



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

ESTUDIO DE LA RESISTENCIA AL RAYADO DE NUEVAS DISPERSIONES DE GRAFENO EN POLIMETILMETACRILATO

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN: Ingeniería en Tecnologías Industriales



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Autor: Jose Luis Vázquez Fernández
Director: María Dolores Avilés González
Codirector: Isidoro José Martínez Mateo

Índice de contenidos

Capítulo 1. Introducción	9
1.1 Tribología de polímeros.....	9
1.1.1 Definición	9
1.1.2 Aplicaciones	9
1.1.3 Fundamentos de la tribología	10
1.1.3.1 Fricción.....	10
1.1.3.2 Desgaste.....	11
1.1.3.2.1 Desgaste adhesivo.....	12
1.1.3.2.2 Desgaste abrasivo y erosivo	13
1.1.3.2.3 Fatiga superficial	14
1.1.3.2.4 Corrosión	14
1.1.3.3 Lubricación.....	15
1.1.4 Resistencia al rayado	15
1.2 Polímeros.....	17
1.2.1 Polimetilmetacrilato.....	19
1.2.2 Propiedades.....	20
1.2.3 Síntesis. Obtención del monómero y polimerización.....	21
1.2.3.1 Obtención del monómero	21
1.2.3.2 Polimerización.....	22
1.2.4 Aplicaciones	22
1.3 Óxido de grafeno	23
1.3.1 Óxido de grafeno	23
1.3.2 Propiedades.....	23
1.3.3 Síntesis.....	24
1.3.4 Aplicaciones	25
1.4 Líquidos Iónicos	26
1.4.1 Historia de los primeros líquidos iónicos	26
1.4.2 Clasificación Líquidos Iónicos	26
1.4.3 Propiedades.....	27
1.4.4 Aplicaciones	27
1.4.5 Tetrafluoroborato de 1-octil-3- metilimidazolio.....	29
Capítulo 2: Objetivos.....	30

Capítulo 3: Materiales, equipos y procedimiento experimental.....	32
3.1 Materiales utilizados.....	33
3.1.1 Polimetilmetacrilato.....	33
3.1.2 Tetrafluoroborato de 1-octil, 3- metilimidazolio.....	33
3.1.3 Óxido de grafeno.....	34
3.2 Equipos empleados.....	35
3.2.1 Equipos para la obtención de las muestras.....	35
3.2.1.1 Molino ultracentrífugo.....	35
3.2.1.2 Estufa de vacío.....	36
3.2.1.3 Báscula digital.....	37
3.2.1.4 Máquina de extrusión.....	37
3.2.1.5 Máquina de moldeo por inyección.....	40
3.2.2 Equipos para técnicas de caracterización.....	42
3.2.2.1 Perfilómetro Talysurf CLI 500.....	42
3.2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	44
3.2.3 Equipos para técnicas de ensayo.....	45
3.2.3.1 Máquina de rayado Microtest MTR.....	45
3.3 Procedimiento experimental.....	46
3.3.1 Procesado de los materiales y obtención de las probetas.....	46
3.3.1.1 Obtención de dispersiones de óxido de grafeno y líquido iónico.....	46
3.3.1.2 Preparación de los materiales pre-inyección.....	47
3.3.1.2.1 Extrusión.....	48
3.3.1.2.2 Obtención de las probetas mediante moldeo por inyección.....	48
3.3.1.2.2 Peletizado.....	48
3.3.2 Ensayos de rayado.....	49
3.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	51
Capítulo 4. Discusión de resultados.....	52
4.1 Influencia de los aditivos en la resistencia a la abrasión.....	56
4.1.1 Influencia de los aditivos en la resistencia a la abrasión en dirección longitudinal.....	56
4.1.2 Influencia de los aditivos en la resistencia a la abrasión en dirección transversal.....	60
4.2 Influencia de la dirección del rayado.....	63
4.3 Influencia de los aditivos en la resistencia a la abrasión en las cargas más significativas.....	72
4.3.1 Influencia de los aditivos en la resistencia a la abrasión en dirección longitudinal.....	72
4.3.2 Efecto de los aditivos en la resistencia a la abrasión en dirección transversal.....	78
4.3.3 Efecto de los aditivos en la resistencia a la abrasión en función de la dirección y de las cargas extremas.....	83
4.4 Resumen global en función de la mejora de los materiales con aditivos.....	85
4.5 Estudio superficial.....	86
4.5.1 Estudio superficial dirección longitudinal.....	86
4.5.2 Estudio superficial dirección transversal.....	92

Capítulo 5. Conclusiones y futuras líneas de trabajo	98
5.1 Conclusiones.....	99
5.2 Futuras líneas de trabajo	100
Capítulo 6. Bibliografía	101

Abreviaturas y símbolos

PMMA	Polimetilmetacrilato
PMMA+0,5% G	Polimetilmetacrilato y 0,5% de óxido de grafeno
PMMA+0,5% Gm	Polimetilmetacrilato y 0,5% de óxido de grafeno modificado con líquido iónico
PP	Profundidad de penetración
PR	Profundidad residual
μ	Coefficiente de fricción
μ_s	Coefficiente de fricción estático
μ_K	Coefficiente de fricción dinámico
μ_R	Coefficiente de fricción relativo
%R	Recuperación viscoelástica
PPR	Profundidad de penetración relativa
PRR	Profundidad residual relativa
F_R	Fuerza de rozamiento
N	Fuerza normal
RT-ILs	Líquido iónico (Estable a temperatura ambiente)
LI	Líquido iónico
LI_{108}	Líquido iónico Tetrafluoroborato de 1-octil, 3-metilimidazolio
SEM	Microscopio electrónico de barrido

Índice de figuras

Figura 3.1.1.3. Estructura química de Tetrafluorobora de 1-octil-3-metilimidazolio ...	42
Figura 1.1.3.1.1. a) Rodadura b) Deslizamiento.....	19
Figura 1.1.3.1.2. Coeficientes de fricción estático y dinámico	19
Figura 1.1.3.2.1. Factores de desgaste.....	20
Figura 1.1.3.2.1.1. Desgaste adhesivo.	21
Figura 1.1.3.2.1.2. a) Transferencia de material, b) Partícula de desgaste adhesivo.....	21
Figura 1.1.3.2.2.1. Influencia de la dureza del abrasivo sobre el desgaste en metales...	22
Figura 1.1.3.2.2.2. Microabrasión por erosión.	22
Figura 1.1.3.2.4. Desgaste por corrosión.....	23
Figura 1.1.3.3.1. Lubricante entre dos superficies en contacto.	24
Figura 1.1.4.1. Comportamiento del indentador en el ensayo de rayado debido al tipo de material.	25
Figura 1.2.1. Efecto de la temperatura en el comportamiento a fractura.	27
Figura 1.2.1.1. Estructura química del polimetilmetacrilato (PMMA).	27
Figura 1.2.2.1. Resistencia a tracción frente temperatura del PMMA.	29
Figura 1.2.2.2. Tensión de fractura frente al periodo de carga para el PMMA.	29
Figura 1.3.1. Esquema del modelo estructural de grafeno y óxido de grafeno	32
Figura 1.3.3.1. Oxidación de grafito a óxido de grafeno y reducción de óxido de grafeno a óxido de grafeno reducido mediante hidracina.....	34
Figura 3.1.1.1. Estructura química polimetilmetacrilato.	42
Figura 3.1.2.1. Estructura química del catión imidazolio.....	42
Figura 3.1.3.1. Formación a partir de grafito de óxido de grafeno.....	43
Figura 3.2.1.1.1. Molino ultracentrífugo	44
Figura 3.2.1.2.1. Estufa de vacío	45
Figura 3.2.1.3. Báscula digital.....	46
Figura 3.2.1.4.1. Máquina de extrusión TwinTech	46
Figura 3.2.1.4.2. Bañera de enfriamiento	48
Figura 3.2.1.4.3. Peletizadora de sobremesa	49
Figura 3.2.1.5.1. Máquina de inyección	49
Figura 3.2.1.5.2. Molde de inyección, probeta de halterio.....	50
Figura 3.2.2.1.1. Perfilómetro Talysurf CLI 500.....	51
Figura 3.2.2.1.2. Datos obtenidos del software Talymap	52
Figura 3.2.2.2.1. SEM.....	53
Figura 3.2.3.1.1. Microtest MTR.....	54
Figura 3.2.3.1.2. Indentador Microtest MTR	54
Figura 3.3.2.1. Disposición rayados	59
Figura 4.1.1.1. Profundidad de penetración longitudinal tras 15 rayados	66
Figura 4.1.1.2. Profundidad residual longitudinal tras 15 rayados	67
Figura 4.1.1.3. Coeficiente de fricción longitudinal tras 15 rayados.....	68
Figura 4.1.1.4. P.Penetración vs P.Residual longitudinal tras 15 rayados	68

Figura 4.1.2.1. Profundidad de penetración transversal tras 15 rayados	69
Figura 4.1.2.2. Profundidad residual transversal tras 15 rayados	70
Figura 4.1.2.3. Coeficiente de fricción transversal tras 15 rayados.....	70
Figura 4.1.2.4. P.Penetración vs P.Residual transversal tras 15 rayados	71
Figura 4.2.1. Profundidad de penetración según la dirección en PMMA	72
Figura 4.2.10. Profundidad residual en función de la dirección en PMMA+0,5% Gm ...	78
Figura 4.2.11. Coeficiente de fricción en función de la dirección en PMMA+0,5% Gm	79
Figura 4.2.12. Recuperación viscoelástica en función de la dirección en PMMA+0,5% Gm	80
Figura 4.2.2. Profundidad residual según la dirección en PMMA	73
Figura 4.2.3. Coeficiente de fricción según la dirección en PMMA	74
Figura 4.2.4. Recuperación viscoelástica en función de la dirección en PMMA	74
Figura 4.2.5. Profundidad de penetración en función de la dirección en PMMA+0,5% G.....	75
Figura 4.2.6. Profundidad residual en función de la dirección en PMMA+0,5% G	76
Figura 4.2.7. Coeficiente de fricción en función de la dirección en PMMA+0,5% G	76
Figura 4.2.8. Recuperación viscoelástica en función de la dirección en PMMA+0,5% G.....	77
Figura 4.2.9. Profundidad de penetración en función de la dirección en PMMA+0,5% Gm.....	78
Figura 4.3.1.1. Profundidad de penetración en función de los aditivos para 5 Newton (Longitudinal).	81
Figura 4.3.1.2. Profundidad residual en función de los aditivos para 5 Newton (Longitudinal).	82
Figura 4.3.1.3. Coeficiente de fricción en función de los aditivos para 5 Newton (Longitudinal).	83
Figura 4.3.1.4. Recuperación viscoelástica en función de los aditivos para 5 Newton (Longitudinal).	83
Figura 4.3.1.5. Profundidad de penetración en función de los aditivos para 20 Newton (Longitudinal).	84
Figura 4.3.1.6. Profundidad residual en función de los aditivos para 20 Newton (Longitudinal).	85
Figura 4.3.1.8. Recuperación viscoelástica en función de los aditivos para 20 Newton (Longitudinal).	86
Figura 4.3.2.1. Profundidad de penetración en función de los aditivos para 5 Newton (Transversal).	87
Figura 4.3.2.2. Profundidad residual en función de los aditivos para 5 Newton (Transversal).	88
Figura 4.3.2.3. Coeficiente de fricción en función de los aditivos para 5 Newton (Transversal).	88
Figura 4.3.2.4. Recuperación viscoelástica en función de los aditivos para 5 Newton (Transversal).	89
Figura 4.3.2.5. Profundidad de penetración en función de los aditivos para 20 Newton (Transversal).	90

Figura 4.3.2.6. Profundidad residual en función de los aditivos para 20 Newton (Transversal).	90
Figura 4.3.2.7. Coeficiente de fricción en función de los aditivos para 20 Newton (Transversal).	91
Figura 4.3.2.8. Recuperación viscoelástica en función de los aditivos para 20 Newton (Transversal).	92
Figura 4.5.1.1. Perfil perfilometría	95
Figura 4.5.1.2. Perfiles perfilometría a baja carga (5 Newton) Longitudinal.....	97
Figura 4.5.1.3. Microscopía SEM a baja Carga (5 Newton) Longitudinal.....	98
Figura 4.5.1.4. Micrografía SEM final huellas 5 Newton Longitudinal	98
Figura 4.5.1.5. Perfiles perfilometría a alta carga (20 Newton) Longitudinal	99
Figura 4.5.1.6. Microscopía SEM a alta Carga (20 Newton) Longitudinal	100
Figura 4.5.1.7. Micrografía SEM final huellas 20 Newton Longitudinal	100
Figura 4.5.2.1. Perfiles perfilometría a baja carga (5 Newton) Transversal.....	102
Figura 4.5.2.2. Microscopía SEM a baja Carga (5 Newton) Transversal.....	103
Figura 4.5.2.3. Micrografía SEM final huellas 5 Newton Transversal	103
Figura 4.5.2.4. Perfiles perfilometría a alta carga (20 Newton) Transversal	104
Figura 4.5.2.5. Microscopía SEM a alta Carga (20 Newton) Transversal	105
Figura 4.5.2.6. Micrografía SEM final huellas 20 Newton Transversal	105

Índice de tablas

Tabla 3.2.1.1.1. Características técnicas molino ultracentrífugo.....	45
Tabla 3.2.1.4.1. Tabla características extrusora TwinLab 10 mm.....	48
Tabla 3.2.1.5.1. Características principales máquina de inyección.....	50
Tabla 3.2.3.1. Características técnicas Microtest MTR.....	55
Tabla 3.3.1.1.1. Tabla de pesos de PMMA + 0,5%G.....	55
Tabla 3.3.1.1.2. Tabla proporciones PMMA + 0,5%Gm.....	56
Tabla 3.3.1.2.1.1. Parámetros extrusión.....	57
Tabla 3.3.1.2.2.1. Parámetro inyección.....	58
Tabla 4.1. Resultados completos sentido longitudinal.....	63
Tabla 4.2. Resultados completos sentido transversal.....	64
Tabla 4.3.3.1. Representación intuitiva en función de la dirección a baja carga.....	92
Tabla 4.3.3.2. Representación intuitiva en función de la dirección a alta carga.....	93
Tabla 4.5. Tabla global de resultados en comparación con PMMA.....	94
Tabla 4.5.1.1. Valores área transversal de desgaste sentido longitudinal.....	96
Tabla 4.5.2.1. Valores área transversal de desgaste sentido transversal.....	101
Tabla 4.5.2.2. Resumen intuitivo de los resultados del apartado 4.5.....	106

Capítulo 1: Introducción

1.1 Tribología de polímeros

1.1.1 Definición [1]-[5]

La tribología, es la ciencia que estudia la fricción, el desgaste y la lubricación de las superficies en contacto. Tribología deriva del término griego “tribos” que indica deslizamiento, rozamiento; y el término “logia” que indica ciencia.

Los diccionarios definen a la Tribología como la ciencia y tecnología que estudia la interacción de las superficies en movimiento relativo, así como los temas y prácticas relacionadas. La Tribología es el arte de aplicar un análisis operacional a problemas de gran importancia económica, llámese, confiabilidad, mantenimiento, y desgaste del equipo técnico, abarcando desde la tecnología aeroespacial hasta aplicaciones domésticas.

El principal objetivo de la tribología, es elevar la vida útil de las máquinas, mediante la disminución de la fricción y el desgaste; evitando un gasto en materiales, energía y tiempo.

Se calcula que el 30% del consumo mundial de energía se pierde en forma de calor debido a la fricción. Además, la mitad de las piezas que se fabrican tienen como único objetivo reemplazar otras que se han deteriorado a consecuencia de su uso.

Cuanto menos, se puede afirmar que ante estas cifras nadie puede cuestionar el colosal impacto económico que supone el tener la capacidad de controlar adecuadamente a los dos “culpables” de todo: la fricción y el desgaste.

1.1.2 Aplicaciones

Los problemas tribológicos de los polímeros han recibido la mayor atención debido a su idoneidad para fabricar elementos de máquinas en la industria alimentaria, que requieren un entorno de auto lubricación. En este caso, los polímeros se utilizan ampliamente en componentes de ingeniería activos, como engranajes y levas, donde se explotan sus propiedades de auto lubricación para evitar la necesidad de lubricación con aceite o grasa con los consiguientes problemas de contaminación. Sin embargo, en los puntos donde se produce el contacto entre elementos, aparecerán problemas de fricción y desgaste. La fricción entre polímeros se puede atribuir a dos mecanismos principales: deformación; y adhesión. El mecanismo de deformación implica la disipación completa de energía en el área de contacto mientras que el componente de adhesión es responsable de la fricción del polímero y es el resultado de romper las fuerzas de unión débiles entre las cadenas de polímero en la mayor parte del material. De hecho, los tribólogos a menudo clasifican los materiales poliméricos termoplásticos en tres grupos distintos de acuerdo con su comportamiento de fricción y desgaste. Estos son: el "perfil molecular suave" tal como polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE); los polímeros normales tales como polipropileno (PP); y los polímeros amorfos tales como polimetilmetacrilato (PMMA). Entre ellos, el mejor rendimiento de fricción de los polímeros de perfil molecular liso se puede explicar por la facilidad con la que las moléculas de cadena larga se cortan entre sí [2].

1.1.3 Fundamentos de la tribología

El estudio de la Tribología se basa en tres fenómenos fundamentales:

- La fricción entre dos cuerpos en movimiento.
- El desgaste como efecto natural de este fenómeno.
- La lubricación como un medio para evitar el desgaste

1.1.3.1 Fricción

La fricción se puede describir como la resistencia al movimiento de un cuerpo sólido deslizando sobre otro. El movimiento entre ambas superficies en contacto puede ser por deslizamiento o por rodadura.

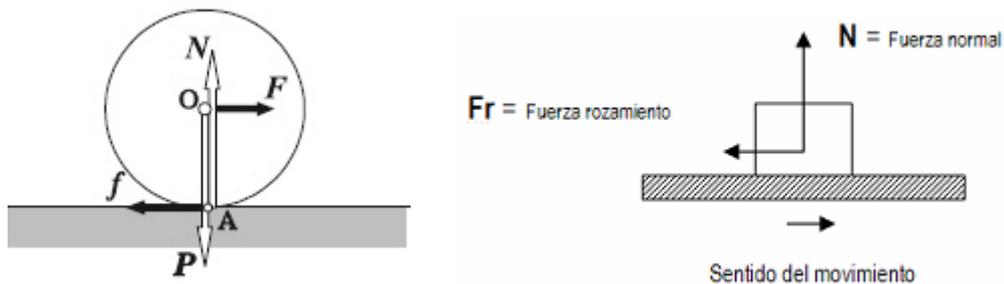


Figura 1.1.3.1.1. a) Rodadura b) Deslizamiento.

La fuerza de fricción es la fuerza lateral que debe ser derrotada para que un cuerpo en contacto sólido se deslice sobre otro. Actúa en el plano de las superficies y generalmente es proporcional a la fuerza normal a las superficies, N , o:

$$F_R = \mu \cdot N$$

La constante de proporcionalidad suele denominarse μ o f y se denomina coeficiente de fricción.

En general, se necesita una fuerza mayor para establecer un cuerpo inactivo en movimiento que para mantener el movimiento; en otras palabras, el coeficiente de fricción estático, μ_s , es frecuentemente bastante más grande que el coeficiente de fricción dinámico o cinético, μ_k .

En la siguiente figura se puede apreciar la diferencia que existe entre el coeficiente de fricción estático y dinámico [6].

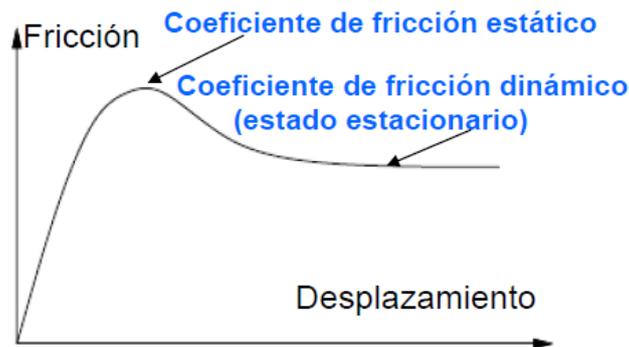


Figura 1.1.3.1.2. Coeficientes de fricción estático y dinámico.

1.1.3.2 Desgaste

El desgaste tiene lugar cuando dos superficies sólidas se deslizan una sobre la otra. El desgaste no es una propiedad del material sino el resultado de la interacción de un sistema tribológico. En la mayoría de aplicaciones prácticas, las superficies están lubricadas de algún modo y el tipo de desgaste que tiene lugar se denomina desgaste por deslizamiento con lubricación. Sin embargo, en algunas aplicaciones de ingeniería y en muchas investigaciones de laboratorio, las superficies se desplazan en aire sin que haya lubricante añadido. El desgaste que tiene lugar entonces, se denomina desgaste por deslizamiento en seco, aunque normalmente tiene lugar en aire con un grado de humedad considerable.

El desgaste en estas situaciones es la consecuencia de la unión entre los cuerpos en contacto y se denomina 'desgaste adhesivo'. Por el contrario, si el material de la película contiene partículas rígidas, se produce una forma de desgaste, que ocasionalmente puede ser extremadamente rápida, que se reconoce como "desgaste abrasivo".

La separación entre estos dos tipos de desgaste no es tan clara en la práctica, dado que bajo ciertas condiciones el desgaste por deslizamiento puede dar lugar al arranque de partículas de material, que generarán desgaste por abrasión. Por tanto, debe tenerse en cuenta siempre que la frontera entre los diferentes tipos de desgaste no es en absoluto rígida.

La magnitud y el tipo de desgaste están determinados por:

- Propiedades de los dos materiales sometidos al rozamiento
- El medio lubricante intermedio, y del medio circundante
- Factores externos como: la presión entre ambos materiales, la velocidad de movimiento relativo y la temperatura.

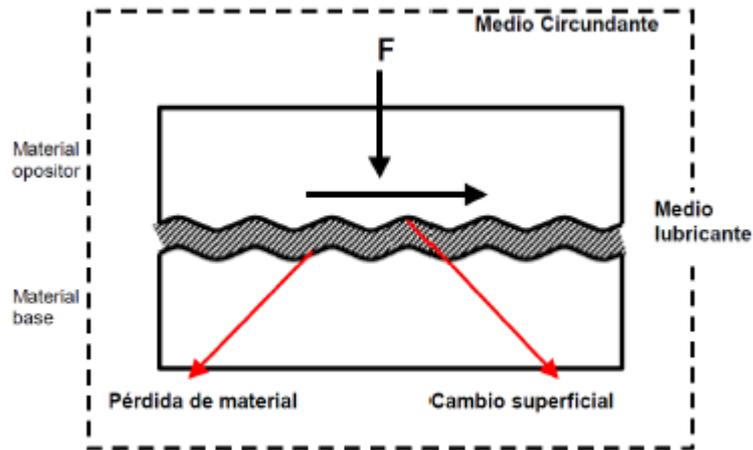


Figura 1.1.3.2.1. Factores de desgaste.

1.1.3.2.1 Desgaste adhesivo

El término desgaste adhesivo a veces se usa para describir el desgaste por deslizamiento.

El desgaste se produce en contactos metálicos insuficientemente lubricados y se asocia con cambios macroscópicamente observables en la textura de la superficie, con características relacionadas con la dirección del movimiento relativo [7].

Pueden formarse uniones adhesivas fuertes, cuando crece la superficie de unión y se eliminan los contaminantes superficiales.

Para que se produzca desgaste adhesivo, la fractura de las uniones adheridas, con movimiento relativo entre ambas superficies, deberá producirse en zonas subsuperficiales de uno o ambos materiales, como se indica esquemáticamente en la Figura 1.1.3.2.1.1:

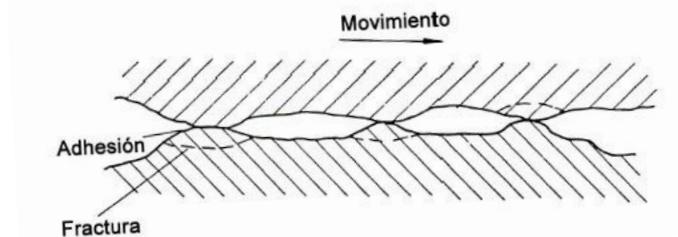


Figura 1.1.3.2.1.1. Desgaste adhesivo.

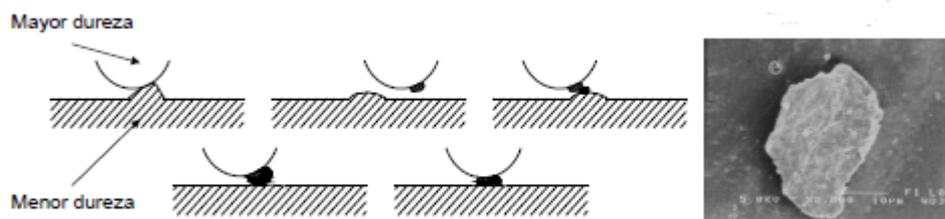


Figura 1.1.3.2.1.2. a) Transferencia de material, b) Partícula de desgaste adhesivo.

1.1.3.2.2 Desgaste abrasivo y erosivo

El desgaste por abrasión y erosión son formas de desgaste originadas por el contacto entre una partícula y un objeto de mayor dureza. El desgaste abrasivo es la pérdida de material por medio de partículas sólidas sobre una superficie. El desgaste erosivo se origina por el impacto de partículas sobre una superficie dura.

La abrasión y la erosión en particular son formas de desgaste rápidas y duras y pueden ocasionar gastos importantes si no se controlan suficientemente. Juegan un papel muy importante en la industria ya que originan el 50% del desgaste.

Las asperezas de la superficie más dura penetran en la más blanda, llegando a producir deformación plástica en esta última. Cuando se ejerce un movimiento tangencial a la superficie dura, se produce un fenómeno parecido al del mecanizado, ocasionando rayados en la superficie blanda: arranque de viruta.

El desgaste abrasivo depende de la relación entre:

- Dureza del abrasivo, H_a .
- Dureza del metal, H_m .

Por lo tanto, se puede llegar a tres regímenes de desgaste:

- Sector I, de bajo desgaste, se produce para $H_a < H_m$,
- Sector II, zona de transición, se da para $H_a = H_m$, y
- Sector III, zona de alto desgaste, se produce cuando $H_a > H_m$.

En la siguiente figura se puede observar los diferentes regímenes de desgaste.

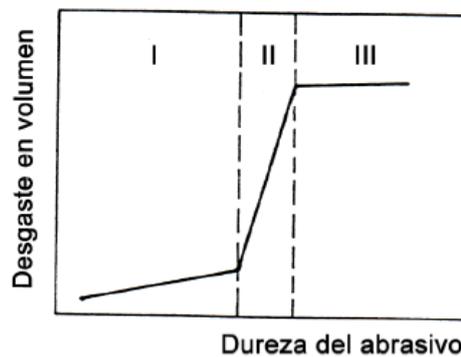


Figura 1.1.3.2.2.1. Influencia de la dureza del abrasivo sobre el desgaste en metales.

A continuación se puede apreciar como partículas microabrasivas con cierta velocidad y ángulo de proyección, inciden sobre una superficie causándole a ésta, severo daño, dicho mecanismo de erosión, se puede observar en la siguiente figura [8].

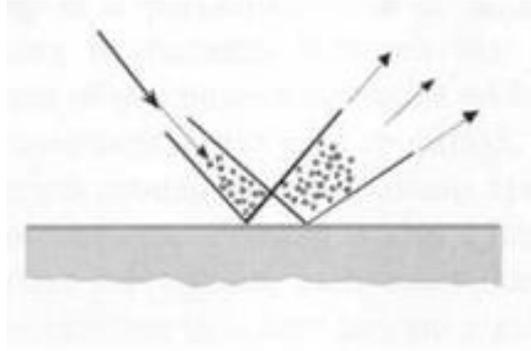


Figura 1.1.3.2.2.2. Microabrasión por erosión.

1.1.3.2.3 Fatiga superficial

La fatiga superficial es un fenómeno que aparece cuando aparecen tensiones en las superficies, con o sin contacto físico entre las superficies en consideración. Dichas tensiones se producen cuando un material se somete a un gran número de ciclos de rodadura o deslizamiento.

A través de los sucesivos ciclos de carga se van a producir grietas en el material. Estas grietas se van a propagar y ramificar y se producirá un deterioro en el material.

1.1.3.2.4 Corrosión

El desgaste corrosivo y oxidativo ocurre en diversas situaciones, tanto para superficies lubricadas como no lubricadas. La razón básica para que se produzca este tipo de desgaste es a través de una respuesta química del material desgastado.

