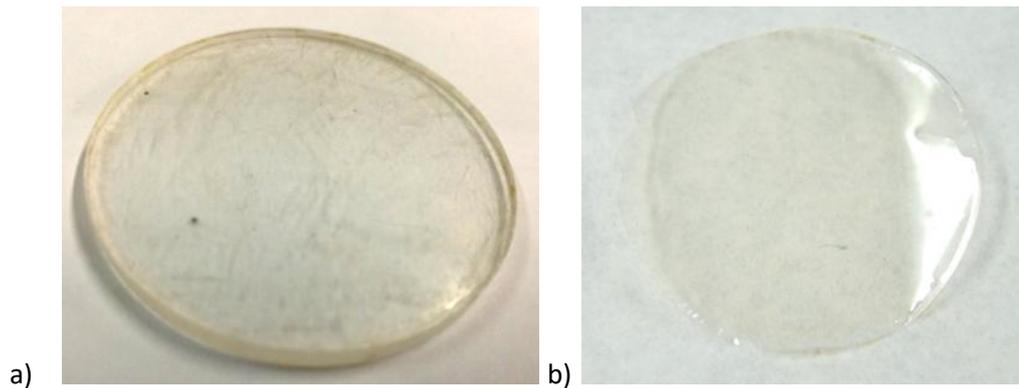


Figura 28. a) Pastilla de Poliestireno usada como sustrato para los films, b) film obtenido.

El poliestireno (PS)[98]-[100], cuya estructura molecular se representa en la Figura 29 es un polímero económico y resistente. Forma parte del grupo de los plásticos comerciales o de gran consumo junto con las poliolefinas y el policloruro de vinilo (PVC), utilizándose por tanto en aplicaciones donde prima el criterio económico como en envases para uso alimentario, juguetes, etc.

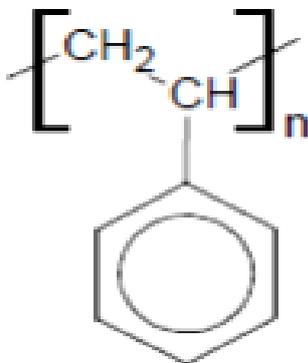


Figura 29. Estructura química del PS

A temperaturas de uso habituales, el PS es un sólido amorfo, duro, resistente al agua y transparente, siendo fácilmente moldeable y barato, pero es poco resistente a la intemperie y se fractura fácilmente.

El PS transmite el 90% de la luz visible y el 1% de la luz UV cercana y se comercializa como material transparente e incoloro.

En la Tabla 5 se presentan las principales propiedades de este polímero.

Tabla 5. Propiedades del PS. Datos de CES Edupack 2010

Propiedades generales	
Densidad, g/cm ³	1.04 - 1.05
Precio, €/kg	1 - 1.1
Propiedades mecánicas	
Resistencia a tracción, MPa	35.9 - 51.7
Módulo de Young, GPa	2.28 - 3.28
Límite elástico, MPa	28.7 - 41.4
Alargamiento a la rotura, %	1.2 - 2.5
Propiedades eléctricas	
Resistividad eléctrica, Ω.m	10 ¹⁷ - 10 ¹⁹
Constante dieléctrica a 60 Hz	2.4 - 2.6
Rigidez dieléctrica, kV/mm	19.7 - 22.6
Propiedades térmicas	
Temperatura de transición vítrea, °C	90 - 100
Coef. de dilatación lineal, a 20 °C, μm/mm°C	90 - 149
Máxima temperatura de servicio, °C	75 - 90

La transición vítrea del PS ocurre en el intervalo de 74 a 105°C pero la temperatura máxima de uso depende de la existencia de tensiones residuales en la pieza que se crean con enfriamientos rápidos y dependen por lo tanto de la historia térmica del producto. En ausencia de dichas tensiones internas, la temperatura límite de uso del PS llega hasta 94°C pero esta temperatura disminuye a medida que aumentan las tensiones internas o los esfuerzos externos a los que se somete la pieza.

Alrededor de 140 o 150°C el PS es ya fluido y puede ser fácilmente moldeado por compresión, inyección, extrusión, transferencia y formación de lámina. En el caso de la inyección se emplean temperaturas de inyección entre 180-230°C y temperaturas de molde entre 20-60°C. La conductividad térmica del PS es muy pequeña. Al calentarse, el PS se expande sólo un poco más que el vidrio y los metales, pero al diseñar los sistemas de embalaje o de aislamiento que combinen PS con otros materiales, hay que tener en cuenta las diferencias de expansión térmica.

Una limitación en las propiedades mecánicas del PS es que al someterlo a esfuerzos externos a temperaturas de uso no se deforma, es rígido, pero se generan en la pieza grietas finas denominadas "crazing" que se extienden en planos perpendiculares a la dirección del esfuerzo y acaban siendo visibles a simple vista. El refuerzo de fibras de vidrio, la orientación biaxial y la modificación con cauchos afectan significativamente a las propiedades mecánicas.

El PS no absorbe el agua y resiste el ataque de algunas sustancias como ácidos, bases, aminas alifáticas, alimentos, aceites vegetales y bebidas. Sin embargo, no resiste el ataque de los hidrocarburos, aminas aromáticas, aldehídos, ésteres, cetonas, aceites esenciales e insecticidas y la modificación con acrilonitrilo (SAN) mejora la resistencia química.

El PS no es una barrera frente a los gases y la humedad, pero su permeabilidad es baja y en consecuencia se emplea en envoltorios para alimentos que deben ser protegidos

de la pérdida o ganancia de humedad, oxidación y la pérdida de aromas. Además, se puede coextrusionar con polímeros barrera como el polivinilalcohol y el policloruro de vinilideno.

Entre las propiedades de este polímero, cabe destacar su densidad $\rho = 1,047 \text{ g/cm}^3$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, su temperatura de transición vítrea $T_g=100 \text{ }^\circ\text{C}$ y su alto índice de transmisión de luz.

3.2. EQUIPOS

-Para preparación de las muestras

3.2.1. Horno de vacío

Se ha utilizado el horno de vacío APT.line VD 23 de la casa BINDER (Figura 30) con calefacción y posibilidad de conexión a vacío. Sus características principales son:

- Capacidad: 23 l.
- Rango de temperaturas: hasta 200°C . Desviación: $\pm 3^\circ\text{C}$.
- Desviación momentánea de la temperatura: $\pm 0,1^\circ\text{C}$.
- Conexión gas inerte.
- Vacío final admisible: 0,01 mbar.
- Bomba de vacío con capacidad desde $1 \text{ m}^3/\text{h}$ a $30 \text{ m}^3/\text{h}$.



Figura 30. Estufa Binder VD 23.

3.2.2. Rugosímetro

La rugosidad superficial es el conjunto de irregularidades de la superficie real definidas en una sección. Los rugosímetros miden el perfil de las superficies haciendo un barrido

en línea recta para una determinada distancia. El palpador sigue el perfil convirtiendo las variaciones de altitud en señales eléctricas que son registradas mediante el software. Una vez realizada la medida, el software calcula una serie de parámetros, tales como la desviación media del perfil de rugosidad, R_a (Figura 31) y la altura máxima del perfil de rugosidad (R_t) entre otros.

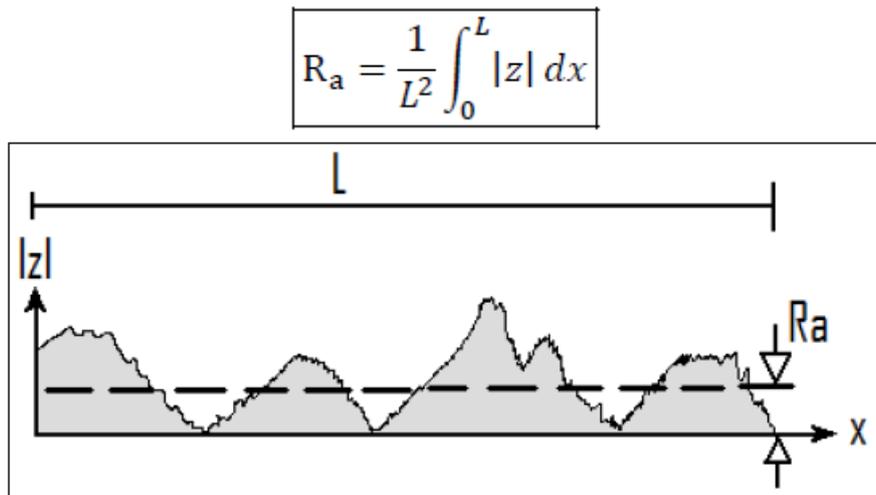


Figura 31. Rugosidad R_a

Para medir la rugosidad de las probetas se ha utilizado el rugosímetro de laboratorio Profiltest SM-7 (Figura 32). Este equipo permite evaluar y medir la rugosidad según tres normas: DIN, ISO y CNOMO. En este proyecto se ha realizado la medida de la rugosidad siguiendo la norma DIN 4768.

Tanto con la norma DIN como con la ISO se puede seleccionar tanto el recorrido entre puntos de lectura o cut off (a elegir entre 0,25, 0,8 y 2,5 mm) como el número de puntos de lectura (entre 2 y 32). El valor de cut off se elegirá en función de la rugosidad media esperada en las probetas.

El rugosímetro va equipado con una pantalla digital LCD y un teclado de membrana con autorrepetición que permiten, junto con el menú, la configuración y ejecución de todas las funciones.



Figura 32. Rugosímetro de laboratorio Profiltest SM-7

3.2.3. Spin coater

El Spin coating es una técnica muy utilizada en laboratorios, que consiste en aplicar uniformemente capas finas en sustratos planos. En el proceso, se deposita una cantidad encima del sustrato y haciendo vacío se rota éste a gran velocidad para distribuir uniformemente esta capa por fuerza centrífuga. La rotación continúa hasta que el fluido se desplaza hasta los bordes del sustrato y se consigue el espesor de capa deseado.

Para la preparación de los recubrimientos de nanocomposites de matriz epoxi sobre discos de acero al carbono y para la preparación de los films sobre discos de poliestireno, cuyo comportamiento tribológico se estudia en este trabajo, se ha utilizado un equipo spin coater modelo Spin 150i/200i infinite de POLOS TM (Figura 33). Este equipo está fabricado en politetrafluoroetileno (PTFE) y permite trabajar con sustratos con diámetro comprendido entre 5 y 200 mm. Además, dispone de un software integrado con el que se pueden controlar los pasos, velocidades, aceleraciones y tiempos de recubrimiento. El equipo cuenta con una conexión para trabajar en condiciones de vacío.



Figura 33. Spin coater 150i/200i infinite.

3.2.4. Empastilladora metalográfica

Se han elaborado probetas de PS mediante moldeo por compresión. Esta técnica de transformación de plásticos consiste en introducir el material en un molde caliente abierto, cerrándolo posteriormente mediante una prensa hidráulica. El polímero, normalmente en forma de polvo, se deposita entre los dos platos calientes de la prensa y se somete a un ciclo de presión y temperatura para conseguir moldearlo con la forma deseada. En nuestro caso se ha utilizado una empastilladora Hitech Europe EP15 suministrada por Tecmet2000 srl (Corsico, Milán, Italia), mostrada en la Figura 34, que permite obtener probetas con forma de disco empleando una presión de hasta 4 bares y una temperatura máxima de 175 °C.



Figura 34. Empastilladora metalográfica Hitech Europe EP15

La empastilladora está configurada para obtener probetas con forma de disco de 40 mm de diámetro y 3 mm de espesor.

3.2.5. Limpiador por ultrasonidos.

El principio de la limpieza por ultrasonidos consiste en la utilización de las ondas sonoras de alta frecuencia (40 KHz) que un generador produce a un transductor y éste las propaga mecánicamente en el interior de la cuba, produciendo un efecto de cavitación que origina la formación de millones de burbujas microscópicas de baja presión que ejercen una limpieza molecular, eliminando las impurezas, contaminantes y suciedad de las piezas o materiales que deben ser limpiados. Las piezas complicadas pueden limpiarse sin necesidad de desmontarlas, ya que la cavitación penetrará en cualquier parte donde la solución limpiadora esté en contacto con la superficie. El generador trabaja por el sistema de “Frecuencia de Barrido” que asegura una cavitación uniforme en todos los puntos de la cuba de resonancia (Figura 35).



Figura 35. Limpiador por ultrasonidos.

3.2.6. Báscula digital

Para medir el peso de las probetas utilizaremos una báscula digital de alta precisión de la casa Sartorius modelo ED224S (Figura 36), el peso máximo admisible es de 220 g, con una precisión de 0,1 mg. Su calibración es totalmente automática y posee protector contra corrientes de aire.



Figura 36. Báscula digital

-Caracterización y análisis

3.2.7. Calorímetro diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica de análisis térmico que mide el flujo de calor de una sustancia en presencia de un material de referencia, mientras dicha sustancia se calienta, enfría o se mantiene a temperatura constante. Permite detectar efectos endotérmicos y exotérmicos, medir entalpías de reacción, determinar temperaturas que caracterizan las diversas transiciones térmicas, así como determinar la capacidad calorífica. Para polímeros, la temperatura de transición vítrea (T_g) es una de las transiciones principales que se registran y aparece como un cambio abrupto de la línea base del termograma.

El equipo de calorimetría diferencial de barrido utilizado es el modelo DSC 822E de METTLER TOLEDO (Figura 37) y sus principales características y especificaciones se recogen en el siguiente listado:

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

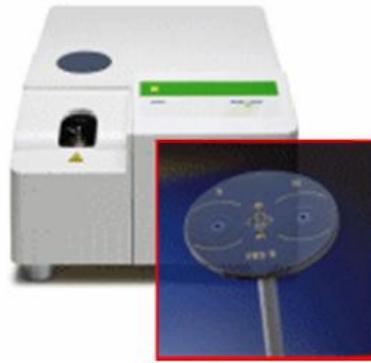


Figura 37. Calorímetro diferencial de barrido DSC 822E.

3.2.8. Medidor ángulo de contacto y tensión superficial

Se puede definir el ángulo de contacto como el ángulo que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con una superficie sólida. El valor del ángulo de contacto depende principalmente de la relación existente entre las fuerzas adhesivas del líquido y del sólido y las fuerzas cohesivas del propio líquido. Cuando una fase líquida y una fase sólida entran en contacto, forman una interfase común.

Otra propiedad a tener en cuenta es la mojabilidad que es la capacidad de los sólidos para formar interfases con los líquidos. La mojabilidad de un determinado sólido por un líquido viene determinada por el ángulo de contacto θ , como se muestra en la Figura 38. En ella se representa esquemáticamente una gota de líquido (L) reposando en equilibrio sobre una superficie sólida horizontal (S) en una atmósfera de gas (G). El perfil que adopta la gota es el resultado del balance entre las fuerzas de la superficie y de la interfase, que tienden a minimizar la energía superficial libre del sistema. El ángulo de contacto está relacionado con las tres tensiones superficiales, de las interfases líquido/gas, sólido/gas y sólido/líquido, respectivamente, a través de la siguiente ecuación:

$$\gamma_{LG} \cdot \cos\theta = \gamma_{SG} - \gamma_{SL}$$

La tensión superficial está causada por los efectos de las fuerzas intermoleculares que existen en la interfase (plano de separación entre dos fases) y dependerá de la naturaleza del líquido, del medio que le rodea y de la temperatura.

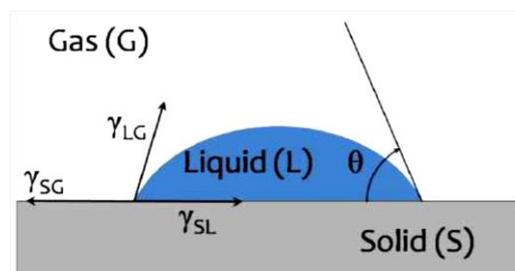


Figura 38. Gota de líquido en equilibrio sobre una superficie horizontal y ángulo de contacto producido.

Por convenio, cuando $\theta < 90^\circ$ se dice que el líquido moja al sólido. Por el contra, el líquido no moja cuando $\theta > 90^\circ$.

La medida de los ángulos de contacto permite realizar una mejor caracterización de las interacciones superficiales IL-Metal en función de la rugosidad superficial así como caracterizar el efecto de los aditivos sobre la mojabilidad de los recubrimientos que se presentan en este trabajo.

Se ha utilizado el equipo DSA (Drop Shape Analyzer), de la marca Krüss, modelo DSA30B (Figura 39). Este aparato permite medir la tensión superficial además del ángulo de contacto. Las características principales de este equipo son:

- Rango de medidas:
 - Ángulo de contacto: 1-180°.
 - Tensión superficial: 0,01-1000 mN/m.
- Resolución:
 - Ángulo de contacto: 0,01°.
 - Tensión superficial: 0,01 mN/m.
- Dimensiones: 660x240x610 mm.



Figura 39. Medidor de ángulo de contacto DSA.

Se ha medido el ángulo izquierdo, el derecho y el medio justo al inicio y durante 5 intervalos de 60 segundos cada uno, con el software DSA1. Se ha tomado como valor del ángulo final el valor medio del obtenido a los 5 minutos (Figura 40).

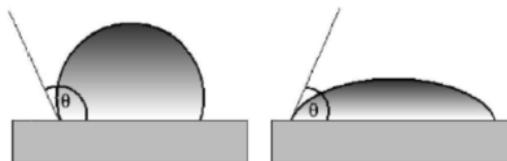


Figura 40. Medida de ángulo de contacto.

3.2.9. Analizador dinámico-mecánico (DMA)

Con el fin de determinar el comportamiento viscoelástico de los films de matriz epoxi preparados, se han realizado ensayos dinámico-mecánicos (DMA) determinando la evolución del módulo de almacenamiento (E'), del módulo de pérdida (E'') y la relación entre ambos, ($E''/E' = \tan \delta$) en función de la temperatura. 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.

El equipo utilizado es un analizador dinámico-mecánico DMA Q800 de TA Instruments (Figura 41). Dispone de un horno de bobina de doble filamento con apertura y cierre automáticos y de un dispositivo de enfriamiento con gas (GCA) que posibilita el funcionamiento en un amplio rango de temperaturas. El GCA utiliza gas nitrógeno frío generado a partir de un calentamiento controlado del nitrógeno líquido.



Figura 41. Analizador dinámico-mecánico DMA Q800.

Sus principales características y especificaciones son las siguientes:

- Rango de fuerza: desde 10^{-4} N hasta 18 N.
- Resolución de fuerza: 10^{-5} N.
- Resolución de deformación: 1 nm.
- Rango de módulo: 10^3 a $3 \cdot 10^{12}$ Pa.
- Precisión de módulo: 1%.
- Rango de frecuencia: 0,01 a 200 Hz.
- Rango de temperatura: -150 a 600°C.
- Ritmo de calentamiento/enfriamiento: 0,01 a 20°C/min.
- Estabilidad isotérmica: $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

3.2.10. Microperfilómetro

Una vez realizados los ensayos para estudiar la morfología de las huellas de desgaste, y el valor del propio desgaste, se ha utilizado un perfilómetro óptico de no contacto con el que obtenemos una reproducción tridimensional de la superficie de la probeta (Figura 42). Las características más destacadas del equipo son las siguientes:

- Rango de medida: 100x50x50 mm.
- Alcance del foco: 1000 μm .
- Peso máximo de la muestra: 10 kg.
- Distancia de trabajo: 10 mm.
- Nivel de ruido: 18 nm.
- Diámetro del punto: 14 μm .
- Límite de la pendiente en superficies reflectantes: $\pm 30^\circ$.
- Parámetros que permite obtener:
 - Medición de micro-alturas.
 - Tamaño y consistencia del granulado.
 - Áreas y volúmenes.
 - Topografía superficial.
 - Rugosidad.
- Software Talysurf para análisis de resultados.



Figura 42. Microperfilómetro Talysurf CLI 500

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

Normalmente, el sistema está concebido para la medición sin contacto con una lente óptica focal con un único punto del sensor. También puede ser equipado con un

indicador de láser de triangulación. Incluso permite ser equipado con un indicador de diamante inductivo.

A través del software asociado Talymap, se pueden realizar operaciones sobre la imagen generada por Talysurf (perfilómetro de no contacto), así 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.

Para obtener el valor del volumen de desgaste y el factor de desgaste, se han medido los volúmenes de pico y hueco con el perfilómetro. Como se observa en la Figura 43 a), el material depositado por encima del nivel medio de la superficie, V2, se denomina volumen de pico, y el material arrancado por debajo de la línea media, V1, es el volumen de hueco.

La resta entre ambos volúmenes da como resultado el volumen de desgaste. A partir de este valor se obtendrá el factor de desgaste.

$$V_{\text{desgaste}} = V1 - V2$$

La forma de cuantificar el daño superficial es mediante las sumas del área exterior e interior de cada huella de desgaste Figura 43 b).

$$\text{Daño superficial} = A_{\text{exterior huella}} + A_{\text{interior huella}} = A1 + A2 + A3$$

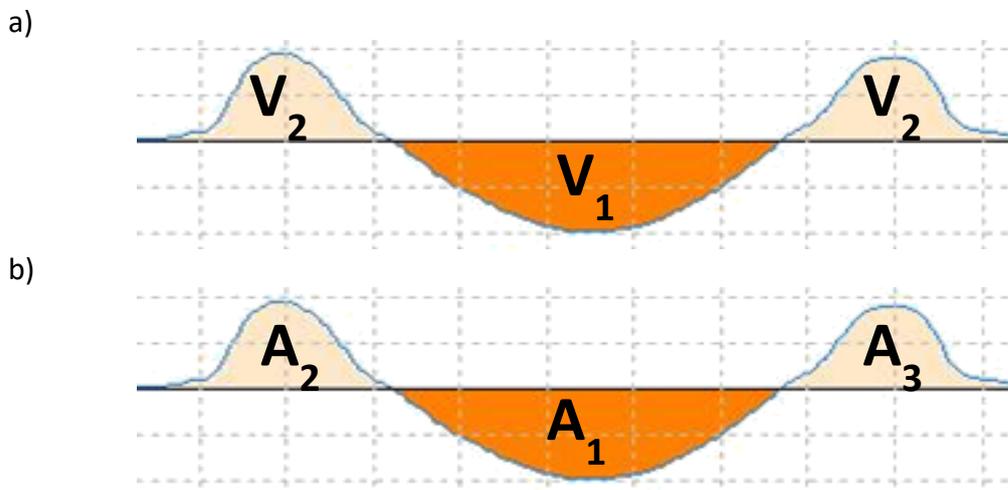


Figura 43. Huella de desgaste a) cálculo de volumen de desgaste b) cálculo del daño superficial.

3.2.11. Espectrofotómetro infrarrojo

La espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica de utilidad en la identificación de todo tipo de compuestos orgánicos e inorgánicos, en la determina grupos funcionales en matrices orgánicas, así como en el estudio de la composición molecular de superficies. Debido a la extensa gama de accesorios de

muestreo, es posible analizar casi cualquier sólido, líquido o gas, de forma cualitativa y cuantitativa.

Se ha utilizado un equipo Thermo Nicolet 5700 (Figura 44) El sistema óptico utiliza el principio del interferómetro de Michelson de barrido continuo con conducción de espejo móvil mediante colchón neumático y dispone de una bancada óptica monobloque, construida de una aleación de aluminio obtenida mediante fundición inyectada a alta presión, lo que le confiere una estabilidad excepcional, característica imprescindible en un sistema FTIR de altas prestaciones.



Figura 44. Espectrofotómetro infrarrojo Thermo Nicolet 5700.

Cuenta con las siguientes características y especificaciones:

- Interferómetro tipo Michelson de geometría en 45° , de colchón de aire generado por el propio mecanismo interferométrico, de modo que no necesita fuente externa de gas para trabajar.
- Alineamiento automático y autoalineamiento dinámico continuo asistido por láser.
- Resolución mejor de $0,5 \text{ cm}^{-1}$.
- Velocidad de barrido del espejo móvil comprendida entre $0,158$ y $5,06 \text{ cm/s}$.
- Precisión en longitud de onda mejor de $0,01 \text{ cm}^{-1}$ para cada punto de dato, medida a 2000 cm^{-1} y controlada por el láser.
- Precisión en ordenadas mejor del $0,07\%$ de desviación, medida a 4 cm^{-1} con lámina de poliestireno de $8 \mu\text{m}$.
- Divisor de haz de Ge/KBr, con un intervalo espectral de 7400 a 350 cm^{-1} .
- Detector DTGS/KBr, con un intervalo espectral de 12500 a 350 cm^{-1} .

- Fuente infrarroja cerámica, operando a 1525K, con un intervalo espectral de 9600 a 15 cm⁻¹.
- Láser de referencia de helio-neón, operando a 15798 cm⁻¹, prealineado y de alta capacidad.
- Generador de gas de purga, para eliminar la contribución espectral ambiental.
- Programa «Omic», para la evaluación y manipulación de espectros.
- Accesorio «Smart Orbit», para el análisis por reflexión total atenuada de sólidos y líquidos.
- Accesorio de acoplamiento al analizador termogravimétrico, para el análisis de los gases desprendidos por la muestra en el horno del mismo.

3.2.12. Analizador termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es una técnica de análisis térmico que mide la masa de una muestra en función de la temperatura o el tiempo.

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.

Los análisis se han llevado a cabo con un analizador termogravimétrico TGA/DSC 1HT de METTLER TOLEDO (Figura 45). Cuenta con las siguientes características:

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



Figura 45. Analizador termogravimétrico TGA/DSC 1HT.

3.2.13. Medidor de espesor de revestimiento QNix 7500

Este medidor de espesor del revestimiento, el QNix 7500 (Figura 46) proporciona la medición del espesor de recubrimiento sobre sustratos ferrosos o no ferrosos. La medición se efectúa directamente a través de una sonda integrada dentro del gálbo o mediante el uso de cables de extensión que permiten efectuar medidas en áreas donde otros indicadores son demasiado grandes para llegar. A continuación se muestran sus características y especificaciones:

CARACTERÍSTICAS

- Calibre pequeño y manejable.
- Sistema de medición modular: Insertada la sonda de medición, Sonda de medida pequeña con el cable adaptador.
- Medición de sustrato Fe y NF.
- Amplio rango de medición de hasta 5.000 micras.

ESPECIFICACIONES

- Rango de medición: 0.00 - 80.00 mils.
- Precisión repetitiva: $\pm 2\%$.
- Tolerancia básica: .06 milésimas de pulgada.
- La curvatura mínimo: 0.2 "Conve.
- Dimensiones: 4-1 / 2 "x 2" x 1".
- Temperatura de almacenamiento: 14 ° F a 140 ° F.



Figura 46. Medidor de Espesor QNIX 7500

3.2.14. Microscopio óptico

Para el estudio morfológico y metalográfico de los materiales sometidos a ensayo, se ha utilizado el microscopio óptico Leica DMR (Figura 47). Este microscopio lleva acoplado un analizador de imagen que utiliza el software LAS (Leica Application Suite v4.9.).

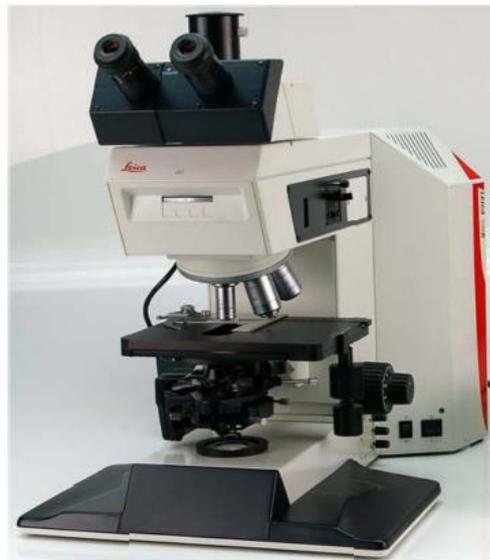


Figura 47. Microscopio óptico Leica DMR.

3.2.15. Microscopio electrónico de barrido (SEM) y analizador de energías dispersivas de rayos X (EDX)

El empleo del microscopio electrónico de barrido (SEM) HITACHI S-3500N (Figura 48) permitió la observación de las superficies ensayadas. El equipo está configurado para obtener imágenes tanto en alto vacío como en presión variable. Consta de los siguientes elementos:

- Cañón de electrones con un voltaje acelerador de 0,5 a 30 kV, ajustable por pasos.
- Fuente de electrones con filamento de W, polarización automática y alineamiento electrónico del cañón.
- Sistema de lentes con supresión de histéresis.
- Corriente de sonda con ajuste manual o automático, ajustable de 1 pA a 1 mA.
- Corrección de astigmatismo manual y electrónica.
- Movimientos motorizados en los ejes X e Y.
- Resolución de imagen de electrones secundarios de al menos 3nm, en modo alto vacío.
- Resolución de imagen de electrones retrodispersados de al menos 5 nm, en modo de presión variable. Este detector trabaja en modo composicional o topográfico.
- Rango de magnificación desde 18 hasta 300000x, en más de 60 etapas.
- Cámara infrarroja.
- Sistema de vacío con control de evacuación, provisto de una bomba difusora y dos bombas rotatorias.



Figura 48. Microscopio de barrido electrónico S-3500N.

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 $K\alpha$ del Mn a 100.000 cps.
- Área activa: 10 mm².
- Refrigeración Peltier.
- Aplicación informática Quantax 200.

-Ensayos tribológicos

3.2.16. Rayador (scratch)

Los ensayos de rayado sobre los diferentes nanocomposites se realizaron en el equipo SCRATCH TESTER de la casa MicroTest, modelo MTR3/50-50/NI (Figura 49).



Figura 49. Rayador Scratch tester.

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. Es capaz de cuantificar parámetros tales como la fuerza de fricción y la profundidad de penetración. Permite la realización de ensayos de rayado controlando los siguientes parámetros: velocidad de rayado, longitud de rayado, número de rayados consecutivos y carga aplicada, así como el modo de aplicación de ésta.

La técnica de ensayo implica la generación de un surco controlado sobre la superficie del material utilizando un indentador de diamante tipo Rockwell de diamante con forma cónica, diámetro de 200 μm y ángulo de cono de 120° (Figura 50).

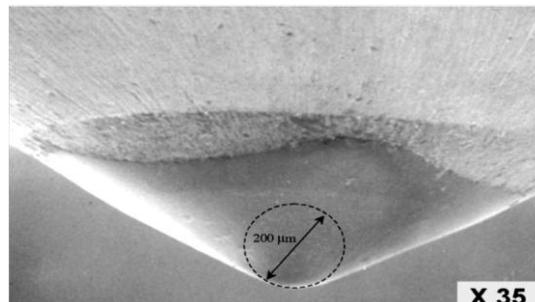


Figura 50. Micrografía del indentador de diamante utilizado.

Las características fundamentales del equipo son:

- Rango de fuerza normal: hasta 50 N (Resolución: 0,005 N).
- Rango de fuerza de fricción: hasta 50 N (Resolución: 0,005 N).
- Rayado máximo (eje x) y amplitud (eje y): 120 mm.
- Velocidad de los ejes x e y: 150 mm/min.
- Desplazamiento vertical máximo (eje z): 150 mm.
- Velocidad del eje z: 50 mm/min.
- Rango del sensor: 375 μm .
- Software: SCRATCH-TEST.

3.2.17. Tribómetro con configuración punzón sobre disco

Los ensayos tribológicos o ensayos de fricción y desgaste realizados sobre los recubrimiento de nanocomposites de matriz epoxi se han realizado con un tribómetro modelo ISC-200, de Implant Sciences (Figura 51).

Las medidas del coeficiente de fricción en función de la distancia se registran mediante el programa informático PC- Stripchart. Sus características y especificaciones son:

- Radio del punzón: 1,6-6,3 mm.
- Presión máxima: hasta 2 GPa.
- Tamaño del disco: hasta 76,2 mm de diámetro.
- Velocidad: hasta 150 rpm.
- Fuerza normal: entre 0,05 y 5 N.

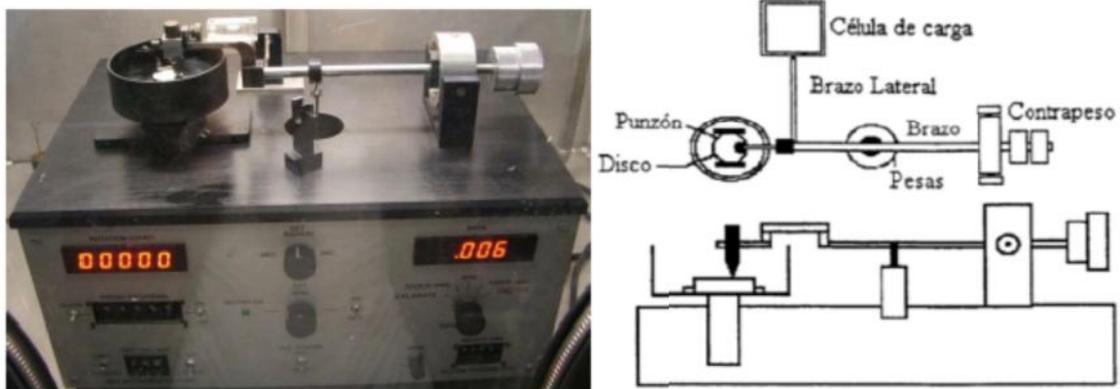


Figura 51. Tribómetro punzón sobre disco.

3.2.18. Micrómetro

Se ha usado un micrómetro modelo Filetta (Figura 52) para medir el espesor de los films de resina y de resina con un 9% de líquido iónico.



Figura 52. Micrómetro modelo Filetta.

3.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.3.1. Estudio de recubrimientos de nanocomposites de matriz epoxi

3.3.1.1. Preparación de las probetas Acero al Carbono S 235JR

3.3.1.1.1. Limpieza

Las probetas de acero al carbono S235JR se reciben en forma de disco de 25mm de diámetro. Inicialmente, para su conservación, están impregnadas en vaselina, así que primero se procede a la limpieza de las probetas a mano para quitar ésta y luego para una limpieza más profunda usamos la máquina de ultrasonidos con las probetas sumergidas en acetona durante unos minutos, luego las secamos bien.

3.3.1.1.2. Medida de rugosidad

Es importante en este estudio llevar un riguroso control de la rugosidad de las probetas, para asegurar que todas tienen condiciones iniciales de rugosidad equivalente. Se ha visto en trabajos anteriores que cierta rugosidad es necesaria para realizar los recubrimientos de matriz epoxi. [77]

El estudio se llevó a cabo con un rugosímetro teniendo la precaución de no generar ningún tipo de vibración cerca de éste. De acuerdo a las normas ISO 25178 y 4287, se midieron los valores de rugosidad en dos direcciones: longitudinal, transversal; tomando tres medidas por dirección.

La rugosidad media en dirección longitudinal es de $0,86 \pm 0,05 \mu\text{m}$ y en dirección transversal de $1,25 \pm 0,09 \mu\text{m}$.

3.3.1.1.3. Medida del peso

Se utilizó una balanza digital de precisión con cuatro decimales para medir la masa de cada probeta sin recubrimiento para posteriormente poder comparar las diferentes muestras y poder calcular la cantidad de sustrato añadido en cada ensayo.

3.3.1.2. Preparación de los nanocomposites y obtención de recubrimientos.

En el presente trabajo se han caracterizado y se ha estudiado el comportamiento tribológico del líquido iónico protico Oleato de bis (2-hidroxietil) amonio (DO) sobre probetas de acero S235JR.

Además se ha estudiado el comportamiento tribológico de recubrimientos sobre acero S235JR de un nuevo nanocomposite con un 9% de DO resina epoxi. Los resultados obtenidos se han comparado con los obtenidos para resina epoxi pura.

3.3.1.2.1. DO (líquido iónico)

Se han obtenido capas finas del líquido iónico protico DO puro sobre las probetas de Acero al Carbono S 235JR mediante la máquina de spin coating. Para ello se ha colocado la probeta sobre la base de la máquina y se ha vertido 0,5mL del líquido

iónico sobre la superficie metálica. Posteriormente se conecta el vacío y se pone en funcionamiento el equipo.

El método diseñado en el spin coater para los recubrimientos consiste en un movimiento en sentido antihorario a 3000 rpm con una aceleración de 2500 rpm/s durante 60 segundos (Figura 53). De esta forma se consigue esparcir la mezcla de forma homogénea sobre el disco y eliminar el exceso de nanocomposite.

3.3.1.2.2. Recubrimientos de RE y RE+9%DO

Hemos realizado cuatro tipos de recubrimientos: recubrimientos de RE y de RE+9%DO, de simple y de doble capa.

·Procedimiento para recubrimiento de una capa de RE+9%DO

Para la preparación de los nanocomposites, primero se mezcla el aditivo, líquido iónico, en el prepolímero de forma manual y se agita. Tras esta mezcla, se añade el agente de curado, en una proporción de un 28% en peso sobre la cantidad de resina sin los aditivos y se vuelve a mezclar durante 2,5 minutos.

El disco de acero (Acero al Carbono S 235 JR) limpio se coloca sobre la base del spin coater y se añade la mezcla.

Los parámetros de funcionamiento en el spin coater para los recubrimientos de RE+9%DO son los mismos que para los recubrimientos de DO puro.

Seguidamente, las probetas recubiertas por el polímero se depositan en el interior de una estufa a 60°C durante 2 horas.

·Procedimiento para recubrimiento de una capa de RE

Para la preparación del recubrimiento de una capa de resina pura directamente se añade el agente de curado al prepolímero, en una proporción de un 28% en peso sobre la cantidad de resina y se mezcla durante 2,5 minutos.

El disco de acero (Acero al Carbono S 235 JR) limpio se coloca sobre la base del spin coater y se añade la mezcla.

Los parámetros de funcionamiento en el spin coater para los recubrimientos de RE son los mismos que para los recubrimientos de DO puro.

Seguidamente, las probetas recubiertas por el polímero se depositan en el interior de una estufa a 60°C durante 2 horas.

·Procedimiento para 2 capas

Para obtener el recubrimiento de doble capa primero hemos realizado una capa siguiendo el procedimiento anteriormente descrito y la hemos dejado curar en el

horno una hora y media. Posteriormente se ha procedido a realizar la segunda capa de la misma manera.

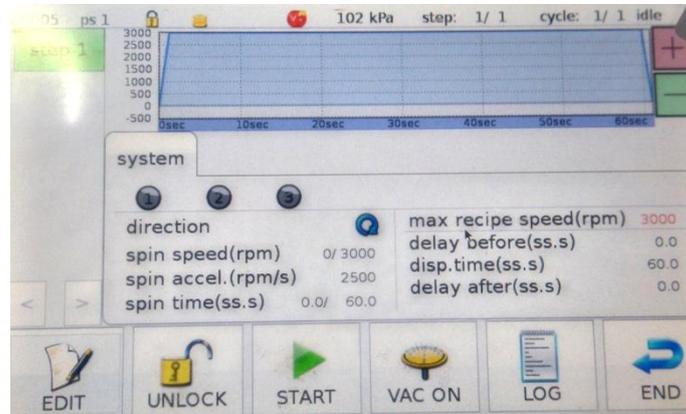


Figura 53. Condiciones de ensayo en spin coater.

3.3.1.3. Estudio tribológico de los recubrimientos de acero al carbono con nanocomposites de matriz epoxi

Con el objetivo de estudiar el comportamiento tribológico de los nuevos recubrimientos, se han realizado ensayos de Scratch en configuración de carga progresiva y multirrayado, así como ensayos tribológicos punzón sobre disco. De esta manera se ha comparando el comportamiento tribológico de todos los tipos de recubrimientos. Las condiciones se detallan a continuación.

3.3.1.3.1. Ensayos de rayado con carga progresiva y multirrayado

El estudio de la resistencia a la abrasión cobra importancia para aquellos materiales que cubren aplicaciones en la intemperie y deban someterse a este tipo de solicitaciones.

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 procesado de los datos proporciona la siguiente información: profundidad de penetración, profundidad residual y recuperación. Estas variables se definen como:

- Profundidad de penetración, Pd: 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_d : 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.

$$\%R = \frac{P_d - R_d}{P_d} \times 100$$

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

Los valores de los parámetros que hemos establecido para estos tipos de ensayos son los siguientes:

- Precarga de aplicación: es la carga que aplicará la máquina para realizar el reconocimiento de la superficie del material y que se tomará como referencia a la hora de determinar la profundidad de penetración, porcentaje de recuperación del material, etc. Se debe ajustar a 0,1 N, para evitar así que el indentador no toque la superficie y obtener valores erróneos o poco fiables.
- Carga (N): Esta variable será objeto de estudio y debemos modificarla para cada uno de los ensayos.
- Distancia de rayado (mm): se refiere a la longitud de las huellas que se van a realizar en la superficie del material. La ajustaremos por tanto a 5mm.
- Velocidad de avance (mm/min): es la velocidad con la que el indentador va a realizar el rayado sobre el material. No debe ser demasiado elevada para evitar posibles fallos del sistema. La ajustamos para nuestro caso a 5mm/min.
- Número de rayados: es el número de veces que el indentador debe pasar sobre la muestra para obtener un daño permanente.

Una vez introducidos los parámetros, el equipo ejecutará el ensayo y al terminar, almacenará todos los datos de profundidad de penetración, residual, % de recuperación y fricción anteriormente descritos, de manera que podamos estudiar y comparar los resultados entre los diferentes materiales.

Ensayos de rayado con carga progresiva

Los ensayos de rayado con aumento de carga progresivo se realizaron sobre recubrimientos de simple capa con el rayador Scratch Tester de Microtest en las condiciones que se detallan en la Tabla 6.

Tabla 6. Condiciones de los ensayos de carga progresiva para los nanocomposites de RE.

Carga (N)	0-5
Número de rayados	1
Distancia rayado (mm)	5
Velocidad avance (mm/min)	5
Condiciones ambientales	25°C y 50% HR

Ensayos de multirrayado

Los ensayos de multirrayado sobre los nanocomposites de matriz epoxi se realizaron sobre recubrimientos de simple capa con el rayador Scratch Tester de Microtest. Las condiciones de los ensayos se recogen en la Tabla 7.

Tabla 7. Condiciones de los ensayos de multirrayado sobre los nanocomposites de RE y RE con líquido iónico.

Carga (N)	1
Número de rayados	15
Distancia rayado (mm)	5
Velocidad avance (mm/min)	5
Condiciones ambientales	25°C y 50% HR

También se realizan ensayos sobre recubrimientos de líquido iónico DO puro, las condiciones se reflejan en la siguiente Tabla 8.

Tabla 8. Condiciones de los ensayos de multirrayado sobre líquido iónico DO.

Carga (N)	1
Número de rayados	5
Distancia rayado (mm)	5
Velocidad avance (mm/min)	5
Condiciones ambientales	25°C y 50% HR

3.3.1.3.2. Ensayos tribómetro punzón sobre disco

Los ensayos tribológicos de matriz epoxi, se llevaron a cabo con un tribómetro ISC en condiciones ambientales. Estos ensayos se realizaron con bolas de acero AISI 316L que se acoplan a un punzón en cuyo extremo se aloja la bola de acero que formará el contacto resina-acero (Figura 54).



Figura 54. Penetrador con bola de acero AISI 316L

Los ensayos con el tribómetro sobre recubrimientos de simple y doble capa se realizaron bajo las condiciones que se especifican en la siguiente Tabla 9:

Tabla 9. Condiciones de los ensayos de punzón sobre disco en recubrimientos de simple y doble capa.

Carga(N)	0,49
Duración (s)	4900
Distancia (m)	500
Velocidad (cm/s)	10
Radio de giro (mm):	9
Radio bola de acero (mm):	0,8
Peso (g)	100
Condiciones ambientales	temperatura ambiente, HR:55+-5%
Presión media de contacto (316L-RE):	0,07GPa
Presión máxima de contacto (316L-RE):	0,11GPa

3.3.2. Estudio de films de matriz epoxi

3.3.2.1. Obtención de los films.

Para la creación de los films de resina pura y los films de resina con líquido iónico estudiados en nuestro trabajo procedemos de la siguiente manera:

Primero hemos creado las pastillas de poliestireno que nos servirán como base para nuestros films, esto lo hemos hecho con la Empastilladora para discos.

Para ello, primero hemos pesado la cantidad en polvo de PS (14g por disco) y luego hemos fijado 30°C y 4 bares de presión y calentamos hasta 175°C. Las pastillas de PS se preparan una a una y tardan aproximadamente 30 min.

Una vez ya tenemos las pastillas de poliestireno usaremos la Spin Coater para crear los films de RE sobre las pastillas. Para ello se preparó una muestra de 1 gramo para cada probeta de poliestireno (haciéndolo de forma individual). Y una vez preparada la mezcla, se vierte por la parte superior del equipo mientras empleamos la misma receta que para los recubrimientos (Figura 53).

Posteriormente se procede a su curado en estufa a 60°C durante 2 horas y a una etapa de postcurado de 24 horas a temperatura ambiente. A continuación se procede a obtener despegar el film del sustrato de poliestireno con la ayuda de una cuchilla. De igual forma se procedió para la obtención de films de RE+9%DO.

Una vez obtenidos los films, se recortarán con las medidas exactas del patrón del modo tensión en la máquina DMA.

3.3.2.2. Técnicas de caracterización

En este apartado se describen las técnicas utilizadas para la caracterización fisicoquímica y estructural de los polímeros empleados.

3.3.2.2.1. DSC

Se ha utilizado un calorímetro diferencial de barrido Mettler-Toledo DSC-822e. El método empleado ha sido el descrito en la norma ISO 11357-2, 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 obtendrá la temperatura de transición vítrea (Tg).

Los ensayos se realizaron en atmósfera inerte, con un flujo de 50 ml/min de N₂ siguiendo la siguiente secuencia de temperaturas:

- 0-250°C (10°C/min)
- 250-250°C (5 min)
- 250-0°C (10°C/min)
- 0-0°C (5 min)
- 0-250°C (10°C/min)

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 termograma DSC, durante la transición.

La representación gráfica del valor medido se representa en la Figura 55.

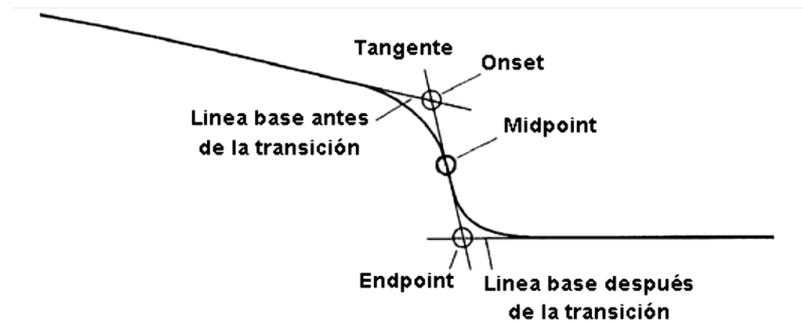


Figura 55. Cálculo de la transición vítrea.

3.3.2.2.2. TGA

Se han realizado análisis termogravimétricos (TGA) de los films de resina pura y de los films de resina con líquido iónico (DO) utilizados en este trabajo.

Los termogramas se registraron con una termobalanza TGA/DSC 1HT de Mettler-Toledo, acoplada a un sistema de control por microprocesador y a una estación de procesamiento de datos.

Cada una de las muestras se ha ensayado y se ha determinado la temperatura de degradación (T_d) como la temperatura a la que la muestra inicial pierde el 50% de su peso. El método seguido consistió en un análisis dinámico con un calentamiento desde temperatura ambiente hasta 800°C a una velocidad de 10°C/min en atmósfera inerte con un flujo de 50 ml/min de N₂.