El desgaste corrosivo se produce debido a un agente químico que puede estar presente en una determinada superficie, mientras que el desgaste oxidativo se refiere al desgaste causado por una cantidad de oxígeno elevada en la superficie del material. Ambas formas de desgaste comparten las siguientes características: una velocidad de desgaste rápida y un coeficiente de fricción reducido. A través del conocimiento del desgaste y la fricción se podrá identificar de forma útil estos procesos de desgaste.



Figura 1.1.3.2.4. Desgaste por corrosión.

1.1.3.3 Lubricación

Una forma para controlar el desgaste y la corrosión es realizando tratamientos a las superficies que están en contacto, ya que entre estas superficies en contacto hay fricción [9].

Las principales funciones de un lubricante son: reducción de la fricción, disipación de calor, dispersión de los contaminantes y reducción del desgaste. El lubricante está compuesto por un aceite base y por una serie de aditivos en función de la aplicación que se le va a dar [10]. El lubricante puede ser de diferente naturaleza, sólida, líquida o gaseosa en función de la aplicación para la que se ha diseñado. Un lubricante se caracteriza por tener un coeficiente de fricción cercano a cero y que genere el menor calor posible [11].

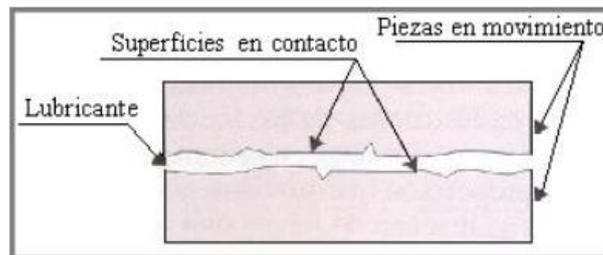


Figura 1.1.3.3.1. Lubricante entre dos superficies en contacto.

La reducción de la fricción se realiza manteniendo una película de lubricante entre las superficies que se mueven una con respecto de la otra, previniendo el daño superficial.

Otra importante función de un lubricante es actuar como un enfriador, eliminando el calor generado por la fricción o por otras fuentes tales como la combustión o el contacto con sustancias a alta temperatura. Para realizar esta función, el lubricante debe permanecer relativamente sin cambios. Los cambios en la estabilidad térmica y estabilidad a la oxidación harán disminuir la eficiencia del lubricante. Para resolver estos problemas generalmente se agregan los aditivos.

La habilidad de un lubricante para permanecer efectivo en la presencia de contaminantes es bastante importante. Entre estos contaminantes se cuentan agua, productos ácidos de la combustión y materia en partículas. Los aditivos son generalmente la respuesta para minimizar los efectos adversos de los contaminantes.

1.1.4 Resistencia al rayado [43-44]

Los materiales poliméricos son muy sensibles y se ven muy afectados al tipo de daño superficial de rayado y desgaste abrasivo. El desgaste abrasivo, como ya se ha señalado anteriormente, es el desgaste originado por el contacto entre una partícula y un objeto de mayor dureza, es la pérdida de material por medio de partículas sólidas sobre una superficie.

La técnica de rayado (Scratch), es una técnica que permite conocer la dureza, deformación superficial y el desgaste en un polímero. Este ensayo consta de un indentador con un ángulo de inclinación y de un material determinado que incide sobre el material aplicando una determinada carga y desplazándose sobre él, dejando una huella en el material.

En la Figura 1.1.4.1, se puede observar como para cada tipo de material se obtendrá un acabado superficial u otro. Si el material es dúctil, Figura 1.1.4.1 a), se deforma plásticamente y habrá acumulación de material a ambos lados de la huella y en el frente del indentador. En la Figura 1.1.4.1 b) el material tiene un comportamiento menos dúctil que el caso a) y por lo tanto se va acumular menos material a los lados de la huella y van aparecer grietas sobre la superficie del material. La formación de las grietas dependerá de las tensiones acumuladas en el material y del tipo de material. Para la Figura 1.4.1.1 c), no se aprecia acumulación de material por lo tanto presenta un comportamiento típico de materiales cerámicos y vidrios. Por último en la Figura 1.4.1.1 d) se puede observar el comportamiento que tienen los elastómeros como consecuencia de la fluencia del material que provocará la aparición de protuberancias a lo largo de la huella y la formación de bordes.

Existen también otras variables a tener en cuenta que influyen en la respuesta del material: Carga aplicada, profundidad de penetración, velocidad de deslizamiento, lubricación de la interfase.

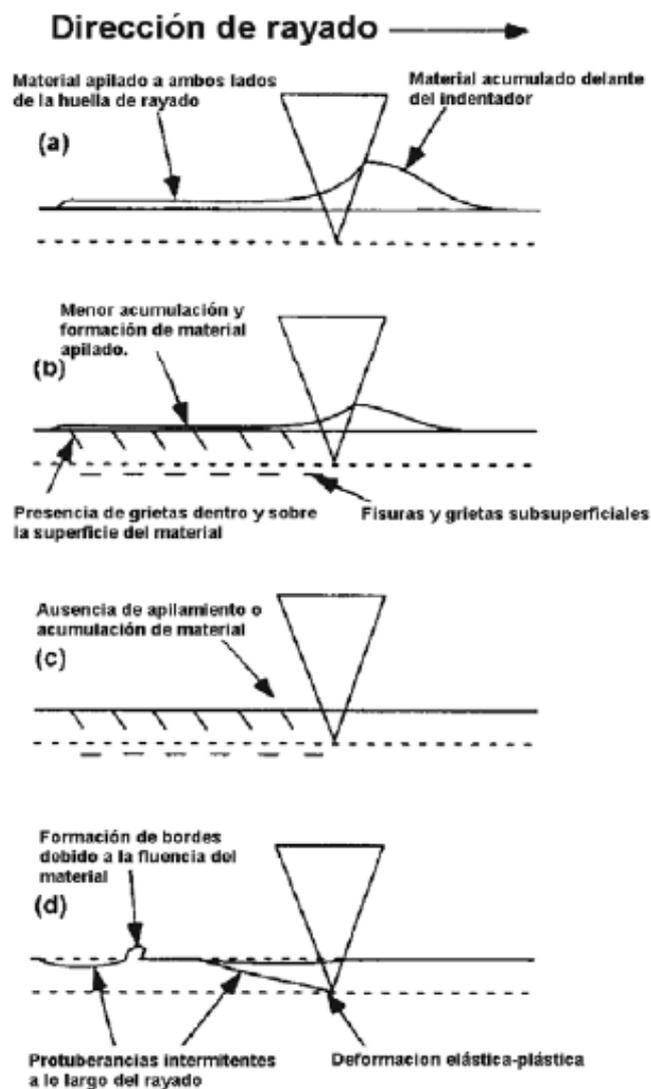


Figura 1.1.4.1. Comportamiento del indentador en el ensayo de rayado debido al tipo de material.

1.2 Polímeros

La industria de los polímeros surgió a finales del siglo XIX. A partir de la segunda mitad del siglo XX, el desarrollo y crecimiento en la industria de los polímeros ha sido muy importante gracias al desarrollo de la industria del petróleo.

El término polímero significa "muchos monómeros" o muchas unidades. Las pequeñas moléculas utilizadas para producir polímeros se describen como monómeros. Un polímero se puede definir como una molécula grande formada por la repetición de unidades químicas pequeñas y simples y que se unen mediante un proceso de polimerización [12].

Estas macromoléculas son las responsables de que estos materiales presenten propiedades únicas y diferenciadas del resto de materiales tradicionales como son los metales y los cerámicos. La mayor parte de los polímeros son compuestos de naturaleza orgánica, es decir, están formados por átomos de carbono unidos entre sí. Aunque el carbono es el principal elemento de estas cadenas, podemos encontrar otros elementos como son hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, cloro, azufre, fósforo o flúor [13].

Las principales ventajas y limitaciones que presentan se detallan a continuación [14-15]:

Ventajas:

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

Limitaciones:

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

Existen numerosas clasificaciones de polímeros en función de sus 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.

La facilidad con la que sucede esta deformación permanente o no en el termoplástico depende del comportamiento viscoelástico del material. Para deformar un material se necesita un cierto porcentaje de tensión que depende del porcentaje total de deformación y de la velocidad de la deformación.

El efecto de la temperatura en la viscosidad es idéntica que en los vidrios.

El comportamiento visco-elástico explica las propiedades dinámicas o que tienen una influencia notable con el tiempo. Cuando se aplican altas velocidades a las tensiones

como en los ensayos de impacto, no se da el tiempo suficiente para que las cadenas se muevan y causen la deformación plástica. Como resultado, el termoplástico exhibe un comportamiento frágil y presenta valores más bajos de tenacidad y de resistencia a la fractura.

Por otro lado, cuando se aplica la tensión durante un largo periodo de tiempo, presenta un flujo viscoso importante, incluso a bajas temperaturas, por lo que el termoplástico presenta alargamientos permanentes continuos. Altas temperaturas o tensiones producen un mayor aumento del alargamiento, de hecho, se obtienen curvas tensión-tiempo de rotura, figura 1.2.1, que se parecen bastante a las de los metales [16].

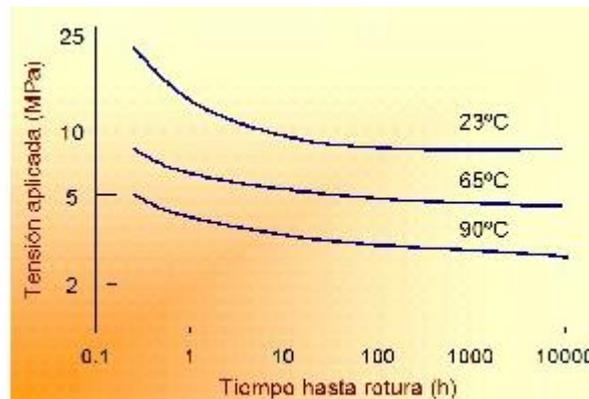


Figura 1.2.1. Efecto de la temperatura en el comportamiento a fractura.

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. Presentan algunas propiedades ventajosas respecto a los termoplásticos: mayor resistencia a la tracción y al impacto, mayor resistencia a los disolventes y a las temperaturas extremas.

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.

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.

1.2.1 Polimetilmetacrilato [12]

El polimetilmetacrilato (PMMA) es, comercialmente, el miembro más importante de una serie de polímeros acrílicos, que pueden considerarse, estructuralmente, como derivados del ácido acrílico. En la siguiente figura se puede observar su estructura química:

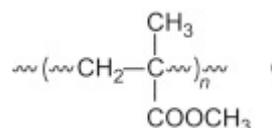


Figura 1.2.1.1. Estructura química del polimetilmetacrilato (PMMA).

La familia incluye también una gama de polímeros: los poliácridatos, polimetacrilatos y el importante polímero formador de fibras, poliacrilonitrilo.

Los metil-, etil- y alilacrilatos se prepararon por primera vez en 1873 por Caspary y Tollens, y observaron que el último se polimerizaba. En 1880, Kahlbaum presentó la polimerización del metilmetacrilato, y aproximadamente en el mismo margen de tiempo Fittig (1879) y Fittig y Englehorn (1880) observaron que el ácido metacrílico se polimerizaba fácilmente.

En 1901, Otto Röhm presentó sus estudios de polímeros acrílicos para su disertación doctoral. Finalmente, en 1927, Röhm y Haas en Darmstadt, Alemania, comenzaron a producir de forma limitada polimetilmetacrilato bajo los nombres comerciales “Acryloid” y “Plexigum”. Eran productos gomosos usados como revestimientos superficiales en lugar de materiales plásticos que se pudiesen moldear. Durante 1930, Hill en Inglaterra y Bauer en Alemania prepararon de forma independiente PMMA y descubrieron que como es un polímero transparente rígido, era útil como material de acristalamiento para un avión [15].

En 1932, Crawford (1934) descubrió una nueva forma de producirlo utilizando productos químicos baratos y fácilmente disponibles: acetona, ácido cianhídrico, metanol y ácido sulfúrico, y es este proceso el que se ha utilizado con modificaciones menores en todo el mundo. La lámina de PMMA se aplicó durante la Segunda Guerra Mundial para acristalamiento de aeronaves, un uso predicho por Hill en sus primeras patentes, y desde entonces ha encontrado otras aplicaciones en muchos campos.

Ejemplos de marcas comerciales de PMMA pueden ser: Perspex de Lucite International, Acrylite de Evonik, Altuglas y Plexiglas de Arkema, etc.

En los últimos años, se han desarrollado materiales duros y resistentes al calor estrechamente relacionados con el PMMA y con interesantes polímeros reticulados. Entre estos se encuentran los denominados polímeros hidrófilos utilizados en la fabricación de lentes de contacto blandas.

Hoy en día hay una amplia gama de materiales acrílicos con un amplio espectro de propiedades.

1.2.2 Propiedades

El PMMA es un material duro, rígido y transparente. Su resistencia cuando están expuestos a la intemperie es muy buena en comparación con otros termoplásticos.

Como podría esperarse de un material termoplástico algo polar, las propiedades mecánicas, eléctricas y de otro tipo dependen fuertemente de la temperatura y la humedad.

La Figura 1.2.2.1 muestra la evolución de la resistencia a la tracción con la temperatura, donde se observa como la temperatura influye en el comportamiento viscoelástico del material debido a que va afectar a las fuerzas de Van der Waals entre las cadenas. Al aumentar la temperatura los enlaces se desenrollan por lo que se necesitará una menor tensión para deformar el polímero. A bajas temperaturas, las cadenas no deslizan y el polímero presenta un comportamiento de sólido rígido.

Cuando existe un estado tensional aplicado en un polímero, dichas tensiones van a provocar un aumento de temperatura en él, por lo tanto, el polímero se va a fracturar con mayor facilidad, como se puede apreciar en la figura 1.2.2.2.

Se reconoce que el PMMA es algo más resistente que el poliestireno, pero es menos resistente que el acetato de celulosa o los polímeros de ABS. Es superior al vidrio sin tratar en términos de resistencia al impacto, y aunque se agrieta, los fragmentos formados son menos puntiagudos y dentados que los del vidrio y, por lo tanto, menos peligrosos. Aunque es más duro que la mayoría de los otros termoplásticos, la resistencia al rayado es muy débil. Los arañazos superficiales pueden, sin embargo, eliminarse puliendo la superficie del material afectada.

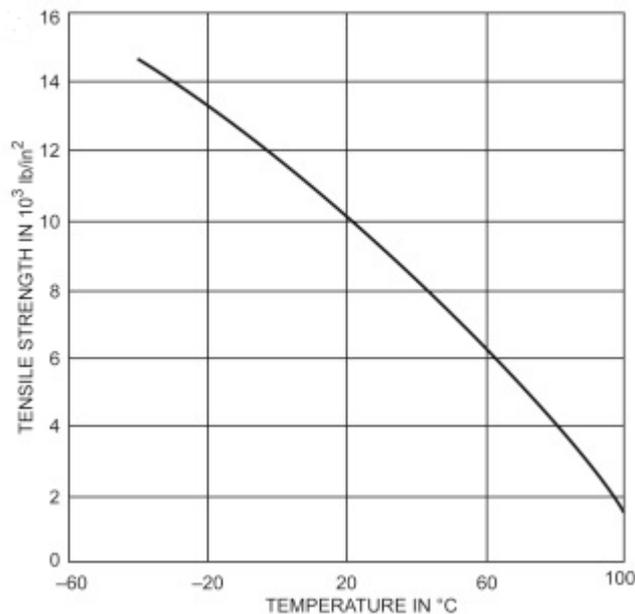


Figura 1.2.2.1. Resistencia a tracción frente temperatura del PMMA.

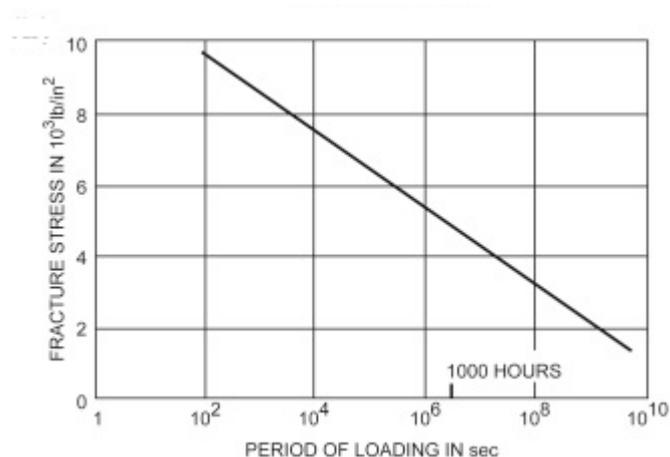


Figura 1.2.2.2. Tensión de fractura frente al periodo de carga para el PMMA.

Las propiedades ópticas de PMMA son particularmente importantes. El PMMA absorbe muy poca luz, pero hay un 4% de reflexión en cada interfaz polímero-aire para la luz que incide de forma normal. Por lo tanto, la transmisión de luz incidente normal a través de una lámina paralela de material acrílico sin imperfecciones es de aproximadamente 92%.

Las propiedades ópticas de PMMA se han explotado en el desarrollo de fibras ópticas.

El PMMA es un buen aislante eléctrico para el trabajo de baja frecuencia, pero es inferior a los polímeros como el polietileno y el poliestireno, especialmente a altas frecuencias.

Existe una serie de materiales orgánicos, aunque no disolventes, que pueden causar agrietamiento en el material, por ejemplo, alcoholes alifáticos.

1.2.3 Síntesis. Obtención del monómero y polimerización

1.2.3.1 Obtención del monómero

Hay tres formas principales para la obtención del monómero. La primera y principal fue desarrollada por Crawford que produjo el monómero a partir de acetona. La acetona reacciona primero con cianuro de hidrógeno, un subproducto de la fabricación de acrilonitrilo, para dar acetona cianhidrina. La cianhidrina se trata a continuación con ácido sulfúrico al 98% en un reactor de hidrólisis enfriada para producir sulfato de metacrilamida. El sulfato no se aísla de la mezcla de reacción, que pasa a un reactor de esterificación y reacciona continuamente con metanol.

La corriente esterificada, que puede contener inhibidores para prevenir la polimerización prematura, se pasa luego a una columna de separación, que separa el metilmetacrilato (MMA), metanol y algo de agua del residuo formado por ácido sulfúrico, bisulfato de amonio y el resto del agua. El MMA se separa y se purifica posteriormente por destilación adicional. La mayoría de los avances en este proceso provienen de eficiencias en el reciclaje del ácido sulfúrico.

Los principales problemas con las otras dos formas de obtención del monómero son la disponibilidad de materias primas, las altas demandas de energía y el hecho de que hay dos etapas distintas del proceso, por ello no se explica detalladamente.

A fines de la década de 1990, Lucite International se embarcó en un ambicioso proyecto para encontrar un método alternativo para producir el monómero. El proceso Alpha es una innovación tecnológica que permite la producción de MMA en un proceso de un solo paso utilizando materias primas fácilmente disponibles: etileno, monóxido de carbono, metanol y formaldehído.

1.2.3.2 Polimerización

El PMMA es un polímero vinílico, formado por polimerización vinílica de radicales libres a partir del monómero metil metacrilato. En la práctica comercial, el monómero se suministra con hasta 0,10% de un inhibidor llamado hidroquinona para su almacenamiento, que se elimina antes de la polimerización, ya sea por destilación a presión reducida o, en algunos casos, por lavado con una solución alcalina.

Las técnicas comerciales de polimerización por radicales libres contienen peróxidos o azodiisobutironitrilo, usados comercialmente a temperaturas de hasta aproximadamente 100°C. La presencia de oxígeno en el sistema afectará la velocidad de reacción y la naturaleza de los productos, debido a la formación de peróxidos de metacrilato en una reacción secundaria. Por lo tanto, es una práctica común polimerizar en ausencia de oxígeno.

1.2.4 Aplicaciones

Los principales usos del PMMA surgen de su alta transmisión de luz y buena resistencia para estar a la intemperie. También es un material que se puede moldear, su dureza es razonable y es rígido. Estos requisitos son los causantes del coste adicional del polímero en comparación con los plásticos de gran tonelaje.

En accesorios ligeros, PMMA encuentra una salida importante. La iluminación de techo para estaciones de ferrocarril, escuelas, fábricas y oficinas frecuentemente incorpora carcasas de PMMA. PMMA es el material estándar para las carcasas de las luces traseras del automóvil.

El polímero metacrílico sigue siendo un material de acristalamiento útil. En aplicaciones de aviones, se usa ampliamente en aeronaves que vuelan a velocidades inferiores a Mach 1.0. Forman el cuerpo familiar de "burbuja" de muchos helicópteros. En automoción, la lámina acrílica es útil para luces de techo de autocares, parabrisas de motocicletas y equipos de movimiento de tierra.

La crisis energética en la década de 1970 despertó mucho interés en la calefacción solar. Debido a su excelente resistencia a los agentes atmosféricos, transparencia y peso ligero en comparación con el vidrio, el material se utiliza para las cubiertas en forma de cúpula de los colectores solares. En esta aplicación, es importante usar una película resistente al calor entre el domo acrílico y el material absorbente, tanto para reducir la pérdida de calor como para proteger el material acrílico por si hay una acumulación de defectos por el calor en la circulación del líquido en el absorbedor. Con los avances en tecnología para los sistemas fotovoltaicos, se está utilizando más PMMA para fabricar paneles solares de última generación, ya que el mercado de estos ha aumentado dramáticamente en la década de 2000.

1.3 Óxido de grafeno

1.3.1 Óxido de grafeno

El óxido de grafeno es un material bidimensional que deriva del grafeno. La forma masiva del óxido de grafeno, convencionalmente llamado óxido de grafito, ha atraído interés desde que se sintetizó por primera vez por Brodie en 1855. Gracias al descubrimiento del grafeno por Geim y Novoselov, en 2004 el interés por el óxido de grafeno se ha incrementado notablemente. Más tarde, se otorgó a estos dos científicos de la Universidad de Manchester el Premio Nobel de Física en 2010.

El óxido de grafeno, debido a su capacidad de permanecer exfoliado en agua como hojas en capas individuales, fundidas como películas y reducirse aún más que el grafeno, ha sido probado con éxito en numerosas aplicaciones: electrónica, películas conductoras, materiales de electrodo y compuestos [18].

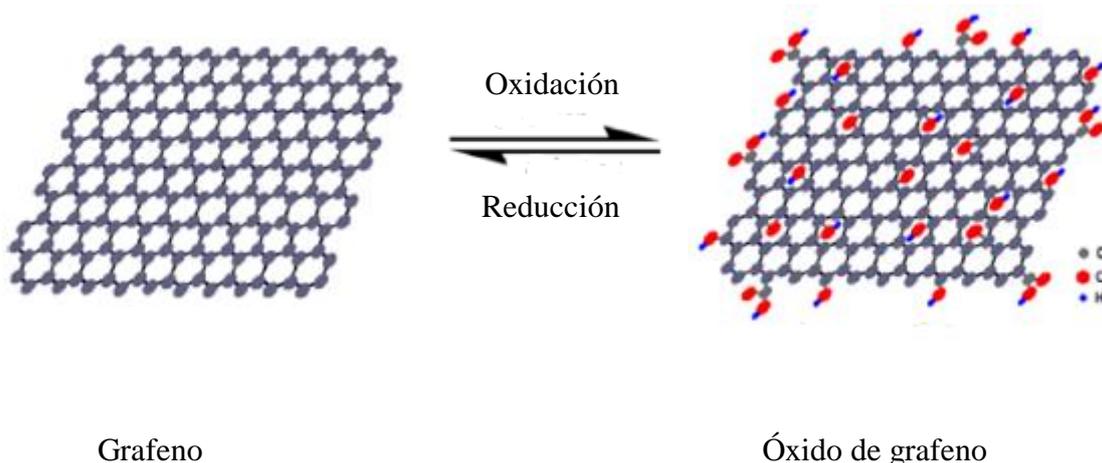


Figura 1.3.1. Esquema del modelo estructural de grafeno y óxido de grafeno [19].

1.3.2 Propiedades

Las propiedades de óxido de grafeno no superan a las del grafeno, sin embargo, debido a su relativa facilidad de fabricación en grandes cantidades, el óxido de grafeno aún encuentra aplicaciones: compuestos, electrónica, almacenamiento de energía, biosensores, biomedicina y otras áreas.

La alteración del enlace sp^2 , la presencia de funcionalidades de oxígeno y el gran número de defectos reduce la conductividad eléctrica significativamente y conduce a una pobre estabilidad térmica. La conductividad térmica del óxido de grafeno se va a reducir debido a la presencia del oxígeno. Según el trabajo de Mu *et al* [24], se reduce la conductividad térmica en un 90% cuando presencia de oxígeno es baja (5%).

El óxido de grafeno cuenta con una excelente fotoluminiscencia que está en el rango de longitudes de onda de casi UV a azul visible. Es ventajoso para aplicaciones de biodetección o fotoelectrónica.

La mayoría de las investigaciones sobre las propiedades mecánicas del óxido de grafeno han utilizado ensayos mecánicos convencionales bajo tensión para la evaluación del módulo y la resistencia de los materiales. Sin embargo, Gomez-Navarro *et al* [25] han utilizado microscopía de fuerza atómica (AFM) para la evaluación de hojas de óxido de grafeno reducidas a través de la deformación inducida del AFM. El módulo de Young de las hojas de óxido de grafeno se calculó experimentalmente y se obtuvo un valor de 250 GPa. En un informe similar, Suk *et al* [26] obtuvieron el módulo de Young eficaz de monocapa de óxido de grafeno (grosor igual a 0,7 nm) con una combinación de modo de contacto AFM y método de elementos finitos (FEM) del orden de 208 ± 23 GPa. Wang estudió la deformación de una lámina de óxido de grafeno utilizando AFM in situ en vacío y en aire. La estricción a la rotura que se estudió en láminas de una capa de óxido de grafeno, resultó menor en vacío, ya que las condiciones promueven la eliminación de agua entre las capas, lo que conduce a unas propiedades de tracción inferiores. Además, los autores identificaron una dependencia entre el tamaño de las láminas de óxido de grafeno y la tensión de rotura, ya que una disminución en el ancho de la muestra, aumentó la resistencia a producir defectos en el papel de óxido de grafeno [20].

1.3.3 Síntesis

El óxido de grafeno es un material monocapa producido a partir de exfoliación y tiene propiedades químicas como la del óxido de grafito. El método más popular de sintetizar óxido de grafeno es a través de oxidar el grafito según especifica el método propuesto por Hummers [27]. Este método involucra oxidar el grafito usando oxidantes como H_2SO_4 , HNO_3 y $KMnO_4$. La primera persona que sintetizó óxido de grafeno fue Brodie [28]. Posteriormente, Hummers [27] propuso uno de los métodos más populares para sintetizar óxido de grafeno. Dicho método se fundamenta en la oxidación del grafito. Los oxidantes utilizados por Brodie y Staudenmaier para oxidar el grafito incluyen una combinación de $KClO_3$ con HNO_3 .

La reducción química de láminas de óxido de grafeno se puede realizar a través de diferentes agentes reductores: hidracina, borohidruro de sodio, hidroquinona y ácido ascórbico. De todos los agentes reductores la hidracina es el mejor agente reductor para producir láminas muy finas de óxido de grafeno reducido, además, no reacciona con agua. Durante el proceso de reducción, los átomos de oxígeno se pueden eliminar, dando como resultado una naturaleza menos hidrófila de las láminas óxido de grafeno [21].