3.3.2.2.3. DMA o ensayo dinámico-mecánico

En el análisis dinámico-mecánico se ha estudiado la respuesta del material empleando el modo de amplitud de deformación constante, también llamado modo tensión.

Ensayo oscilatorio con amplitud de deformación constante

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 (Figura 56).

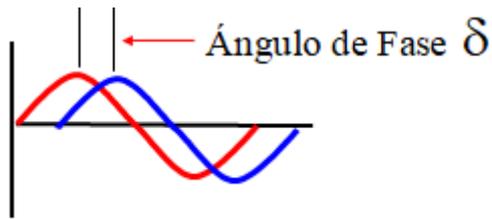


Figura 56. Desfase entre la fuerza (N) y el desplazamiento (μm) que sufre el material al aplicar una fuerza sinusoidal variando la temperatura.

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 ($\delta = \pi/2$) como aparece en la (Figura 57). A este comportamiento se le denomina “viscoelástico”, siendo las propiedades mecánicas dependientes del tiempo o frecuencia de análisis, así como de la temperatura.

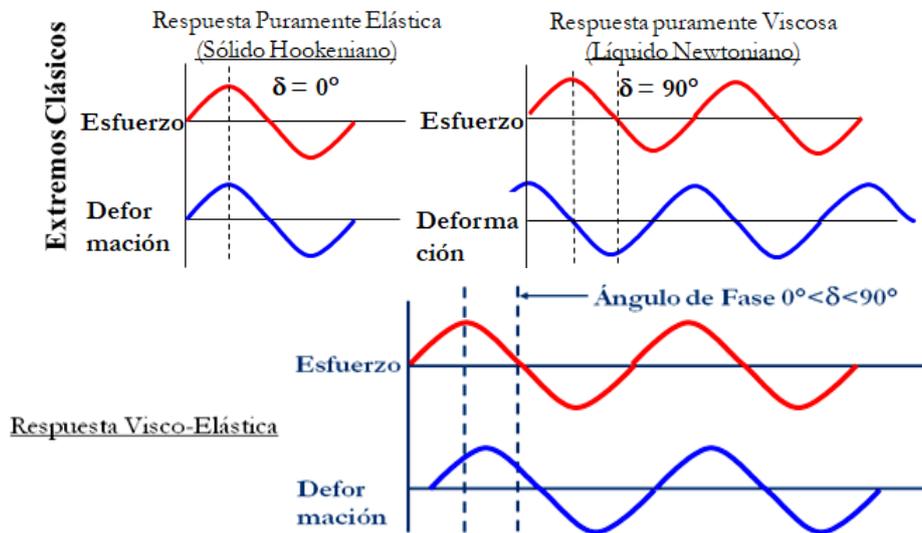


Figura 57. Respuesta viscoelástica.

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 (Figura 58).

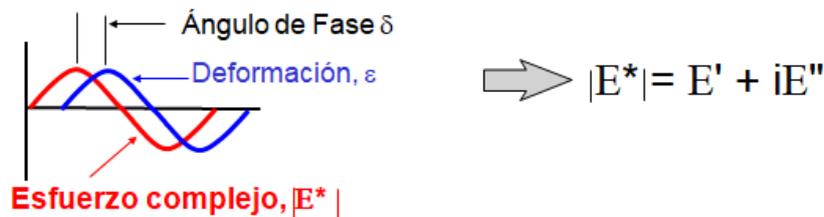


Figura 58. Componentes del módulo.

La relación E''/E' es igual a la tangente del ángulo de fase ($\tan \delta$) conocida como tangente de pérdida de energía, que alcanza un pico a la temperatura de transición vítrea (T_g) (Figura 59).

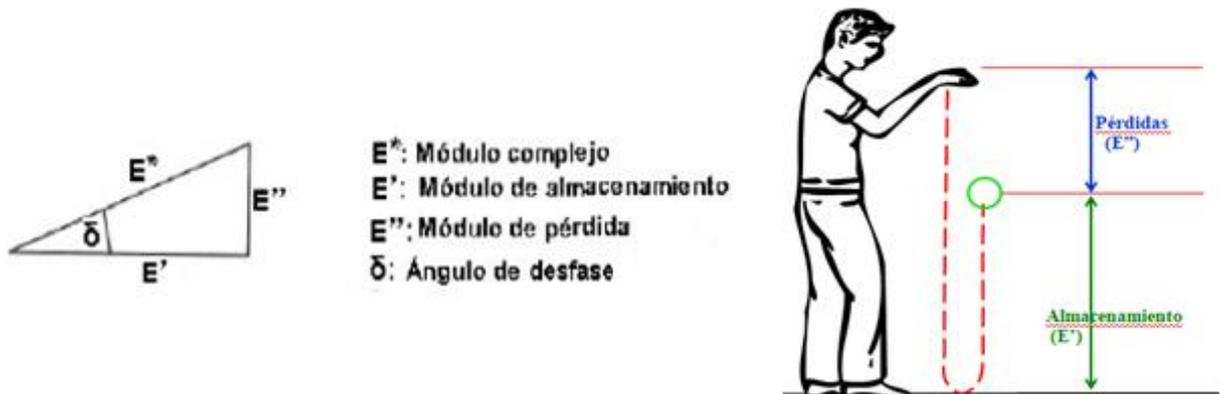


Figura 59. Relación de los módulos con el ángulo de fase.

Los ensayos se han realizado bajo la configuración modo tensión, mostrada en la Figura 60. En este modo de deformación, el film se sujeta con un empotramiento fijo y otro móvil que se mueve con una frecuencia definida, aplicando a la probeta una deformación.

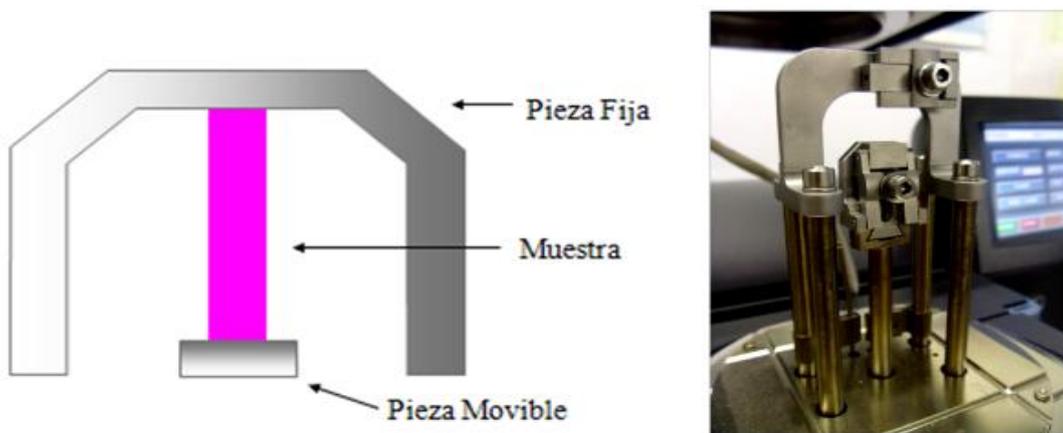


Figura 60. Mordaza para ensayo de tracción de film en DMA.

Se ha realizado un calentamiento desde temperatura ambiente hasta 120°C , con una velocidad de calentamiento de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, aplicando una frecuencia oscilatoria de 1 Hz variando un 1% la tensión aplicada.

Las muestras ensayadas tenían geometría rectangular de dimensiones: $12,78 \times 6,54$ mm y un espesor de 0,02 mm aproximadamente en el caso de los films de resina pura y de 0,015 en el caso de los films de resina con líquido iónico DO (RE+9%DO).

Capítulo 4

DISCUSIÓN DE

RESULTADOS

4.1. FILMS

4.1.1. Medida del espesor de los distintos tipos de films

Se ha medido el espesor de los films mediante un micrómetro. En la siguiente tabla se muestran los valores de espesor medidos en los distintos films:

Tabla 10. Medida de espesores de los distintos films.

Tipo de film	Espesor(desviación) medio en mm
RE	0,021 (0,002)
RE +9%DO	0,014 (0,002)

4.1.2. Análisis térmico (TGA Y DSC)

4.1.2.1. TGA

Se han obtenido los termogramas TGA para los films de matriz epoxi pura y matriz epoxi con líquido iónico según el procedimiento 3.3.2.2.

En la Figura 61 y Figura 62 se muestra la comparación de los termogramas de los materiales de estudio.

El film con líquido iónico presenta temperatura de degradación similar a la registrada para la resina epoxi pura, debido a la alta estabilidad térmica del líquido iónico, cuya Td es de 322,79°C.

RE

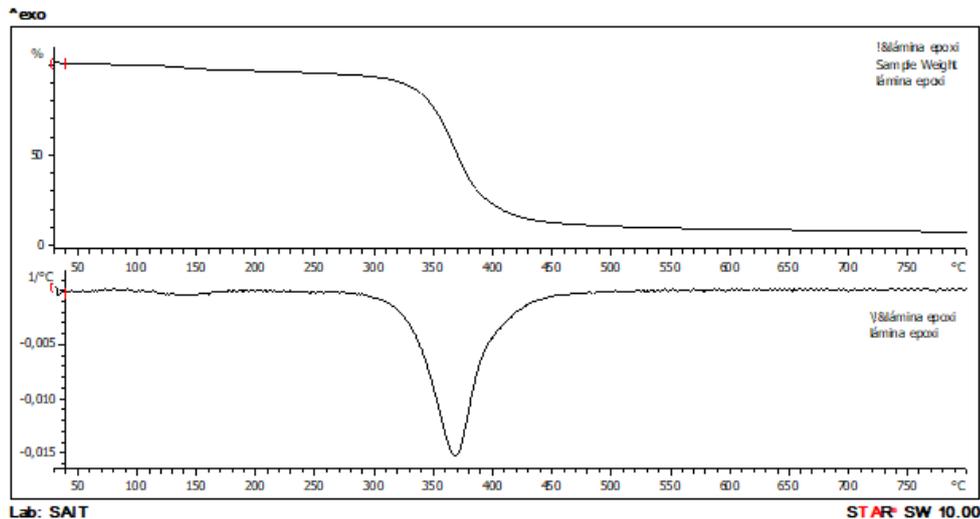


Figura 61. Termograma del film de resina epoxi pura (pérdida de peso con la temperatura e integración de la curva)

RE+9%DO

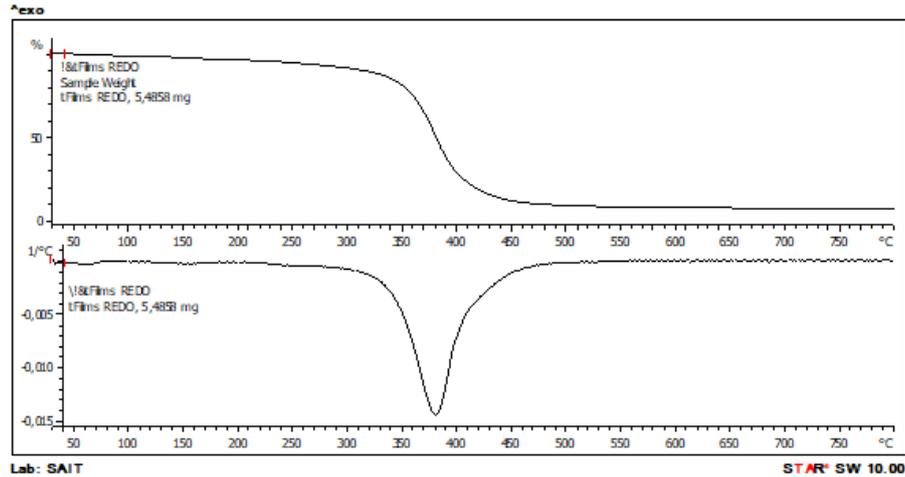


Figura 62. Termograma del film de resina con líquido iónico (pérdida de peso con la temperatura e integración de la curva)

TGA

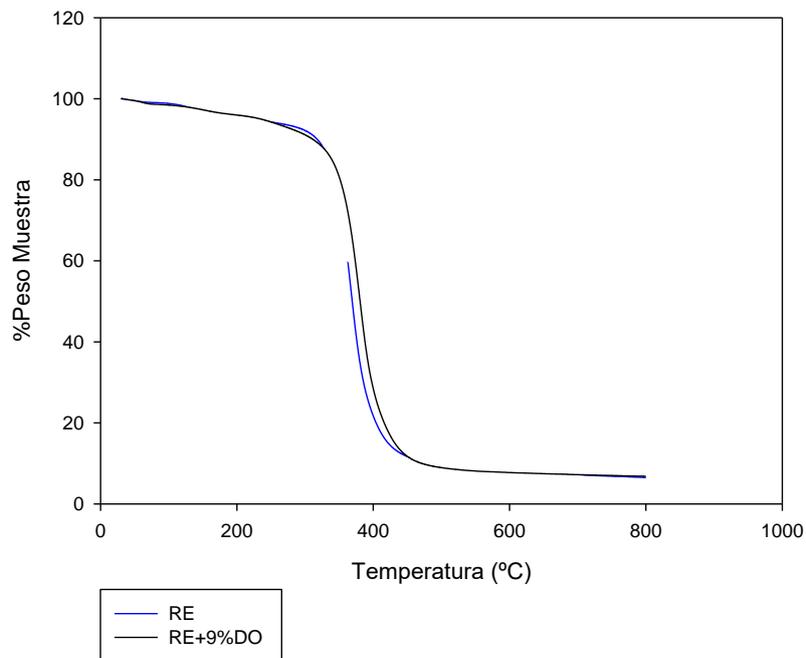


Figura 63. Curva TGA de RE y RE+9%DO

En la Tabla 11, donde se muestran los valores de Td medidos, se puede observar como los films de resina epoxi+9%DO poseen una mayor estabilidad térmica que los de resina epoxi pura, aunque los valores son bastante similares.

Para el presente estudio se ha empleado un porcentaje de líquido iónico prótico de un 9% ya que en anteriores trabajos desarrollados por el grupo de investigación de Ingeniería de Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la UPCT, se encontró que los nanocomposites de matriz epoxi con un 9% de líquido iónico aprótico (tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio) [77] presentaban mayor estabilidad térmica.

Tabla 11. Valores de Td (°C) para RE y RE+9%DO

	Td ($\Delta m = -50\%$) °C
Films Resina Epoxi	370,11
Films Resina Epoxi +9%DO	372,87

4.1.2.2. DSC

Los films de matriz epoxi pura y matriz epoxi con líquido iónico se han sometido a análisis DSC, 3.3.2.2. En la Figura 64, la Figura 65 y la Figura 66, se muestran los análisis de calorimetría diferencial de barrido de los materiales. Como se ha conetado anteriormente, se realiza un doble calentamiento con el fin de borrar el historial térmico del material.

RE

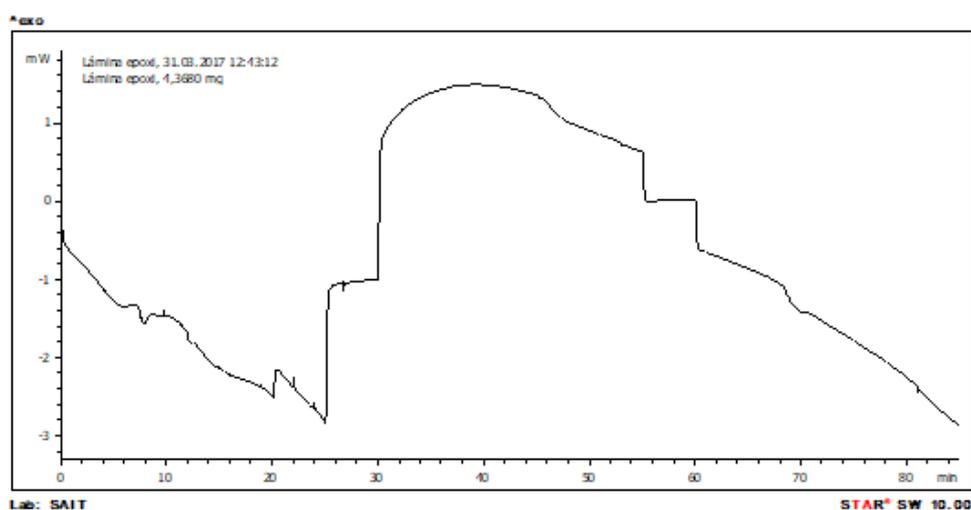


Figura 64. Análisis de calorimetría diferencial de barrido del film de resina pura

RE+9%DO

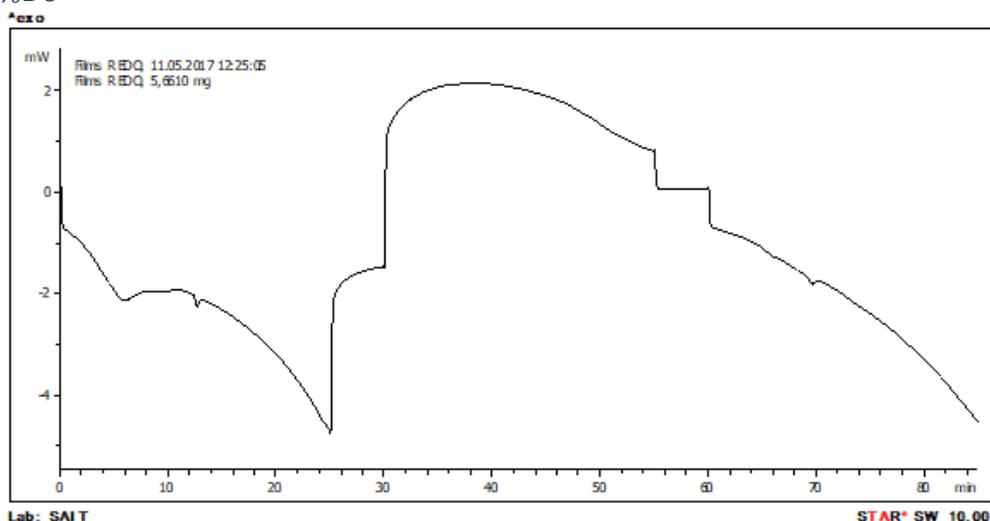


Figura 65. Análisis de calorimetría diferencial de barrido del film de resina con líquido iónico DO.

En la Figura 66 se representa el DSC de los dos tipos de film correspondientes al segundo calentamiento.

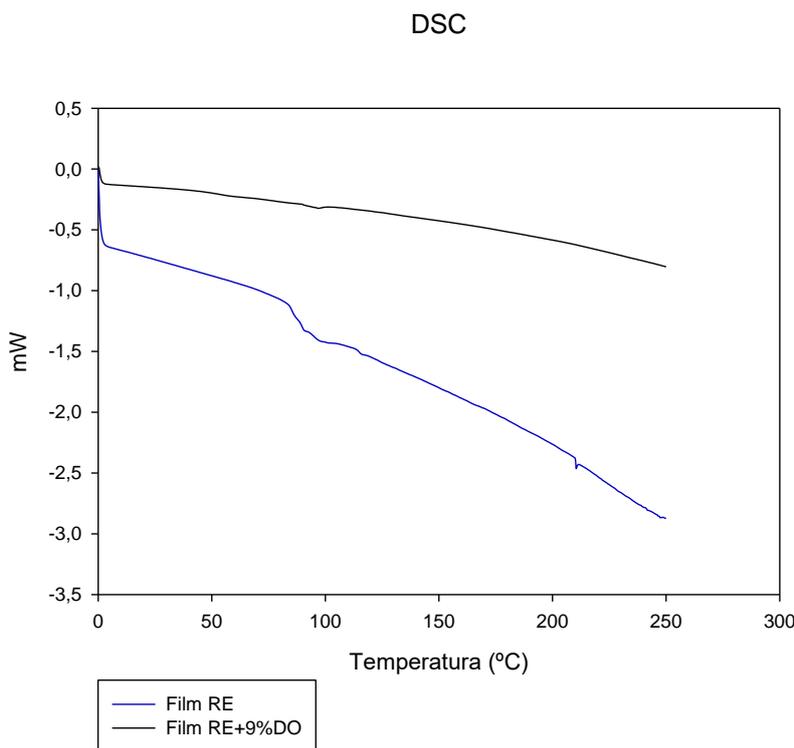


Figura 66. Curvas DSC de RE, RE+9% DO.

En la Tabla 12 se observa que se produce un ligero aumento del valor de la temperatura de transición vítrea (T_g) con respecto a los films de resina epoxi pura. En anteriores trabajos [77] en el caso de nuevos nanocomposites de matriz epoxi, al añadir líquido iónico se producía una disminución significativa del valor de T_g debido al efecto plastificante del líquido iónico, el cuál actuaría como lubricante interno aumentando la movilidad de las cadenas. En el caso de emplear un líquido iónico protico este aumento era inferior que en el caso de líquido iónico aprótico, debido a la pobre miscibilidad del líquido iónico prótico dentro de la matriz epoxi.

El resultado obtenido para los films de RE+9%DO está en concordancia con la baja miscibilidad del DO, líquido iónico derivado de ácidos grasos, con la matriz epoxi.

Tabla 12. Valores de T_g (°C) para RE y RE+9%DO

	T_g (°C)
Resina Epoxi	87,67
Resina Epoxi +9%DO	88,31

4.1.3. Propiedades dinámico-mecánicas (DMA) de los films de RE y de RE+ 9%DO

Se ha realizado un análisis dinámico-mecánico según el procedimiento 3.3.2.2 para los films de Resina Epoxi con 9% del líquido iónico (DO), y para el material puro con el objetivo de conocer la evolución de sus curvas de módulo de almacenamiento (E'), de

pérdida (E'') y la relación entre ambos ($\tan \delta$), con la temperatura. La técnica permite medir las propiedades viscoelásticas empleando pruebas oscilatorias dinámicas.

4.1.3.1. MODULO DE ALMACENAMIENTO

En la Figura 67, se muestra la evolución del módulo de almacenamiento con la temperatura para el material con 9%DO y se compara con los resultados obtenidos para los films de resina epoxi pura. Se observa un desplazamiento del valor de onset hacia valores inferiores debido a que la debido a la adición del líquido iónico a la matriz epoxi produce un efecto plastificante.

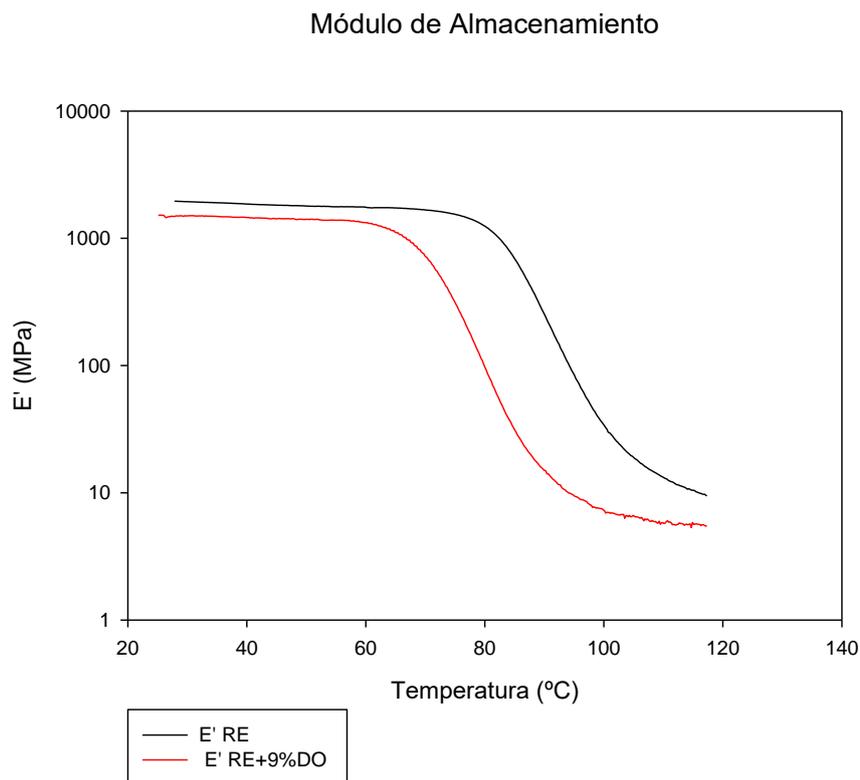


Figura 67. Evolución del módulo E' con la temperatura de los films de resina y de resina con líquido iónico DO.