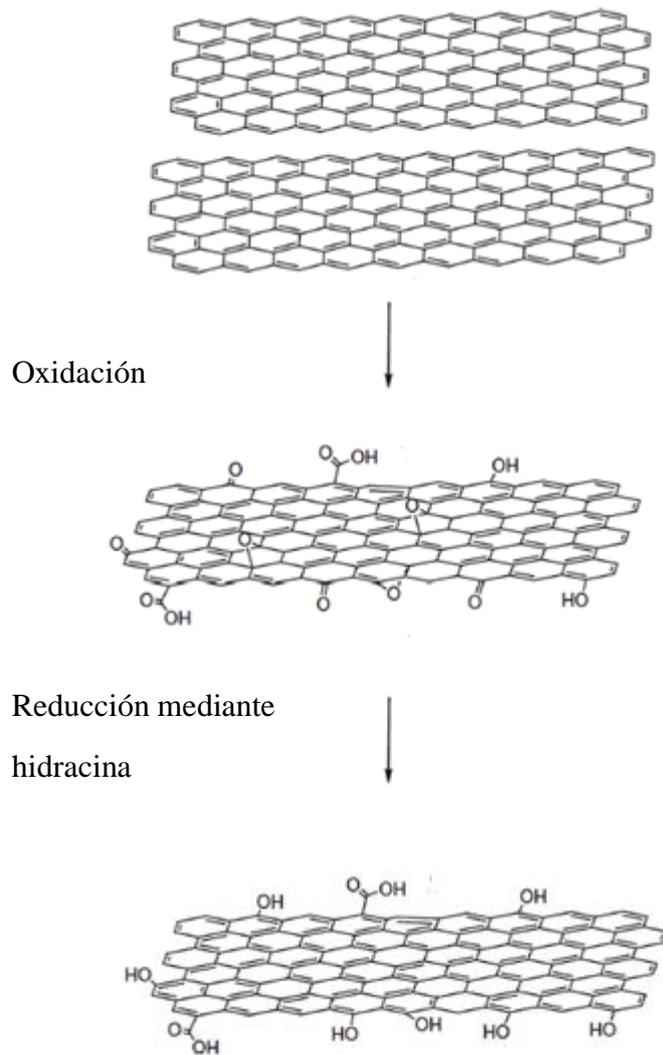


Figura 1.3.3.1. Oxidación de grafito a óxido de grafeno y reducción de óxido de grafeno a óxido de grafeno reducido mediante hidracina [21].

1.3.4 Aplicaciones

Debido a las diferentes propiedades con las que cuenta el óxido de grafeno existen numerosas aplicaciones donde se utiliza dicho material, las más importantes son [22]:

- Transistores de efecto campo
- Sensores
- Películas conductoras transparentes
- Dispositivos de energía limpia
- Nanocompuestos

1.4 Líquidos Iónicos

Se puede definir líquido iónico como compuesto que está formado exclusivamente por iones, sales con una temperatura de fusión por debajo del punto de ebullición del agua y que son hidrolíticamente estables.

Recientemente, los líquidos iónicos han recibido atención como nuevos fluidos funcionales ya que tienen propiedades lubricantes muy deseadas en tribología [30].

1.4.1 Historia de los primeros líquidos iónicos

En 1961 se publicó por primera vez un artículo [31] sobre el uso de sales fundidas (líquidos iónicos) como lubricantes. Se hizo una mezcla de LiF , BeF_2 y UF_4 con una relación molar de 62: 37: 1 y se fundió a $460\text{ }^\circ\text{C}$. Dicha sal mixta se sometió a una prueba a alta temperatura ($650\text{-}815\text{ }^\circ\text{C}$) en unos rodamientos.

Pasaron casi 40 años antes de que los líquidos iónicos a temperatura ambiente (RT-ILs) se reconocieran como fluidos lubricantes [32]. Desde entonces, se han publicado numerosos artículos sobre tribología de RT-IL en revistas internacionales. En estos estudios se evalúa el comportamiento tribológico de los RT-ILs en condiciones de laboratorio. La mayoría de los RT-ILs mencionados en estos artículos exhiben propiedades tribológicas comparables a las de los lubricantes sintéticos convencionales.

Los principales aniones que aparecieron en estos artículos fueron trifluoroborato (BF_4^-) y hexafluorofosfato (PF_6^-). Estos aniones están fácilmente disponibles como reactivos o muestras industriales debido a su razonable coste.

Los aniones hidrófobos tales como bis (trifluorometanosulfonil) amida (TFSA) exhiben mejores propiedades tribológicas en comparación con BF_4^- y PF_6^- para el contacto acero-acero.

Con respecto a los cationes derivados de imidazolio, han sido estudiados en la mayoría de los artículos. Son bien conocidas diversas reacciones sintéticas que introducen grupos alquilo y / o grupos funcionales en el anillo de imidazolio. Por lo tanto, el imidazolio es un bloque de construcción versátil para el diseño de moléculas que tienen los componentes químicos apropiados y propiedades físicas. La estabilidad térmica del anillo de imidazolio también es beneficiosa para los lubricantes [23].

1.4.2 Clasificación Líquidos Iónicos [33 - 36]

Existen diferentes tipos de líquidos iónicos, se pueden clasificar en:

- Líquidos iónicos próticos: están formados por la simple transferencia de un protón de ácido puro a base pura. La síntesis de los líquidos iónicos próticos consiste en la transferencia de un protón desde un ácido de Brönsted hasta una base del mismo tipo, ocasionando la presencia de al menos un protón, el cual es capaz de promover puentes de hidrógeno. La naturaleza y reversibilidad de este proceso establece un protón potencial en el producto líquido que presta a esta clase de líquidos iónicos una capacidad de ajuste especial.

- Líquidos iónicos apróticos: son líquidos iónicos en los que los cationes son iones moleculares orgánicos. Existen dos etapas en la síntesis de líquidos iónicos apróticos: la formación del catión (reacción de cuaternización de una amina o fosfina, principalmente con un haluro de alquilo o la reacción de protonación con un ácido) y la reacción de intercambio iónico. Esta reacción de intercambio iónico puede ser por un tratamiento directo de las sales del haluro con ácidos de Lewis o reacciones de metátesis aniónica.

1.4.3 Propiedades [37]

Desde el punto de vista de sus propiedades, y como consecuencia de sus aplicaciones potenciales, lo que los convierte en realmente valiosos a los líquidos iónicos es la posibilidad de ajustar sus propiedades físicas y químicas variando la naturaleza de los cationes y aniones presentes en sus estructuras específicas.

- Baja presión de vapor: A diferencia de las sales fundidas, presentan una débil interacción entre iones, que limita la formación de pares iónicos necesarios para que se produzca la volatilización de las sales, por lo que tienen una presión de vapor muy baja. Esta es la ventaja más importante ya que los hace fácilmente manejables, al no evaporarse, lo que los convierte en atractivos sustitutos de los tradicionales disolventes orgánicos volátiles.
- Amplio intervalo de estabilidad térmica: normalmente el límite superior de temperatura se encuentra entre 350 y 400°C dependiendo siempre de la naturaleza de los iones que conforman el líquido iónico.
- Estabilidad química: son compuestos no inflamables y químicamente inertes.
- Bajo punto de fusión: normalmente por debajo de la temperatura ambiente, pudiendo en algunos casos ser de -100°C. Depende en gran medida del tamaño del líquido iónico, de su simetría, de su carga y de la distribución de la misma. Así, al aumentar el tamaño del ión disminuye el punto de fusión. Mientras que un incremento en la simetría, supone un aumento del punto de fusión ya que permite un mayor empaquetamiento de los mismos.
- Densidad superior a la del agua: los valores medidos hasta el momento varían entre 1,12 g/cm^3 y 2,24 g/cm^3 .
- Viscosidad elevada: superior a los disolventes moleculares, comprendida entre 10-500 cP.
- Buenas propiedades electroquímicas: destacan su gran estabilidad a la oxidación/reducción, resistiendo un amplio rango de potenciales y su buena conductividad eléctrica.
- pH variable: Podemos encontrar líquidos iónicos ácidos, neutros o básicos.
- Elevado poder de disolución: son considerados disolventes polares.

1.4.4 Aplicaciones [37]

La posibilidad de modular las propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos ha dado lugar a una gran variedad de aplicaciones como catalizadores tanto en síntesis orgánica como inorgánica, biocatálisis y polimerizaciones. Además, en la última década ha habido un creciente impulso en el uso de los líquidos iónicos como disolventes en la industria de procesos. Así, su elevado poder disolvente y la capacidad de ajustar fácilmente su hidrofobicidad ha hecho posible su empleo como disolventes en procesos de extracción líquido-líquido tradicionales y en absorción de gases. Campos en los que han encontrado aplicación recientemente son los siguientes:

- Fluidos de transferencia de calor en sistemas de energía solar: algunos son considerados una buena alternativa a los fluidos de intercambio de calor debido al amplio rango de temperatura en el que se encuentran en estado líquido y las buenas propiedades de estabilidad térmica que presentan.
- Agentes rompedores de azeótropos: la separación de azeótropos ha sido uno de los mayores retos en destilación y procesos de membranas. Este problema es a menudo solucionado empleando agentes de extracción. Los líquidos iónicos son una alternativa interesante ya que:
 - Tienen un punto de ebullición elevado y son térmicamente estables, por lo tanto dan lugar a una mínima contaminación del destilado;
 - Ofrecen altas selectividades y capacidades debido a la amplia variedad existente y a la posibilidad de modificar sus propiedades variando sus constituyentes;
 - Permiten trabajar con relaciones de reflujo más bajas optimizando energéticamente la destilación extractiva;
 - Al ser no volátiles pueden regenerarse mediante extracción, evaporación, secado o cristalización.
- Lubricantes: Presentan propiedades deseadas por todo buen lubricante: baja volatilidad, alta estabilidad térmica y baja temperatura de fluidez. Recientes estudios han mostrado que pueden disminuir la fricción y el desgaste en contactos metal-metal, metal-cerámico y cerámico/cerámico.
- Electrolitos en Industria Electroquímica: se emplean en síntesis electroquímica, disolvente en electrodeposición de metales, baterías, supercondensadores, pilas de combustible, células solares y dispositivos basados en polímeros conductores como sensores electroquímicos, músculos artificiales y dispositivos electrocrómicos.
- Nuevos materiales en Química Analítica: utilizados como fase estacionaria en cromatografía de gases, aditivos en cromatografía líquida de alta resolución y electrolitos en electroforesis capilar.
- Plastificantes: la necesidad de plastificantes con propiedades térmicas y de volatilidad mejoradas que puedan ser usados a baja temperatura son de gran interés los líquidos iónicos. Recientes estudios muestran que algunos son adecuados plastificantes para poli-metil metacrilato (PMMA) y poli-cloruro de vinilo (PVC).

1.4.5 Tetrafluoroborato de 1-octil-3- metilimidazolio [38]

El líquido iónico tetrafluoroborato de 1-octil-3- metilimidazolio es el que ha utilizado en este trabajo debido a que anteriormente habría presentado muy buenas propiedades tribológicas.

Este líquido iónico ha sido estudiado como lubricante por Saurín *et al* [39], tanto puro como en dispersiones con grafeno, obteniendo muy buenos resultados frente a fricción y desgaste en los contactos acero, resina-epoxi y zafiro-acero. Comprobaron que para la resina epoxi, añadiéndole LI108 (9%), tiene un carácter autorreparador frente al rayado, por ello se ha utilizado en este trabajo, ya que mejorará las propiedades de los materiales frente al ensayo de rayado

En los nanocompuestos de matriz epoxi, Saurin *et al* [40] han comparado las reducciones de fricción y desgaste de grafeno y tetrafluorobotato 1-octil-3-metilimidazolio por separado con respecto a la resina epoxi no modificada. Los mayores valores de fricción y desgaste se obtuvieron para resina epoxi más nanocompuesto de grafeno. Este resultado podría ser explicado por los efectos opuestos de cada aditivo. Además, el líquido iónico produce un efecto plastificante, mientras que el grafeno aumenta la estabilidad térmica y la rigidez de la matriz termoestable, lo que limita el daño a la superficie. La combinación de diferentes nanofases de carbono con líquidos iónicos ha llevado a un mejor rendimiento que los encontrados para cada uno de ellos por separado [41]. Zhang *et al* [41,42] describieron este tipo de efecto entre el óxido de grafeno y los nanotubos de carbono de paredes múltiples para reducir la fricción y el desgaste de superficies de carbono tipo diamante, incluso en condiciones de alto vacío.

Capítulo 2: Objetivos

Los objetivos planteados en este trabajo fin de grado son:

1. Preparación y obtención de probetas de halterio, de nuevos nanomateriales de matriz termoplástica mediante la adición de óxido de grafeno y óxido de grafeno modificado con líquido iónico para hacer ensayos de rayado.
2. Molienda de granza, extrusión de la granza molida (PMMA, PMMA+0,5%G y PMMA+0,5%Gm), peletización del hilo extruido e inyección a presión para la obtención de las probetas.
3. Evaluación de las propiedades tribológicas de resistencia a la abrasión mediante la técnica de rayado (Scrath): Profundidad de penetración, profundidad residual, recuperación viscoelástica y fricción en las diferentes dispersiones (PMMA+0,5%G y PMMA+0,5Gm) y compararlas con polimetilmetacrilato puro.
4. Estudio del desgaste y del acabado superficial mediante perfilometría y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Capítulo 3:

Materiales, equipos y
procedimiento experimental

3.1 Materiales utilizados

En este apartado se enumeran los materiales empleados en el presente trabajo.

3.1.1 Polimetilmetacrilato

El polimetilmetacrilato (PMMA) se ha empleado como matriz polimérica. Es un polímero termoplástico altamente transparente que se obtiene de la polimerización del monómero metilmetacrilato. El fabricante es Evonik plexiglás 8N. Debido a su transparencia, estética y resistencia al rayado, el PMMA se puede considerar como una alternativa ligera al cristal.

Su estructura química es de la siguiente forma:

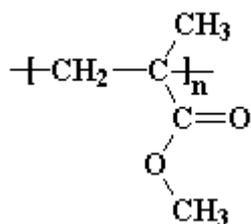


Figura 3.1.1.1. Estructura química polimetilmetacrilato.

Sus propiedades más importantes son las siguientes:

Densidad:	1,19 $\left(\frac{g}{cm^3}\right)$
Resistencia a tracción, rotura, 50 mm/min:	40 <i>Mpa</i>
Deformación a tracción, rotura, 50mm/min:	3(%)
Dureza (Shore D):	93
Transmisión de luz:	90(%)

También se debe destacar su resistencia a los agentes ambientales y a los rayos UV, su facilidad para moldear y mecanizar y es un excelente aislante térmico y acústico.

3.1.2 Tetrafluoroborato de 1-octil, 3- metilimidazolio

Se ha usado como líquido iónico Tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio para modificar el óxido de grafeno. El objetivo de su utilización ha sido mejorar la dispersión de óxido de grafeno en la matriz polimérica.



Figura 3.1.2.1. Estructura química del catión imidazolio [46].

Este líquido iónico ha sido proporcionado por la empresa Io-li-tec (Alemania). La estructura química del líquido iónico es la que aparece en la siguiente imagen:

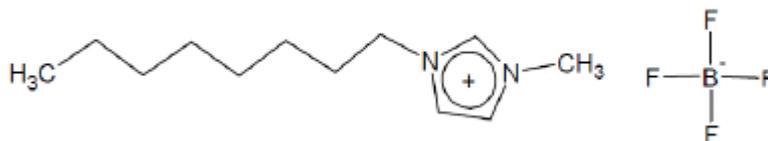


Figura 3.1.1.3. Estructura química de Tetrafluorobora de 1-octil-3-metilimidazolio.

Sus propiedades químicas son las siguientes:

Fórmula molecular:	$C_{12}H_{23}BF_4N_2$
Densidad:	$1,2 \left(\frac{g}{cm^3}\right)$
Viscosidad (25°C):	$0,2 \left(\frac{Pa}{s}\right)$
Peso molecular:	$282,129 \left(\frac{g}{mol}\right)$
Temperatura de fusión:	$-79 (^{\circ}C)$
Temperatura de descomposición:	$416 (^{\circ}C)$
Conductividad:	$0,81 \left(\frac{mS}{cm}\right)$

Sus características más importantes son su bajo punto de fusión, su alta capacidad disolvente y su estabilidad electroquímica.

3.1.3 Óxido de grafeno [45]

El óxido de grafeno que se ha utilizado para la obtención de las probetas ha sido el AV-GOx-40, es un producto obtenido de la empresa Avanzare Innovación Tecnológica S.L (España).



Figura 3.1.3.1. Formación a partir de grafito de óxido de grafeno [47].

Sus propiedades más importantes son:

Espesor promedio de cada capa:	1 – 2 (nm)
Contenido oxígeno:	30 (%)
Tamaño lateral (LD50):	40 (μm)
BET:	400 ($\frac{m^2}{g}$)

Se ha añadido a una matriz polimérica para estudiar sus propiedades para ver si añadiendo dicho material se mejoran las propiedades con respecto a las del polimetilmetacrilato.

3.2 Equipos empleados

En este trabajo se han utilizado diferentes equipos, se van a introducir de forma ordenada en función de su empleo:

- Equipos para la obtención de las muestras.
- Equipos para técnicas de caracterización.
- Equipos para técnicas de ensayo.

A continuación se describirán brevemente.

3.2.1 Equipos para la obtención de las muestras

3.2.1.1 Molino ultracentrífugo

La molienda de la granza para facilitar tanto la posterior mezcla como extrusión de ésta con el óxido de grafeno y con el líquido iónico utilizado para la obtención de los nuevos materiales, se ha realizado en un molino ultracentrífugo Retsch (Haan, Alemania), modelo ZM 200, como el que se muestra en la Figura 3.2.1.1.1. Este molino se emplea para la molienda fina y ultra-rápida de materiales blandos a semiduros y fibrosos.



Figura 3.2.1.1.1. Molino ultracentrífugo.

La trituración se realiza por efectos de impacto y cizallamiento entre el rotor y el tamiz anular estacionario. El material alimentado pasa por la tolva antirrebote y cae sobre el rotor. Éste es proyectado radialmente a gran velocidad chocando con los dientes cuneiformes del rotor que giran a gran velocidad, los cuales realizan la trituración gruesa. La trituración fina se realiza entre el rotor y el tamiz. Esta trituración en dos etapas hace posible la preparación especialmente cuidadosa y rápida de la muestra. Como el material se queda por muy corto tiempo en la cámara de molienda, las propiedades características de la muestra no se modifican. El material triturado se recoge en el recipiente colector que rodea a la cámara de molienda.

En la siguiente tabla se muestran las principales características del equipo:

Granulometría de entrada	Hasta 10mm
Granulometría final	$< 40\mu m$
Velocidad del motor (50Hz)	6.000-18.000 rpm
Velocidad periférica del motor	30,9-92,8 m/s
Potencia motriz	Aprox. 1300 W

Tabla 3.2.1.1.1. Características técnicas molino ultracentrífugo.

3.2.1.2 Estufa de vacío

Para el secado de los polímeros tanto en granza como una vez molidos, antes de proceder a su extrusión, inyección o moldeo por compresión, se ha utilizado una estufa de vacío Binder APT VD23 (Binder GmbH, Tuttlingen, Alemania) con calefacción y posibilidad de conexión a vacío (presión mínima soportada de 0,01 mbar), mostrada en la Figura 3.2.1.2.1.

La potencia nominal de la estufa es de 0,8 kW. El rango de calentamiento se encuentra entre temperatura ambiente y 200 °C con una resolución de 1 °C y una precisión de $\pm 3^\circ C$.



Figura 3.2.1.2.1. Estufa de vacío.

3.2.1.3 Báscula digital

Para medir el peso del óxido de grafeno que se añade a la granza de PMMA utilizaremos una báscula digital de alta precisión de la casa Sartorius modelo ED224S, Figura 3.2.1.3, 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 3.2.1.3. Báscula digital.

3.2.1.4 Máquina de extrusión

Para obtener mezclas homogéneas de los distintos materiales de matriz polimérica con óxido de grafeno uniformemente distribuido en dicha matriz, se ha utilizado una extrusora de doble husillo corrotante TwinLab 10 mm de la casa TwinTech Extrusion Ltd (United Kingdom), como se aprecia en la figura 3.2.1.4.1.

La extrusión es un proceso continuo utilizado para obtener una mezcla homogénea de formulaciones poliméricas más o menos complejas con aditivos, cargas, colorantes, etc.

Durante el proceso de extrusión, el termoplástico se funde y mezcla con los aditivos, mediante el calor aportado por el sistema de calefacción o atemperado de la máquina y por la fricción entre el material, el tornillo y las paredes del cilindro (plastificación).



Figura 3.2.1.4.1. Máquina de extrusión TwinTech.

Durante el proceso, el material es arrastrado a lo largo del cilindro y debido a la presión, forzado a salir por una boquilla cuya geometría determina la forma final del producto.

De manera general las extrusoras se clasifican en monohusillo (cuando sólo tienen un tornillo) y de doble husillo (cuando contienen dos tornillos). La extrusora que se ha utilizado en este trabajo es de tipo doble husillo.

Las hay de diferentes tipos, se diferencian por el grado de entremezclado, el sentido de la rotación (co- o contrarrotantes), por el diseño de los tornillos, por la velocidad máxima de giro del tornillo y por la relación L/D (longitud/diámetro).

La que se ha utilizado es de doble husillo corrotante, ya que los tornillos giran en la misma dirección. El entremezclado se refiere a la distancia máxima a la cual los filetes de uno de los tornillos se proyectan dentro de los canales del otro tornillo. Dependiendo de la distancia entre los tornillos y el tamaño de los filetes, se distinguen tres tipos de entremezclado: completo, parcial y no entremezclado. Este último a su vez puede dividirse en no entremezclado con distancia y no entremezclado sin distancia, también denominado tangencial.

De manera general, la extrusora está compuesta por una tolva, un husillo y un sistema atemperador. Mediante la tolva se alimenta la extrusora con el material que se va a transformar. Para facilitar la alimentación del material la máquina dispone de un pequeño tornillo que permite controlar el caudal de alimentación.

El husillo desempeña diferentes funciones: cargar, transportar, fundir y homogeneizar el plástico, y por ello es considerado como la pieza clave de la extrusora.

En general, dispone de tres zonas diferenciadas que permiten transformar la mayoría de los termoplásticos en condiciones térmica y económicamente satisfactorias. En la zona de alimentación se produce la carga del material todavía sólido y empieza su transporte y fundido. En esta zona, los elementos del tornillo son filetes separados y con una profundidad de canal mayor que en las otras zonas. En la zona de compresión el material

fundido es compactado gracias a la profundidad del filete cada vez menor. En la zona de plastificado se compacta y homogeneiza el material y se aplica la presión suficiente para que adopte la forma de la boquilla. Dependiendo del tipo de cabezal o boquilla que se coloque a la salida de la extrusora se puede obtener granza, lámina, tubo, etc.

El cilindro debe tener la longitud suficiente (L), que proporcione la mayor superficie de transmisión de calor posible, y de 16 a 40 veces mayor que el diámetro del tornillo (D), para obtener un mezclado y una homogeneización eficiente del material. La relación entre la longitud y el diámetro del husillo, se expresa como L/D. Este cociente, por tanto, determina la capacidad de plastificado del husillo.

Hay una serie de condiciones que deben cumplir todos los husillos y, por ende, todas las extrusoras:

- Permitir un transporte constante, sin grandes pulsaciones.
- Producir una masa fundida térmica y mecánicamente homogénea.
- Permitir la transformación del material por debajo de su límite de degradación térmica, química o mecánica.

Para conseguir la fusión total del material dentro de la extrusora, además de la fricción, es necesario un aporte externo de calor mediante un sistema de atemperado. Este sistema se halla dividido en varias zonas, que pueden calentarse o enfriarse de forma independiente. De este modo se puede conseguir la distribución de temperatura deseada dentro del cilindro. El control de las temperaturas se efectúa mediante termopares.

La extrusora TwinLab utilizada es de doble husillo corrotante y dispone de cinco zonas distintas de calefacción independientes. En la tabla 3.2.1.4.1, se pueden ver las características técnicas de dicha extrusora.

Largo del módulo principal 25 D = 250 mm	250 mm
Número de husillos	2
Diámetro del husillo	10 mm
Largo del tornillo	250 mm
Sentido de giro del tornillo	Ambos a la izquierda en la dirección de desplazamiento
Velocidad giro tornillo feeder (máx)	20 rpm
Velocidad giro tornillo husillo (máx)	200 rpm
Par del husillo (máx)	40 Nm
Temperatura del cilindro (máx)	420 °C

Tabla 3.2.1.4.1. Tabla características extrusora TwinLab 10 mm.

Todas las muestras extruidas a la salida de la boquilla se enfrían en una bañera de enfriamiento, figura 3.2.1.4.2 que contiene agua termostatada a 70°C para evitar la contracción de la masa fundida, antes de proceder a su granceado en una peletizadora de sobremesa, figura 3.2.1.4.3.



Figura 3.2.1.4.2. Bañera de enfriamiento



Figura 3.2.1.4.3. Peletizadora de sobremesa

3.2.1.5 Máquina de moldeo por inyección

La obtención de las probetas de polimetilmetacrilato, polimetilmetacrilato y óxido de grafeno y líquido iónico para su estudio tribológico mediante rayado se realizó con la máquina de moldeo por inyección DEU 250H55 mini VP (Barcelona, España), mostrada en la Figura 3.2.1.5.1.



Figura 3.2.1.5.1. Máquina de inyección

Las características principales de esta máquina se muestran en la siguiente tabla:

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

Tabla 3.2.1.5.1. Características principales máquina de inyección.

La máquina de moldeo por inyección que se ha utilizado está concebida para la inyección de piezas pequeñas y prototipos.

En la máquina de moldeo por inyección utilizada se instaló un molde, cuya placa móvil, que se puede apreciar en la Figura 3.2.1.5.2, permite seleccionar entre tres cavidades distintas correspondientes a tres tipos de probeta de uso habitual en ensayo sobre materiales plásticos.

En este trabajo se ha utilizado una de estas cavidades y es la cavidad que permite la fabricación de probetas de ensayo a tracción (Halterio), y sobre las que se han realizado ensayos de rayado en función de la dirección de flujo de inyección.

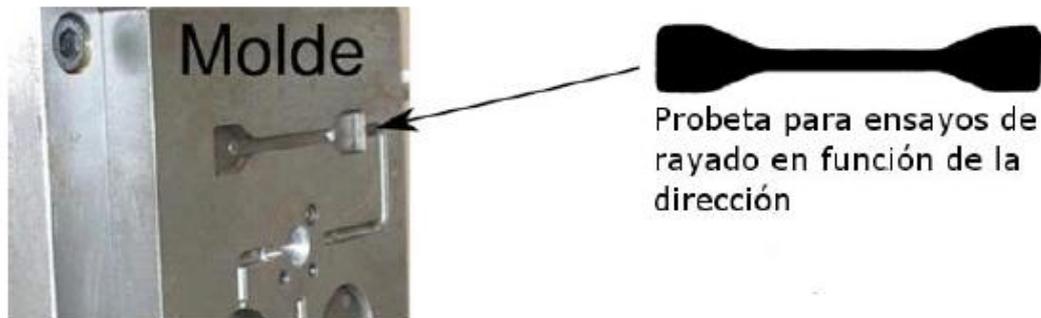


Figura 3.2.1.5.2. Molde de inyección, probeta de halterio.

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

3.2.2 Equipos para técnicas de caracterización

3.2.2.1 Perfilómetro Talysurf CLI 500

Para realizar medidas con exactitud de la forma de las huella de desgaste se ha utilizado un perfilómetro Talysurf CLI 500, fabricado por Taylor-Hobson, Figura 3.2.2.1.1.

El cabezal medidor consiste en un medidor de aberración cromática de la luz (CLA).

Las características técnicas del equipo son las siguientes:

Capacidad máxima de medida X-Y-Z:	50 x 50 x 50 mm
Resolución espacial X-Y:	0,5 μm
Peso máximo:	10 kg
Velocidad de medida:	30, 15, 10, 5, 1, 0.5 mm/s
Velocidad de posicionamiento máxima:	30 mm/s
Rango de medida Z:	1 mm
Precisión de medida vertical:	30 nm
Precisión de medida lateral:	2 μm

Tabla 3.2.2.1. Características técnicas del perfilómetro Talysurf CLI 500.



Figura 3.2.2.1.1. Perfilómetro Talysurf CLI 500.

A través del software asociado Talymap, se pueden realizar operaciones sobre la imagen obtenida por el perfilómetro, como realizar un corte transversal y estudiar una superficie equidistante, medir el área de hueco y de pico en una sección de la huella, seleccionar una zona de la huella y determinar su volumen de hueco y pico, como se puede apreciar en la siguiente imagen:

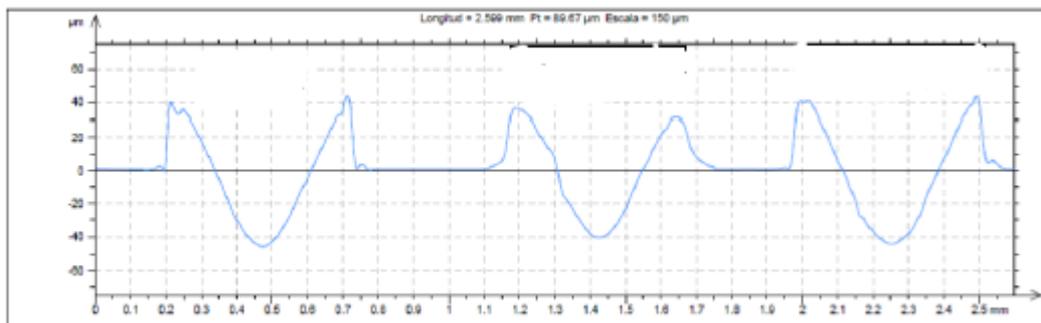
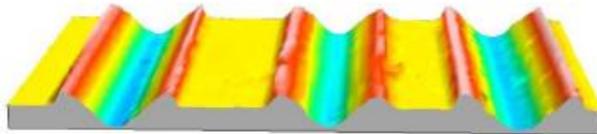


Figura 3.2.2.1.2. Datos obtenidos del software Talymap.

3.2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El empleo del microscopio electrónico de barrido (SEM) HITACHI S-3500N, Figura 3.2.2.1, permitió la observación de las huellas de rayado y partículas de desgaste.

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 mm ²
Refrigeración Peltier	Refrigeración Peltier
Aplicación informática	Quantax 200

Tabla 3.2.2.2. Especificaciones técnicas microanalizador Bruker X-Flash 5010.



Figura 3.2.2.2.1. SEM

Las huellas que se han obtenido a partir de microscopía SEM de los diferentes ensayos de rayado son de la siguiente forma:

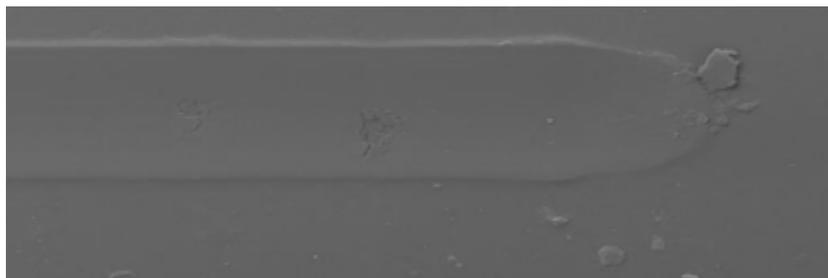


Figura 3.2.2.2.2. Huella de rayado obtenida mediante microscopía SEM.

3.2.3 Equipos para técnicas de ensayo

3.2.3.1 Máquina de rayado Microtest MTR

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



Figura 3.2.3.1.1. Microtest MTR.

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. La técnica de ensayo implica la generación de un surco controlado sobre la superficie del material utilizando un indentador de diamante tipo Rockwell-C. El indentador, figura 3.2.3.1.2, se desplaza sobre la superficie del material aplicando una carga constante o progresiva.

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



Figura 3.2.3.1.2. Indentador Microtest MTR.

Las características técnicas de este equipo aparecen en la siguiente tabla:

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

Tabla 3.2.3.1. Características técnicas Microtest MTR.

3.3 Procedimiento experimental

3.3.1 Procesado de los materiales y obtención de las probetas

3.3.1.1 Obtención de dispersiones de óxido de grafeno y líquido iónico

En primer lugar se han preparado los materiales para poder hacer un estudio exhaustivo. Se han realizado la preparación de dos materiales diferentes que son los que se van a estudiar y comparar con el PMMA puro.

- PMMA + 0,5%G:

Para obtener este material en las proporciones exactas se ha mezclado mecánicamente el PMMA puro y óxido de grafeno en las siguientes proporciones:

Material:	Peso (g):	Porcentaje material (%):
PMMA	536,73	99,5
Óxido de grafeno	2,68	0,5
TOTAL:	539,42	100

Tabla 3.3.1.1.1. Tabla de pesos de PMMA + 0,5%G.

- PMMA + 0,5%Gm

Para la obtención de este material, PMMA y óxido de grafeno modificado con líquido iónico, se ha tenido que preparar una cantidad con un 1,5% en peso de grafeno modificado. El líquido iónico que se ha utilizado es Tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio, el cual se ha descrito en el epígrafe 3.1.2.

Por lo tanto, para la preparación de esta dispersión la relación de pesos de los diferentes materiales es la siguiente:

Material:	Peso (g):	Porcentaje material (%):
PMMA	492,50	98,50
Óxido de grafeno	2,50	0,50
Líquido iónico	5,00	1,00
TOTAL	500,00	100

Tabla 3.3.1.1.2. Tabla proporciones PMMA + 0,5% Gm.

Para obtener PMMA + 0,5% Gm se procede en el siguiente orden:

- Se mezclan en un mortero a través de un proceso mecánico manual los componentes. El proceso de mezcla será de unos 10 minutos aproximadamente.
- Finalizada la mezcla mecánica, se traspasa a un vaso de precipitado de 25 ml y este será sometido a ultrasonidos durante 1 hora mediante el equipo de ultrasonidos Labsonic M., con ciclo 1 y amplitud 100%.
- Transcurrida una hora, se traspasa la mezcla a tubos de ensayo de polipropileno y se colocan en la máquina de centrifugado. Se pondrá el mismo número de tubos y con la misma cantidad de material a cada lado de la centrifugadora, para que las masas queden en equilibrio. Este proceso consta de unos 10 minutos a 4400 rpm.
- Terminado el proceso de centrifugado, se observa como existen dos fases: en el fondo se halla el óxido de grafeno y sobre él se encuentra líquido iónico en exceso. Dicho exceso de líquido iónico se deberá de extraer mediante una pipeta con precaución de no absorber el óxido de grafeno.
- En el tubo de ensayo se añade a continuación acetonitrilo y se mezcla ambos componente hasta que se forme una fase homogénea.
- De nuevo se colocan los tubos en la centrifugadora durante unos 10 minutos a 4400 rpm. Al concluir el centrifugado se extrae la fase líquida transparente, que es rica en acetonitrilo. A partir de aquí se deben repetir estos dos últimos pasos unas cinco veces para eliminar el exceso de líquido iónico.
- Para terminar, se va a depositar en un recipiente el contenido de los tubos de ensayo pero sin acetonitrilo. Después se pondrá a secar una estufa a 70°C durante 32 horas, así se evaporará el acetonitrilo residual.

3.3.1.2 Preparación de los materiales pre-inyección

Para obtener las probetas de las diferentes dispersiones que se han estudiado, se ha seguido una secuencia de preparación del material antes de la inyección a presión. Los diferentes pasos que se han seguido son los siguientes:

- Se procede en primer lugar a la molienda del polimetilmetacrilato, desempeñará la función de matriz polimérica. Este material ha sido suministrado en forma de granza por el fabricante. La molienda se ha llevado a cabo con el molino ultracentrífugo, utilizando un tamiz de 1 mm.
- Una vez que se ha transformado el PMMA en polvo a través de la molienda, se va a secar en una estufa de vacía durante 8 horas a 70 °C.

- Tras haber transcurrido las 8 horas en la estufa de vacío y haberse eliminado la humedad del PMMA en polvo, se va a proceder a realizar una mezcla mecánica entre el PMMA (Matriz) y el aditivo (Óxido de grafeno y Óxido de grafeno modificado con líquido iónico). La operación de mezcla mecánica durará unos 10 minutos aproximadamente y cuando se observe que el material se ha mezclado de forma homogénea ya estaría la mezcla preparada.

3.3.1.2.1 Extrusión

A partir de datos que se estudiaron en otras investigaciones se han obtenido los diferentes parámetros para el proceso de extrusión.

Se ha aplicado un perfil de temperaturas alto y se ha variado la velocidad de giro del tornillo sin fin de alimentación y extrusión para que la energía específica se encuentre en torno a 0,5 ($KW \cdot h/Kg$).

La energía específica ha sido un valor a tener en cuenta a la hora de la extrusión ya que si no se encontraba sobre ese valor no se podrían obtener las propiedades óptimas del nuevo material.

Los parámetros de la extrusión se pueden ver en la siguiente tabla:

Zonas Extrusora		Zona 1 (°C)	Zona 2 (°C)	Zona 3 (°C)	Zona 4 (°C)	Boquilla (°C)
Temperatura		205	245	235	235	245
Material	Velocidad de alimentación (rpm)	Velocidad extruder (rpm)		Par ($N \cdot m$)	Presión (Bar)	Energía mecánica específica ($KW \cdot h/Kg$)
PMMA	7	172		1,84	11	0,511
PMMA+0,5%G	9	190		2,20	12,80	0,506
PMMA+0,5%Gm	9	190		2,20	12,70	0,506

Tabla 3.3.1.2.1.1. Parámetros extrusión

3.3.1.2.2 Peletizado

Tras el proceso de extrusión, el material obtenido se ha peletizado (en forma de granza) para posteriormente poder inyectarlo.

3.3.1.2.2 Obtención de las probetas mediante moldeo por inyección

Para realizar el proceso de inyección también se ha tenido que establecer un perfil de temperatura. Si el perfil de temperaturas no es el correcto existen varios problemas:

- Si la temperatura de la resistencia que se sitúa junto a la tolva de alimentación (Primera resistencia) tiene una elevada temperatura, el material de la tolva se calienta y empieza a fundir, por lo que provocará aglomeraciones. Este problema llevará a un problema de alimentación de la inyectora.

- Si la presión no es la adecuada el molde no se llenará por completo y las probetas saldrán de él sin la geometría esperada.

- Las temperaturas una vez dentro de la máquina deben estar en el rango que da el fabricante [220-260 °C], si no el material se quemará y perderá sus propiedades. La temperatura del molde también es muy importante, para que el material se solidifique correctamente y no de forma agresiva, podría agrietarse si así sucede.

Por lo tanto, teniendo en cuenta todas estas especificaciones, los parámetros del proceso de inyección son los siguientes:

Perfil de temperaturas	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Cabezal
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
	180	225	255	245
Velocidad de inyección (cm^3/s)				10
Presión inyección (Mpa)				120
Temperatura molde (°C)				65
Presión cierre de molde (Mpa)				80
Tiempo de enfriamiento (s)				20

Tabla 3.3.1.2.2.1. Parámetro inyección

3.3.2 Ensayos de rayado

Con este tipo de ensayos se estudia la resistencia a la abrasión de los materiales, en nuestro caso poliméricos. Los materiales que se suelen someter a ensayos de rayado (Scratch) son principalmente materiales que sus propiedades superficiales son muy importantes para las aplicaciones a las que se destinan.

El ensayo es simple de llevar a cabo. Se pueden modificar las siguientes variables a la hora de realizarlo: longitud de rayado, velocidad de rayado, número de rayados y la carga aplicada (Constante o progresiva). Cuando sobre la misma huella de la pieza se realizan varios rayados se denomina multirrayado. Los ensayos de tipo progresivo son aquellos en los que la carga que se aplica varía (Incrementa) conforme avanza el indentador a lo largo del material.

Tras la realización completa del ensayo, el software del equipo nos proporciona la siguiente información sobre el material: profundidad de penetración, profundidad residual, recuperación viscoelástica y coeficiente de fricción.

- Profundidad de penetración, Pp: Es la profundidad a la que penetra el indentador cuando aplica la carga, teniendo como referencia la información topográfica obtenida en el barrido inicial.
- Profundidad residual, Pr: Es la profundidad que queda después de realizado un rayado, y tras la recuperación viscoelástica del material, teniendo como referencia inicial la información topográfica obtenida en el barrido inicial.
- Recuperación viscoelástica, Recuperación (%): Es el porcentaje de recuperación calculado en función de los valores de profundidad de penetración y residual.

La siguiente ecuación muestra cómo se puede obtener la recuperación viscoelástica del material en forma porcentual:

$$\text{Recuperación (\%)} = \frac{P_p - P_R}{P_p} * 100$$

- Coeficiente de fricción, fr: Es la oposición al movimiento que ofrece la superficie del material cuando el indentador está rayándolo.

En este trabajo se han realizado ensayos de multirrayado con el equipo que se ha descrito en el epígrafe 3.2.3.1 Máquina de rayado Microtest MTR.

Los valores que se han tomado para los ensayos son los siguientes:

- Precarga de aplicación: es la carga que aplica la máquina inicialmente para realizar el reconocimiento de la superficie del material. Esta carga se tomará como referencia a la hora de determinar la profundidad de penetración, profundidad residual, recuperación viscoelástica, fricción. Se ajusta a 0,1 N, para evitar que el indentador no toque la superficie y así poder tener valores erróneos.
- Carga (N): Esta variable será en la que se basa el estudio y en cada ensayo tomará un valor de un rango predefinido [5-20 N].
- Distancia de rayado (mm): es la longitud de las huellas que se van a realizar en la superficie del material y se establece en 5mm.
- Velocidad de avance (mm/min): es la velocidad con la que el indentador va a realizar el rayado sobre el material, en nuestro caso es 5mm/min.
- Número de rayados: es el número de veces que el indentador pasa sobre la huella para obtener un daño permanente.

La disposición de los rayados sobre la probeta se ha realizado longitudinal y transversalmente al flujo de inyección, como se puede apreciar en la siguiente figura:

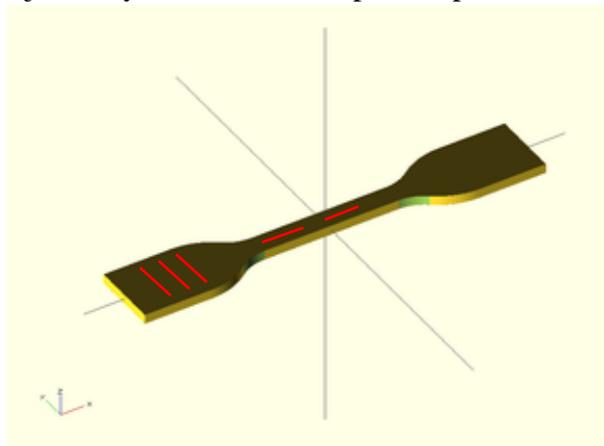


Figura 3.3.2.1. Disposición rayados

Al introducir los parámetros, el equipo ejecutará el ensayo. Una vez concluido el ensayo, almacenará todos los datos para posteriormente estudiarlos y analizarlos.

3.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Cuando se examina un material mediante SEM la estrategia de la exploración es distinta dependiendo de la naturaleza de cada material.

El microscopio electrónico de barrido es uno de los mejores métodos adaptados al estudio de la morfología de las superficies. A diferencia de un microscopio óptico, que utiliza fotones del espectro visible, la imagen obtenida por el SEM se genera por la interacción de un haz de electrones con una capa superficial y fina de la muestra mediante un proceso de rastreo.

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

La simplicidad en la preparación de muestras para SEM es quizás la principal ventaja que ofrece esta técnica. Para materiales que no sean conductores como por ejemplo los polímeros, se procederá a la metalización del objeto que se quiera observar en el SEM. En nuestro caso se ha utilizado paladio como material para la metalización de la probeta polimérica ya que así la pieza será conductora, eliminará la electricidad estática y aumenta la reflectividad electrónica.

Se ha utilizado en este trabajo el microscopio electrónico de barrido que se ha descrito en el epígrafe 3.2.2.2. Como ya se ha comentado anteriormente, las probetas al no ser de un material conductor (poliméricas), se ha tenido que recubrir mediante electrodeposición por plasma de paladio en presencia de una atmósfera ionizante de argón utilizando el equipo SC7640 Sputter Coated de Polaron Division, que permite controlar el espesor de dicha capa.

Para la caracterización de las huellas examinadas, el equipo se ha configurado de la siguiente forma:

- Técnica de retrodispersado
- WD = 15 mm
- Tensión = 15 KV
- Aumentos 100

Capítulo 4:

Discusión de resultados

Se comenzará la discusión de los resultados con una valoración global y comparativa entre los tres materiales estudiados: polimetilmetacrilato puro (PMMA), polimetilmetacrilato con un 0.5% de óxido de grafeno (PMMA+0,5%G) y polimetilmetacrilato con óxido de grafeno y líquido iónico como lubricante (PMMA+0,5%Gm).

Se comprobará la mejora de las propiedades del polimetilmetacrilato en función de los aditivos empleados, a través de los ensayos de rayado realizados a carga constante y con diferentes valores de carga (5, 10, 15 y 20 Newton).

Se mostrarán los resultados de las propiedades estudiadas: profundidad de penetración (PP), profundidad residual (PR), porcentaje de recuperación viscoelástica (%R) y coeficiente de fricción (μ). Todas las propiedades examinadas tras 15 rayados.

Por último se analizará el daño superficial ocasionado mediante perfilometría.

Se van a mostrar a continuación las tablas de resultados completas, tanto para los ensayos en dirección longitudinal al flujo de inyección de las probetas como en sentido transversal, tabla 4.1 y tabla 4.2. En dichas tablas se encuentran todos los datos recogidos durante la fase experimental del trabajo.

Ensayos:			Promedio:				
Material	Dirección	Carga (N)	N° Rayado	PP	PR	% Recuperación	μ
PMMA	Longitudinal	5	15	36,050 (1,288)	10,783 (1,531)	69,966 (5,210)	0,179 (0,002)
PMMA+0,5%G	Longitudinal	5	15	40,256 (2,092)	15,643 (1,003)	61,143 (1,333)	0,197 (0,001)
PMMA+0,5%Gm	Longitudinal	5	15	33,369 (3,609)	7,360 (0,510)	77,819 (2,162)	0,177 (0,004)
PMMA	Longitudinal	10	15	59,165 (2,797)	24,339 (1,392)	58,855 (1,589)	0,207 (0,007)
PMMA+0,5%G	Longitudinal	10	15	69,554 (3,763)	30,124 (1,135)	56,634 (2,138)	0,223 (0,011)
PMMA+0,5%Gm	Longitudinal	10	15	53,126 (1,405)	20,668 (1,547)	61,045 (3,620)	0,195 (0,004)
PMMA	Longitudinal	15	15	94,397 (4,899)	35,226 (2,677)	62,680 (2,078)	0,222 (0,014)
PMMA+0,5%G	Longitudinal	15	15	90,593 (8,288)	32,278 (0,692)	64,221 (2,469)	0,228 (0,018)
PMMA+0,5%Gm	Longitudinal	15	15	85,044 (1,336)	33,273 (1,897)	60,846 (2,815)	0,210 (0,004)
PMMA	Longitudinal	20	15	110,830 (11,014)	47,724 (4,348)	56,783 (3,909)	0,256 (0,028)
PMMA+0,5%G	Longitudinal	20	15	107,708 (2,177)	40,397 (1,076)	62,478 (1,473)	0,248 (0,022)
PMMA+0,5%Gm	Longitudinal	20	15	106,578 (2,351)	49,835 (2,828)	53,188 (3,701)	0,248 (0,026)

Tabla 4.1. Resultados completos sentido longitudinal.

Ensayos:			Promedio:				
Material	Dirección	Carga (N)	N° Rayado	PP	PR	% Recuperación	μ
PMMA	Transversal	5	15	29,494 (1,422)	7,282 (0,011)	75,273 (1,163)	0,198 (0,009)
PMMA+0,5%G	Transversal	5	15	35,832 (1,886)	11,482 (1,397)	67,973 (3,197)	0,203 (0,004)
PMMA+0,5%Gm	Transversal	5	15	69,330 (5,477)	11,322 (1,263)	83,692 (0,724)	0,181 (0,009)
PMMA	Transversal	10	15	64,993 (2,421)	22,418 (1,927)	65,548 (1,655)	0,218 (0,016)
PMMA+0,5%G	Transversal	10	15	66,851 (6,929)	25,603 (2,664)	61,290 (6,679)	0,220 (0,009)
PMMA+0,5%Gm	Transversal	10	15	63,428 (0,685)	22,661 (0,847)	64,280 (0,961)	0,203 (0,005)
PMMA	Transversal	15	15	94,394 (2,548)	35,449 (2,614)	62,476 (1,742)	0,210 (0,002)
PMMA+0,5%G	Transversal	15	15	167,186 (18,943)	37,895 (1,436)	77,120 (2,921)	0,213 (0,017)
PMMA+0,5%Gm	Transversal	15	15	93,314 (0,337)	35,996 (2,837)	61,431 (2,913)	0,210 (0,003)
PMMA	Transversal	20	15	97,951 (1,025)	43,208 (0,420)	55,883 (0,874)	0,232 (0,008)
PMMA+0,5%G	Transversal	20	15	178,798 (3,243)	44,822 (0,969)	70,187 (7,865)	0,227 (0,013)
PMMA+0,5%Gm	Transversal	20	15	116,178 (10,064)	44,769 (2,123)	61,366 (2,008)	0,217 (0,003)

Tabla 4.2. Resultados completos sentido transversal.

4.1 Influencia de los aditivos en la resistencia a la abrasión

4.1.1 Influencia de los aditivos en la resistencia a la abrasión en dirección longitudinal

Debido a la gran cantidad de datos obtenidos mediante el ensayo de rayado, en primer lugar, se realizará un análisis global, donde se apreciarán las mejoras de los materiales con aditivos.

Para relacionar las propiedades de los materiales con aditivos con respecto a las propiedades del material puro, se va a proceder de la siguiente forma:

- Para la profundidad de penetración:

$$PPR = \frac{P_{MP}}{P_{MA}}$$

Donde

PPR : Profundidad de penetración relativa.

P_{MP} : Profundidad de penetración del polimetilmetacrilato.

P_{MA} : Profundidad de penetración del material con grafeno o modificado con líquido iónico.

- Para la profundidad residual:

$$PRR = \frac{PR_{MP}}{PR_{MA}}$$

Donde

PRR : Profundidad residual relativa.

PR_{MP} : Profundidad residual del polimetilmetacrilato.

PR_{MA} : Profundidad residual del material con grafeno o modificado con líquido iónico.

- Para la fricción:

$$\mu_R = \frac{f_{MP}}{f_{MA}}$$

Donde

μ_R : Coeficiente de fricción relativo

f_{MP} : Coeficiente de fricción del polimetilmetacrilato.

f_{MA} : Coeficiente de fricción del material con grafeno o modificado con líquido iónico.

Por lo tanto, tras haber hallado el valor de estas relaciones en función de los distintos materiales, se pueden explicar de la siguiente forma las representaciones que vienen a continuación: si el valor de las variables relativas obtenidas es mayor a la unidad,

significará que mejorará dicha propiedad con respecto al polímero puro. Si es menor a la unidad dicha propiedad no va a mejorar con respecto al polímero puro.

En la figura 4.1.1.1 se representa la profundidad de penetración relacionada con la del PMMA puro, tras 15 rayados y para cada una de las cargas. Se puede ver como la profundidad de penetración es mayor en todas las cargas para el polímero con grafeno, pero se observa una disminución con respecto al polímero puro a alta carga (15N y 20N). La profundidad de penetración para el polímero con grafeno modificado con líquido iónico es la menor, por lo tanto se puede afirmar que mejora la profundidad de penetración con respecto al polímero puro para todas las cargas (valores por encima de la unidad).

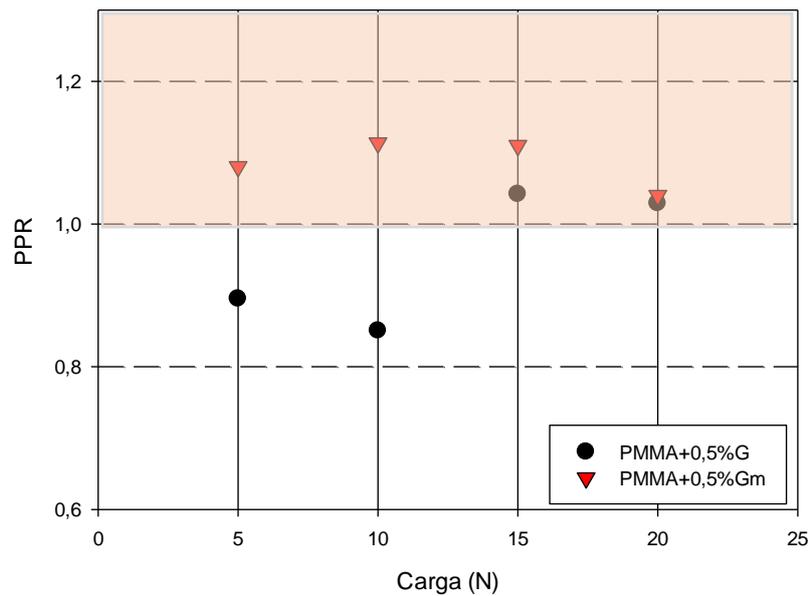


Figura 4.1.1.1. Profundidad de penetración longitudinal tras 15 rayados.

En la figura 4.1.1.2 se puede apreciar como la profundidad residual del PMMA+0,5%Gm mejora en las tres primeras cargas (5, 10, 15N) con respecto a PMMA, pero en la de mayor carga (20N) empeora con respecto al material puro. Para el PMMA+0,5%G ocurre lo mismo que en el caso de la profundidad de penetración, solo mejora a altas cargas.

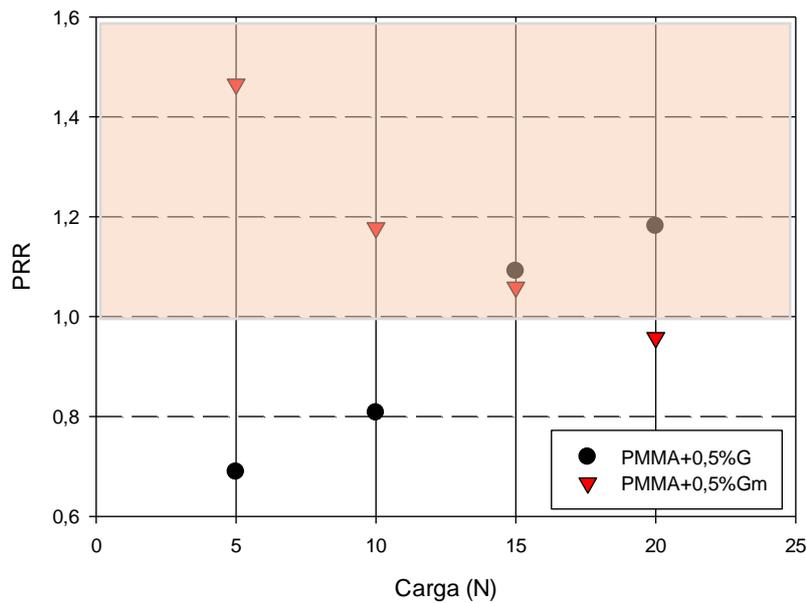


Figura 4.1.1.2. Profundidad residual longitudinal tras 15 rayados.

Con respecto al coeficiente de fricción, se puede apreciar en la figura 4.1.1.3 como el PMMA+0,5%Gm presenta menor coeficiente de fricción que el PMMA, pero el PMMA+0,5%G solo mejorará el coeficiente de fricción con respecto al PMMA en la carga más alta ensayada.

Si se relaciona en una gráfica la profundidad residual con respecto a profundidad de penetración en la figura 4.1.1.4, se puede comprobar si la adicción de óxido de grafeno o la adicción de grafeno modificado con líquido iónico da lugar a una mejora de la recuperación viscoelástica expresada como %R.

Para comprobar que hay una mejora se tiene que cumplir que la recuperación viscoelástica del material con aditivo sea mayor que la del material puro.

La gráfica se puede interpretar de la siguiente forma: cuanto más cercanos estén los valores de la esquina superior derecha de la gráfica y por encima de la línea inclinada, mayor va a ser su recuperación viscoelástica en comparación con el material puro.

El material que mayor recuperación tiene es el que contiene líquido iónico a baja carga (5, 10N) y por debajo se encuentra el que contiene grafeno pero solo mejora a altas cargas (15, 20N). Para los demás valores de ambos materiales no se aprecia una recuperación viscoelástica.

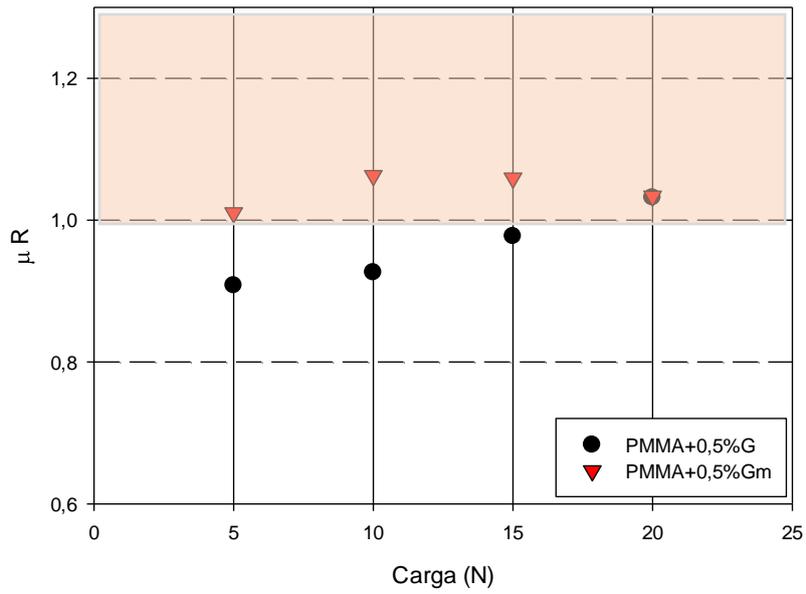


Figura 4.1.1.3. Coeficiente de fricción longitudinal tras 15 rayados.