En la Tabla 13 se muestran los valores de módulo de almacenamiento, tomado como el valor en el onset de la curva. En los valores se observa una reducción de módulo de almacenamiento con el contenido de líquido iónico además de una reducción de la temperatura a la que se determina dicho valor de E' .

Tabla 13. Valores de E' (desviación típica) de los films de resina y de resina con líquido iónico DO.

	Módulo de almacenamiento (onset)	
	Valores Promedio T^a (°C)	Valores Promedio E' (MPa)
RE	81,260 (1,542)	1056,096 (94,475)
RE 9%DO	69,793 (1,669)	732,015 (40,443)

4.1.3.2. MODULO DE PERDIDAS

Un comportamiento similar al observado para E' se muestra en la Figura 68, donde las curvas del módulo de pérdida (E'') se desplazan mostrando su máximo en temperaturas inferiores con respecto a la resina epoxi pura.

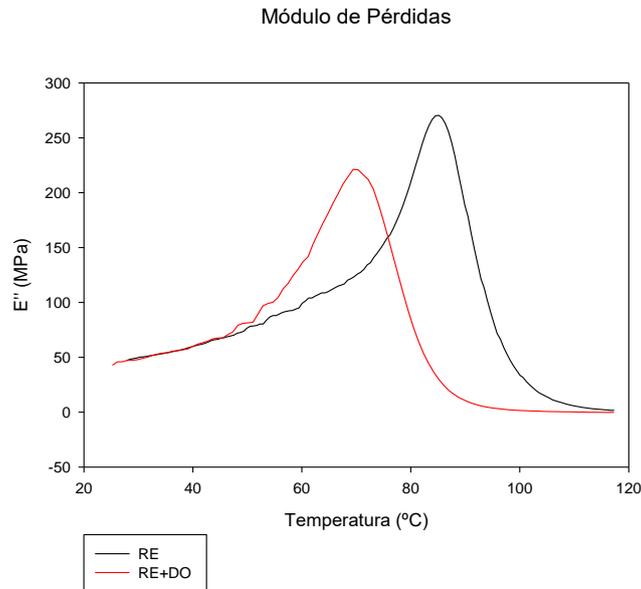


Figura 68. Evolución del módulo E'' con la temperatura de los films de resina y de resina con líquido iónico DO.

En la Tabla 14, se muestran los valores de módulo de pérdida, calculado como el máximo de la curva E'' .

Tabla 14. Valores de E'' (desviación típica) de los films de resina y de resina con líquido iónico DO.

	Módulo de pérdida (max.)	
	Valores Promedio T^a (°C)	Valores Promedio E'' (MPa)
RE	83,478 (2,429)	277,755 (6,949)
RE 9%DO	68,247 (3,848)	245,702 (20,158)

Los nanocomposites reducen el valor de E'' con respecto a la resina epoxi pura.

4.1.3.3. Tan δ

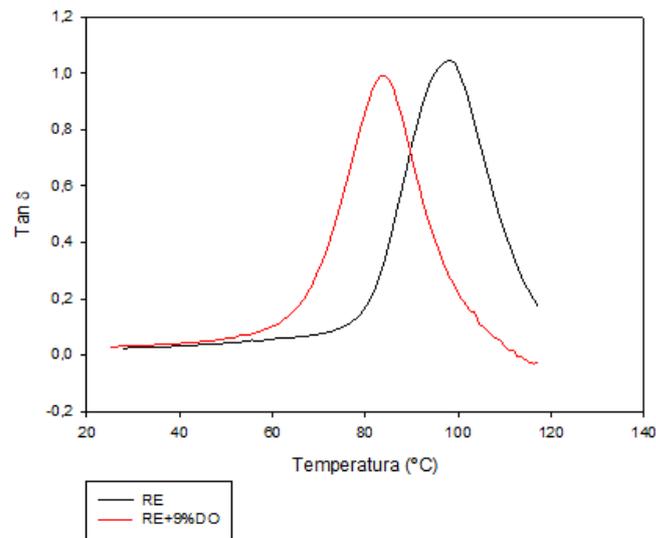


Figura 69. Evolución de $\tan \delta$ con la temperatura de los films de resina y de resina con líquido iónico DO.

Un comportamiento similar al mencionado para el caso del módulo de pérdida se observa para la $\tan \delta$.

Tabla 15. Valores de $\tan \delta$ (desviación típica) de los films de resina y de resina con líquido iónico DO.

	Tan δ (max.)	
	Valores Promedio T ^a (°C)	tan δ
RE	97,078 (2,959)	1,001 (0,050)
RE 9%DO	81,831 (3,305)	1,005 (0,010)

Tabla 16. Resumen, valores de E' , E'' , δ (desviación típica) de los films de resina y de resina con líquido iónico DO.

		Valores Promedio (MPa)	Valores Promedio T ^a (°C)
RE	E'	1056,096 (94,475)	81,260 (1,542)
	E''	277,755 (6,949)	83,478 (2,429)
	Tan δ	1,001 (0,050)	97,078 (2,959)
RE 9%DO	E'	732,015 (40,443)	69,793 (1,669)
	E''	245,702 (20,158)	68,247 (3,848)
	Tan δ	1,005 (0,010)	81,831 (3,305)

La reducción del módulo de almacenamiento con el contenido de líquido iónico concuerda con un comportamiento más dúctil del film de matriz epoxi con líquido iónico, mientras que los valores de $\tan \delta$ apenas varían con el contenido de líquido iónico.

4.2. RECUBRIMIENTOS

4.2.1. Recubrimientos de RE y RE+9%DO

La preparación de los nanocomposites de ha descrito en el Apartado 3.3.1.2.

Se han realizado recubrimientos sobre discos de acero (S 235 JR) con resina epoxi pura y nanocomposites de matriz epoxi con 9% de líquido iónico (DO) como aditivo, con el objeto de caracterizar los nuevos materiales y estudiar su comportamiento tribológico.

Los recubrimientos que se estudian en el presente apartado son:

RE: Recubrimiento de resina epoxi.

RE+9%DO: Recubrimiento de resina epoxi con un 9% en peso de líquido iónico DO.

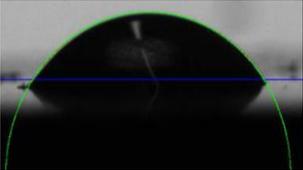
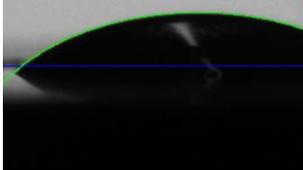
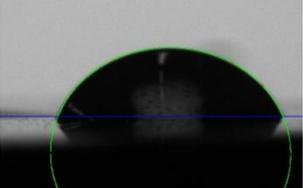
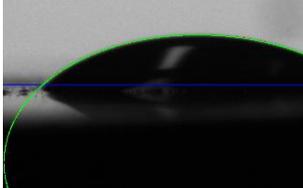
Previamente a los ensayos tribológicos, se han estudiado el ángulo de contacto de agua sobre los distintos recubrimientos, sobre el recubrimiento de RE y sobre RE+9%DO.

Se han llevado a cabo ensayos tribológicos de rayado progresivo y multirrayado para conocer la influencia de la presencia del líquido iónico en la resistencia a la abrasión que presenta y la capacidad de autorreparación que presenta el material con respecto al recubrimiento de resina epoxi pura. Además se han llevado a cabo ensayos tribológicos bajo la configuración punzón sobre disco analizando los resultados de fricción y desgaste.

4.2.1.1. Ángulo de contacto agua sobre RE y sobre RE+9%DO

Se han realizado medidas del ángulo de contacto (Tabla 17), con el equipo DSA, de agua desionizada sobre cada uno de los recubrimientos estudiados. Se han tomado medidas del ángulo en el instante en el que la gota impacta en la superficie (inicial) y trascurridos cinco minutos (final).

Tabla 17. Ángulo de contacto de agua sobre los recubrimientos de nanocomposites de matriz epoxi.

	Ángulo medido (Desviación estándar)	Inicial	Final (5 minutos)
RE	Inicial: 66,60º(3,12) Final: 58,10º(2,51)		
RE + 9%DO	Inicial: 72,23(4,80) Final: 35,10(3,31)		

Todos los recubrimientos reducen el ángulo de contacto con agua respecto al acero puro [77]. El recubrimiento que contiene un 9% del líquido iónico DO disminuye el valor del ángulo de contacto a los 5 minutos con respecto a los recubrimientos de resina epoxi pura.

4.2.1.2. Ensayo de rayado "scratch"

4.2.1.3.1. Ensayos tribológicos de multirrayado

Para estudiar el comportamiento tribológico de los nanocomposites formando recubrimientos protectores sobre discos de acero al carbono, se han realizado ensayos de multirrayado sobre los distintos recubrimientos preparados.

En este apartado se describen los resultados de los ensayos de multirrayado realizados sobre las muestras de una capa de recubrimiento de RE pura y modificada con 9% de líquido iónico, bajo una carga de 1N y durante 15 rayados. En estos ensayos se determinan cuatro parámetros: profundidad de penetración (Pd), profundidad residual (Rd), porcentaje de recuperación viscoelástica (%R) y el coeficiente de fricción. En el Apartado 3.3.1.3 se describen las condiciones de los ensayos.

El efecto lubricante del líquido iónico se observa en el material que contiene un 9% en peso de DO, el cual reduce su coeficiente de fricción con respecto a la resina epoxi pura (Figura 70).

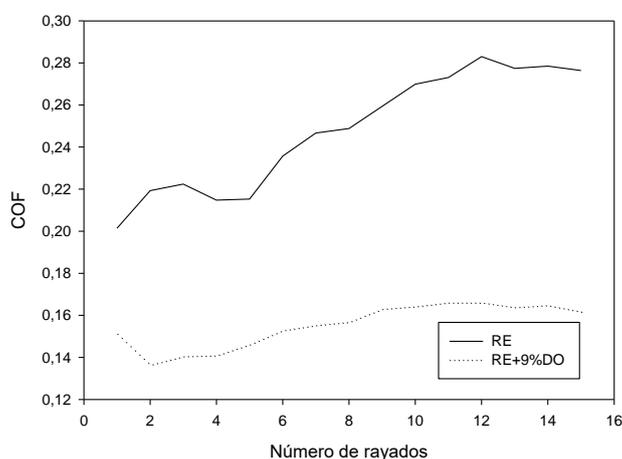


Figura 70. Coeficiente de fricción de las muestras de RE y RE+9%DO en función del número de rayados.

En la Figura 71 se muestra cómo evolucionan los valores de la profundidad de penetración del indentador sobre la superficie de los materiales estudiados con el número de rayados.

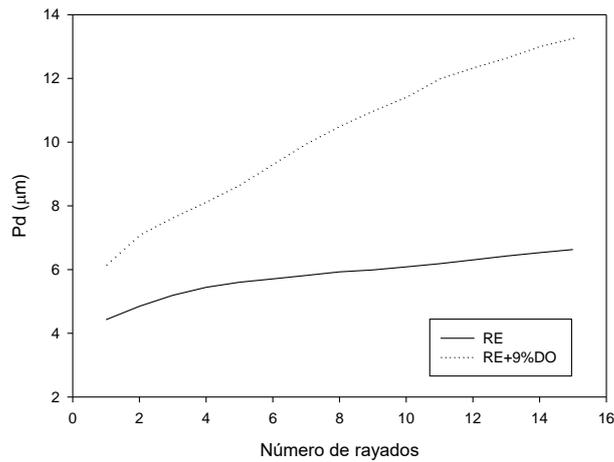


Figura 71. Profundidad de penetración de las muestras de RE y RE+9%DO en función del número de rayados.

El material que contiene un 9% de líquido iónico, registra los mayores valores de profundidad de penetración, es decir, menor resistencia al desgaste abrasivo. Además el recubrimiento con el nuevo nanocomposite presenta mayor incremento de Pd con el aumento del número de rayados.

Además, se puede observar el comportamiento asintótico de la profundidad de penetración, a partir de 4 rayados para la resina pura.

Este comportamiento puede explicarse mediante la profundidad residual tras la recuperación viscoelástica que tiene lugar transcurridos 30 segundos desde la aplicación de la carga, representada en la Figura 72 de Rd en la que se observa que el material que contiene 9% en peso de DO, muestra el mayor valor de profundidad residual.

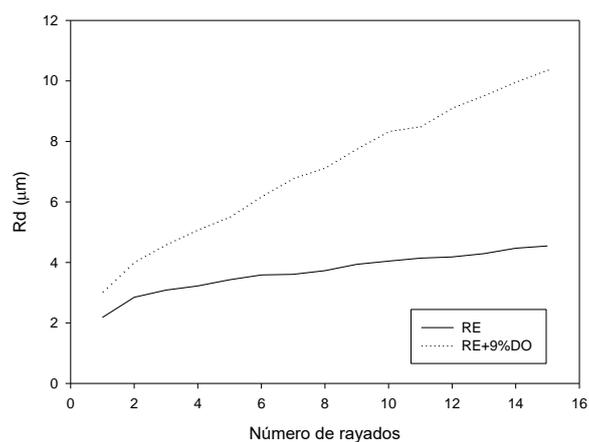


Figura 72. Profundidad residual de las muestras de RE y RE+9%DO en función del número de rayados.

De nuevo, RE presenta un comportamiento asintótico tras 4 rayados.

La resina pura muestra una mayor recuperación viscoelástica (Figura 73) para un tiempo de 30 segundos.

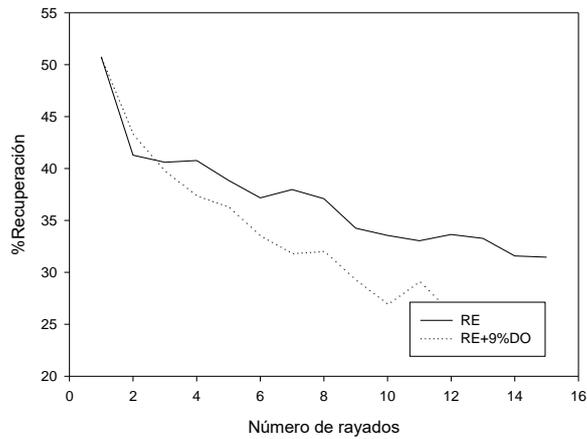


Figura 73. Recuperación viscoelástica (%) de las muestras de RE y RE+9%DO en función del número de rayados.

En la Tabla 18, se muestran los valores promedios con sus desviaciones estándares (entre paréntesis) para el coeficiente de fricción, la profundidad de penetración, la profundidad residual y el porcentaje de recuperación viscoelástica tras 30 segundos.

Se observa cómo la resina con un 9% en peso de DO, reduce el valor del coeficiente de fricción con respecto a la resina epoxi pura en un 40,51%.

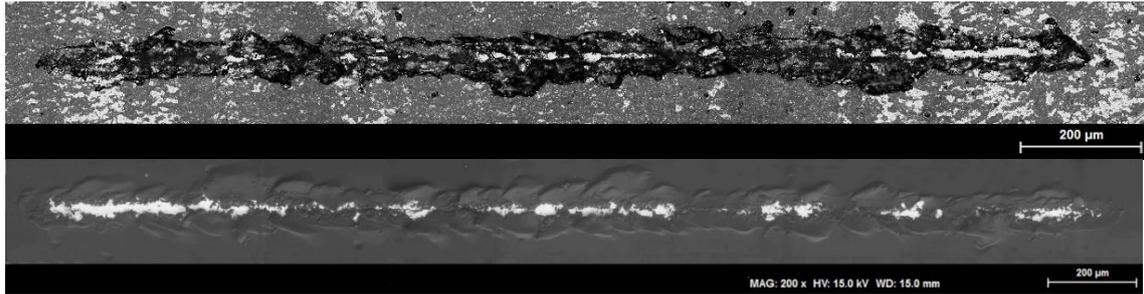
Tabla 18. Valores medios y desviaciones estándar de Pd, Rd, %R (μm) y coeficiente de fricción para los recubrimientos de matriz epoxi, tras 15 rayados.

	Promedio Pd (μm)	Promedio Rd (μm)	Promedio % Recuperación (μm)	Promedio COF
Resina Epoxi	6,397 (0,213)	4,293 (0,385)	30,223 (2,145)	0,274 (0,004)
Resina Epoxi +9% DO	12,279 (1,056)	9,557 (0,734)	22,098 (2,353)	0,163 (0,038)

Efecto de la carga aplicada

Una vez realizados los ensayos de multirrayado sobre los distintos recubrimientos creados sobre discos de acero al carbono aplicando 1 N de carga se han obtenido las siguientes huellas de desgaste.

Resina +9%DO



Resina epoxi

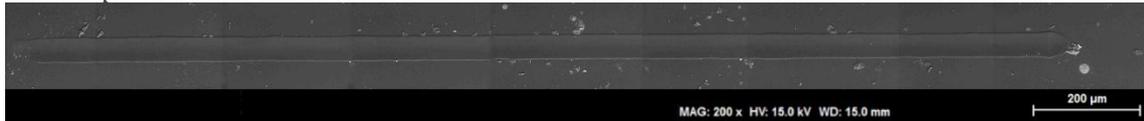
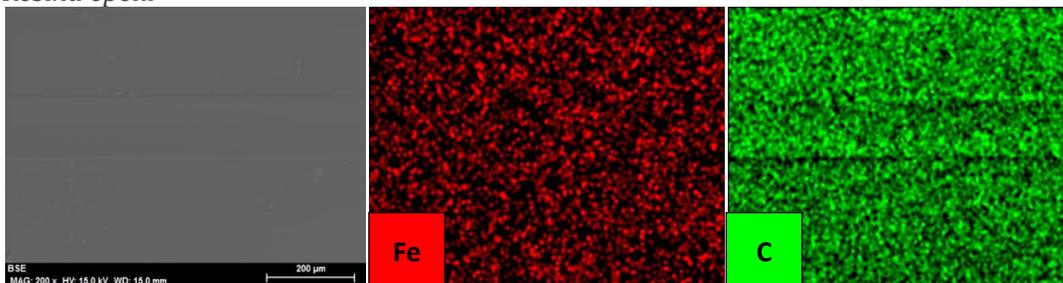


Figura 74. Micrografías (SEM y microscopio óptico) de las huellas de desgaste de los ensayos tribológicos con carga 1N sobre los recubrimientos de nanocomposites de matriz epoxi.

En la Figura 74, se muestran las micrografías de las huellas de desgaste generadas en los ensayos de multirrayado aplicando 1 N de carga. En el caso de la RE observamos la deformación plástica debido al desgaste abrasivo en los bordes de la huella pero no hay rotura, sin embargo, en el caso de RE+9%DO se produce la rotura del recubrimiento, ya que se observa el disco de acero. Por esta razón más adelante realizamos ensayos tribológicos punzón sobre disco disminuyendo la carga aplicada.

En la Figura 75 se muestra la micrografía SEM de los nanocomposites y el mapa elemental de hierro y carbono. En el caso de la resina epoxi no se observan diferencias significativas entre los contenidos de dichos elementos dentro y fuera de la huella. Por el contrario en el caso de la RE+9%DO observamos una gran concentración de hierro en el centro de la huella, en la zona de la rotura, hierro procedente del disco de acero, ya que como se ha indicado anteriormente se ha producido la rotura del recubrimiento protector.

Resina epoxi



Resina +9%DO

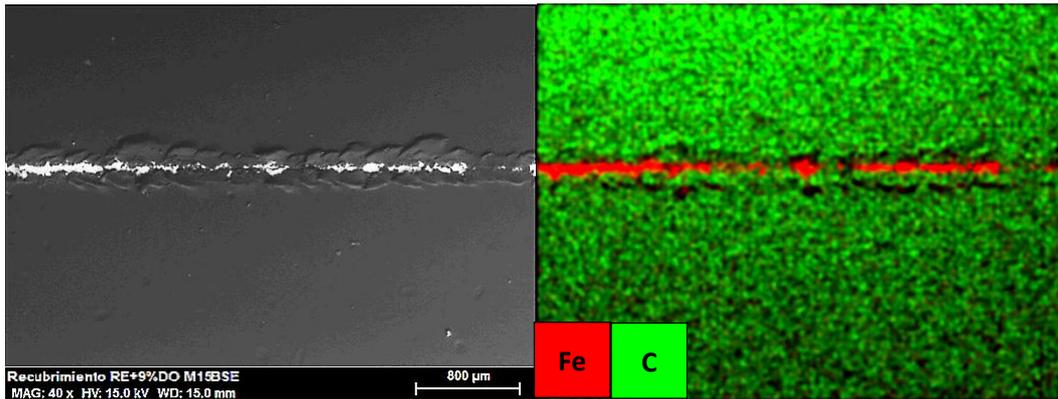


Figura 75. Micrografías SEM y mapa elemental del hierro y el carbono.

Análisis puntual

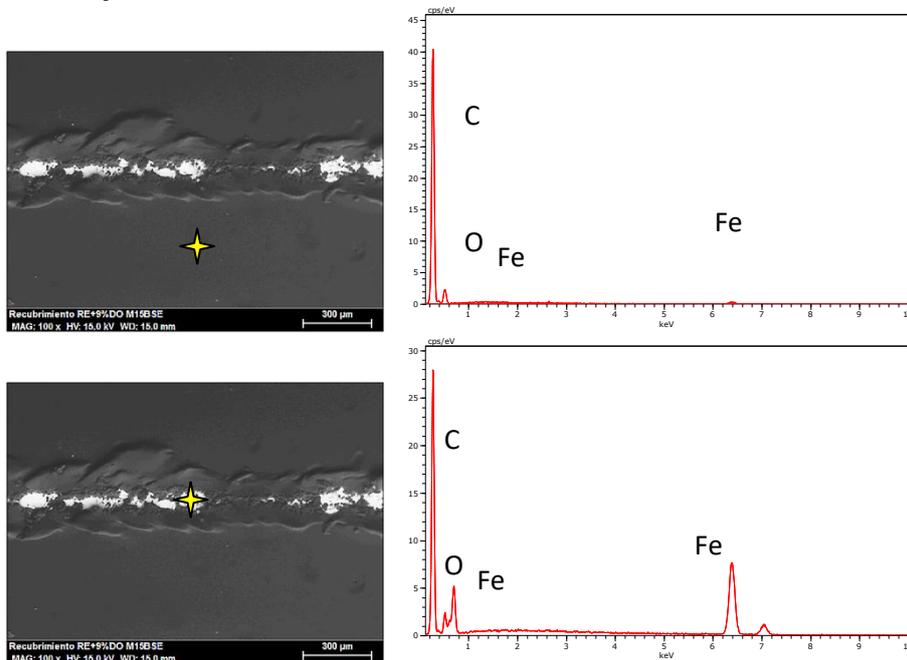


Figura 76. Análisis puntual de la huella en el recubrimiento de RE+9%DO.

Mediante el análisis puntual comprobamos el porcentaje de hierro (Tabla 19) que queda al descubierto debido a la rotura.

Tabla 19. Porcentaje de hierro carbono y oxígeno dentro y fuera de la huella.

Elemento	% at fuera huella	% at dentro huella
Fe	1,02	18,59
C	89,13	77,50
O	9,85	3,91

4.2.1.3.2. Ensayos tribológicos de rayado baja carga progresiva

Del mismo modo que en el apartado anterior, a continuación se analizan los resultados obtenidos en los ensayos de rayado aplicando una carga que aumenta de forma progresiva hasta 5N.