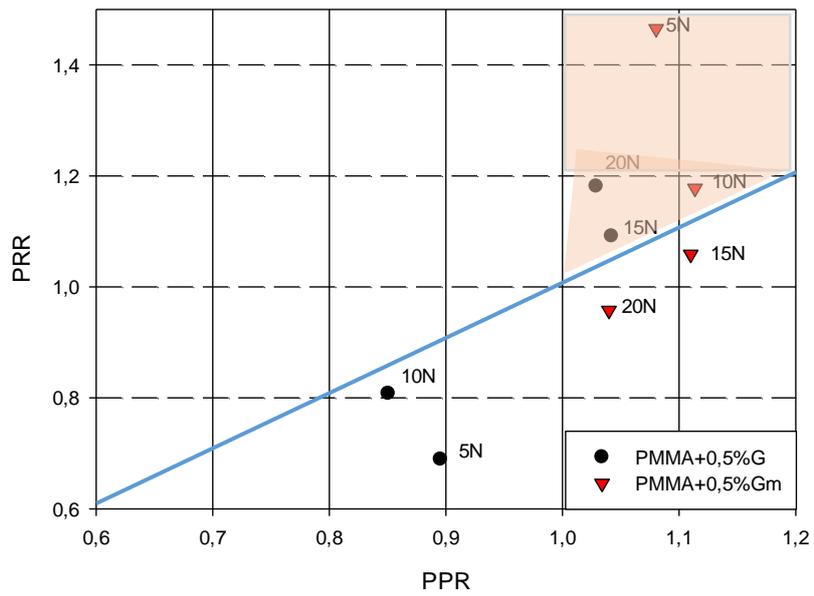


Figura 4.1.1.4. P.Penetración vs P.Residual longitudinal tras 15 rayados.

4.1.2 Influencia de los aditivos en la resistencia a la abrasión en dirección transversal

Se va a proceder con la misma estructura que en el apartado anterior para el análisis de los resultados en la dirección transversal de rayado.

En la figura 4.1.2.1 se puede observar que la única mejora se encuentra en la carga 10 y 15 Newton para el material con líquido iónico. Para el material PMMA+0,5%G no existe ninguna mejora.

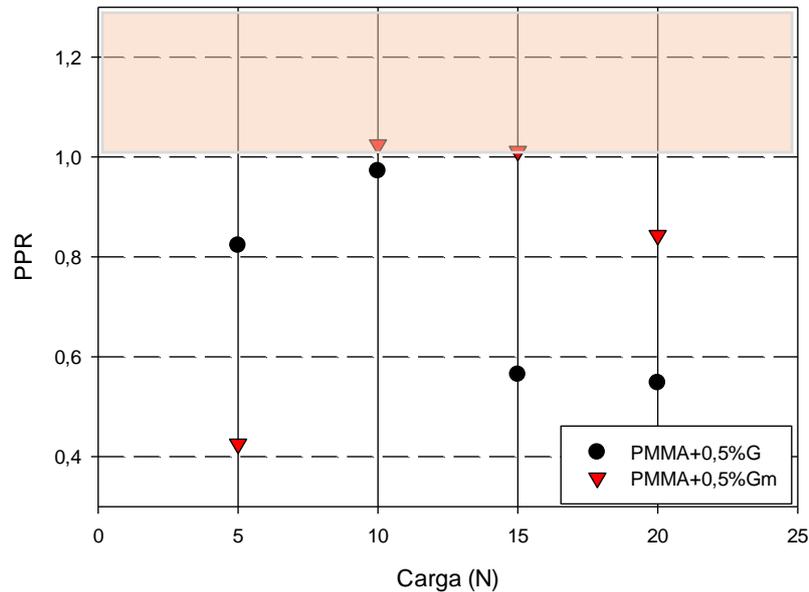


Figura 4.1.2.1. Profundidad de penetración transversal tras 15 rayados.

En la profundidad residual, figura 4.1.2.2, se puede ver como el material PMMA+0,5%G no mejora en ninguna carga aunque para la carga de 10 Newton es la más cercana al valor del material puro. Para el material PMMA+0,5%Gm ninguna carga mejora, aunque las cargas 10 y 15 Newton son las más próximas al material puro.

En la figura 4.1.2.3 se puede observar como el coeficiente de fricción del material PMMA+0,5%G solo mejora al del material puro en la carga de 20 Newton, quedándose muy cerca de igualar al del material puro las cargas de 10 y 15 Newton. Para el material PMMA+0,5%Gm su mejora es notable en todas las cargas excepto para la de 15 Newton que es ligeramente menor al valor del PMMA.

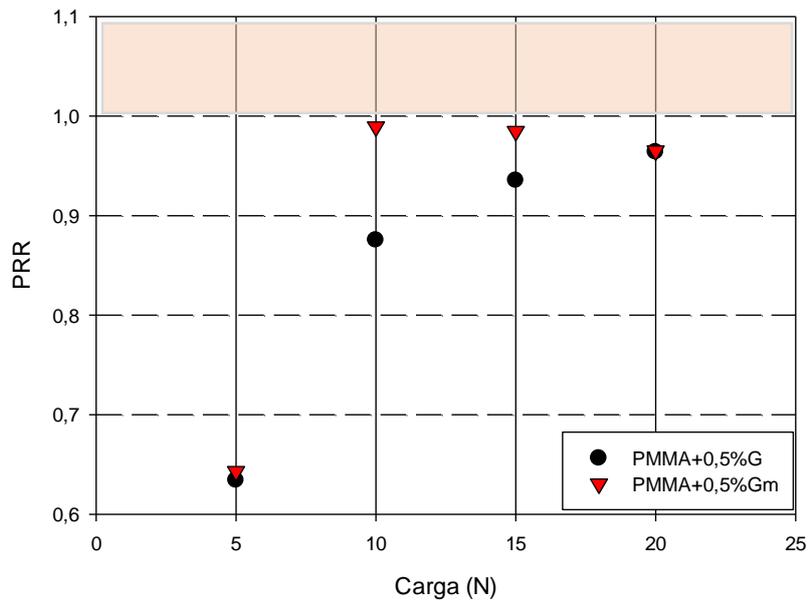


Figura 4.1.2.2. Profundidad residual transversal tras 15 rayados.

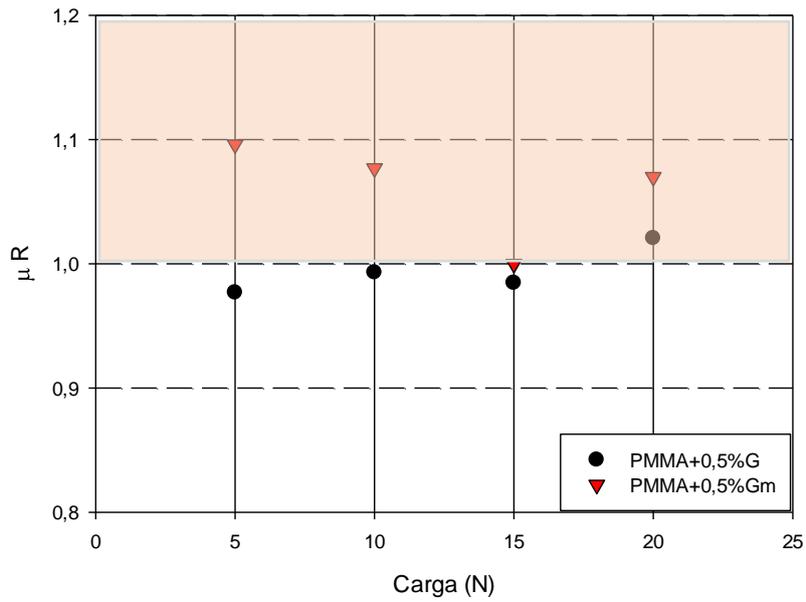


Figura 4.1.2.3. Coeficiente de fricción transversal tras 15 rayados.

La recuperación viscoelástica en la dirección transversal se puede interpretar en la figura 4.1.2.4, donde se aprecia que los valores más alejados de la línea inclinada son lo que tienen una mayor recuperación con respecto al material puro. Para el material PMMA+0,5%G solo habrá una mejor recuperación en las cargas de 15 y 20 Newton.

Tras examinar el material PMMA+0,5%Gm, se observa que tiene un comportamiento menos común ya que solo hay un aumento de la recuperación viscoelástica en las cargas extremas (5, 20N).

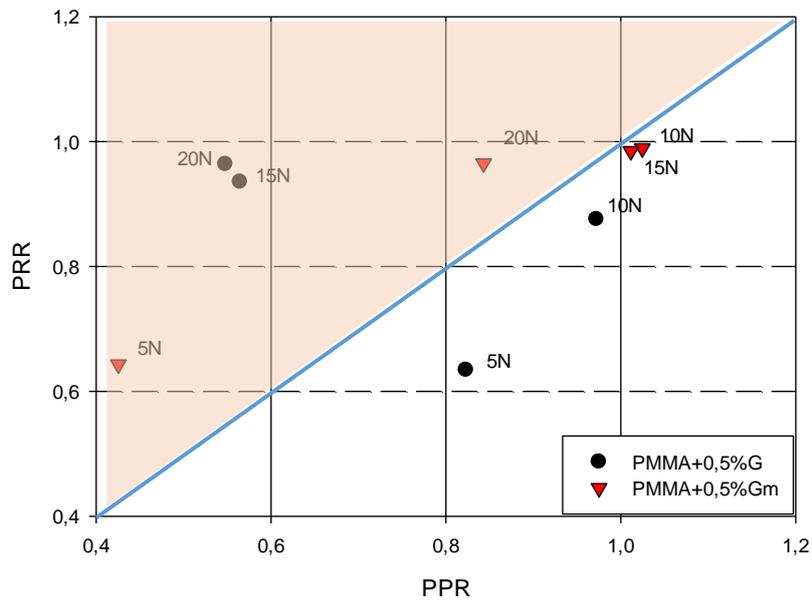


Figura 4.1.2.4. P.Penetración vs P.Residual transversal tras 15 rayados.

4.2 Influencia de la dirección del rayado

Se va a estudiar a continuación la influencia de la dirección del rayado en las principales propiedades (profundidad de penetración, profundidad residual y coeficiente de fricción) en función del aditivo. Para poder comparar dichas propiedades en función de su direccionalidad, se van a representar dichas propiedades en función del número de pasadas. Para ello solo se va a escoger una carga que sea representativa y todas las gráficas serán en función de esa carga para poder hacer un análisis con mayor exactitud. La carga elegida es 5 Newton.

La figura 4.2.1 refleja la diferencia en la profundidad de penetración entre la dirección longitudinal del flujo de inyección y la dirección transversal. Se observa como en la dirección longitudinal hay un comportamiento creciente en la profundidad de penetración. Se aprecia como en la transición entre el rayado 9 y 10 la tendencia creciente decae, pero a partir del rayado 11 comienza de nuevo la tendencia creciente. En la dirección transversal se puede observar como el incremento de la profundidad de penetración es más suave, llegando a un valor final de profundidad de penetración menor que para el caso longitudinal. Se puede ver también como sobre los rayados número 8 y 10 ambas curvas varían su tendencia.

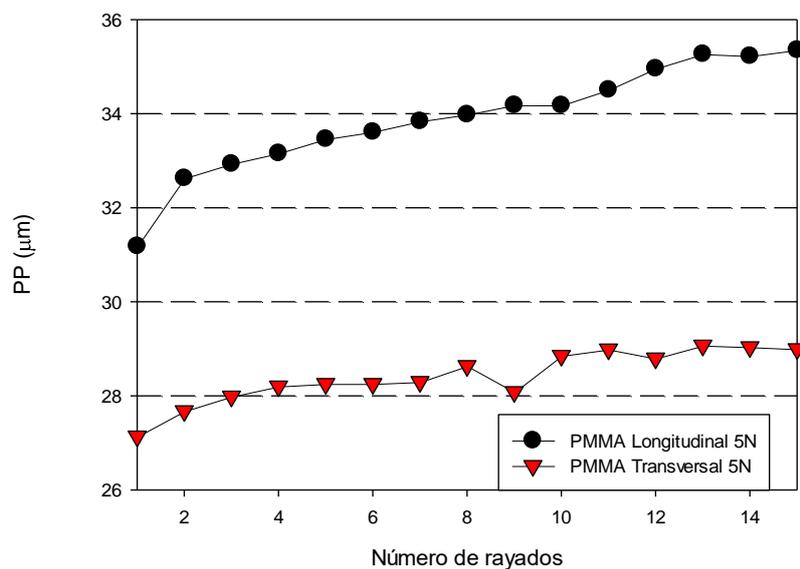


Figura 4.2.1. Profundidad de penetración según la dirección en PMMA.

La profundidad residual obtenida en los ensayos se muestra en la figura 4.2.2 y se constata la misma tendencia que el caso de la profundidad de penetración. En la dirección longitudinal los valores que se alcanzan son más altos que en el caso de la dirección transversal y ambos tienen una tendencia ascendente.

Se puede apreciar para estas dos propiedades como la dirección longitudinal de rayado con respecto a la inyección de la probeta es menos resistente que la dirección transversal.

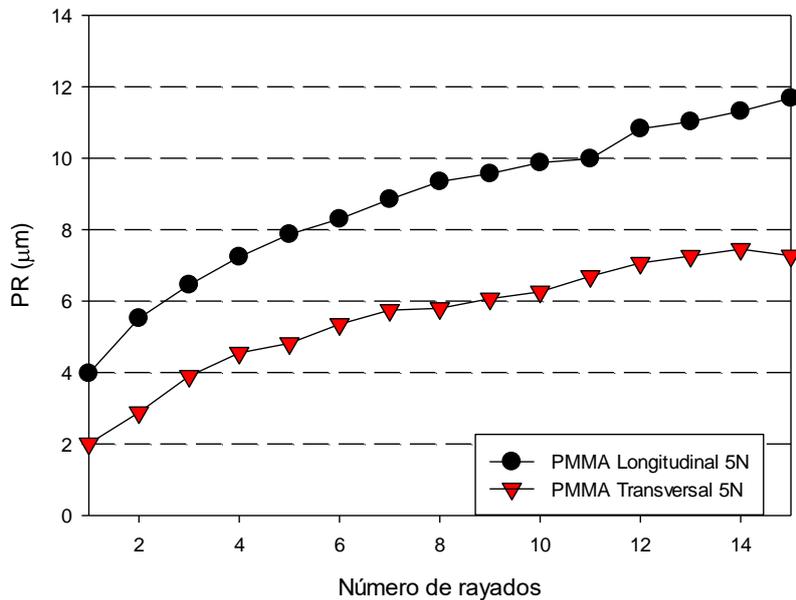


Figura 4.2.2. Profundidad residual según la dirección en PMMA.

Con respecto al coeficiente de fricción, en la figura 4.2.3 se puede apreciar como el coeficiente de fricción para ambas direcciones va disminuyendo en relación al incremento en el número de pasadas. Para la dirección transversal se puede observar como la fricción es casi constante y va disminuyendo de forma muy suave aunque en los primeros rayados la fricción aumenta levemente. Para la dirección longitudinal el coeficiente de fricción disminuye de forma muy notable y en el rayado número 15 es menor dicho coeficiente que el obtenido en la dirección transversal.

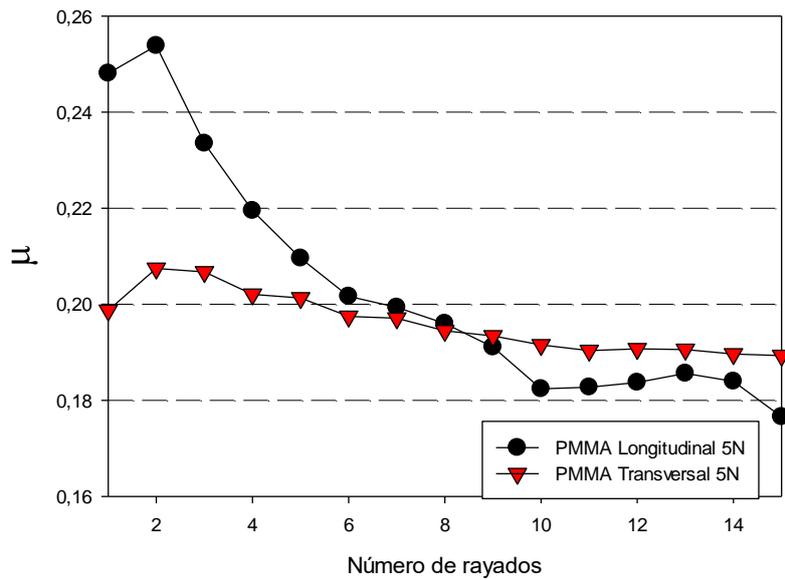


Figura 4.2.3. Coeficiente de fricción según la dirección en PMMA.

Si comparamos el porcentaje de recuperación viscoelástica podemos observar en la figura 4.2.4 como en ambas direcciones la recuperación va disminuyendo por los sucesivos rayados. En dirección transversal se puede comprobar como desde el inicio de los rayados hay una mayor recuperación que en sentido transversal.

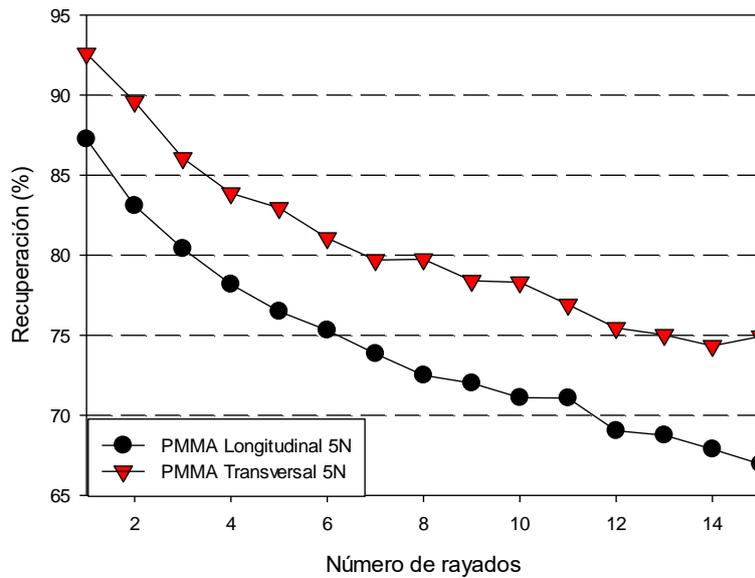


Figura 4.2.4. Recuperación viscoelástica en función de la dirección en PMMA.

A continuación se va a estudiar la diferencia entre el rayado longitudinal y el transversal en PMMA+0,5%G y con el PMMA+0,5%Gm, para ver si se siguen manteniendo las tendencias descritas para el PMMA o hay algún cambio en función de aditivo.

En primer lugar se va a comentar los diferencias en las propiedades estudiadas según la direccionalidad para el material PMMA+0,5%G.

Tanto para la profundidad de penetración como para la profundidad residual, va a ocurrir lo mismo que para el PMMA, en dirección longitudinal habrá un mayor desgaste que en la dirección transversal como se puede ver en la figura 4.2.5 y 4.2.6.

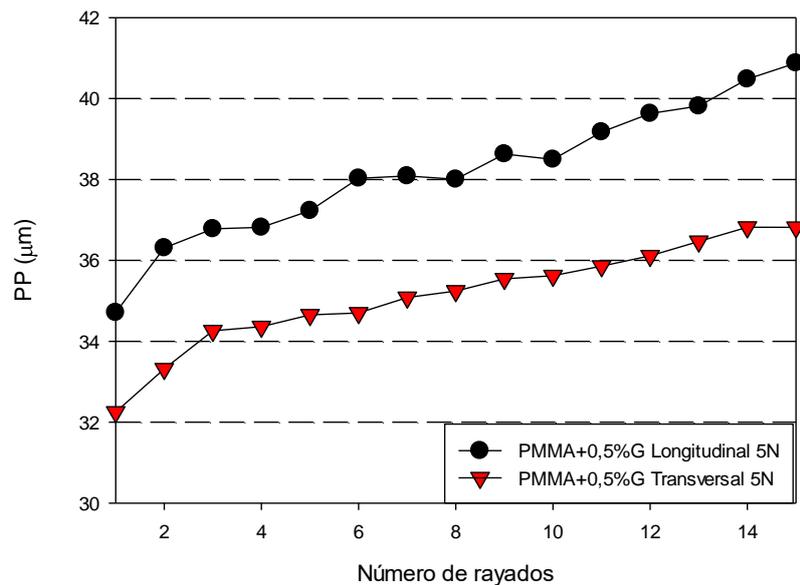


Figura 4.2.5. Profundidad de penetración en función de la dirección en PMMA+0,5%G.

Para el coeficiente de fricción se puede observar en la figura 4.2.7 como en general dicho coeficiente va a ser mayor en el sentido transversal que en el longitudinal. En dirección longitudinal la fricción aumenta conforme el número de rayados pero no de una forma muy pronunciada.

Para la dirección transversal ocurre algo parecido como en el PMMA pero más pronunciado, al principio la fricción va a aumentar mucho pero hasta el rayado número 3, después va a decaer hasta el rayado número 8-9 donde se hace más constante dicha caída.

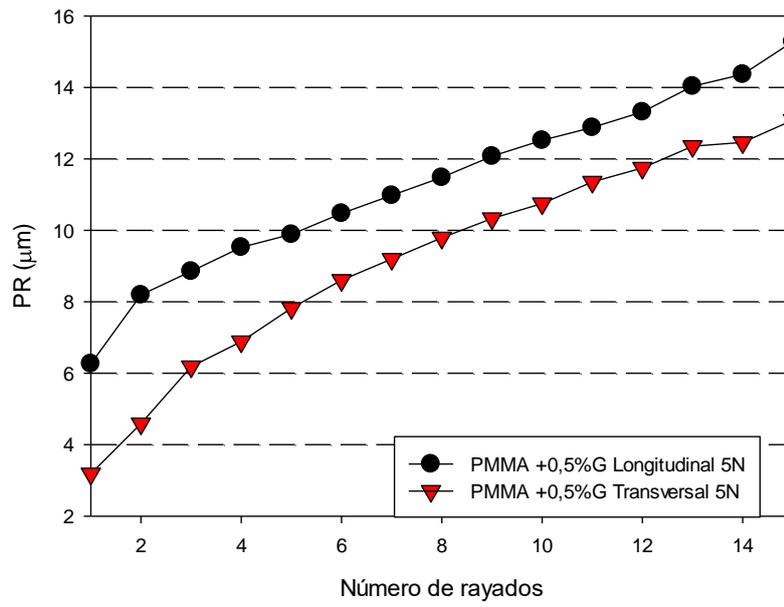


Figura 4.2.6. Profundidad residual en función de la dirección en PMMA+0,5%G.

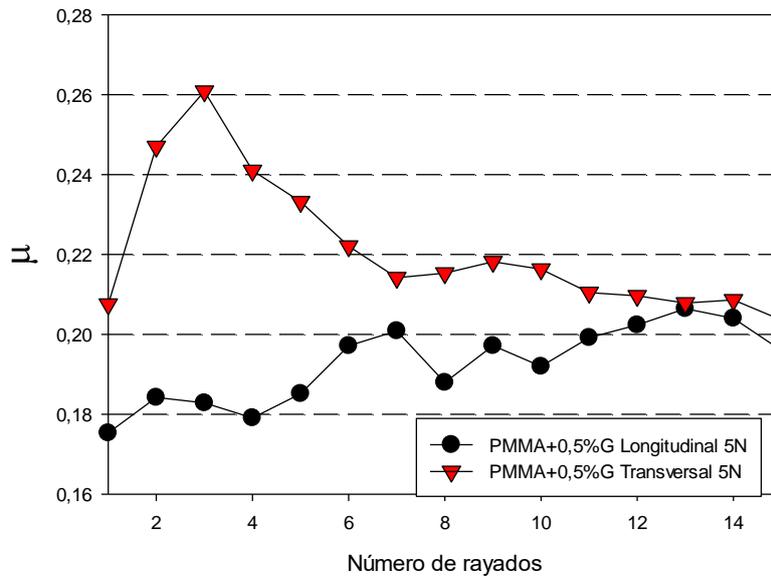


Figura 4.2.7. Coeficiente de fricción en función de la dirección en PMMA+0,5%G.

La recuperación viscoelástica para este material PMMA+0,5%G, figura 4.2.8, se va a comportar igual que para el material puro. En sentido transversal se va a producir una mayor recuperación que en sentido longitudinal, siendo la recuperación menor por cada rayado ocasionado en la probeta.

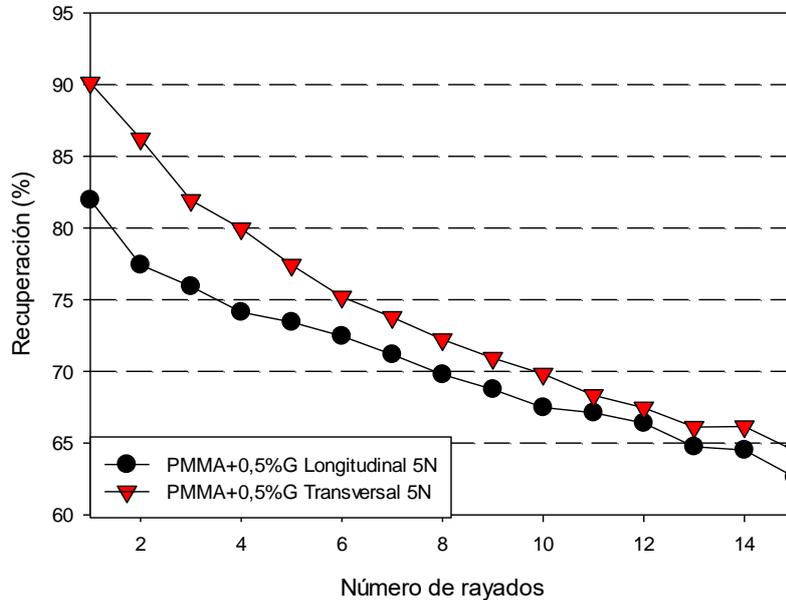


Figura 4.2.8. Recuperación viscoelástica en función de la dirección en PMMA+0,5%G.

En segundo lugar se va a comentar las diferencias en las propiedades estudiadas según la direccionalidad para el material PMMA+0,5%Gm.

Tanto para la profundidad de penetración como para la profundidad residual, ocurre lo contrario que en el PMMA y el PMMA+0,5%G, en dirección longitudinal se alcanzará una menor profundidad que en la dirección transversal como se puede ver en la figura 4.2.9 y 4.2.10. Para la profundidad de penetración la tendencia de ambas curvas es muy estable aunque para una dirección los valores son mucho más altos. Para la profundidad residual se puede observar lo mismo que para los otros materiales descritos anteriormente, la tendencia de las curvas es la misma, ascendente tras cada rayado pero como ya se ha dicho en sentido transversal los valores son más altos.

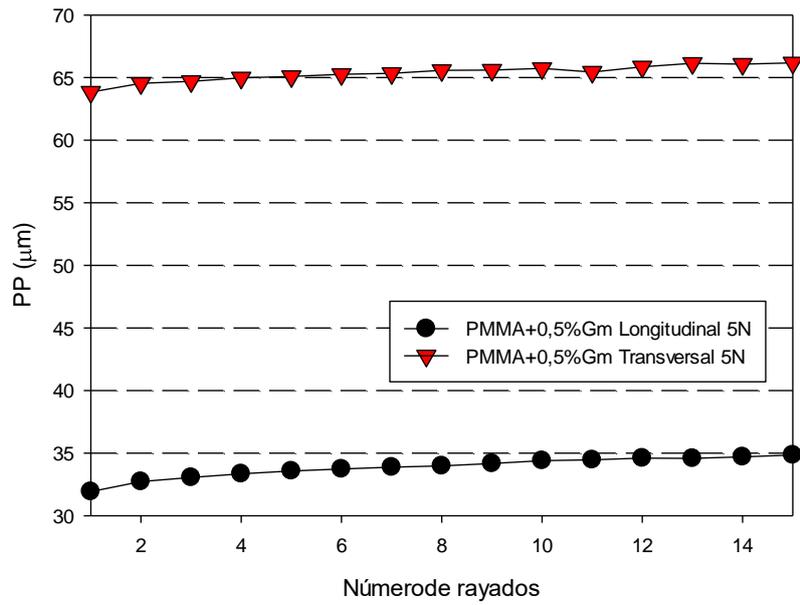


Figura 4.2.9. Profundidad de penetración en función de la dirección en PMMA+0,5% Gm.

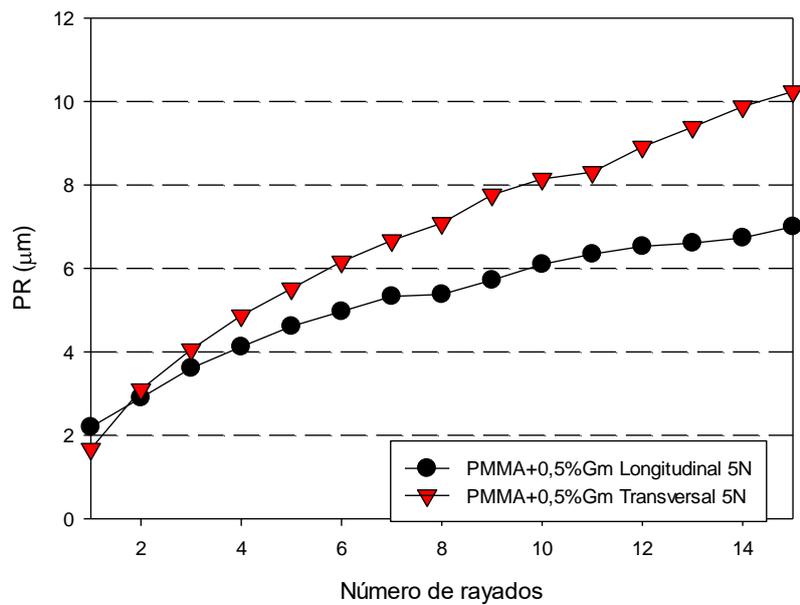


Figura 4.2.10. Profundidad residual en función de la dirección en PMMA+0,5% Gm.

Para el coeficiente de fricción, figura 4.2.11, ocurre lo contrario que para los materiales PMMA y PMMA+0,5%G. La tendencia de las curvas es muy parecida entre ambas direcciones, ambas curvas aumentan en los primeros rayados y después van decreciendo (después de rayado nº 2-3), creciendo levemente en otros puntos (después del rayado 9-13) y finalmente decrecen otra vez las curvas hasta el valor final en el rayado 15.

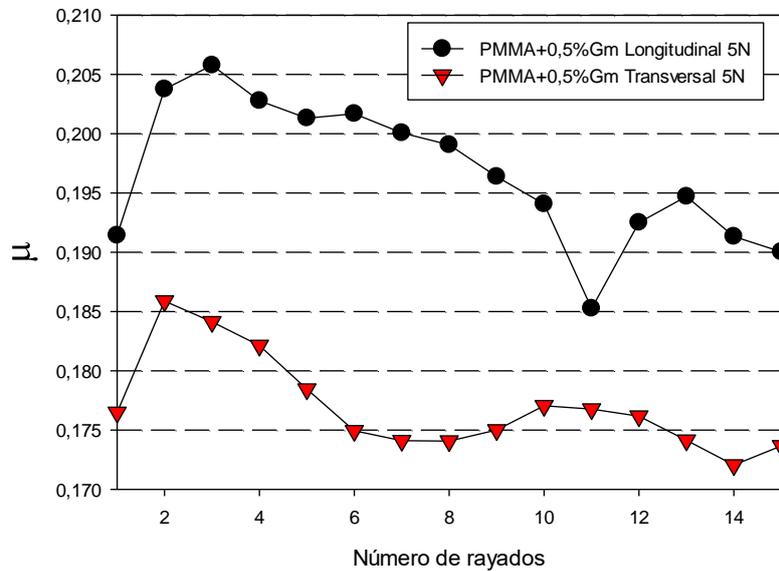


Figura 4.2.11. Coeficiente de fricción en función de la dirección en PMMA+0,5%Gm.

La recuperación viscoelástica para el PMMA+0,5%Gm, figura 4.2.12, se comporta de la misma forma que para los demás materiales utilizados. La recuperación será mayor en la dirección transversal que en la longitudinal, ambas curvas van a ser decrecientes en función del número de rayados como es lógico.

Se ha comprobado que las diferentes propiedades estudiadas según la direccionalidad, se van a comportar de la misma forma para los materiales PMMA y PMMA+0,5%G.

Para el PMMA+0,5%Gm las propiedades estudiadas se van a comportar totalmente al contrario menos en la recuperación viscoelástica, donde siempre la dirección transversal al flujo de inyección va a tener mejor recuperación.

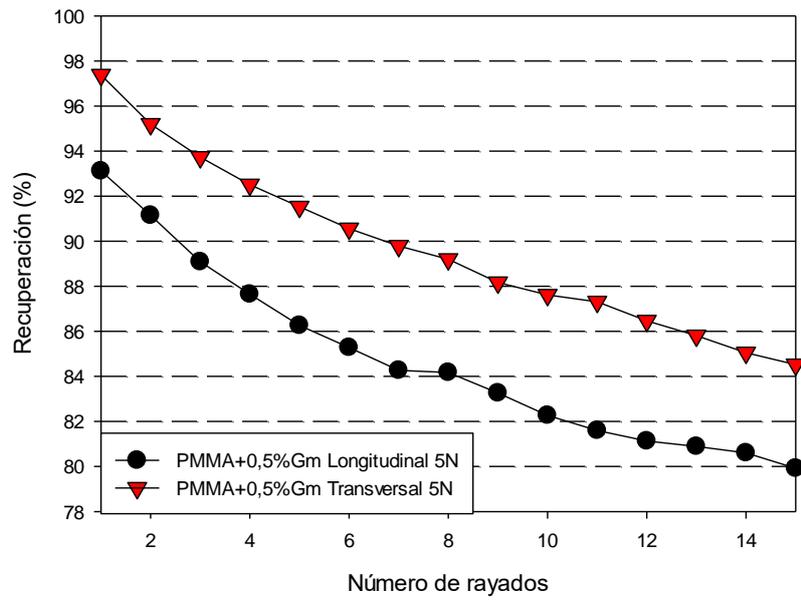


Figura 4.2.12. Recuperación viscoelástica en función de la dirección en PMMA+0,5% Gm.

4.3 Influencia de los aditivos en la resistencia a la abrasión en las cargas más significativas

En este apartado se va a proceder a valorar las propiedades estudiadas hasta el momento en función de número de rayados. Se compararán dichas propiedades para ver si mejoran o no mejoran en relación a los aditivos empleados.

Se compararán dichas propiedades para las cargas más representativas que serán las cargas de 5 y 20 Newton, ya que son las cargas extremas del rango escogido (5, 10, 15, 20 Newton).

4.3.1 Influencia de los aditivos en la resistencia a la abrasión en dirección longitudinal

En primero lugar se va a comparar los resultados para la carga de 5 Newton en dirección longitudinal.

En la figura 4.3.1.1 se puede ver como el comportamiento en la profundidad de penetración es el siguiente: para el PMMA+0,5%G no mejora dicha propiedad, también se puede observar como para este material entre los rayados 8-11 hay una variación con respecto a la tendencia creciente de la curva. El PMMA y el PMMA+0,5%Gm se comportan de forma muy parecida aunque se puede apreciar como al final del ensayo (rayado número 15) la profundidad de penetración en el PMMA+0,5%Gm es menor que en el PMMA. Por lo tanto, en el PMMA+0,5%Gm mejora dicha propiedad levemente.

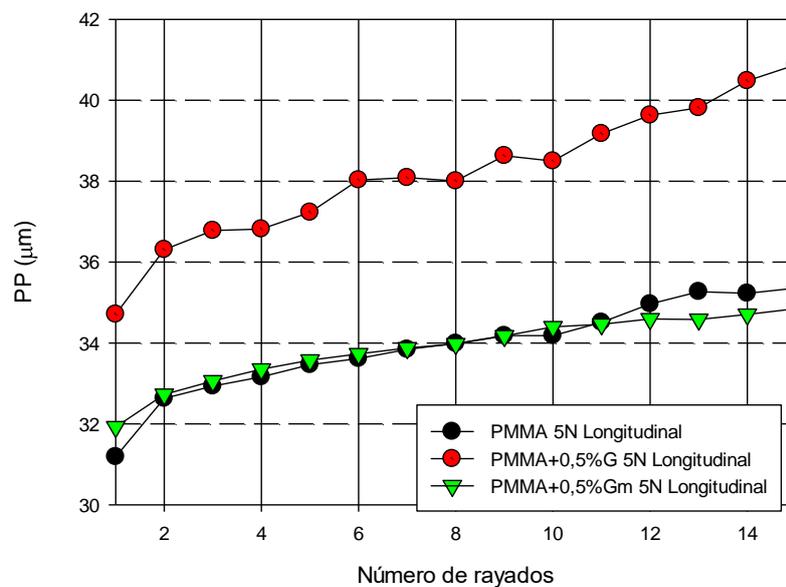


Figura 4.3.1.1. Profundidad de penetración en función de los aditivos para 5 Newton (Longitudinal).

En la profundidad residual, figura 4.3.1.2, se puede observar como en el PMMA+0,5%G no hay mejora ya que sus valores son mayores que para el PMMA. En el material PMMA+0,5%Gm sí que hay una mejora notable con respecto al material puro y al material con óxido de grafeno.

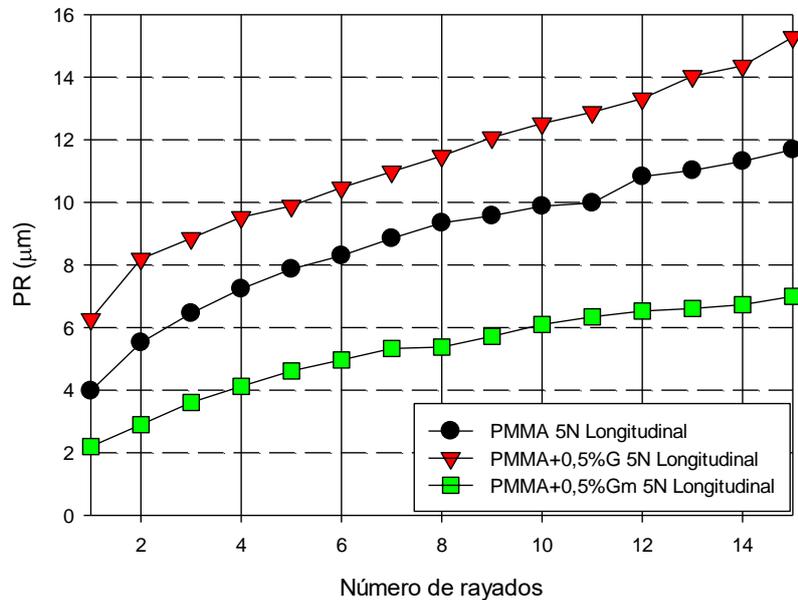


Figura 4.3.1.2. Profundidad residual en función de los aditivos para 5 Newton (Longitudinal).

El coeficiente de fricción para los diferentes materiales, figura 4.3.1.3, se observa que varía su comportamiento notablemente en función del material. Para el PMMA la tendencia de dicho coeficiente va a ir disminuyendo de formas progresiva. En el PMMA+0,5%G se aprecia como la gráfica comienza en un nivel de fricción bajo, pero tras el paso de los diferentes rayados va a ir aumentando la fricción. Se observa para este material que en la zona intermedia de la gráfica van aparecer unas curvas, mostrando picos en algunos rayados donde la fricción mejora. Este fenómeno se debe a que en esos rayados el óxido de grafeno es más superficial y de ahí su mejora. Para el PMMA+0,5%Gm el coeficiente de fricción se mantiene constante prácticamente en todos los rayados, se puede apreciar una mejora de esta propiedad.

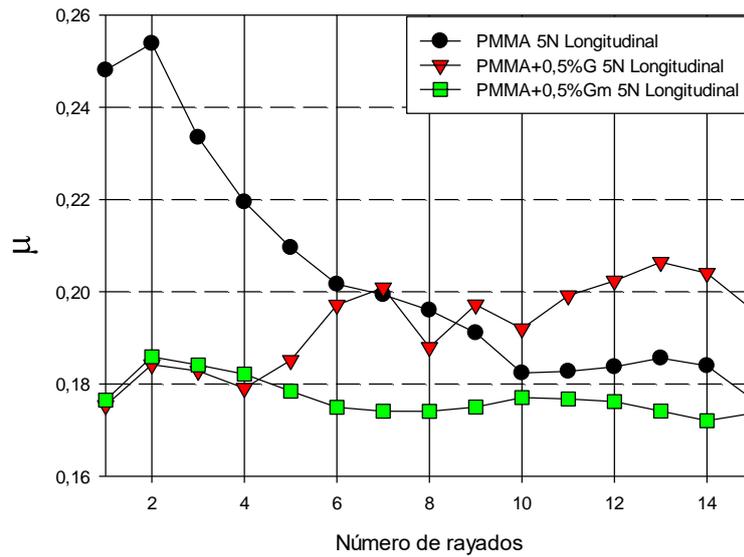


Figura 4.3.1.3. Coeficiente de fricción en función de los aditivos para 5 Newton (Longitudinal).

En la figura 4.3.1.4, se puede ver como hay una mejora en la recuperación viscoelástica muy acentuada en el material PMMA+0,5%Gm mientras que en el PMMA+0,5%G no hay mejora con respecto al material puro (PMMA).

Se puede observar como a baja carga (5 Newton), en las propiedades estudiadas solo hay una mejora clara con el material PMMA+0,5%Gm en todas ellas. Sin embargo, para el PMMA+0,5%G, no hay mejora a baja carga, incluso en la mayoría de las propiedades examinadas.

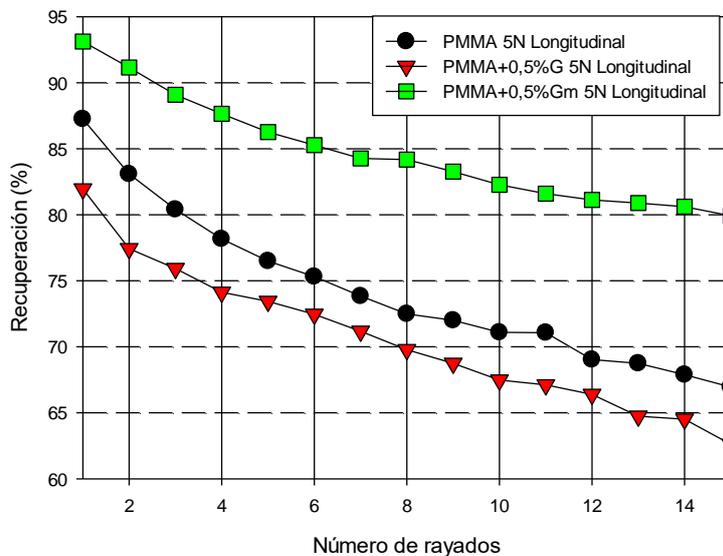


Figura 4.3.1.4. Recuperación viscoelástica en función de los aditivos para 5 Newton (Longitudinal).

El segundo lugar se va a comparar los resultados para la carga de 20 Newton en dirección longitudinal.

En la figura 4.3.1.5, se puede ver como los dos materiales tratados PMMA+0,5%G y PMMA+0,5%Gm mejoran en la profundidad de penetración, ya que se obtienen valores de profundidad menores que para el PMMA.

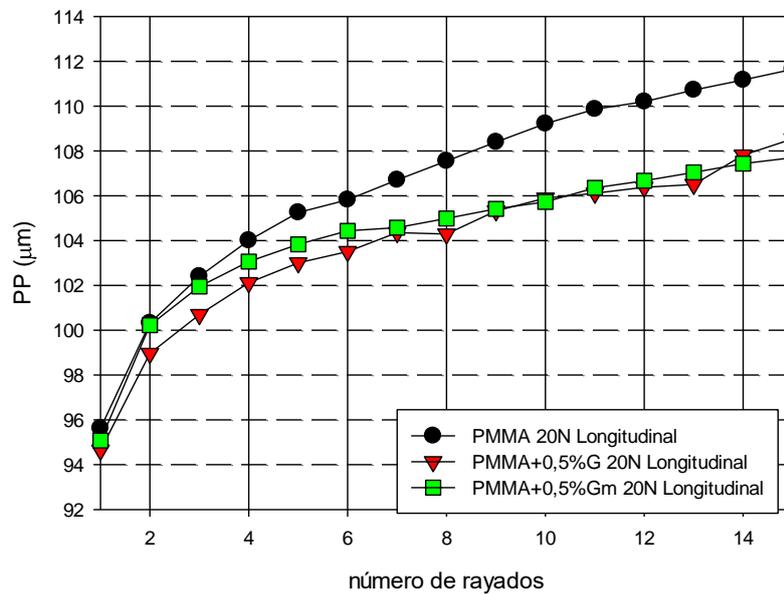


Figura 4.3.1.5. Profundidad de penetración en función de los aditivos para 20 Newton (Longitudinal).

Para la profundidad residual ocurre lo mismo que para la profundidad de penetración, ambos materiales modificados van a tener mejoras comportamientos que el material puro (Figura 4.3.1.6.).

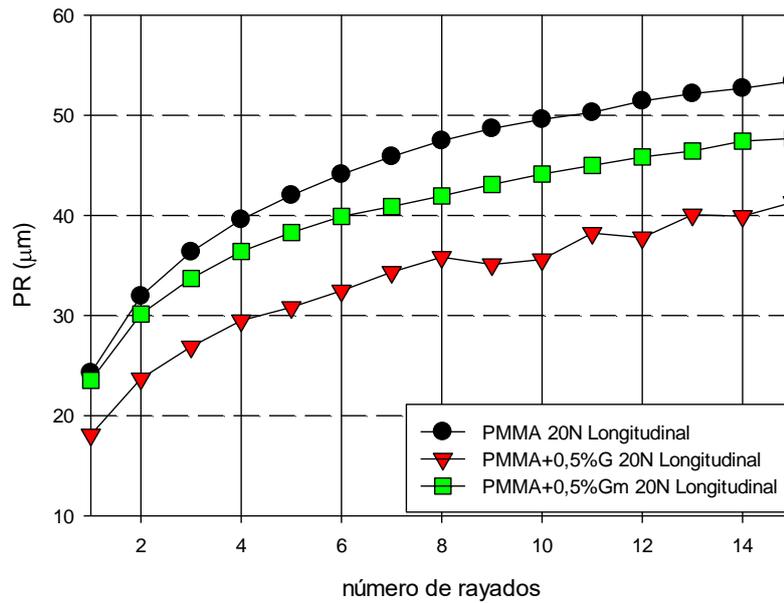
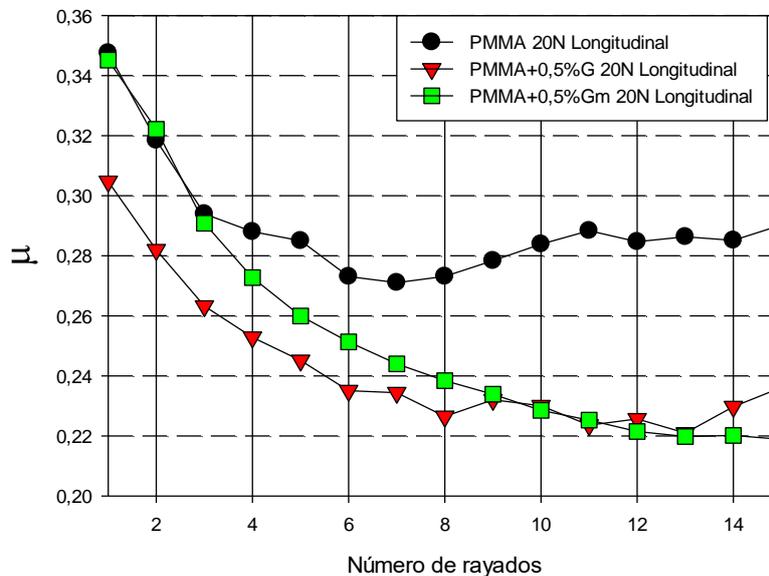


Figura 4.3.1.6. Profundidad residual en función de los aditivos para 20 Newton (Longitudinal).

El coeficiente de fricción a alta carga, figura 4.3.1.7, se puede observar como para los materiales que se han modificado mejora dicho coeficiente de forma notable en cada rayado del ensayo. El PMMA+0,5%Gm y el PMMA+0,5%G van a tener el coeficiente de fricción medio idéntico como se puede comprobar en la tabla 4.1.



4.3.1.7. Coeficiente de fricción en función de los aditivos para 20 Newton (Longitudinal).

En la recuperación viscoelástica de los materiales estudiados se puede observar, figura 4.3.1.8, como el que mayor recuperación tiene es el PMMA+0,5%G después le sigue el PMMA+0,5%Gm y por último el material puro PMMA.

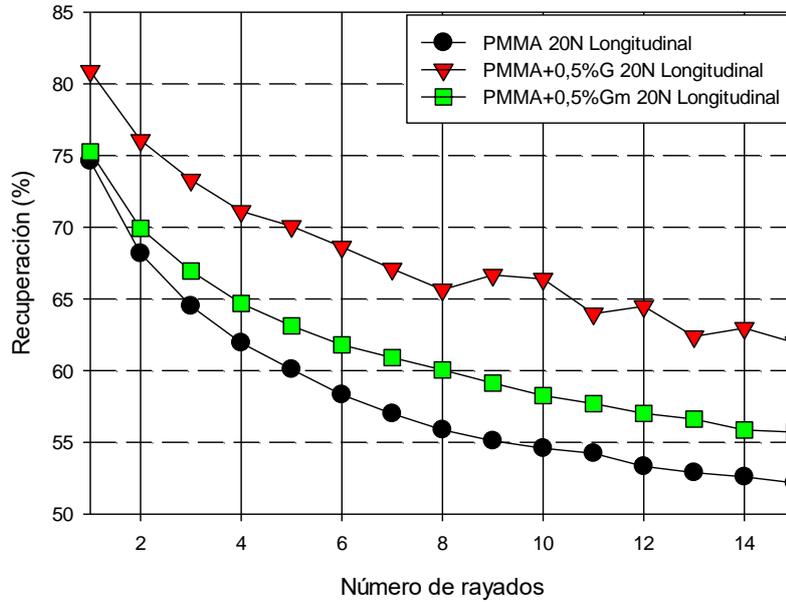


Figura 4.3.1.8. Recuperación viscoelástica en función de los aditivos para 20 Newton (Longitudinal).

Podemos concluir que a altas cargas (20 Newton), los materiales que se han modificado con óxido de grafeno (PMMA+0,5%G) y con óxido de grafeno y líquido iónico (PMMA+0,5%Gm), van a mejorar en todas las propiedades examinadas con respecto al material puro (PMMA).

En unos casos mejora principalmente una determinada propiedad con el PMMA+0,5%G, por ejemplo la profundidad residual, la recuperación viscoelástica y en otros casos mejoran más las demás propiedades con el PMMA+0,5%Gm, por ejemplo la profundidad de penetración y el coeficiente de fricción.

4.3.2 Efecto de los aditivos en la resistencia a la abrasión en dirección transversal

En primero lugar se expondrán los resultados para la carga de 5 Newton en dirección transversal, para todos los materiales ensayados.

En la figura 4.3.2.1, se puede apreciar como para ninguno de los dos materiales modificados, PMMA+0,5%G y PMMA+0,5%Gm, hay mejoras en la profundidad de penetración a baja carga. Se puede ver que incluso empeora esta propiedad estudiada, en el PMMA+,5%G empeora un poco, pero en el PMMA+0,5%Gm empeora de forma muy notable.

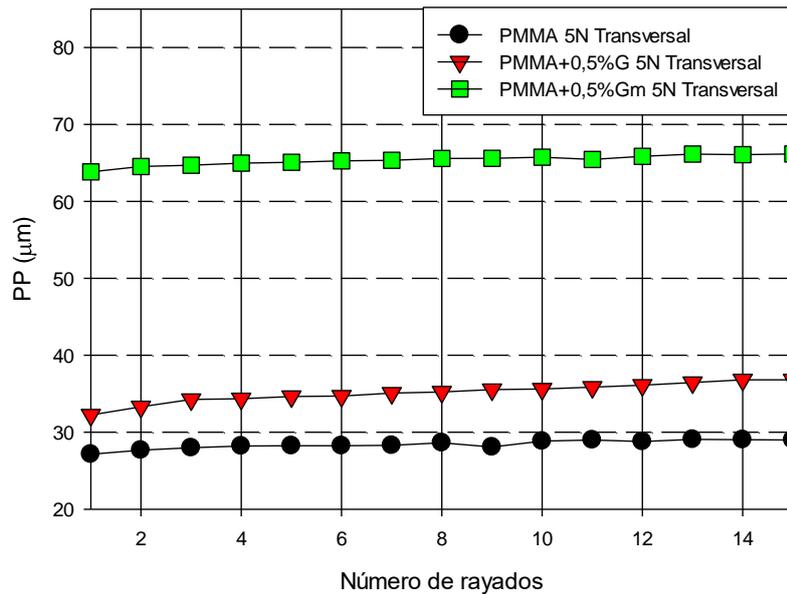


Figura 4.3.2.1. Profundidad de penetración en función de los aditivos para 5 Newton (Transversal).

Para la profundidad residual, figura 4.3.2.2, ocurre lo mismo que para la profundidad de penetración, ambos materiales modificados no mejoran con respecto al material puro. En este caso el material PMMA+0,5%G empeora más que el PMMA+0,5%Gm.

El coeficiente de fricción, figura 4.3.2.3, para el PMMA y para el PMMA+0,5%Gm se va a comportar de forma casi idéntica, sus curvas tienen prácticamente la misma forma y el valor final es similar para ambos materiales. El PMMA+0,5%G no mejora con respecto a los otros dos materiales, su curva va a tener un pico de fricción en el rayado número 3 y a continuación va a descender, llegando a un valor final más alto que para los demás materiales, lo que significa que para el PMMA+0,5%G no hay una mejora con respecto al material puro.

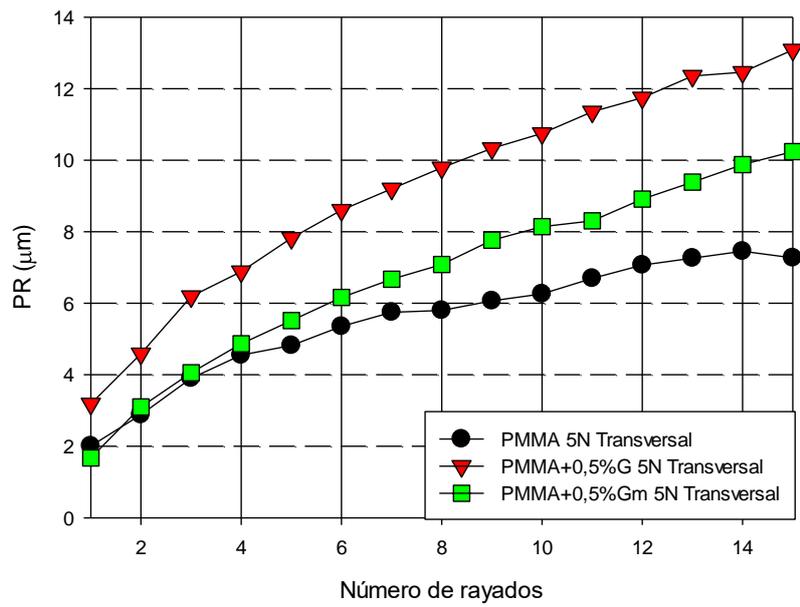


Figura 4.3.2.2. Profundidad residual en función de los aditivos para 5 Newton (Transversal).