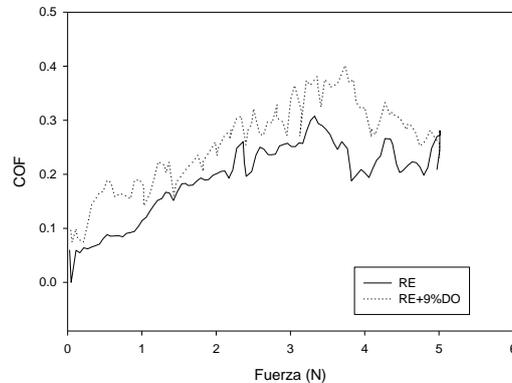


Figura 77. Evolución del coeficiente de fricción con el aumento de la carga aplicada de las muestras de RE y RE+9%DO

En la Figura 77 se muestra la evolución del coeficiente de fricción con la carga aplicada. Hasta alcanzar los 2 N de carga, aproximadamente, no se consiguen valores estables del coeficiente de fricción. Una vez superada dicha carga, se observan variaciones los valores del coeficiente de fricción pero ya dentro de una tendencia. Se observa además, cómo el material que contiene y líquido iónico (RE+9%DO) muestra mayores variaciones del coeficiente de fricción y mayores valores que la resina pura.

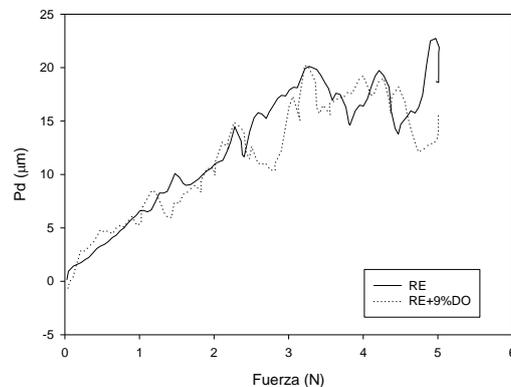


Figura 78. Evolución de la profundidad de penetración con el aumento de la carga aplicada de las muestras de RE y RE+9%DO

En las Figuras Figura 78 y Figura 79, se representa cómo varían los valores de profundidad de penetración (Pd) y profundidad residual (Rd), conforme aumenta la carga aplicada sobre los materiales estudiados.

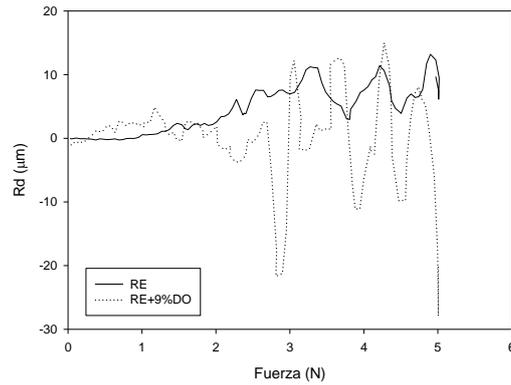


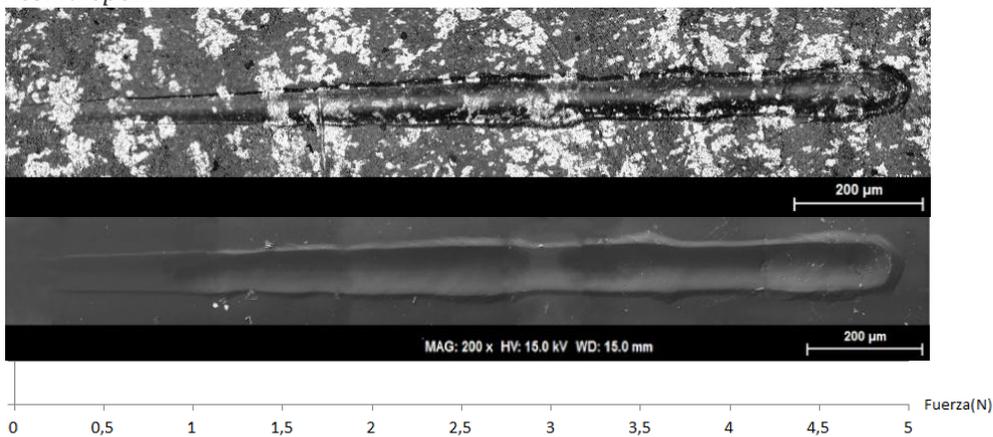
Figura 79. Evolución de la profundidad residual con el aumento de la carga aplicada de las muestras de RE y RE+9%DO

Como se puede comprobar en la Figura 78, los materiales presentan valores de profundidad de penetración muy similares. En el caso de la profundidad residual, Figura 79, hasta una carga de 2 N también presentan valores similares, sin embargo para cargas mayores no hay tal similitud.

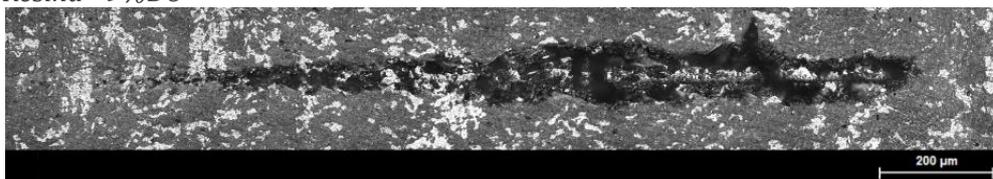
Efecto de la carga aplicada

Se han realizado ensayos de carga progresiva sobre los distintos recubrimientos creados sobre discos de acero al carbono aplicando hasta 5N de carga y a continuación se muestran las huellas de desgaste obtenidas (Figura 80).

Resina epoxi



Resina +9%DO



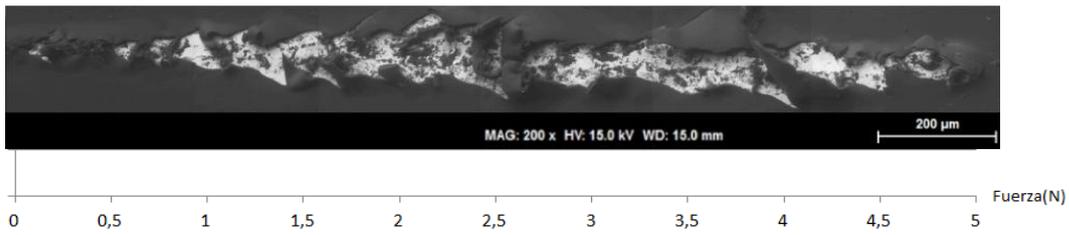


Figura 80. Micrografías (SEM y microscopio óptico) de las huellas obtenidas tras los ensayos de carga progresiva sobre el nanocomposite de matriz epoxi con liquido ionico DO.

En la Figura 80, se muestran las micrografías SEM y microscopio óptico obtenidas 24 horas después de realizar los ensayos de carga progresiva sobre los materiales preparados. Como vemos el recubrimiento de la RE+9%DO vuelve a romper dejando al descubierto el acero del disco.

En la Figura 81 se muestra la micrografía SEM y el mapa elemental de carbono y hierro de la del RE y de RE+9%DO, y en la Figura 82 se muestra el análisis puntual dentro y fuera de la huella.

Resina epoxi

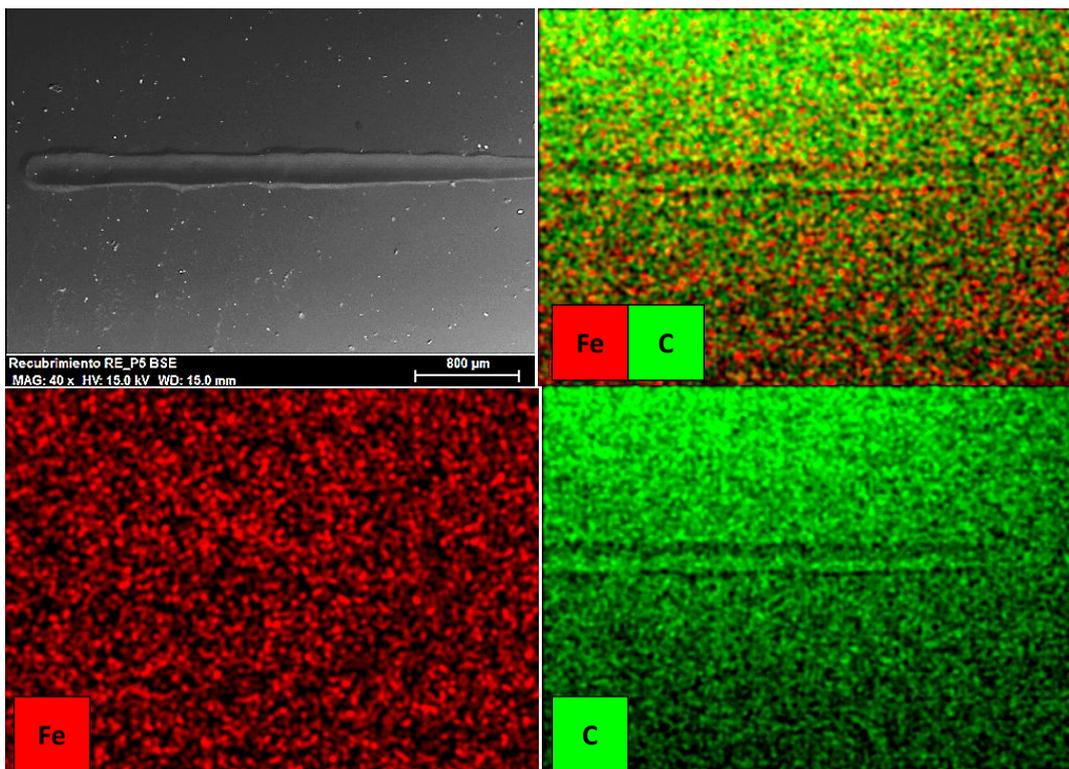


Figura 81. Micrografías SEM, mapa elemental de hierro y carbono.

Análisis puntual

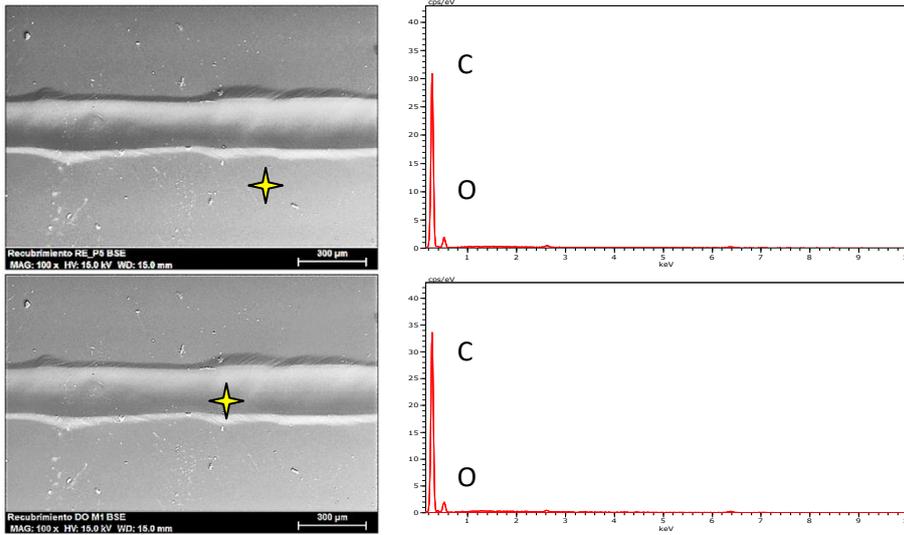


Figura 82. Análisis puntual de la huella en el recubrimiento de RE.

Mediante el análisis puntual comprobamos el porcentaje de hierro (Tabla 20) es casi nulo ya que el recubrimiento no rompe.

Tabla 20. Porcentaje de hierro carbono y oxígeno dentro y fuera de la huella en el recubrimiento de RE.

Elemento	% at fuera huella	% at dentro huella
Fe	0.90	0.89
C	89.26	89.46
O	9.84	9.65

Resina +9%DO

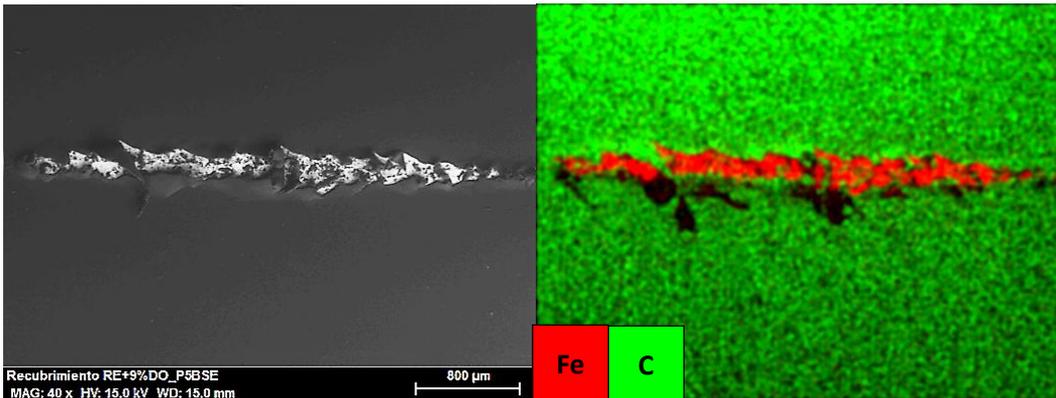


Figura 83. Micrografías SEM y mapa elemental del hierro y el carbono en el recubrimiento de RE+9%DO.

Análisis puntual

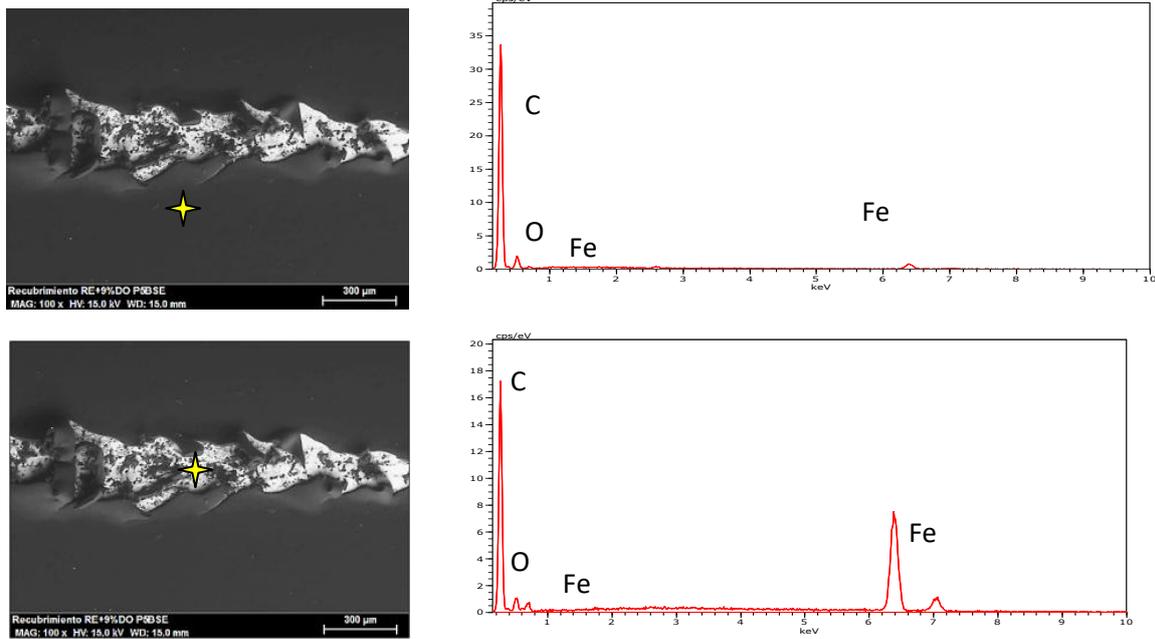


Figura 84. Análisis puntual de la huella en el recubrimiento de RE+9%DO.

Mediante el análisis puntual comprobamos el porcentaje de hierro (Tabla 21) que queda al descubierto debido a la rotura.

Tabla 21. Porcentaje de hierro carbono y oxígeno dentro y fuera de la huella del rec. de RE+9%DO.

Elemento	% at fuera huella	% at dentro huella
Fe	2,60	24,99
C	89,54	72,91
O	7,86	2,15

4.2.1.3.

4.2.1.4. Ensayos punzón sobre disco

Como hemos visto en los ensayos del scratch todos los recubrimientos del nuevo nanomaterial (RE+9%DO) rompieron tanto a 1N en el caso de multirrayado, como con 5N en el caso del progresivo. De esta manera se puede concluir que los recubrimientos de resina epoxi pura son más resistentes a la abrasión que los recubrimientos de RE+9%DO. Por ello se han llevado a cabo ensayos tribológicos aplicando una carga de 0,49N con una distancia de deslizamiento de 500m para determinar su comportamiento frente a fricción y desgaste.

Se han realizado ensayos tribológicos bajo la configuración punzón sobre disco sobre las superficies de acero con distintos recubrimientos, utilizando el líquido iónico Oleato de bis (2-hidroxietil) amonio o comúnmente llamado DO.

Hemos realizado cuatro tipos de recubrimientos para ensayarlos en el tribómetro, recubrimientos de RE y de RE+9%DO, de simple y de doble capa, con el fin de establecer comparaciones que determinen el efecto de los aditivos en la resina sobre su comportamiento tribológico.

Primero se realizaron los ensayos con las probetas con capa simple, y al ver que los recubrimientos seguían rompiendo realizamos los de doble capa. A continuación se muestran los espesores de los recubrimientos.

Medidas del espesor de los recubrimientos en nanocomposites de RE sobre acero

Se ha medido el espesor de los recubrimientos generados sobre los discos de acero mediante corrientes inducidas. En la Tabla 22 se muestran los valores de espesor medidos en los distintos recubrimientos:

Tabla 22. Espesores (desviación típica) de los recubrimientos sobre acero.

	Tipo de recubrimiento	Espesor medio en μm
1 CAPA	RE	22,2 (1,8)
	RE +9%DO	22,3 (0,4)
2 CAPAS	RE	26,8 (2,3)
	RE +9%DO	32,5 (0,2)

El orden de espesores obtenidos es:

RE (1c) < RE +9%DO (1c) < RE (2c) < RE +9%DO (2c)

Los recubrimientos de RE pura tienen menos espesor que los de RE +9%DO.

Existe cierta rugosidad en los discos de acero utilizados (R_a : 1,27 μm). Se ha comprobado en trabajos previos [77] que esta rugosidad es necesaria para permitir la adherencia de la resina epoxi a la superficie del acero.

Para comenzar comparamos los recubrimientos de una o dos capas de cada material, y por último comparamos todos los recubrimientos de ambos materiales.

Efecto de la carga

-RE de simple y doble capa

Recubrimiento de RE de simple capa

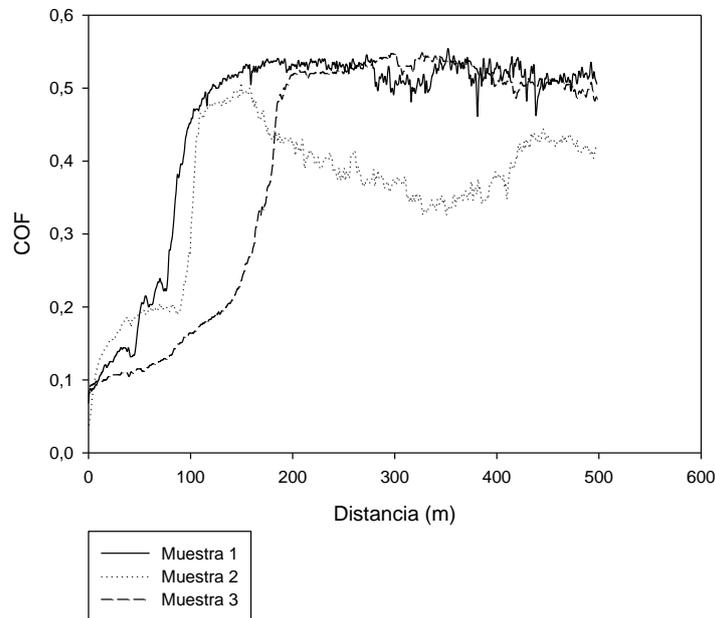


Figura 85. Evolución del coeficiente de fricción con la distancia en los ensayos punzón sobre disco realizado sobre el recubrimiento de una capa resina pura.

Como podemos comprobar en la Figura 85 y en la Tabla 23 la rotura de la capa de recubrimiento se produce a los 180 metros. En la Tabla 23 se muestra la media total del coeficiente de fricción y por tramos, el primer tramo acaba en el valor de COF máximo (en la rotura).

Tabla 23. Valores medios (desviaciones estándar) de fricción de los ensayos punzón sobre disco realizado sobre el recubrimiento de una capa resina pura.

TOTAL		POR TRAMOS	
	Coeficiente de fricción (500m)		Coeficiente de fricción
Muestra 1	0,456	Muestra 1	184m / 500m
Muestra 2	0,360		0,345 / 0,521(0,014)
Muestra 3	0,393	Muestra 2	149m / 500m
Promedio	0,403 (0,049)		0,274 / 0,396(0,038)
		Muestra 3	206m / 500m
			0,212 / 0,521(0,016)

En la Figura 86 y en Figura 87, se muestran imágenes captadas al microscopio óptico del estado final del recubrimiento y de la bola de acero del punzón respectivamente, donde podemos observar el desgaste debido a la abrasión.



Figura 86. Micrografía (microscopio óptico) de la huella generada en los ensayos punzón sobre disco en el recubrimiento de resina pura (1 capa).



Figura 87. Micrografía (microscopio óptico) de la huella generada en los ensayos punzón sobre disco sobre la bola de acero 316L del punzón.

Recubrimiento de RE de doble capa

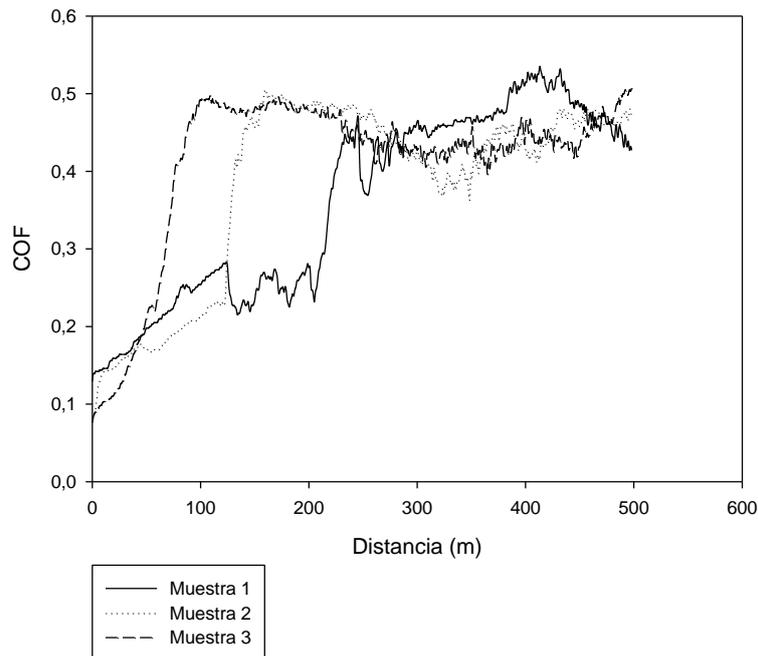


Figura 88. Evolución del coeficiente de fricción con la distancia en los ensayos punzón sobre disco realizado sobre el recubrimiento de doble capa resina pura.

Como podemos comprobar en la Figura 88 y en la Tabla 24 la rotura de la capa más externa de recubrimiento se produce a los 130 metros.

Tabla 24. Valores medios (desviaciones estándar) de fricción de los ensayos punzón sobre disco realizado sobre el recubrimiento de doble capa resina pura.

TOTAL		POR TRAMOS	
	Coefficiente de fricción		Coefficiente de fricción
Muestra 1	0,360	Muestra 1	124m
Muestra 2	0,379		500m
Muestra 3	0,412	Muestra 2	159m
Promedio	0,384(0,027)		500m
		Muestra 3	109m
			500m

Comparando la Tabla 23 y la Tabla 24, podemos demostrar que el coeficiente de fricción con 2 capas de RE no se reduce mucho respecto al recubrimiento con una única capa. Éste hecho podría ser atribuido a la escasa diferencia entre los espesores de las probetas con capa simple o doble.

En Figura 89 se muestra imágenes captadas al microscopio óptico del estado final del recubrimiento y de la bola de acero del punzón. En esta ocasión la bola de acero del punzón sufre mayor desgaste contrastando con el obtenido en una capa de resina.

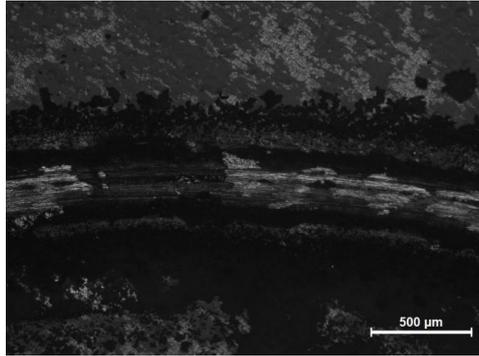


Figura 89. Micrografía (microscopio óptico) de la huella generada en los ensayos punzón sobre disco en el recubrimiento de resina pura (2 capas)

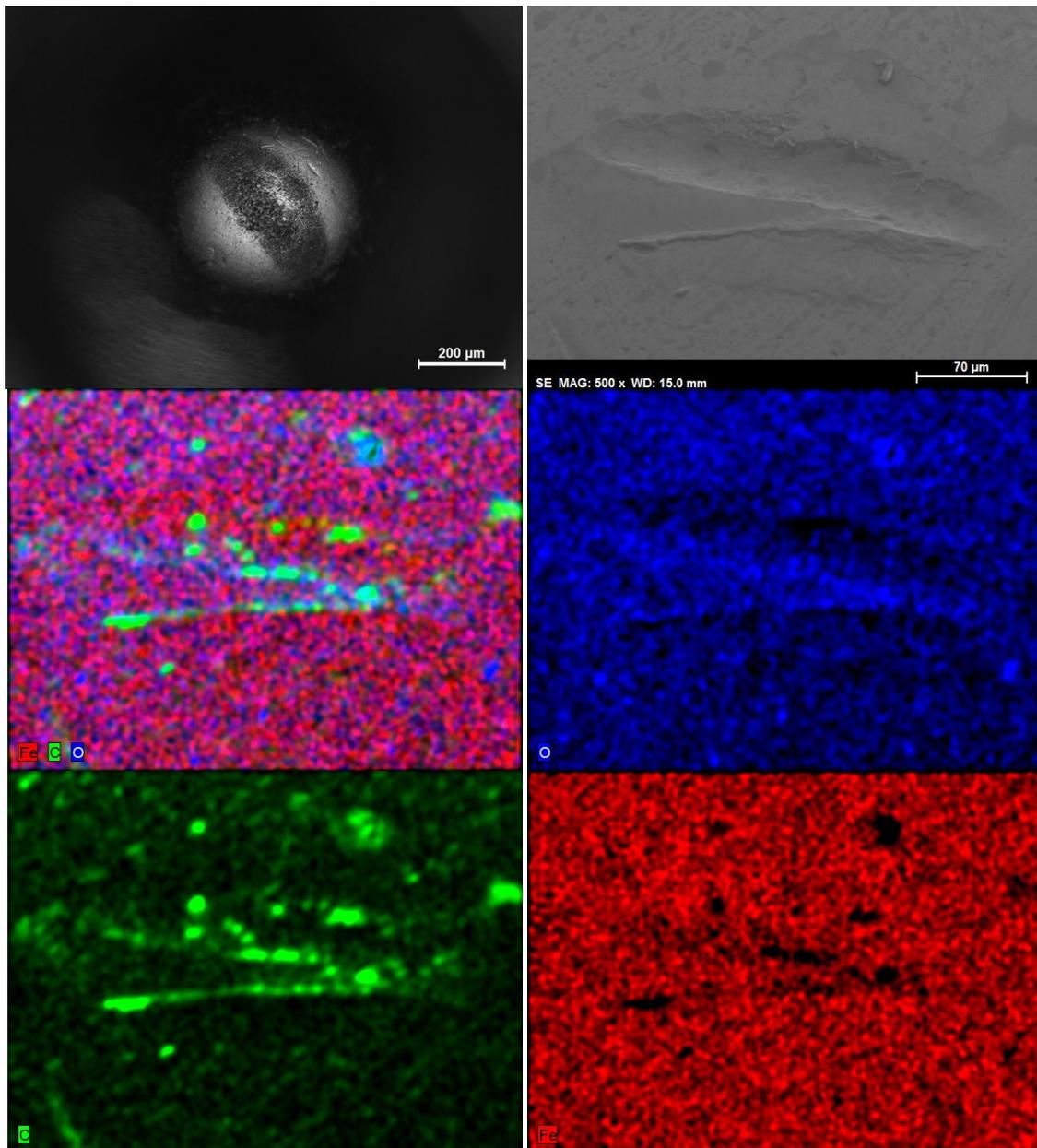


Figura 90. Micrografías (microscopio óptico y SEM) de la huella generada en los ensayos punzón sobre disco sobre la bola de acero 316L del punzón y mapa elemental de hierro, carbono y oxígeno.

Como podemos observar en la micrografía SEM de la huella del punzón (Figura 91) tenemos carbono, se debe a que el carbono de la resina se queda adherido a la bola. Esto ocurre también en los siguientes ensayos.

-RE +9%DO de simple y doble capa

Recubrimiento de RE+9%DO de simple capa

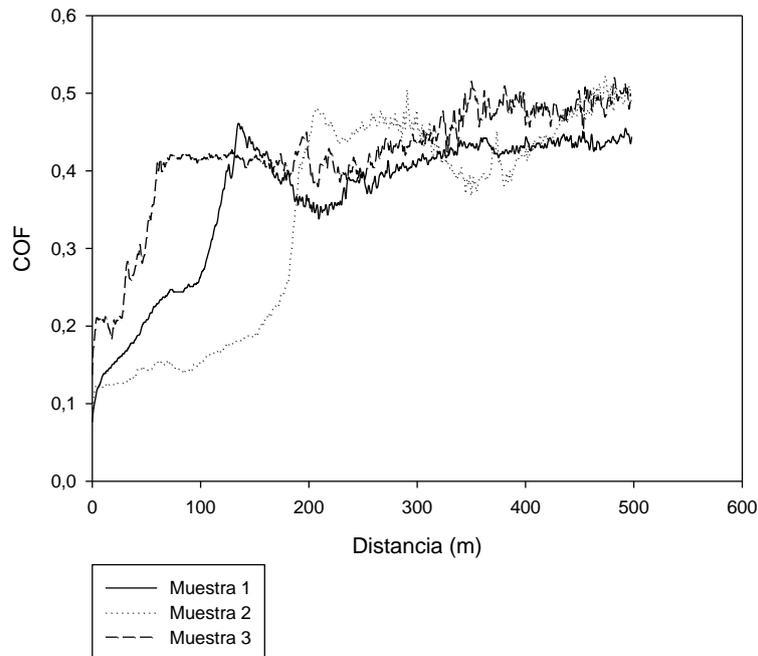


Figura 91. Evolución del coeficiente de fricción con la distancia en los ensayos punzón sobre disco realizado sobre el recubrimiento de una capa de resina con líquido iónico DO.

Como se distingue en la Figura 91 y en la Tabla 25, la rotura de la capa de recubrimiento se produce a los 135 metros.

Tabla 25. Valores medios (desviaciones estándar) de fricción de los ensayos punzón sobre disco realizado sobre el recubrimiento de una capa de resina con líquido iónico DO.

TOTAL		POR TRAMOS		
	Coeficiente de fricción	Coeficiente de fricción		
Muestra 1	0,365	Muestra 1	135m	500m
Muestra 2	0,341		0,239	0,413(0,029)
Muestra 3	0,420	Muestra 2	206m	500m
Promedio	0,376(0,041)		0,192	0,447(0,035)
		Muestra 3	63m	500m
			0,262	0,444(0,035)

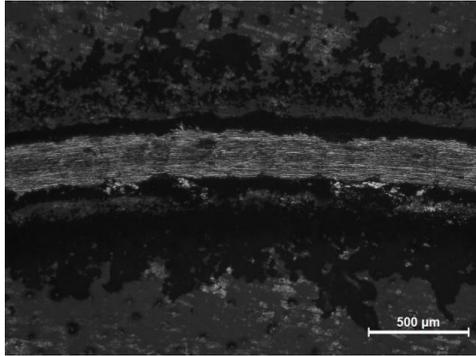


Figura 92. Micrografía (microscopio óptico) de la huella generada en los ensayos punzón sobre disco en el recubrimiento de resina con líquido iónico DO (1 capa).

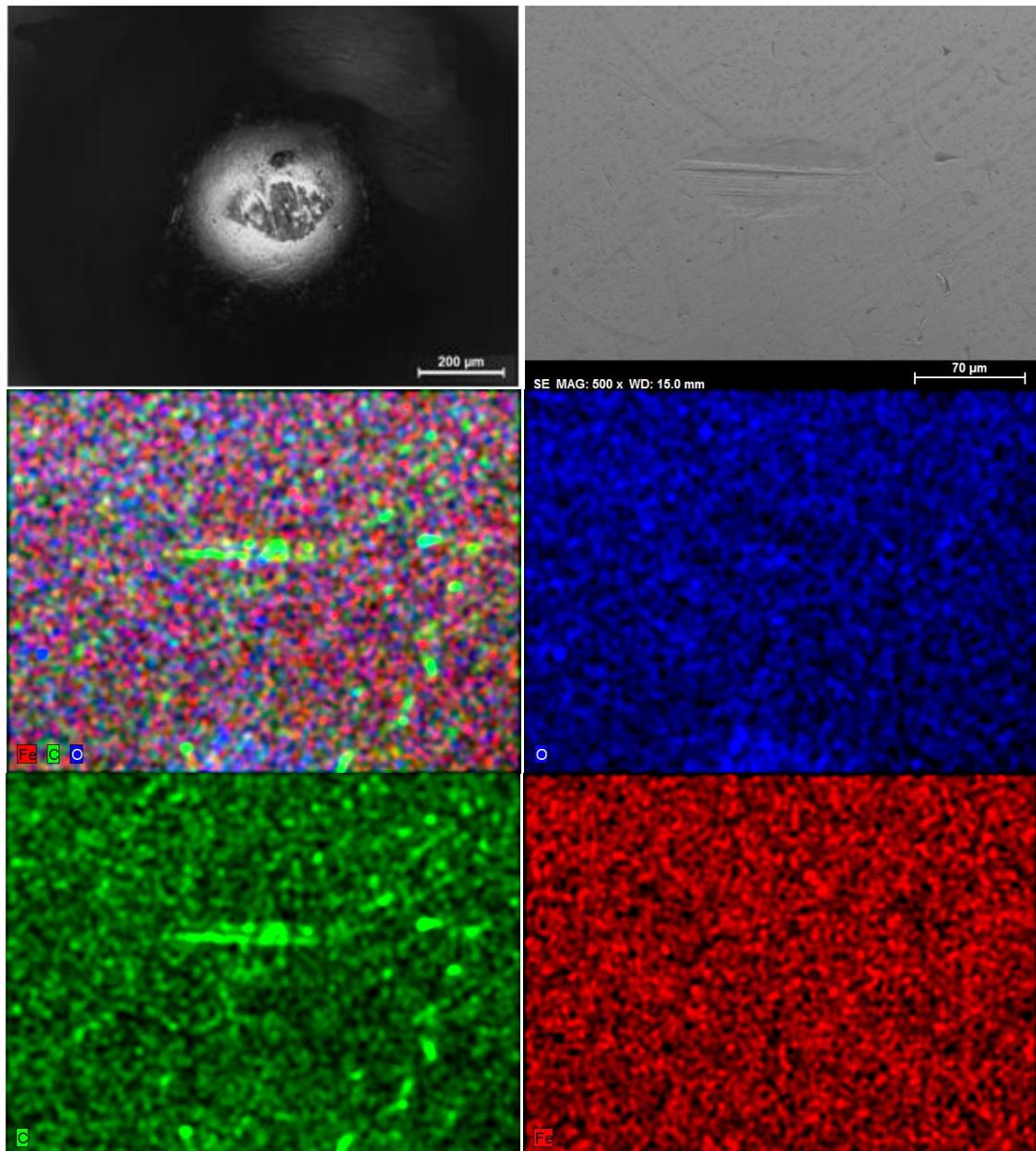


Figura 93. Micrografías (microscopio óptico y SEM) de la huella generada en los ensayos punzón sobre disco sobre la bola de acero 316L del punzón y mapa elemental de hierro, carbono y oxígeno.

Recubrimiento de RE+9%DO de doble capa

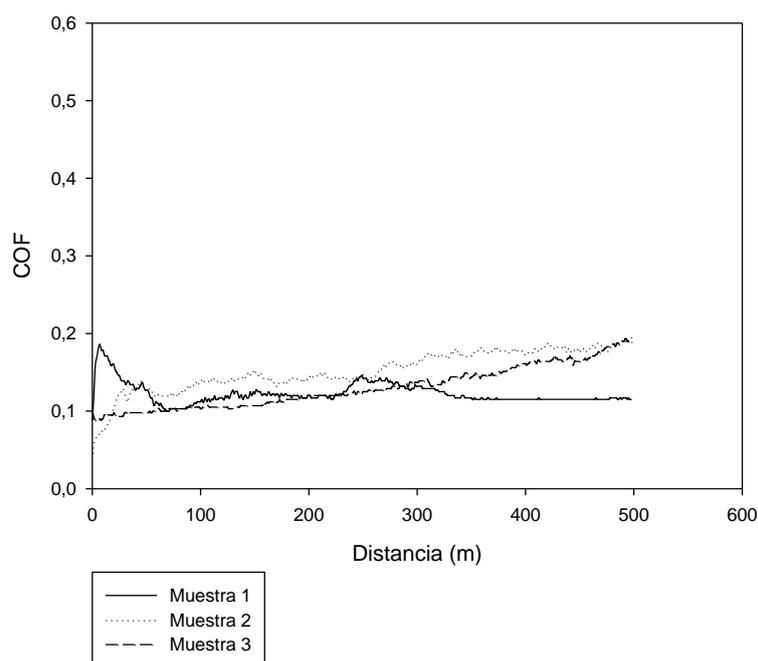


Figura 94. Evolución del coeficiente de fricción con la distancia en los ensayos punzón sobre disco realizado sobre el recubrimiento de doble capa de resina con líquido iónico DO.

En la Figura 94 no se percibe rotura de recubrimiento en ninguno de los 3 ensayos.

Tabla 26. Valores medios (desviaciones estándar) de fricción de los ensayos punzón sobre disco realizado sobre el recubrimiento de doble capa de resina con líquido iónico DO.

TOTAL	
	Coefficiente de fricción
Muestra 1	0,122
Muestra 2	0,153
Muestra 3	0,130
Promedio	0,135 (0,016)

En la Tabla 26 comprobamos que el coeficiente de fricción en el caso de 2 capas de RE+9%DO si hay una bajada significativa respecto al de 1 capa, ya que no se produce rotura.

También en las imágenes tomadas con el microscopio óptico (Figura 95 y Figura 96), vemos que el recubrimiento no está roto y la ausencia de desgaste de la bola de acero del punzón.

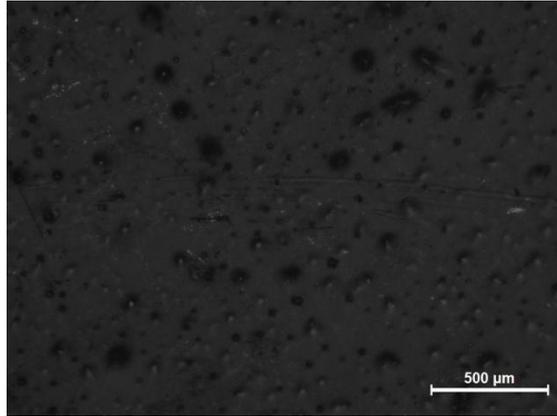


Figura 95. Micrografía (microscopio óptico) de la huella generada en los ensayos punzón sobre disco en el recubrimiento de resina con líquido iónico DO (2 capas)

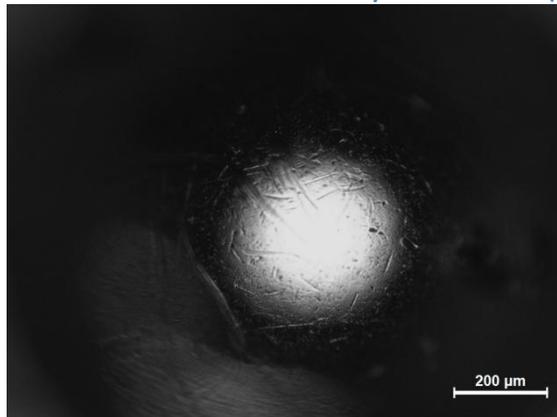


Figura 96. Micrografía (microscopio óptico) de la huella generada en los ensayos punzón sobre disco sobre la bola de acero 316L del punzón

-Comparación RE y RE +9%DO de simple y doble capa

En la Figura 97 se representan en conjunto los ensayos más representativos de cada tipo de recubrimiento.

Comparando los recubrimientos de 1 capa, tanto en el recubrimiento de RE como en el de RE+9%DO se observa rotura, en el primer caso a los 206 m aproximadamente y en el segundo de forma más temprana a los 135m, sin embargo, el coeficiente de fricción medio es menos elevado, siendo este de un 0,413 mientras que el de la resina pura es de 0,521.

Si además contrastamos los resultados de los recubrimientos con 2 capas, en este caso la diferencia es mucho mayor, ya que gracias al aditivo del DO, en este caso no obtenemos rotura en el recubrimiento y en consecuencia el coeficiente de fricción (0,13) con respecto al de RE (0,446). Por lo tanto, podemos decir disminuye drásticamente en el caso del recubrimiento de RE+9%DO. Por tanto, al emplear doble capa de RE+9%DO se da lugar una reducción significativa del coeficiente de fricción de los recubrimientos de matriz epoxi.

Comparativa de todos los recubrimientos

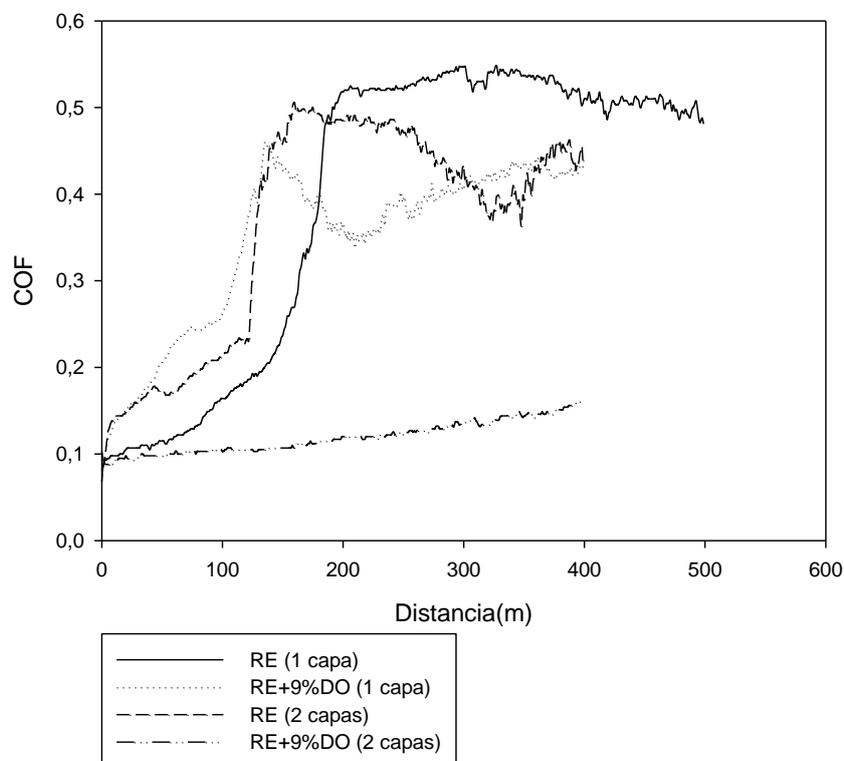


Figura 97. Evolución del coeficiente de fricción con la distancia en los ensayos punzón sobre disco realizado sobre los recubrimientos de resina y de resina con líquido iónico DO de simple y doble capa.

Ordenando de menor a mayor el coeficiente de fricción obtenemos:

$$0,135 < 0,413 < 0,446 < 0,521$$

$$\text{RE+9\%DO (2 CAPAS)} < \text{RE+9\%DO (1 CAPA)} < \text{RE (2 CAPAS)} < \text{RE(1 CAPA)}$$

4.2.1.4.1. Análisis del daño superficial y determinación de la tasa de desgaste mediante perfilometría

Se han medido las topografías de la superficie de las huellas para cada recubrimiento utilizado sobre la superficie de acero Figura 98.

El ensayo punzón disco a 0,49N no provoca ningún daño en la superficie del recubrimiento de RE+9%DO de doble capa, ni se aprecia huella en la superficie del recubrimiento tras el ensayo. Sin embargo, la superficie de acero recubierta con el resto de recubrimientos si queda dañada en algunos casos pues el indentador perfora todo el espesor del recubrimiento.

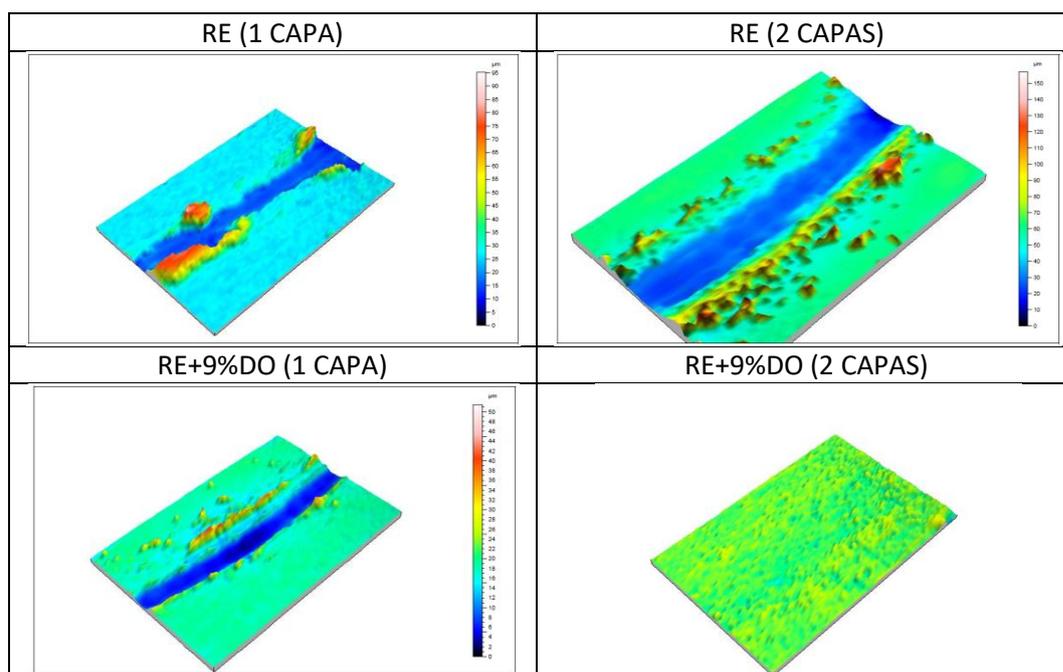


Figura 98. Topografías superficiales de las huellas de desgaste bajo 2 N de carga para los distintos recubrimientos

En la Tabla 27 se muestran los valores promedio (desviación típica) del volumen de desgaste, factor de desgaste y daño superficial generado por los ensayos tribológicos punzón disco con los distintos recubrimientos estudiados, aplicando una carga constante de 0,49 N durante 500 m. La forma de cuantificar este daño es mediante las sumas del área exterior e interior de cada huella de desgaste.