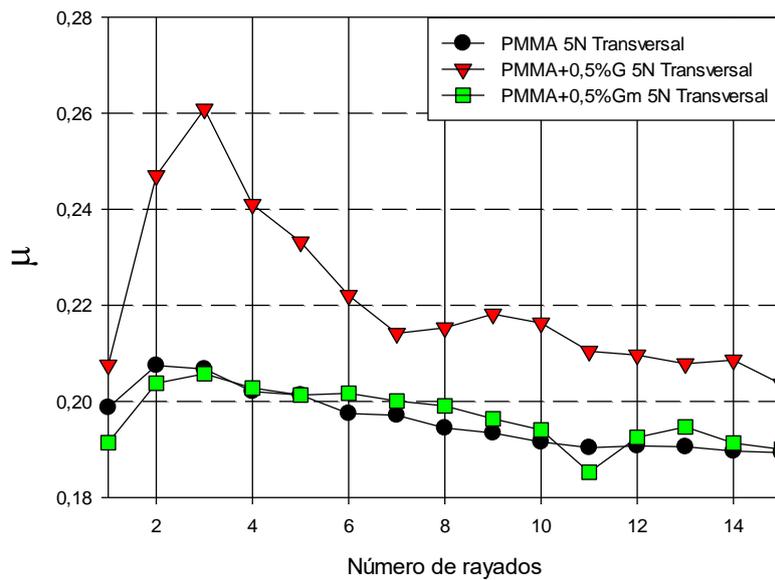


Figura 4.3.2.3. Coeficiente de fricción en función de los aditivos para 5 Newton (Transversal).

La recuperación viscoelástica se puede ver en la imagen 4.3.2.4, donde hay una mejora de la recuperación en el PMMA+0,5% Gm, pero no mejora la recuperación en el material PMMA+0,5% G.

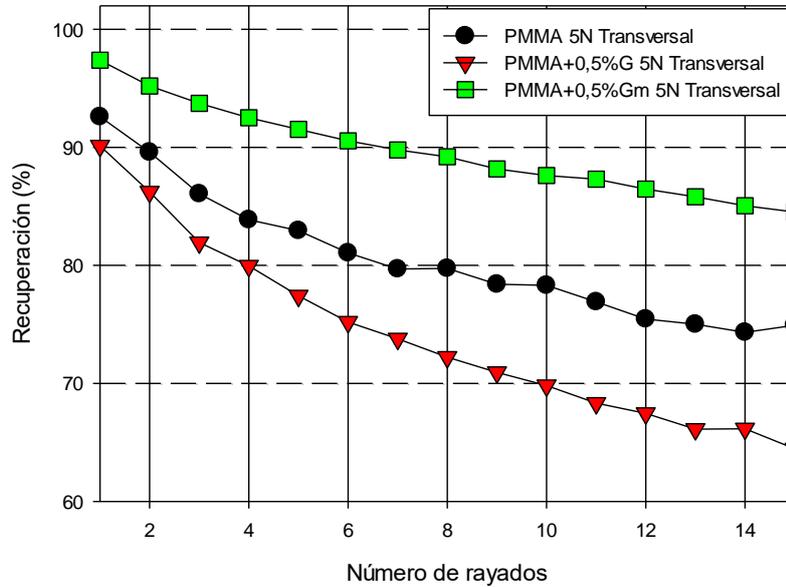


Figura 4.3.2.4. Recuperación viscoelástica en función de los aditivos para 5 Newton (Transversal).

A baja carga (5 Newton) y en sentido transversal a la inyección del flujo, se puede observar cómo tanto la profundidad de penetración como la profundidad residual aumentan para los dos materiales modificados. El coeficiente de fricción en el PMMA+0,5%Gm es igual al PMMA por lo tanto tampoco hay una mejora sustancial y en la recuperación viscoelástica, se puede ver como el PMMA+0,5%Gm es el único material y para la única propiedad que hay una mejora.

El segundo lugar se va a presentar los resultados para la carga de 20 Newton en dirección transversal, para todos los materiales ensayados.

Para la profundidad de penetración se puede observar en la figura 4.3.2.5 como ocurre lo mismo que a baja carga, ninguno de los materiales mejora con respecto al material puro sino que empeoran.

En la figura 4.3.2.6, se puede apreciar como sí que hay una mejora en la profundidad residual para ambos materiales, consiguiendo el PMMA+0,5%Gm mayor mejora que el PMMA+0,5%G.

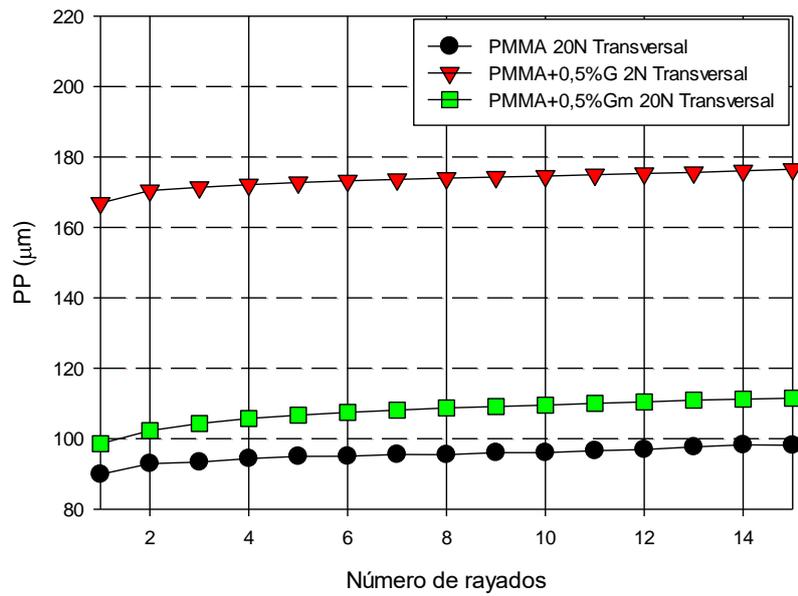


Figura 4.3.2.5. Profundidad de penetración en función de los aditivos para 20 Newton (Transversal).

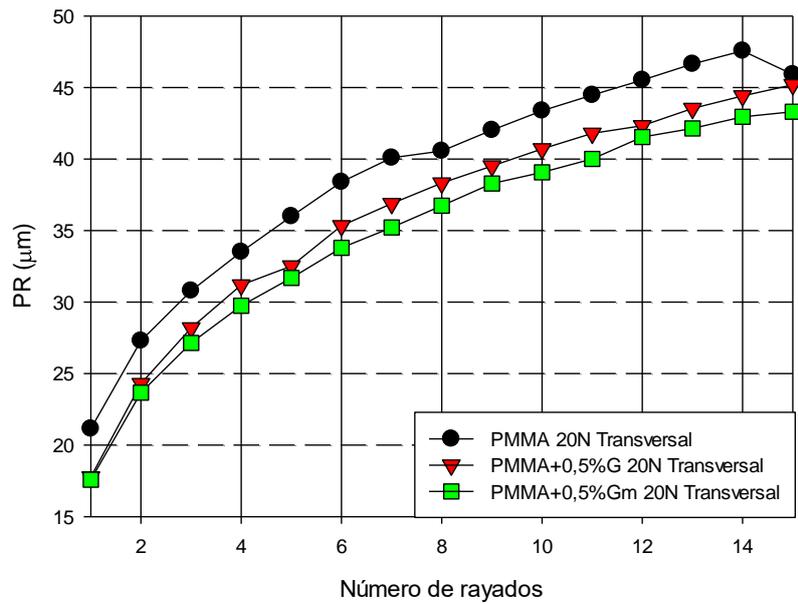


Figura 4.3.2.6. Profundidad residual en función de los aditivos para 20 Newton (Transversal).

Para el coeficiente de fricción, figura 4.3.2.7, las curvas de los diferentes materiales en la gráfica tienen la misma tendencia. Se puede ver a simple vista que el coeficiente para el PMMA+0,5%Gm mejora con respecto al PMMA. Para el PMMA+0,5%G, se puede observar como en todo momento mejora con respecto al PMMA pero que en el rayado número 12 no mejora con respecto al PMMA. Por lo tanto, si nos fijamos en los valores medios de la tabla 4.2, se puede ver cómo el PMMA+0,5%G mejora con respecto al PMMA.

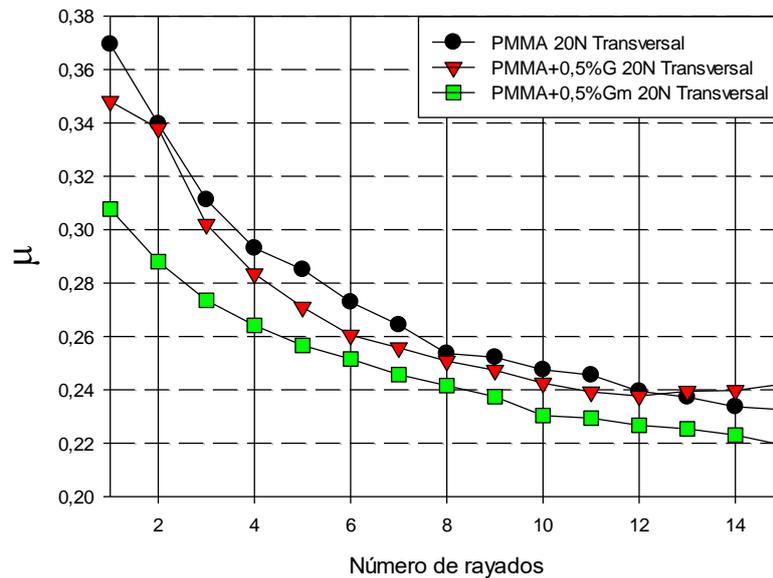


Figura 4.3.2.7. Coeficiente de fricción en función de los aditivos para 20 Newton (Transversal).

En la figura 4.3.2.8, se puede apreciar como ambos materiales (PMMA+0,5%G y PMMA+0,5%Gm) mejoran con respecto al material puro la recuperación viscoelástica. El PMMA+0,5%G mejora notablemente y el PMMA+0,5%Gm mejora levemente.

A alta carga (20 Newton) y en sentido transversal a la inyección del flujo para la obtención de las probetas, se puede observar cómo la profundidad de penetración no mejora para ninguno de los dos materiales modificados. El coeficiente de fricción y la profundidad residual sí que mejoran levemente para ambos materiales modificados. En la recuperación viscoelástica, se puede ver como ambos materiales modificados mejoran con respecto al puro, uno (PMMA+0,5%G) más que el otro (PMMA+0,5%Gm).

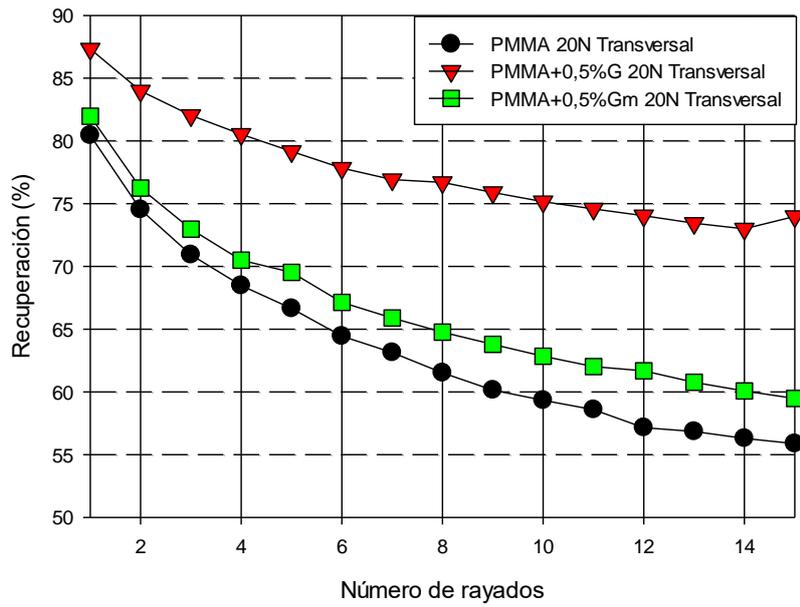


Figura 4.3.2.8. Recuperación viscoelástica en función de los aditivos para 20 Newton (Transversal).

4.3.3 Efecto de los aditivos en la resistencia a la abrasión en función de la dirección y de las cargas extremas

En este apartado se va a presentar los resultados obtenidos para la influencia de los aditivos utilizados en el estudio de los parámetros de rayado. Así presentamos en las siguientes tablas de forma intuitiva el comportamiento obtenido en los apartados anteriores. Se puede interpretar la tabla de la siguiente forma:

- Color verde en la celda: Mejora con respecto al PMMA.
- Color rojo en la celda: No mejora con respecto al PMMA.

5 Newton Longitudinal				
Material	PP	PR	μ	Recuperación
PMMA+0,5% G				
PMMA+0,5% Gm				
5 Newton Transversal				
Material	PP	PR	μ	Recuperación
PMMA+0,5% G				
PMMA+0,5% Gm				

Tabla 4.3.3.1. Representación intuitiva en función de la dirección a baja carga.

20 Newton Longitudinal				
Material	PP	PR	μ	Recuperación
PMMA+0,5% G				
PMMA+0,5% Gm				
20 Newton Transversal				
Material	PP	PR	μ	Recuperación
PMMA+0,5% G				
PMMA+0,5% Gm				

Tabla 4.3.3.2. Representación intuitiva en función de la dirección a alta carga.

4.4 Resumen global en función de la mejora de los materiales con aditivos

En este apartado se ha realizado una tabla intuitiva, donde aparece de forma muy resumida los resultados de todos los ensayos realizados. Se han comparado con los del material puro, interpretándose mediante el siguiente código de colores:

- El color verde significa que mejora dicha propiedad con respecto al PMMA.
- El color rojo indica que no mejora dicha propiedad con respecto al PMMA.

Material	Promedio			
	P. Penetración	P.Residual	R.Viscoelástica	μ
Ensayo Longitudinal 5N (PMMA+0,5%G)	Red	Red	Red	Red
Ensayo Longitudinal 5N (PMMA+0,5%Gm)	Green	Green	Green	Green
	Blue	Blue	Blue	Blue
Ensayo Longitudinal 10N (PMMA+0,5%G)	Red	Red	Red	Red
Ensayo Longitudinal 10N (PMMA+0,5%Gm)	Green	Green	Green	Green
	Blue	Blue	Blue	Blue
Ensayo Longitudinal 15N (PMMA+0,5%G)	Green	Green	Green	Red
Ensayo Longitudinal 15N (PMMA+0,5%Gm)	Green	Green	Red	Green
	Blue	Blue	Blue	Blue
Ensayo Longitudinal 20N (PMMA+0,5%G)	Green	Green	Green	Green
Ensayo Longitudinal 20N (PMMA+0,5%Gm)	Green	Red	Red	Green
	Blue	Blue	Blue	Blue
Ensayo Transversal 5N (PMMA+0,5%G)	Red	Red	Red	Red
Ensayo Transversal 5N (PMMA+0,5%Gm)	Red	Red	Green	Green
	Blue	Blue	Blue	Blue
Ensayo Transversal 10N (PMMA+0,5%G)	Red	Red	Red	Red
Ensayo Transversal 10N (PMMA+0,5%Gm)	Green	Red	Red	Green
	Blue	Blue	Blue	Blue
Ensayo Transversal 15N (PMMA+0,5%G)	Red	Red	Green	Red
Ensayo Transversal 15N (PMMA+0,5%Gm)	Green	Red	Red	Green
	Blue	Blue	Blue	Blue
Ensayo Transversal 20N (PMMA+0,5%G)	Red	Red	Green	Green
Ensayo Transversal 20N (PMMA+0,5%Gm)	Red	Red	Green	Green
	Blue	Blue	Blue	Blue

Tabla 4.5. Tabla global de resultados en comparación con PMMA.

4.5 Estudio superficial

En este apartado se va a presentar el estudio realizado en función de la dirección de inyección de las probetas, el acabado superficial de los diferentes materiales comparando las dos cargas extremas para poder observar el comportamiento en las situaciones límite: a baja carga y a alta carga.

Se hará una comparativa mediante los datos de perfilometría de las muestras analizadas y a través de imágenes proporcionadas por micrografía SEM.

4.5.1 Estudio superficial dirección longitudinal

En primer lugar se ha elaborado la tabla 4.5.1.1, donde se recogen los valores de área transversal de desgaste, definida como la suma del área del surco producido por el indentador, A1 y el material plásticamente deformado, acumulado en los lados del surco (A2 + A3).

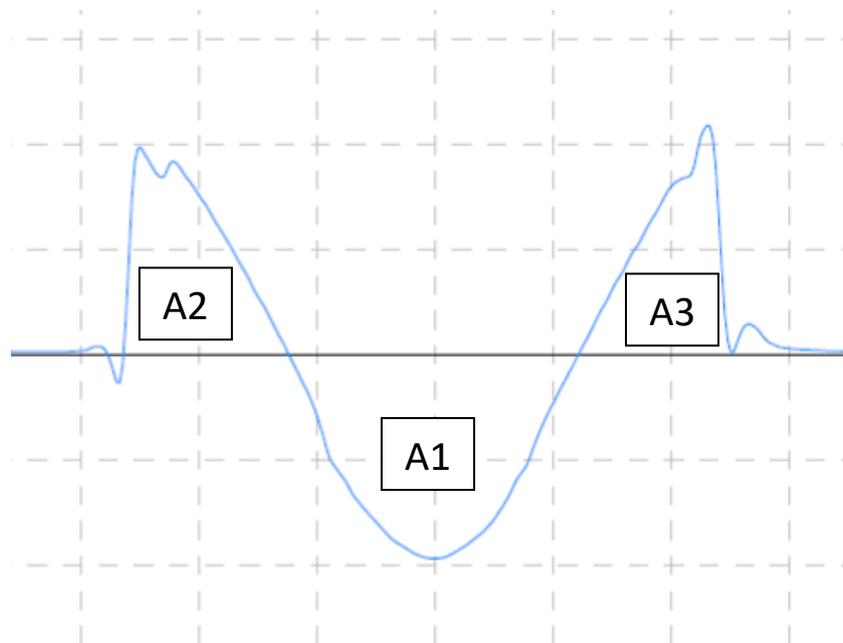


Figura 4.5.1.1. Perfil perfolimetría

En dicha tabla se puede apreciar como para la carga de 20 Newton (alta carga) el valor de área es mayor que para la carga de 5 Newton, como es lógico, ya que al ser la carga del indentador mayor habrá un arrastre de material superior.

Si observamos el comportamiento en función de los materiales:

- Baja carga (5 Newton): Tanto el material PMMA+0,5%G como para el PMMA+0,5%Gm disminuyen tanto A1 como A2+A3, por lo tanto al ser el área menor en comparación con el material puro, hay un menor desprendimiento de material lo que conlleva a una mejora.
- Alta carga (20 Newton): Para los dos materiales con aditivos, PMMA+,5%G y PMMA+0,5%Gm, disminuye A1, mientras que A2+A3 aumenta para estos dos materiales con respecto al puro. A alta carga hay una mayor cantidad de material acumulado en los lados del surco producido por el indentador, por lo que se desprende más material en comparación con el material puro.

Material:	$A1 \times 10^{-4}$ (mm^2)	$(A2 + A3) \times 10^{-4}$ (mm^2)
Ensayo Longitudinal 5N PMMA	6,25 (5×10^{-5})	4,58 (4×10^{-5})
Ensayo Longitudinal 5N PMMA+0,5%G	3,78 (9×10^{-5})	3 (1×10^{-5})
Ensayo Longitudinal 5N PMMA+0,5%Gm	2,94 (2×10^{-5})	3,64 (1×10^{-4})
Ensayo Longitudinal 20N PMMA	142 ($9,3 \times 10^{-4}$)	11,4 ($1,8 \times 10^{-4}$)
Ensayo Longitudinal 20N PMMA+0,5%G	60,2 ($4,01 \times 10^{-3}$)	47,6 ($1,38 \times 10^{-3}$)
Ensayo Longitudinal 20N PMMA+0,5%Gm	59,2 ($9,7 \times 10^{-4}$)	47,5 (8×10^{-5})

Tabla 4.5.1.1. Valores área transversal de desgaste sentido longitudinal.

En la figura 4.5.1.2, se puede observar en la imagen superior, las huellas en la probeta tras los 15 rayados realizados. Se ha comparado en la imagen superior la profundidad que ha alcanzado el indentador para los diferentes materiales estudiados a baja carga (5 Newton). En dicha imagen superior aparece la topografía superficial de las huellas de desgaste de PMMA, PMMA+0,5%G y PMMA+0,5%Gm donde no se aprecian cambios significativos. En la imagen inferior de la figura 4.5.1.2, se ha comparado la profundidad alcanzada en la sección transversal, de esta forma se puede apreciar mejor la profundidad alcanzada por el indentador en los diferentes materiales a baja carga. Se llega a la conclusión de que a baja carga tanto el PMMA+0,5%G como el PMMA+0,5%Gm mejoran con respecto al PMMA, ya que el área de desgaste alcanzada es menor, por lo que mejora la resistencia a la abrasión para los materiales que se han tratado mediante aditivos, reduciendo el daño superficial.

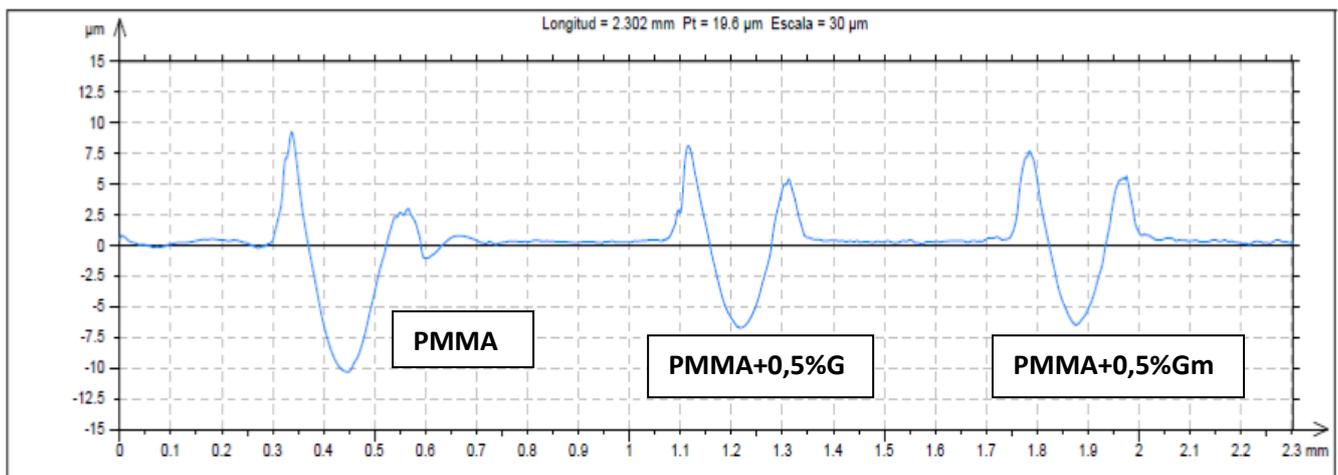
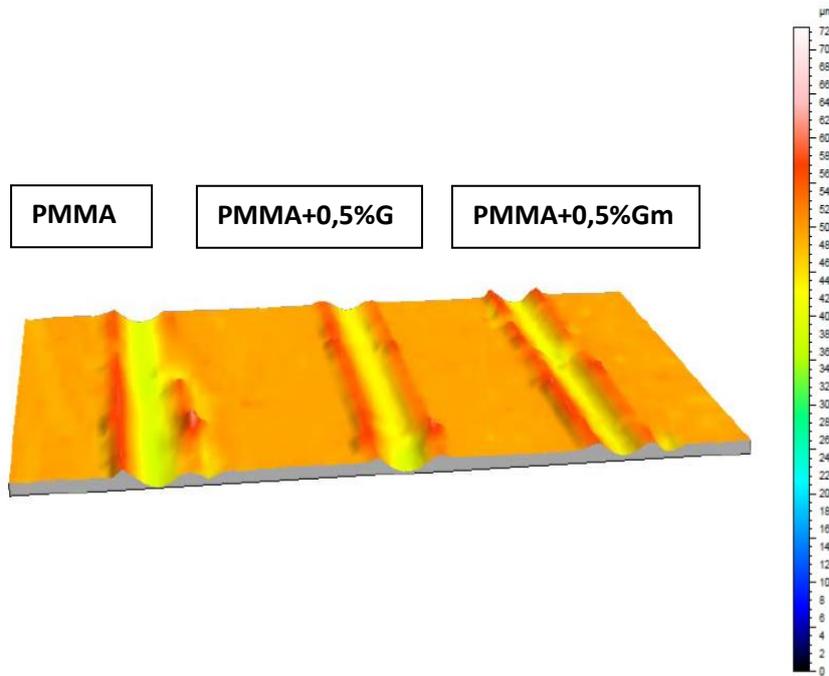


Figura 4.5.1.2. Perfiles perfilometría a baja carga (5 Newton) Longitudinal

En la figura 4.5.1.3, se puede apreciar en la micrografía SEM como el acabado superficial del PMMA+0,5%G y del PMMA+0,5%Gm mejora con respecto al PMMA. A baja carga la deformación que se ha observado se asemeja al mecanismo llamado “ironing”, un comportamiento dúctil como también fractura frágil, observándose probetas con un acabado superficial pulido (ironing) para los materiales con aditivos. Para el material puro se puede apreciar como un arado dúctil. Por ello, el coeficiente de fricción obtenido es menor en el caso de emplear los nuevos nanocomposites. En los tres materiales se aprecia como al final de la huella hay acumulación de material, figura 4.5.1.4, ya que al ser un polímero tiene un comportamiento plástico.

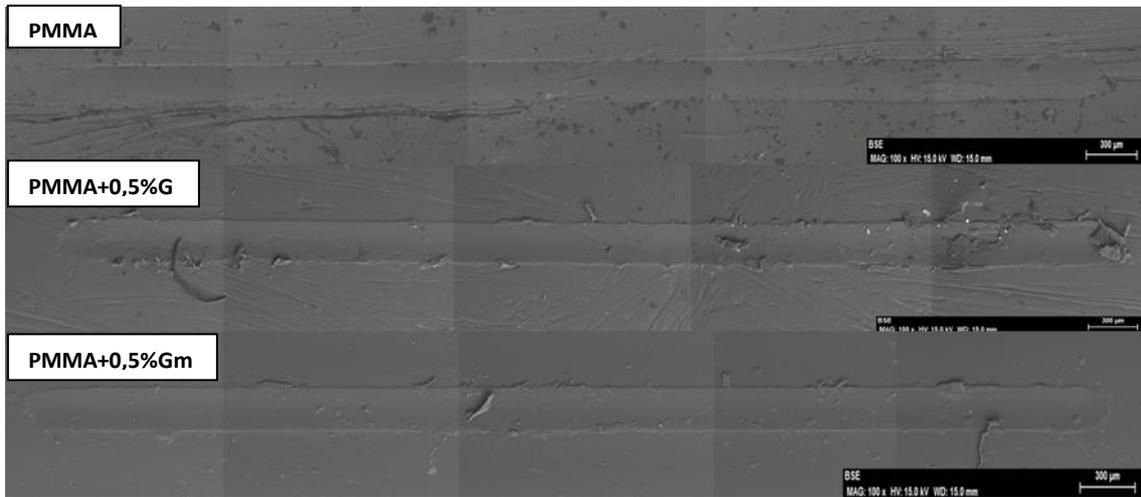


Figura 4.5.1.3. Microscopía SEM a baja Carga (5 Newton) Longitudinal

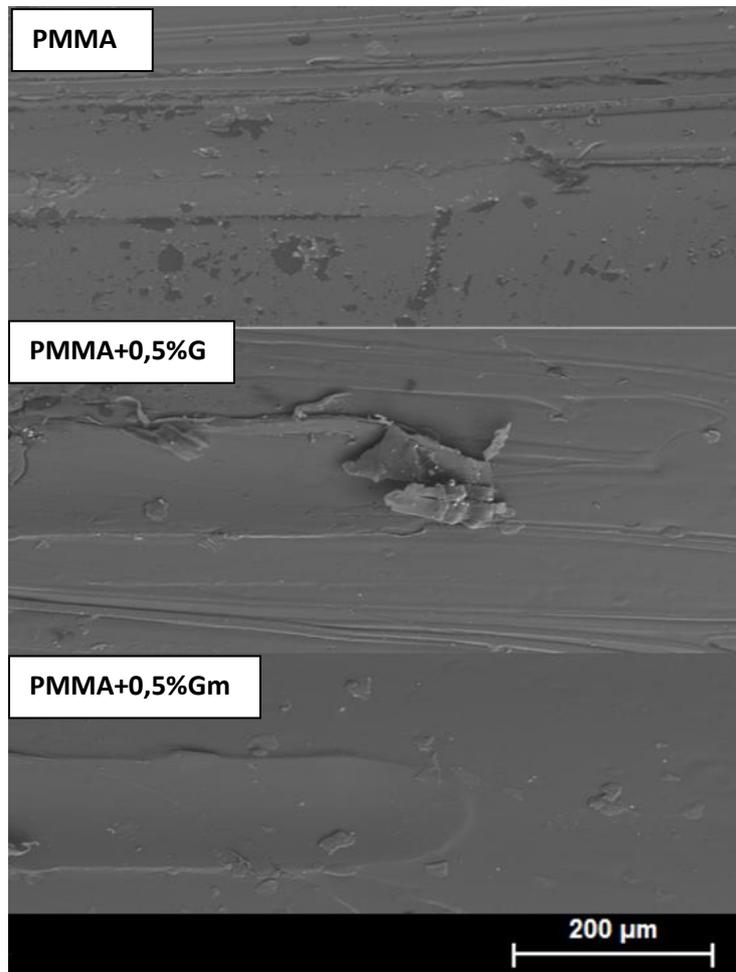


Figura 4.5.1.4. Micrografía SEM final huellas 5 Newton Longitudinal

En la figura 4.5.1.5, se puede ver en la imagen superior la profundidad que ha alcanzado el indentador tras los 15 rayados al aplicar 20N. En la imagen inferior se puede comprobar en el perfil transversal la profundidad alcanzada. Se aprecia como en el PMMA+0,5%G se alcanza una menor penetración mientras que en el PMMA+0,5%Gm la profundidad alcanzada es muy similar a la del PMMA. A alta carga no hay una mejora consistente en los materiales que se le han añadido aditivos.