Tabla 27. Daño superficial de los ensayos tribológicos punzón disco sobre recubrimientos de matriz epoxi aplicando 0,49N de carga durante 500m.

Ensayo	Volumen de desgaste (mm ³)	Factor de desgaste (mm ³ /N·m)	Factor de desgaste (mm ³ /m)	Daño superficial(mm ²)
RE (1 CAPA)	2,66E-01 (1,43E-01)	1,09E-03 (2,24E-04)	5,33E-04 (1,10E-04)	1,30E-03 (5,67E-04)
RE (2 CAPAS)	5,22E-01 (5,48E-02)	2,13E-03 (2,24E-04)	1,04E-03 (1,10E-04)	1,39E-02 (5,61E-03)
RE+9%DO (1 CAPA)	3,55E-01 (2,40E-02)	1,45E-03 (9,80E-05)	7,10E-04 (4,80E-05)	3,32E-03 (5,97E-04)
RE+9%DO (2 CAPA)	No medible	No medible	No medible	No medible

En todos los casos (volumen de desgaste, factor de desgaste, daño superficial) tenemos ordenados de menor a mayor:

RE+9%DO (2 CAPAS) < RE (1 CAPA) < RE+9%DO (1 CAPA) < RE (2 CAPAS)

Podemos observar como el mayor daño superficial y la mayor tasa de desgaste la presenta el recubrimiento de doble capa de resina epoxi, lo cual puede ser atribuido a que se ha producido la rotura del recubrimiento que poseía dos capas, de manera que posee mayor cantidad de material. En el caso de las capas simples, el recubrimiento de RE+9%DO presenta un mayor daño superficial que el recubrimiento de RE pura. Pero el mejor resultado lo obtenemos con el recubrimiento de RE+9%DO (2 CAPAS) ya que no se produce huella ni desgaste.

Se ha medido la rugosidad dentro y fuera de la huella generada tras el ensayo tribológico, con el fin de cuantificar los cambios superficiales producidos (Tabla 28).

Tabla 28. Valores de rugosidad dentro y fuera de las huellas creadas con los ensayos punzón sobre disco en los recubrimientos de matriz epoxi pura y en los nanocomposites de matriz epoxi con líquido iónico DO.

Material	Rugosidad(μm)	
	Ra fuera de la huella(μm)	Ra dentro huella(μm)
RE(1 capa)	2,14E+00(5,13E-01)	7,19E+00(7,03E-01)
RE(2 capas)	1,07E+00(1,11E-01)	4,54E+00(4,83E-01)
RE+9%DO(1 capas)	1,12E+00(6,79E-01)	4,03E+00(1,08E-01)
RE+9%DO(2 capas)	1,52E+00(1,58E-01)	1,57E+00(1,29E-01)

En los resultados que se muestran en la tabla, se observa un fuerte incremento de la rugosidad dentro de la huella excepto en el caso de RE+9%DO (2 capas) en la que los valores de rugosidad son iguales dentro y fuera de la huella. Esto es debido a que no se ha producido la rotura del recubrimiento y por tanto, no queda el acero al descubierto.

4.2.2. RECUBRIMIENTOS DE DO

En el presente apartado se estudia el comportamiento tribológico del líquido iónico DO frente a la abrasión. Se ha empleado este líquido iónico prótico con el fin de reducir el proceso de tribocorrosión y la toxicidad que producen los líquidos iónicos convencionales.

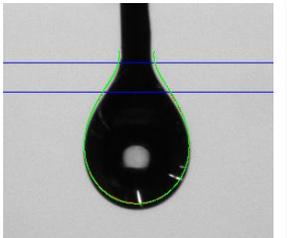
Se estudia el comportamiento tribológico mediante ensayos de rayado sobre superficies de acero S 235JR lubricadas con DO con un acabado superficial de mecanizado ($R_a = 1,27 \mu\text{m}$).

Previamente a los ensayos tribológicos, se ha estudiado la tensión superficial del líquido iónico así como el ángulo de contacto del mismo frente a la superficie del acero ensayado.

4.2.2.1. Medida de tensión superficial

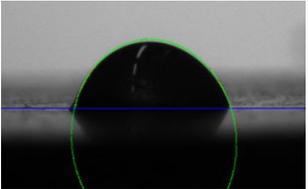
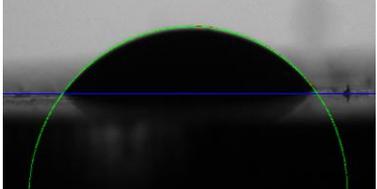
Se ha realizado la medida de la tensión superficial de la gota con el equipo DSA (Tabla 29). Esto es fijando los dos márgenes antes de que caiga la gota.

Tabla 29. Medida de la tensión superficial del líquido iónico DO sobre la superficie mecanizada (Ra= nm).

Ensayo	Tensión superficial [mN/m]	Promedio	
1	35,82	35,807(0,18)	
2	35,98		
3	35,62		

4.2.2.2. Ángulo de contacto do sobre acero

Tabla 30. Medidas promedio de los ángulos de contacto del líquido iónico DO sobre acero.

	Ángulo medido (Desviación estándar)	Inicial	Final (5 minutos)
DO	Inicial: 111,67(9,68) Final: 43,50 (0,78)		

4.2.2.3. Ensayo de rayado "scratch"

Para estudiar el comportamiento tribológico frente a abrasión del líquido iónico como lubricante sobre discos de acero al carbono se han realizado ensayos de multirrayado. El DO ha sido depositado sobre el acero mediante la maquina spin coater, se explica en el apartado 3.3.1.2.

4.2.2.3.1. Ensayos tribológicos de multirrayado

En este apartado se describen los resultados de los ensayos de multirrayado realizados sobre acero recubierto con líquido iónico DO y acero puro. Se han realizado a 1N y durante 5 rayados, las condiciones se especifican en el apartado 3.3.1.3. En estos ensayos se determinan cuatro parámetros: profundidad de penetración (Pd), profundidad residual (Rd), porcentaje de recuperación viscoelástica (%R) y el coeficiente de fricción. En el Apartado 3.3.1.3 se describen las condiciones de los ensayos.

Conforme aumenta el número de rayados los valores del DO se van acercando más a los valores del acero puro. En el ultimo rayado, el numero 5, se igualan los valores del coeficiente de fricción. Debido a la elevada viscosidad del lubricante se incrementa el coeficiente de fricción respecto al acero [77] (Figura 99).

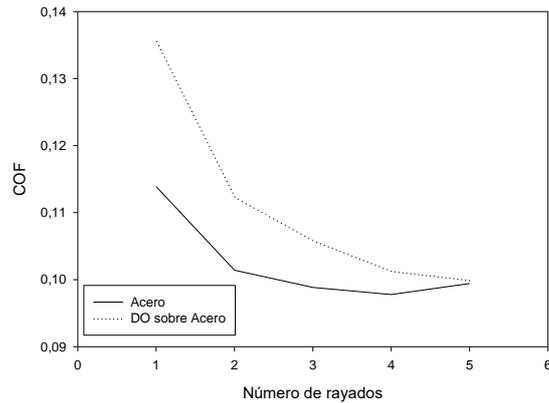


Figura 99. Coeficiente de fricción de las muestras de acero y acero con de líquido ionico DO en función del número de rayados.

En la Figura 100 se muestra cómo evolucionan los valores de la profundidad de penetración del indentador sobre la superficie de los materiales estudiados con el número de rayados.

El líquido iónico DO, registra los mayores valores de profundidad de penetración, es decir, menor resistencia al desgaste abrasivo hasta la raya cuatro, en la que se estabilizan los valores tomando un comportamiento asintótico por debajo de la pendiente creciente de profundidad de penetración del acero puro. Por otra parte, la curva del acero puro comienza con una profundidad de penetración significativamente menor a la del acero con DO pero presenta mayor incremento de Pd con el aumento del número de rayados.

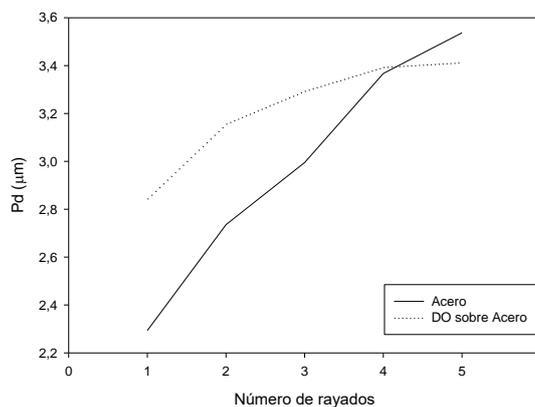


Figura 100. Profundidad de penetración de las muestras de acero y acero con líquido ionico DO en función del número de rayados.

El comportamiento anteriormente descrito puede explicarse mediante la profundidad residual tras la recuperación viscoelástica que tiene lugar transcurridos 30 segundos desde la aplicación de la carga, representada en la Figura 101 en la que se observa que acero recubierto de DO, muestra el mayor valor de profundidad residual.

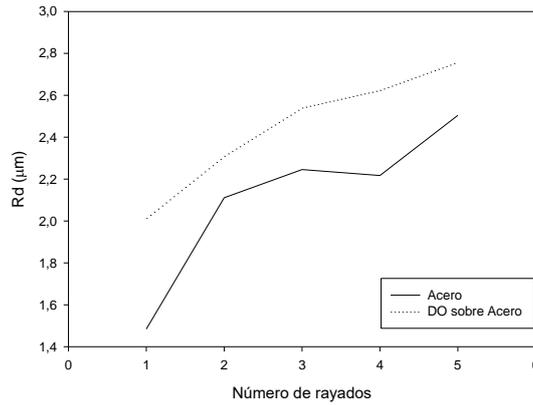


Figura 101. Profundidad residual de las muestras de acero y acero con líquido iónico DO en función del número de rayados.

El acero puro muestra una mayor recuperación viscoelástica (Figura 102) a partir del tercer rayado.

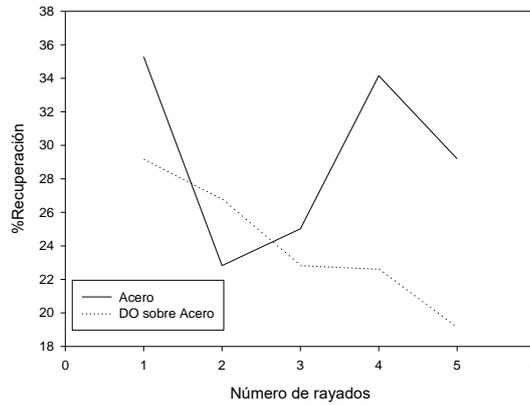


Figura 102. Recuperación viscoelástica (%) de las muestras de acero y acero con líquido iónico DO en función del número de rayados.

En la Tabla 31, se muestran los valores promedios con sus desviaciones estándar (entre paréntesis) para el coeficiente de fricción, la profundidad de penetración, la profundidad residual y el porcentaje de recuperación viscoelástica tras 30 segundos.

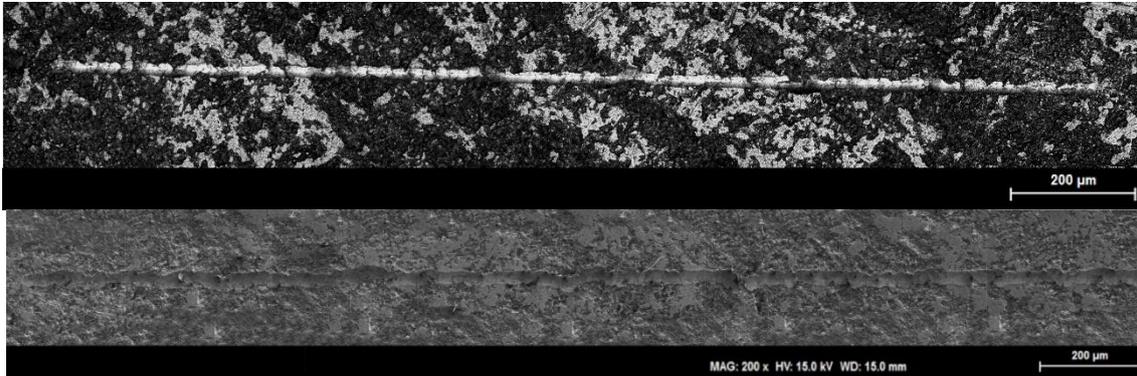
Tabla 31. Valores medios y desviaciones estándar de Pd, Rd, %R (μm) y coeficiente de fricción para las muestras de acero y acero con líquido iónico DO en el rayado 5.

Rayado 5	Promedio Pd (μm)	Promedio Rd (μm)	Promedio % Recuperación (μm)	Promedio COF
Acero	3,194 (0,301)	2,283 (0,193)	28,464 (0,678)	0,088 (0,010)
DO sobre Acero	3,753 (0,477)	3,045 (0,473)	19,052 (2,540)	0,101 (0,006)

Efecto de la carga aplicada

Se han realizado ensayos de multirrayado sobre discos de acero al carbono y sobre los discos de acero con DO aplicando 1 N de carga.

Acero



DO sobre acero

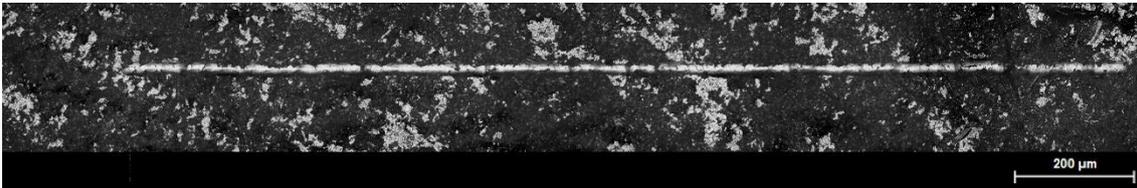
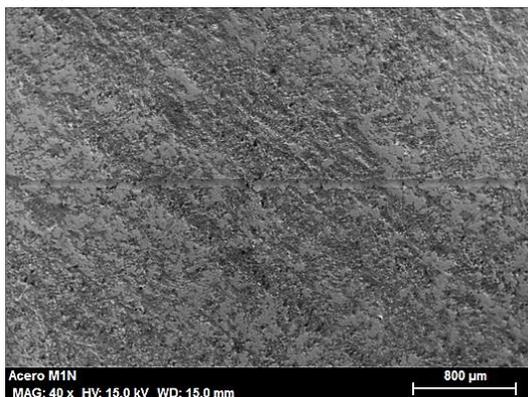


Figura 103. Micrografías (SEM y microscopio óptico) de las huellas de desgaste de los ensayos tribológicos con carga 1N sobre acero puro y acero con DO.

En la Figura 103, se muestran las micrografías de las huellas de desgaste generadas en los ensayos de multirrayado aplicando 1 N de carga.

En la Figura 104 se muestra la micrografía SEM del acero puro y acero con DO.

Acero



DO sobre acero

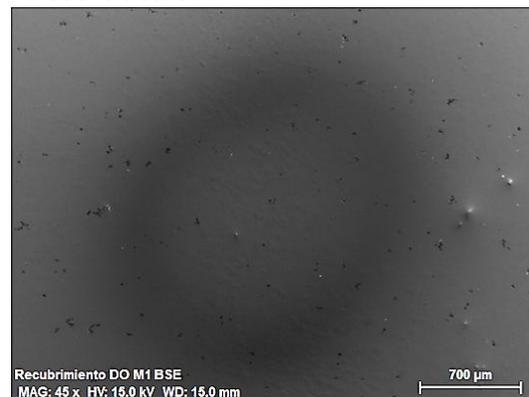


Figura 104. Micrografías SEM de las huellas de desgaste de los ensayos tribológicos con carga 1N sobre acero puro y acero con DO.

Observando las micrografías del SEM de la Figura 104, comprobamos que en el caso del acero con DO no se observa huella. Por lo tanto, aunque no se ve reflejado en el

coeficiente de fricción, obtenemos una gran ventaja ya que evitamos el daño superficial del acero, el surco que se aprecia es debido al haz de electrones.

4.2.2.3.2. Ensayos tribológicos de rayado baja carga progresiva

Del mismo modo que en el apartado anterior, a continuación, se analizan los resultados obtenidos en los ensayos de rayado aplicando una carga que aumenta de forma progresiva hasta 5N.

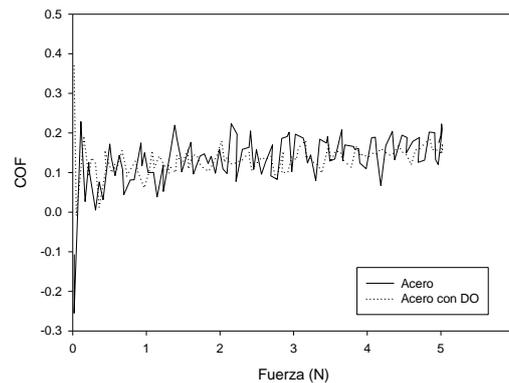


Figura 105. Evolución del coeficiente de fricción con el aumento de la carga aplicada de las muestras de acero y acero con líquido iónico DO.

En la Figura 105 se muestra la evolución del coeficiente de fricción con la carga aplicada. Se observan variaciones los valores del coeficiente de fricción pero con una tendencia asintótica.

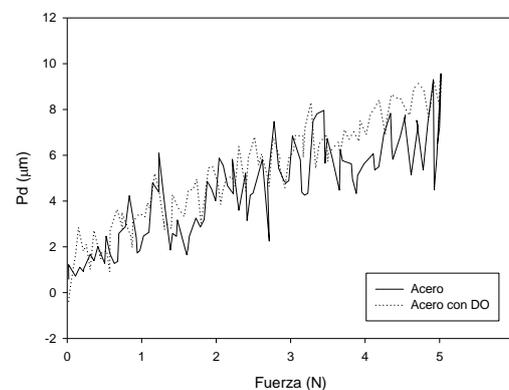


Figura 106. Evolución de la profundidad de penetración con el aumento de la carga aplicada de las muestras de acero y acero con líquido iónico DO.

En las Figura 106 y Figura 107, se representa cómo varían los valores de profundidad de penetración (Pd) y profundidad residual (Rd), conforme aumenta la carga aplicada sobre los materiales estudiados.

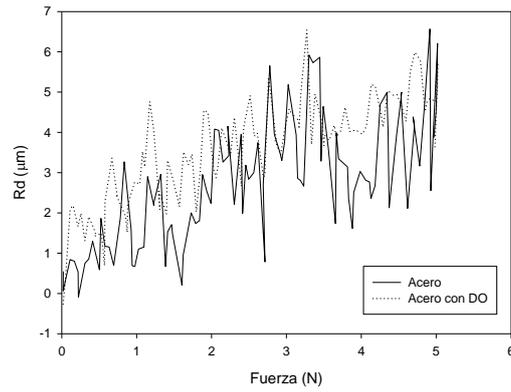
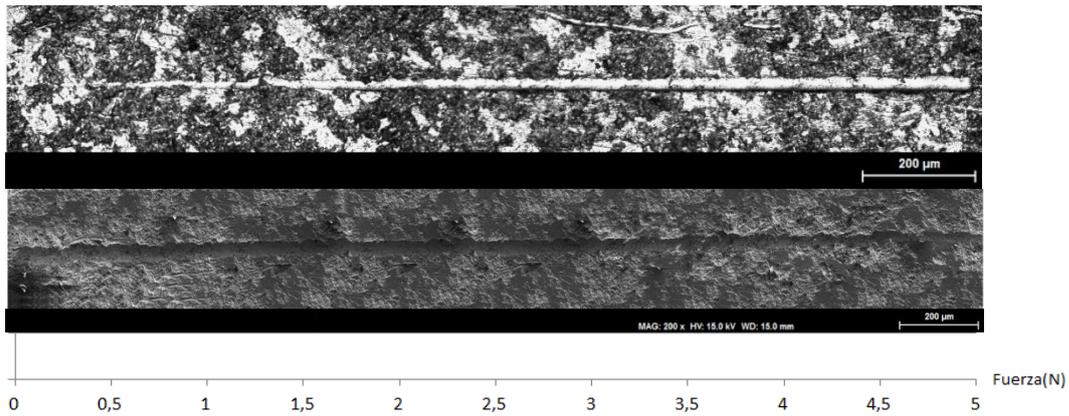


Figura 107. Evolución de la profundidad residual con el aumento de la carga aplicada de las muestras de acero y acero con líquido ionico DO.

Efecto de la carga aplicada

Se han realizado ensayos de carga progresiva sobre los distintos recubrimientos creados sobre discos de acero al carbono aplicando hasta 5N de carga.

Acero



DO sobre acero

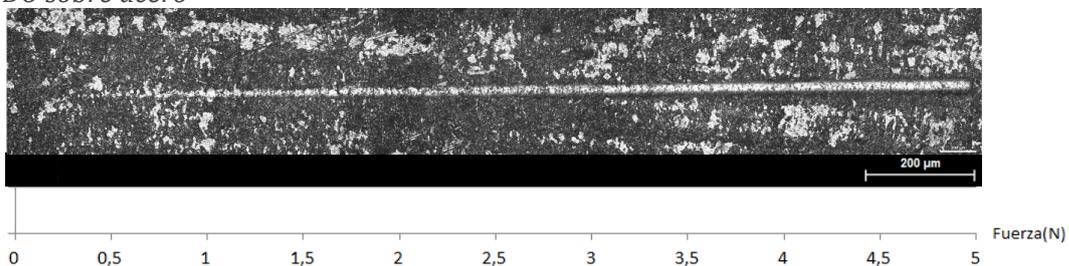
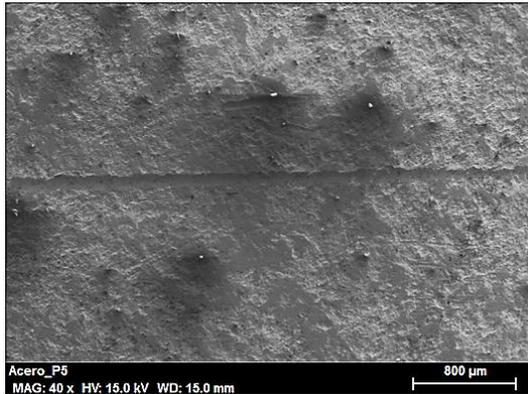


Figura 108. Micrografías (SEM y microscopio óptico) de las huellas de desgaste tras los ensayos de carga progresiva sobre acero puro y acero con DO.

Acero



DO sobre acero

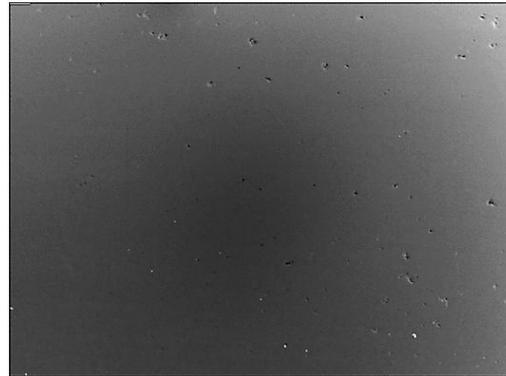


Figura 109. Micrografías SEM de las huellas de desgaste obtenidas tras los ensayos de carga progresiva sobre acero puro y acero con DO.

Observando las micrografías del SEM de la Figura 109, comprobamos que en el caso del acero con DO, al igual que en el multirrayado no se observa huella, el surco que se aprecia es debido al haz de electrones.

Capítulo 5

CONCLUSIONES

1. Se han realizado films de un espesor 0,021 mm sobre sustrato de poliestireno de un nuevo nanomaterial de base epoxi con un 9% de líquido iónico DO.

-Se ha comparado el comportamiento dinámico mecánico de éstos con los films de resina epoxi pura, observándose una reducción del módulo de almacenamiento lo que se traduce en un comportamiento más dúctil del nuevo nanomaterial.

-Los films con líquido iónico presentan una temperatura de degradación similar a la registrada para la resina epoxi y un ligero aumento del valor de la temperatura de transición vítrea (T_g) con respecto a los films de resina epoxi pura debido a la pobre miscibilidad del líquido iónico prótico dentro de la matriz epoxi.

2. Se han estudiado el comportamiento tribológico de recubrimientos de resina epoxi con un 9% de DO sobre acero S235JR y los resultados obtenidos se han comparado con los obtenidos para recubrimientos resina epoxi pura.

-El ángulo de contacto obtenido para 5 minutos de agua tipo I sobre el recubrimiento que contiene un 9% del líquido iónico DO es inferior a los recubrimientos de resina epoxi pura.

-En los ensayos del scratch todos los recubrimientos del nuevo nanomaterial (RE+9%DO) rompen tanto a 1N en el caso de multirrayado, como con 5N en el caso del progresivo. De esta manera se puede concluir que los recubrimientos de resina epoxi pura son más resistentes a la abrasión que los recubrimientos de RE+9%DO.

-En los ensayos tribológicos punzón sobre disco a 0,5N se observa la rotura del recubrimiento en los casos de RE+9%DO y RE. Sin embargo, al realizar doble capa de recubrimiento, en el caso del nuevo nanocomposite, el coeficiente de fricción disminuye drásticamente respecto al de resina pura, ya que no se produce la rotura del mismo.

-El mayor daño superficial y la mayor tasa de desgaste la presenta el recubrimiento de doble capa de resina epoxi, lo cual puede ser atribuido a que se ha producido la rotura del recubrimiento que poseía dos capas, de manera que posee mayor cantidad de material. En el caso de las capas simples, el recubrimiento de RE+9%DO presenta un mayor daño superficial que el recubrimiento de RE pura. Pero el mejor resultado lo obtenemos con el recubrimiento de RE+9%DO (2 CAPAS) ya que no se produce huella ni desgaste.

3. Se han caracterizado y se ha estudiado el comportamiento tribológico del líquido iónico prótico Oleato de bis (2-hidroxietil) amonio (DO) sobre probetas de acero S235JR.

-En los ensayos tribológicos de multirrayado se observa que debido a la elevada viscosidad del lubricante se incrementa el coeficiente de fricción del acero con

DO respecto al acero sin DO. Observando las micrografías del SEM de las huellas de desgaste comprobamos que en el caso del acero con DO no se observa huella. Por lo tanto, aunque no se ve reflejado en el coeficiente de fricción, obtenemos una gran ventaja ya que evitamos el daño superficial del acero.

-En los ensayos tribológicos de rayado bajo carga progresiva se observa una tendencia similar en el COF y al igual que en el multirrayado no se observa huella.

Capítulo 6

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Findik, F., Latest progress on tribological properties of industrial materials. *Materials & Design* 2014, 57, 218-244.
- [2] Ecured.cu. (2017). *Tribología - EcuRed*. Disponible en: <https://www.ecured.cu/Tribolog%C3%ADa> [Accedido: 4 Sep. 2017].
- [3] Aatribologia.org.ar. (2017). *Asociación argentina de Tribología*. Disponible en: <http://www.aatribologia.org.ar/links.asp> [Accedido: 4 Sep. 2017].
- [4] Tekniker.es. (2017). *La importancia del análisis tribológico para ahorrar costes – IK4-TEKNIKER*. Disponible en: <http://www.tekniker.es/es/la-importancia-del-analisis-tribologico-para-ahorrar-costes> [Accedido: 4 Sep. 2017].
- [5] Anon,(2017). Disponible en: <http://www.expedicionesdeleste.com.ar/Principal/articulos/grasas/grasas%20Melluso.htm> [Accedido: 4 Sep. 2017].
- [6] Maximo, G., Santos, R., Lopes-da-Silva, J., Costa, M., Meirelles, A. and Coutinho, J. (2017). *Lipidic Protic Ionic Liquid Crystals*.
- [7] Ludema, K. C., *Friction, wear, lubrication: a textbook in tribology*. CRC Press: 1996.
- [8] Bermudez, M. (2017). “Desgaste de materiales”. Disponible en: www.aulavirtual.upct.es
- [9] Gauna, M. (2017). *La importancia de la tribología en la industria*. Disponible en: <http://www.cualitar.com.ar/component/content/article/57-newsindustrial/119-la-importancia-de-la-tribologia-en-la-industria> [Accedido: Sep. 2017].
- [10] Kennedy F.E., Lu Y., Baker I., “Contact temperatures and their influence on wear during pin-on-disk tribotesting”, *Tribology International* 82 (2015) 534-542.
- [11] Lubricar.net. (2017). *Teoría y Práctica de la Lubricación*. Disponible en: <http://www.lubricar.net/teoria.htm> [Accedido: 4 Sep. 2017].
- [12] Jiang, X.; Sun, Q.; Li, S.; Zhang, J., Effect of additives on corrosive wear of carbon steel. *Wear* 1991, 142, 31-41.
- [13] Kennedy, F. E.; Lu, Y.; Baker, I., Contact temperatures and their influence on wear during pin-on-disk tribotesting. *Tribology International* 2015, 82, 534-542.
- [14] Trivedi S., Pandey S., “Interactions within a [Ionic Liquid + Poly(ethylene glycol)] Mixture Revealed by Temperature-Dependent Synergistic Dynamic Viscosity and Probe-Reported Microviscosity”, *Journal of Physical Chemistry B*, 115 (2011) 22,7405-7416.
- [15] Zhou F., Liang Y., Liu W., “Ionic liquid lubricants: designed chemistry for engineering applications”, *Chemical Society Reviews* 28 (2009) 2590-2599.
- [16] Carnes K., Gresham R., Canter N., Anderson M., “The Ten Greatest Events in Tribology History” *Tribology & Lubrication Technology* 61 (2005) 38.
- [17] Valverde Martínez A., “Fundamentos y técnicas de la lubricación”, Ed. Alcion Madrid (1985), ISBN: 978-84-300-2271-7.

- [18] Zhou, F.; Liang, Y.; Liu, W., Ionic liquid lubricants: designed chemistry for engineering applications. *Chemical Society Reviews* 2008, *38*, 2590-2599.
- [19] Andersson, S.; Söderberg, A.; Björklund, S., Friction models for sliding dry, boundary and mixed lubricated contacts. *Tribology International* 2007, *40*, 580-587.
- [20] *Engineered Materials Handbook. Vol II: Engineering plastics* ASM International: 1998.
- [21] Osswald, T. A.; Menges, G., *Structure of polymers. Material science of polymers for engineers (Third Edition)*. Hanser: 2012; p 49-82.
- [22] Pritchard, G., *Plastics additives*. Chapman & Hall: 1998.
- [23] Jiang, W.; Jin, F. L.; Park, S. J., Thermo-mechanical behaviors of epoxy resins reinforced with nano-Al₂O₃ particles. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2012, *18*, 594-596.
- [24] Li, Y.; Badrinarayanan, P.; Kessler, M. R., Liquid crystalline epoxy resin based on biphenyl mesogen: Thermal characterization. *Polymer* 2013, *54*, 3017-3025.
- [25] Prileschajew, N., Oxydation of the unsaturated connection by means of organic superoxide. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 1909, *42*, 4811-4815.
- [26] Al-Turaif, H. A., Relationship between tensile properties and film formation kinetics of epoxy resin reinforced with nanofibrillated cellulose. *Progress in Organic Coatings* 2013, *76*, 477-481.
- [27] Das, G.; Kalita, R. D.; Deka, H.; Buragohain, A. K.; Karak, N., Biodegradation, cytocompatibility and performance studies of vegetable oil based hyperbranched polyurethane modified biocompatible sulfonated epoxy resin/clay nanocomposites. *Progress in Organic Coatings* 2013, *76*, 1103-1111.
- [28] Sprenger, S., Epoxy resin composites with surface-modified silicon dioxide nanoparticles: A review. *Journal of Applied Polymer Science* 2013, *130*, 1421-1428.
- [29] Jin, F. L.; Park, S. J., Thermal properties and toughness performance of hyperbranched polyimide- modified epoxy resins. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2006, *44*, 3348-3356.
- [30] Plueddemann, E. P., Reminiscing on silane coupling agents. *Journal of Adhesion Science and Technology* 1991, *5*, 261-277.
- [31] Lee, H. C.; Neville, K., *Handbook of epoxy resins*. McGraw-Hill: New York, 1967.
- [32] Jin, F. L.; Li, X.; Park, S. J., Synthesis and application of epoxy resins: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2015, *29*, 1-11.
- [33] Park, S. J.; Jin, F. L., Synthesis and characterization of UV-curable acrylic resin containing fluorine groups. *Polymer International* 2005, *54*, 705-709.
- [34] Tucker, S. J.; Fu, B.; Kar, S.; Heinz, S.; Wiggins, J. S., Ambient cure POSS-epoxy matrices for marine composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2010, *41*, 1441-1446.
- [35] Jin, F. L.; Park, S. J., Thermal properties of epoxy resin/filler hybrid composites. *Polymer Degradation and Stability* 2012, *97*, 2148-2153.

- [36] Golaz, B.; Michaud, V.; Månson, J. A. E., Photo-polymerized epoxy primer for adhesion improvement at thermoplastics/metallic wires interfaces. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2013, *48*, 171-180.
- [37] Guimard, N. K.; Oehlenschlaeger, K. K.; Zhou, J.; Hilf, S.; Schmidt, F. G.; Barner-Kowollik, C., Current trends in the field of self-healing materials. *Macromolecular Chemistry and Physics* 2012, *213*, 131-143.
- [38] Froimowicz, P.; Frey, H.; Landfester, K., Towards the generation of self-healing materials by means of a reversible photo-induced approach. *Macromolecular Rapid Communications* 2011, *32*, 468-473.
- [39] Inglis, A. J.; Nebhani, L.; Altintas, O.; Schmidt, F. G.; Barner-Kowollik, C., Rapid bonding/debonding on demand: reversibly cross-linked functional polymers via Diels-Alder chemistry. *Macromolecules* 2010, *43*, 5515-5520.
- [40] Kowalski, D.; Ueda, M.; Ohtsuka, T., Self-healing ion-permselective conducting polymer coating. *Journal of Materials Chemistry* 2010, *20*, 7630-7633.
- [41] Kalista, S. J.; Ward, T. C., Thermal characteristics of the self-healing response in poly (ethylene-co-methacrylic acid) copolymers. *Journal of the Royal Society Interface* 2007, *4*, 405-411.
- [42] Yao, K.; Tay, F. E. H.; Zhu, W. G., Self-mending of microcracks in barium titanate glassceramic thin films with high dielectric constant. *Journal of the American Ceramic Society* 2002, *85*, 496-498.
- [43] Hager, M. D.; Greil, P.; Leyens, C.; van der Zwaag, S.; Schubert, U. S., Self-healing materials. *Advanced Materials* 2010, *22*, 5424-5430.
- [44] Wiktor, V.; Jonkers, H. M., Quantification of crack-healing in novel bacteria-based selfhealing concrete. *Cement & Concrete Composites* 2011, *33*, 763-770.
- [45] Yang, Z. X.; Hollar, J.; He, X. D.; Shi, X. M., A self-healing cementitious composite using oil core/silica gel shell microcapsules. *Cement & Concrete Composites* 2011, *33*, 506-512.
- [46] Bleay, S. M.; Loader, C. B.; Hawyres, V. J.; Humberstone, L.; Curtis, P. T., A smart repair system for polymer matrix composites. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing* 2001, *32*, 1767-1776.
- [47] Motuku, M.; Vaidya, U. K.; Janowski, G. M., Parametric studies on self-repairing approaches for resin infused composites subjected to low velocity impact. *Smart Materials & Structures* 1999, *8*, 623-638.
- [48] White, S. R.; Sottos, N. R.; Geubelle, P. H.; Moore, J. S.; Kessler, M. R.; Sriram, S. R.; Brown, E. N.; Viswanathan, S., Autonomic healing of polymer composites. *Nature* 2001, *409*, 794-797.
- [49] Burattini, S.; Colquhoun, H. M.; Fox, J. D.; Friedmann, D.; Greenland, B. W.; Harris, P. J. F.; Hayes, W.; Mackay, M. E.; Rowan, S. J., A self-repairing, supramolecular polymer system: healability as a consequence of donor-acceptor pi-pi stacking interactions. *Chemical Communications* 2009, 6717-6719.
- [50] Burattini, S.; Greenland, B. W.; Merino, D. H.; Weng, W. G.; Seppala, J.; Colquhoun, H.M.; Hayes, W.; Mackay, M. E.; Hamley, I. W.; Rowan, S. J., A healable supramolecular polymer blend based on aromatic pi-pi stacking and

hydrogen-bonding interactions. *Journal of the American Chemical Society* 2010, 132, 12051-12058.

[51] Burnworth, M.; Tang, L. M.; Kumpfer, J. R.; Duncan, A. J.; Beyer, F. L.; Fiore, G. L.; Rowan, S. J.; Weder, C., Optically healable supramolecular polymers. *Nature* 2011, 472, 334-U230.

[52] Wojtecki, R. J.; Meador, M. A.; Rowan, S. J., Using the dynamic bond to Access macroscopically responsive structurally dynamic polymers. *Nature Materials* 2011, 10, 14-27.

[53] Ying, H.; Zhang, Y.; Cheng, J., Dynamic urea bond for the design of reversible and selfhealing polymers. *Nature Communications* 2014, 5.

[54] Jud, K.; Kausch, H. H., Load-transfer trough chain molecules after interpretation at interfaces. *Polymer Bulletin* 1979, 1, 697-707.

[55] Kim, Y. H.; Wool, R. P., A theory of healing at polymer polymer interfaces. *Macromolecules* 1983, 16, 1115-1120.

[56] Toohey, K. S.; Sottos, N. R.; Lewis, J. A.; Moore, J. S.; White, S. R., Self healing materials with microvascular networks. *Nature Materials* 2007, 6, 581-585.

[57] Minami, I. (2009) "Ionic liquids in tribology". *Molecules*, pp. 2286-2305, vol. 14.

[58] Bermúdez, M.D.; Jiménez, A.E.; Sanes, J.; Carrión, F.J. (2009) "Ionic Liquids as Advanced Lubricant Fluids". *Molecules*, pp. 2888-2908, vol. 14.

[59] Saurín, N.; Sanes, J.; Bermúdez, M.D. (2014) "Effect of graphene and ionic liquid additives on the tribological performance of epoxy resin". *Tribol. Lett.* pp. 133-142, vol 56.

[60] Galinski, M.; Lewandowski, A.; Stepniak, I. (2006) "Ionic liquid as electrolytes". *Electrochim. Acta*, pp. 5567-5580, vol. 51.

[61] Tüken, T.; Demir, F.; Kicir, N.; Sigircik, G.; Erbil, M. (2012) "Inhibition effect of 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide against steel corrosion". *Corros. Sci.*, pp. 110-118, vol. 59.

[62] Espinosa, T.; Jiménez, A.E.; Martínez-Nicolás, G.; Sanes, J. Bermúdez, M.D. (2014) "Abrasion resistance of magnesium alloys with surface films generated from phosphonate imidazolium ionic liquids". *Appl. Surf. Sci.*, pp. 267-273, vol. 320.

[63] H. Kondo, Protic ionic liquids with ammonium salts as lubricants for magnetic thin film media. *Tribol. Lett.* 31(2008)211-218

[64] V.H. Álvarez, S. Mattedi, M. Martín-Pastor, M. Aznar, M. Iglesias, Synthesis and thermophysical properties of two new protic long-chain ionic liquids with oleate anions. *Fluid Phse Equilibria*, 299 (2010)42-50.

[65] Espinosa, T.; Sanes, J.; Jiménez, A.E.; Bermúdez, M.D. (2013) "Surface interactions, corrosion processes and lubricating performance of protic and aprotic ionic liquids with OFHC copper". *Appl. Surf. Sci.*, pp. 578-597, vol. 273.

[66] Espinosa, T.; Jiménez, M.; Sanes, J.; Jiménez, A.E.; Iglesias, M.; Bermúdez, M.D. (2014) "Ultralow friction with a protic ionic liquid boundary film at the water-lubricated sapphire-stainless steel interface". *Tribol. Lett.*, pp. 1-9, vol. 53.

- [67] Chee, W. K.; Lim, H. N.; Huang, N. M.; Harrison, I. (2015) "Nanocomposites of graphene/polymers: a review". *RSC Advances*, 5, 68014-68051.
- [68] Yoo, B. M.; Shin, H. J.; Yoon, H. W.; Park, H. B. (2015) "Graphene and graphene oxide and their uses in barrier polymers". *Journal of Applied Polymer Science*, 131.
- [69] Tseng, I. H.; Tsai, M. H.; Chung, C. W.(2014) "Flexible and transparent polyimide films containing two-dimensional alumina nanosheets templated by graphene oxide for improved barrier property". *ACS Applied Materials & Interfaces* 2014, 6, 13098-13105.
- [70] Li, P.; Huang, T. C.; White, K. L.; Hawkins, S.; Kotaki, M.; Nishimura, R.; Sue, H. J.(2015) "Spraycoated epoxy barrier films containing high aspect ratio functionalized graphene nanosheets". *RSC Advances*, 5, 102633-102642.
- [71] Priolo, M. A.; Gamboa, D.; Holder, K. M.; Grunlan, J. C. (2010) "Super gas barrier of transparent polymer-clay multilayer ultrathin films". *Nano Letters*, 10, 4970-4974.
- [72] Gupta, M.; Lin, Y.; Deans, T.; Baer, E.; Hiltner, A.; Schiraldi, D. A.(2010) "Structure and gas barrier properties of poly (propylene-graft-maleic anhydride)/phosphate glass composites prepared by microlayer coextrusion". *Macromolecules*, 43, 4230-4239.
- [73] Cote, L. J.; Kim, F.; Huang, J.(2009) "Langmuir-Blodgett assembly of graphite oxide single layers". *Journal of the American Chemical Society*, 131, 1043-1049.
- [74] Apaydin, K.; Laachachi, A.; Fouquet, T.; Jimenez, M.; Bourbigot, S.; Ruch, D., (2014) "Mechanistic investigation of a flame retardant coating made by layer-by-layer Assembly". *RSC Advances*, 4, 43326-43334.
- [75] Hung, H. M.; Alfantazi, A.,(2015) "On the role of water, temperature, and glass transition in the corrosion protection behavior of epoxy coatings for underground pipelines". *Journal of Coatings Technology and Research*, 12, 1095-1110.
- [76] Wang, H.; Liu, Z.; Wang, E.; Zhang, X.; Yuan, R.; Wu, S.; Zhu, Y.,(2015) "Facile preparation of superamphiphobic epoxy resin/modified poly(vinylidene fluoride)/fluorinated ethylene propylene composite coating with corrosion/wear-resistance. *Applied Surface Science*, 357, Part A, 229-235.
- [77] Saurín Serrano, N. (2017). *Estudio tribológico de nuevos nanofluidos iónicos y nanomateriales*. Disponible en: <http://repositorio.upct.es/handle/10317/5940> [Accedido: Feb. 2017].
- [78] Aviles, M., Saurin, N., Espinosa, T., Sanes, J., Arias-Pardilla, J., Carrion, F. and Bermudez, M. (2017). Self-lubricating, wear resistant protic ionic liquid-epoxy resin. *Express Polymer Letters*, 11(3), pp.219-229.
- [79] Voo, R., Mariatti, M. and Sim, L. (2011). Properties of epoxy nanocomposite thin films prepared by spin coating technique. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 27(4), pp.331-346.
- [80] Siegel RW, Hu EH and Roco MC. Panel report on R&D status and trends in nanoparticles, nanostructured materials, and nanodevices. In: WTEC workshop 1998 http://www.wtec.org/loyola/nano/us_r_n_d/toc.htm (Accessed 16 March 2011).

- [81] Kumar A, Chung YW, Moore JJ and Smugeresky JE. Surface engineering: Science and technology I. Warrendale, PA: The Minerals, Metals & Materials Society, 1999.
- [82] Richter F, Pintaske R, Hahn J and Welzel TH. Deposition of cubic boron nitride by magnetron sputtering: Process diagnostics and film characterization. In: Kumar A, Chang YW, Chia RWJ (eds) Hard coatings based on borides, carbides and nitrides: Synthesis characterization and applications. Warrendale, PA, USA: The Minerals, Metals & Materials Society, 1998, pp.153–168.
- [83] Young IS, Gil YK, Ha KC, Hee JJ, Ki KK, Cheol MY, et al. Fabrication of carbon nanotube field emitters using a dip-coating method. *Chem Vap Deposition* 2006; 12: 375–379.
- [84] Haynes CL, MacFarland AD, Smith MT, Hulteen JC and Van Duyne RP. Angle resolved nanosphere lithography: Manipulation of nanoparticle size, shape, and interparticle spacing. *J Phys Chem B* 2002; 106: 1898–1902.
- [85] Okubo T, Chujo S, Maenosono S and Yamaguchi Y. Microstructure of silica particle monolayer films formed by capillary immersion force. *J Nanopart Res* 2003; 5: 111–117. Voo et al. 343
- [86] Ahn JS, Hammond PT, Rubner MF and Lee I. Self-assembled particles monolayers on polyelectrolyte multilayers: Particle size effects on formation, structure, and optical properties. *Colloid Surface Physicochem Eng Aspect* 2005; 259: 45–53.
- [87] Takashi O, Luis BML, Ferry I and Kikuo O. Fabrication of a large area monolayer of silica particles on a sapphire substrate by spin coating method. *Colloid Surface Physicochem Eng Aspects* 2007; 297: 71–78.
- [88] Emslie AG, Bonner FT and Peck LG. Flow of a viscous liquid on a rotating disk. *J App Phys* 1958; 29(5): 858–862.
- [89] Hall DB, Underhill P and Torkelson JM. Spin coating of thin and ultrathin polymer films. *J Polym Eng Sci* 1998; 38(12): 2039–2045.
- [90] Scriven LE. Physics and applications of dip coating and spin coating. In: Materials Research Society Symposium Proceedings, Strasbourg, France, 8–10 November 1988.
- [91] Larson RG and Rehg TJ. Liquid film coating: Scientific principles and their technological implications. London: Chapman & Hall, 1997, pp.673–708.
- [92] Chunyi T and Weiqu L. Preparation of dual-curable polysiloxane and the properties of its cured films with epoxy resin. *J Plast Film Sheeting* 2010; 26: 241–257.
- [93] Gunes IS, Cesar PB, Feina C, Guillermo AJ, Pavel Jr A and Jana SC. Analysis of non-covalent interactions between the nanoparticles fillers and the matrix polymer as applied to shape memory performance. *J Mater Chem* 2010; 20: 3567–3574.
- [94] Guzman R and Miravete A. Mechanical model to evaluate the effect of the dispersión in nanocomposites. *Acta Mater* 2007; 55: 3025–3031.
- [95] Firoozian P, Hazizan MA and Khalil HPSA. Prediction of mechanical properties of mica-filled epoxy composite using various mechanical models. *J Reinf Plast Compos* 2010; 29: 2368–2378.
- [96] Simpson DM and Harrison IR. A study of the effects of processing parameters on the morphologies and tensile modulus of HDPE blown films:

Application of composite theories on a molecular level to characterize tensile modulus. *J Plast Film Sheeting* 1994; 10: 302–325.

[97] Zhao YQ, Kin TL, Jang KK, Cai LX, Zhao DD and Hu LL. Nanodiamond/poly (lactic) nanocomposites: Effect of nanodiamond on structure and properties of poly (lactic). *Composites Part B* 2010; 41: 646–653.

[98] Gauthier M.M. Ed., “Engineered Materials Handbook”. ASM International. (1998).

[99] Osswald T.A. “Materials Science of Polymer Engineers”. Hanser Publishers. (2003).

[100] Chanda M. y ROY S.K. “Plastics Technology Handbook”. CRC Press. Taylor & Francis Group, Boca Raton, USA. (2006).