A continuación, en la figura 4.5.1.6 y 4.5.1.7, se puede ver el acabado superficial a alta carga. El mejor acabado superficial lo tiene el PMMA+0,5%Gm aunque parecido al PMMA+0,5%G. Se cumple a baja carga que el material se acumula en el final de la huella.

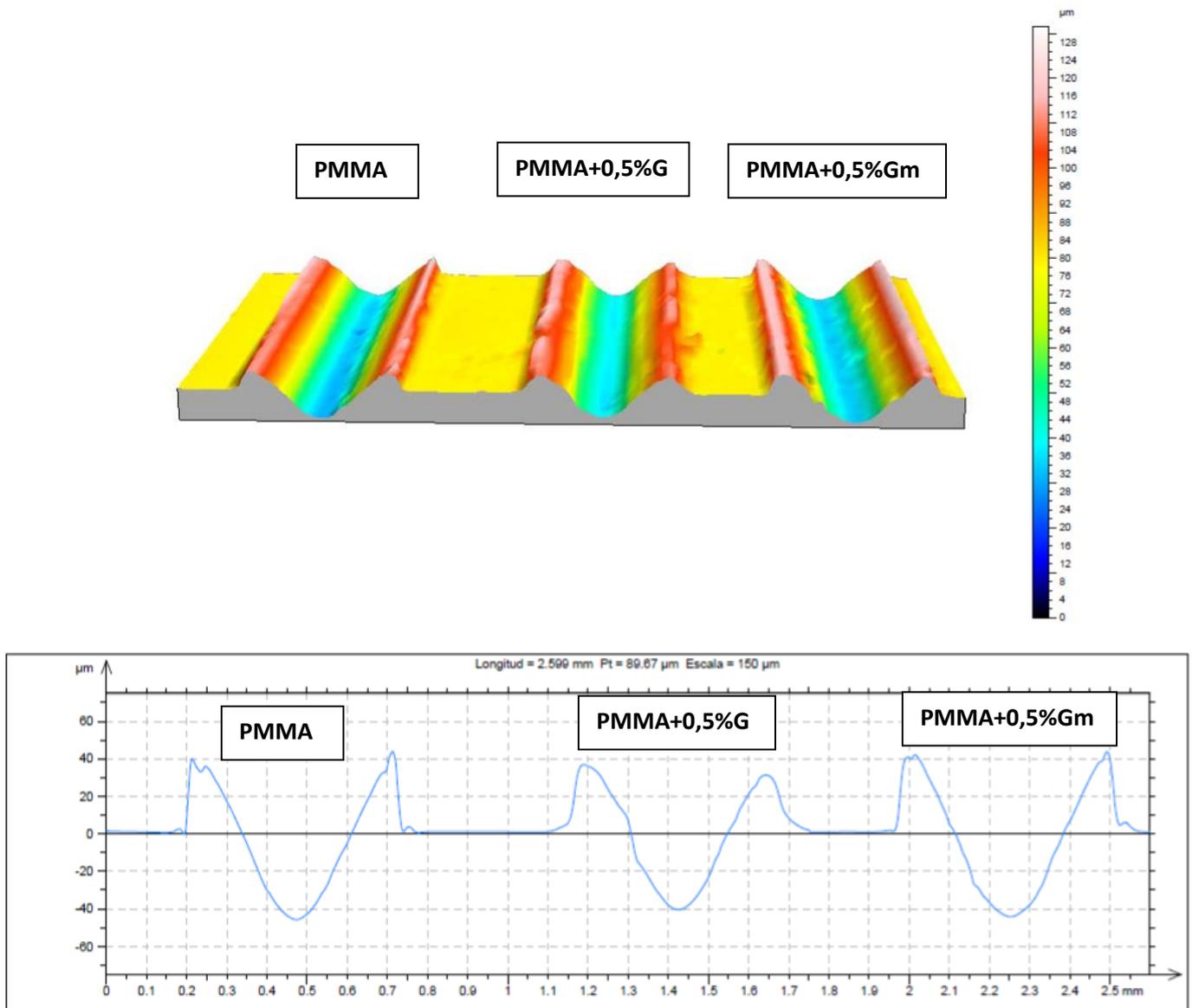


Figura 4.5.1.5. Perfiles perfilometría a alta carga (20 Newton) Longitudinal

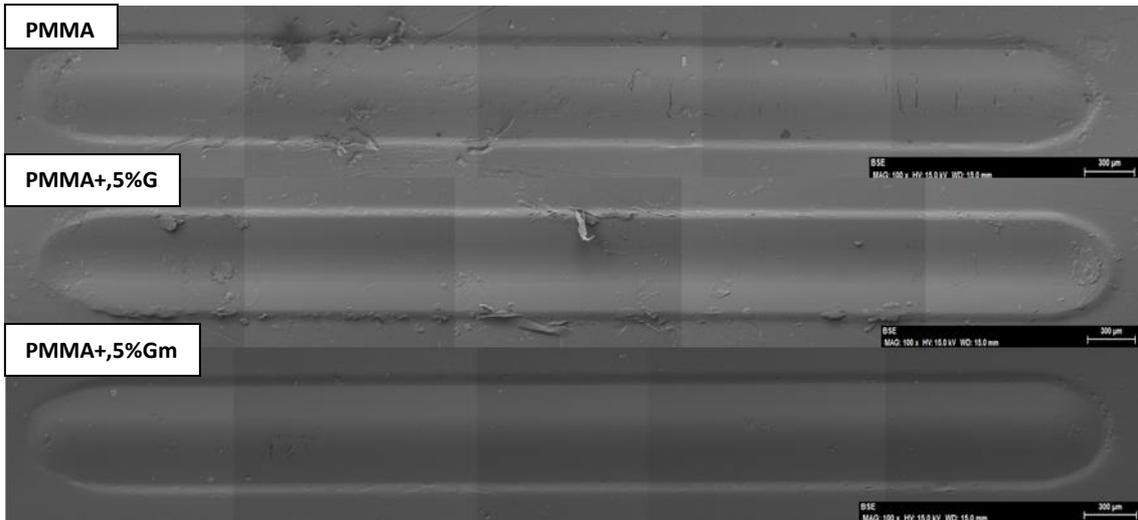


Figura 4.5.1.6. Microscopía SEM a alta Carga (20 Newton) Longitudinal

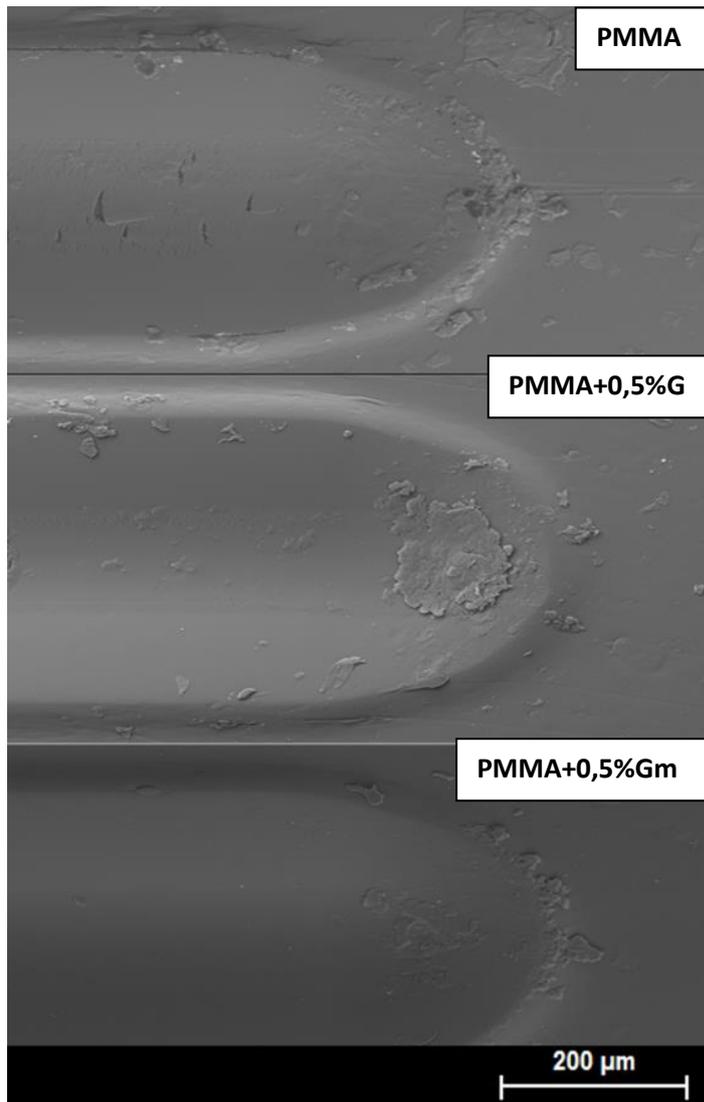


Figura 4.5.1.7. Micrografía SEM final huellas 20 Newton Longitudinal

Con el estudio superficial en dirección longitudinal se llega a la conclusión de que a alta carga el acabado superficial es mejor aunque hay una menor diferencia en la profundidad de penetración del indentador entre los tres materiales. A baja carga se aprecia mejor en el perfil transversal que hay mayor diferencia en la penetración que alcanza el indentador entre los diferentes materiales.

Se ha observado también como en PMMA+0,5%G se acumula mucho material. Con respecto a PMMA+0,5%Gm parece que con el líquido iónico se ha dispersado mejor el grafeno en la matriz polimérica, ya que no se ha acumulado tanto material en las huellas examinadas debido a que el coeficiente de fricción ha mejorado con respecto a los demás materiales.

4.5.2 Estudio superficial dirección transversal

En este apartado se va a seguir con la misma estructura que para el punto anterior, en cuanto al estudio superficial.

En primer lugar se presenta la tabla de valores de los que se va hacer el estudio en sentido transversal al flujo de inyección de las probetas.

Si se observa, en la tabla 4.5.2.1, el comportamiento en función de los materiales:

- Baja carga (5 Newton): solo para el PMMA+0,5%Gm va haber una disminución de las áreas de desgaste, tanto A1 como A2+A3. Para el PMMA+0,5%G aumentan todas las áreas estudiadas con respecto al material puro (PMMA).
- Alta carga (20 Newton): el área de desgaste A1 va a aumentar para los dos materiales que se han modificado con respecto al material puro, en el PMMA+0,5%Gm aumenta un poco menos que en el PMMA+0,5%G. Para las áreas A2+A3 en el PMMA+0,5%G va a disminuir con respecto al PMMA, por lo tanto va a disminuir la acumulación de material a los lados de la huella, se va a desprender menos material. Para el PMMA+0,5%Gm va aumentar el valor de A2+A3 con respecto al PMMA, por lo tanto su comportamiento va a ser peor.

Material:	$A1 \times 10^{-4}$ (mm^2)	$(A2 + A3) \times 10^{-4}$ (mm^2)
Ensayo Transversal 5N PMMA	4,2 (1×10^{-5})	3,6 (4×10^{-5})
Ensayo Transversal 5N PMMA+0,5%G	4,9 (3×10^{-5})	4,7 (4×10^{-5})
Ensayo Transversal 5N PMMA+0,5%Gm	3,3 (2×10^{-5})	1,7 (4×10^{-6})
Ensayo Transversal 20N PMMA	63,4 (7×10^{-4})	48,1 ($4,8 \times 10^{-4}$)
Ensayo Transversal 20N PMMA+0,5%G	73,4 ($7,56 \times 10^{-3}$)	36,3 ($2,32 \times 10^{-3}$)
Ensayo Transversal 20N PMMA+0,5%Gm	71 ($2,47 \times 10^{-3}$)	61,7 ($1,07 \times 10^{-3}$)

Tabla 4.5.2.1. Valores área transversal de desgaste sentido transversal.

En primer lugar se va a estudiar la perfilometría a baja carga, figura 4.5.2.1, en la imagen superior donde aparece la vista 3D no se aprecia la profundidad alcanzada en cada material. Si observamos la imagen inferior, se puede observar como en el PMMA es donde menos penetra el indentador seguido del PMMA+0,5%Gm. Para el PMMA+0,5%G la profundidad de penetración es la mayor.

Se puede ver el acabado superficial tras los 15 rayados en la micrografía SEM en la figura 4.5.2.2 y 4.5.2.3. El mejor acabado superficial se obtiene con el material PMMA+0,5%Gm. A baja carga se puede comprobar como hay muy poca acumulación de material al final de la huella.

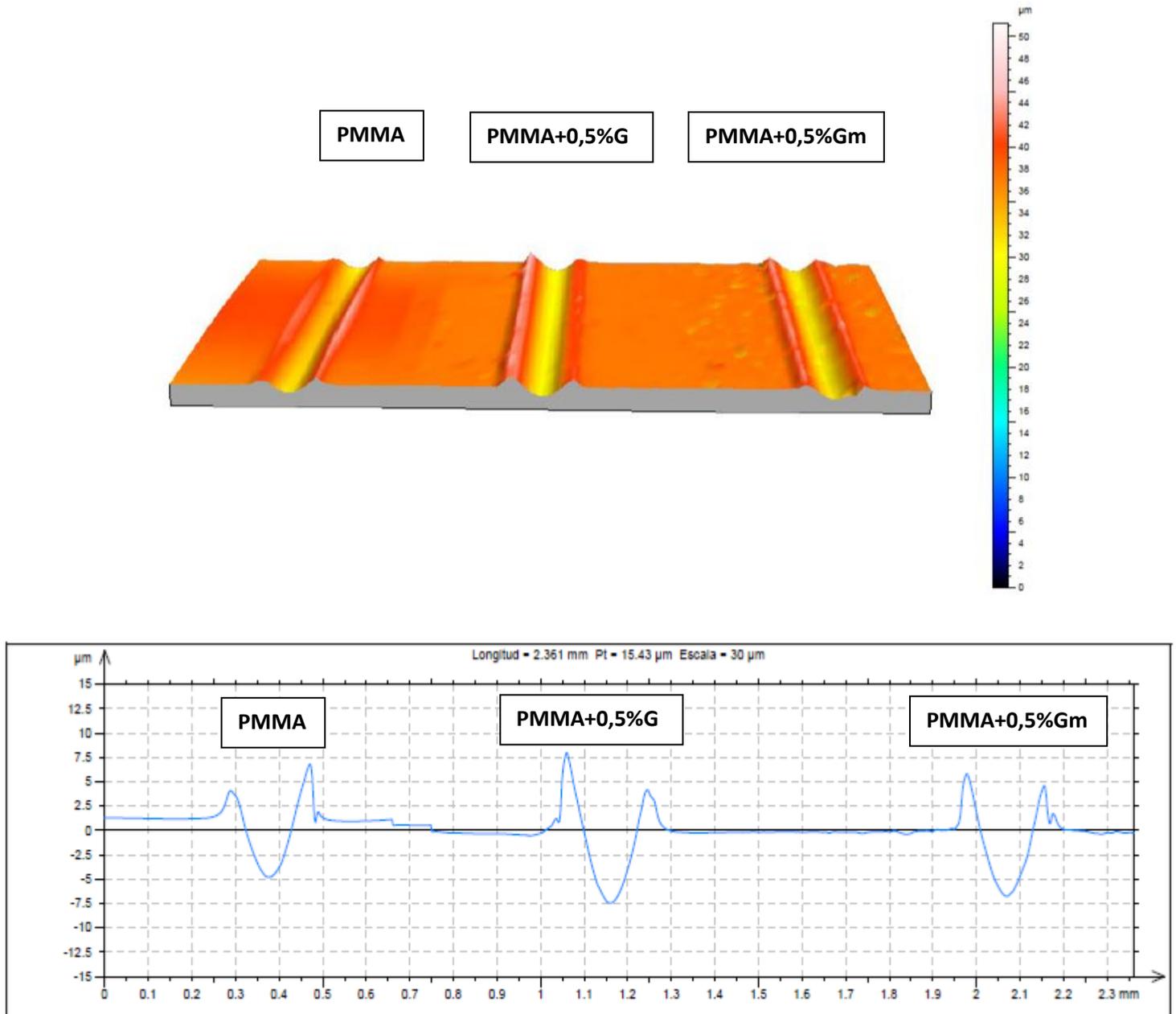


Figura 4.5.2.1. Perfiles perfilometría a baja carga (5 Newton) Transversal

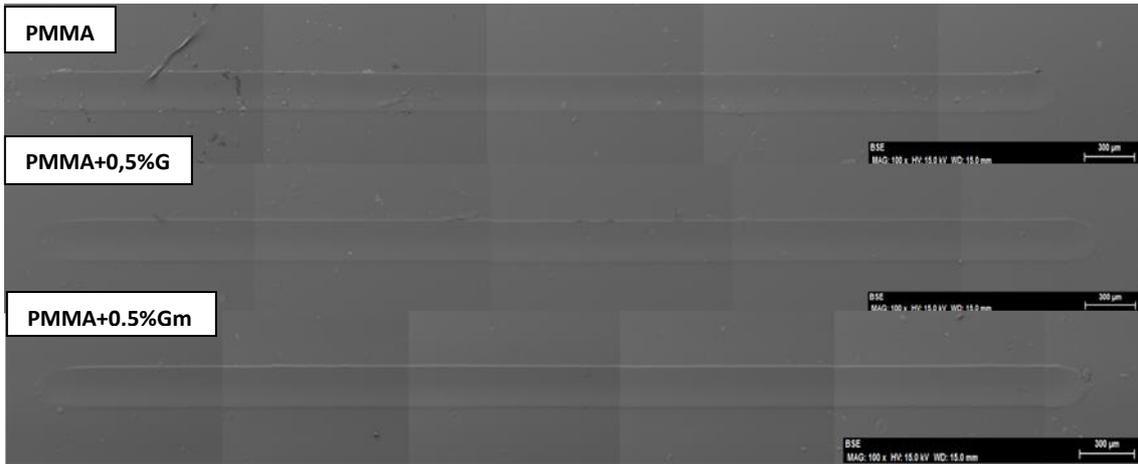


Figura 4.5.2.2. Microscopía SEM a baja Carga (5 Newton) Transversal

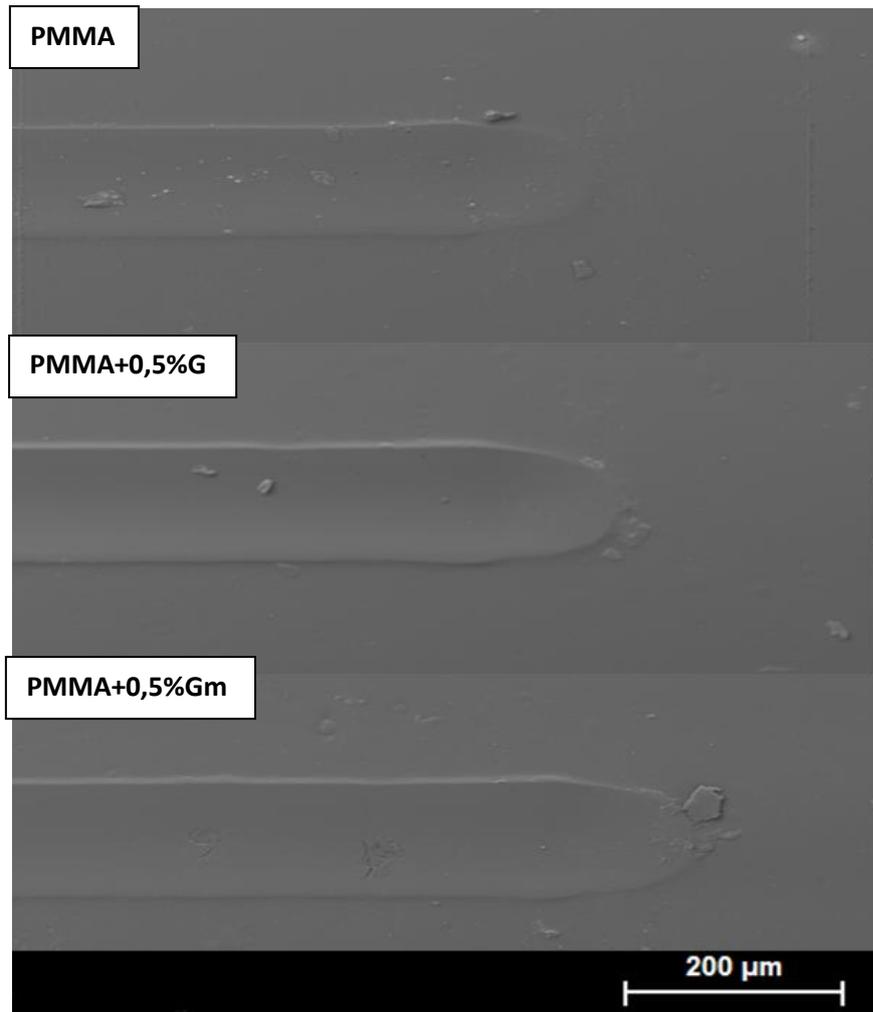


Figura 4.5.2.3. Micrografía SEM final huellas 5 Newton Transversal

En segundo lugar se va a estudiar el comportamiento de los materiales estudiados a alta carga (20 Newton). En la figura 4.5.2.4, se puede ver en la imagen superior una vista 3D de la profundidad alcanzada en cada material. En la imagen inferior se puede observar en la vista de perfil la profundidad de penetración del indentador. Para el PMMA+0,5%G y para el PMMA la profundidad es similar mientras que para el PMMA+0,5%Gm es levemente mayor.

En la figura 4.5.2.5 y 4.5.2.6, se aprecia el acabado superficial a alta carga. El mejor acabado superficial es el PMMA+0,5%Gm, PMMA y por último el PMMA+0,5%G. A alta carga se acumula material al final de la huella para todos los materiales.

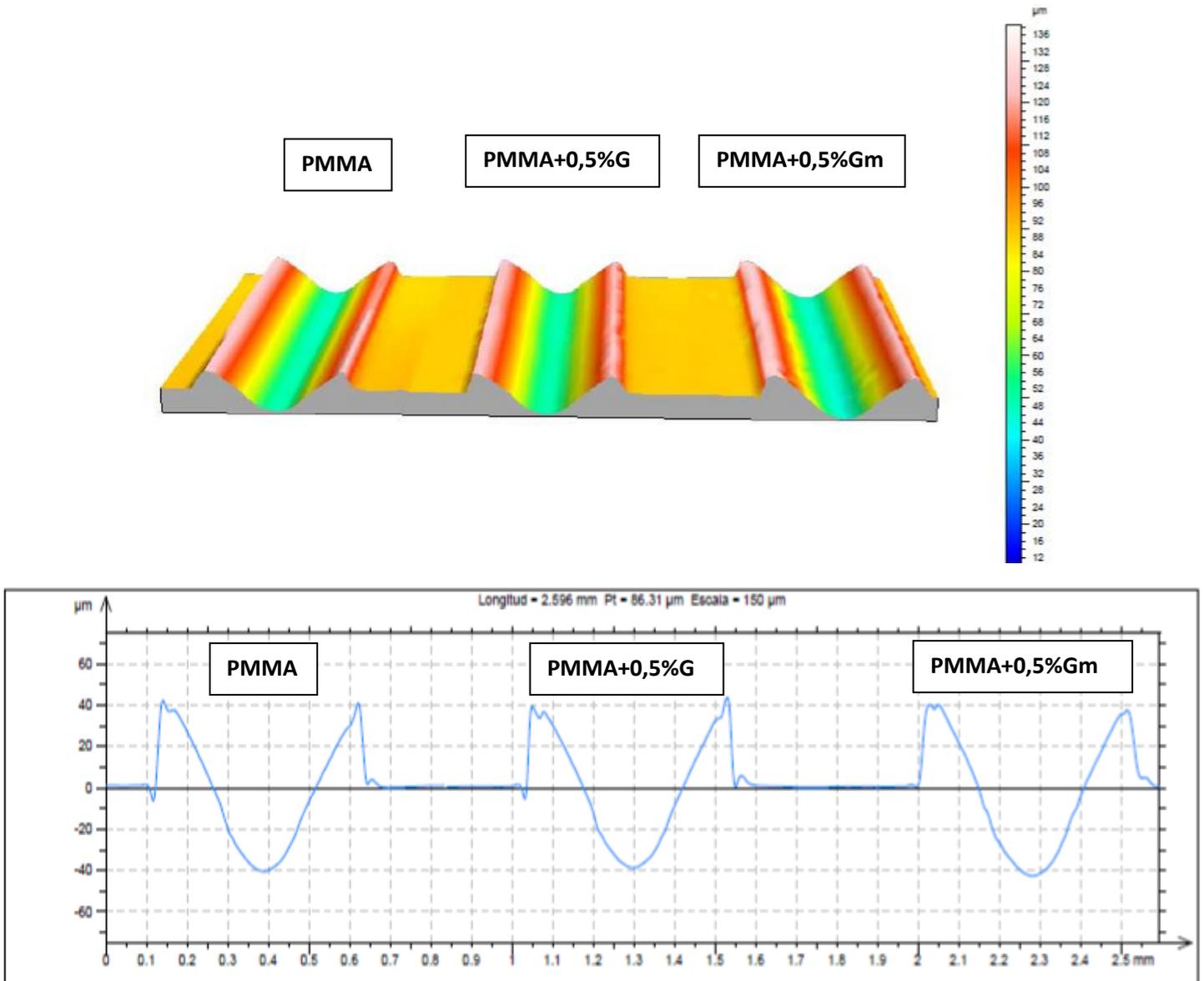


Figura 4.5.2.4. Perfiles perfilometría a alta carga (20 Newton) Transversal

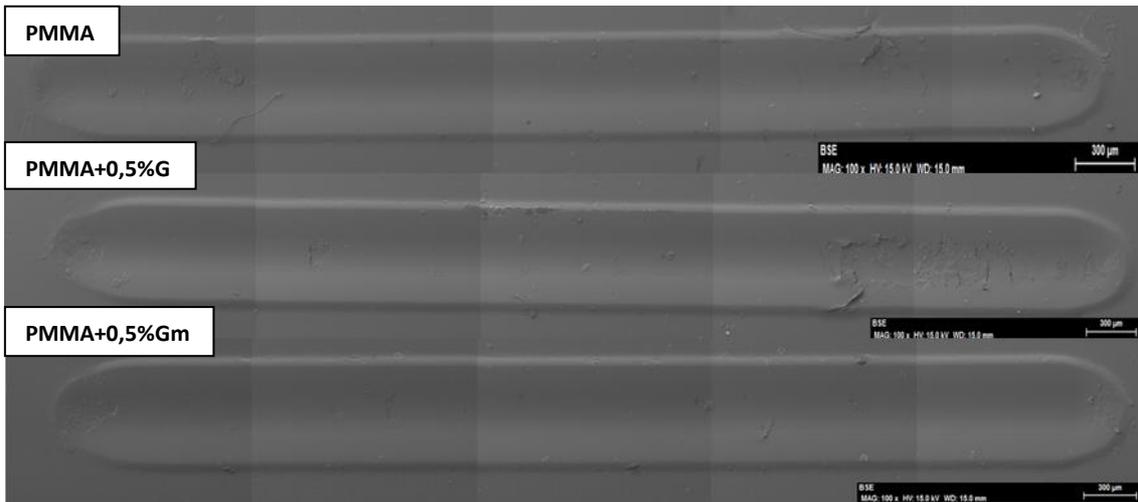


Figura 4.5.2.5. Microscopía SEM a alta Carga (20 Newton) Transversal

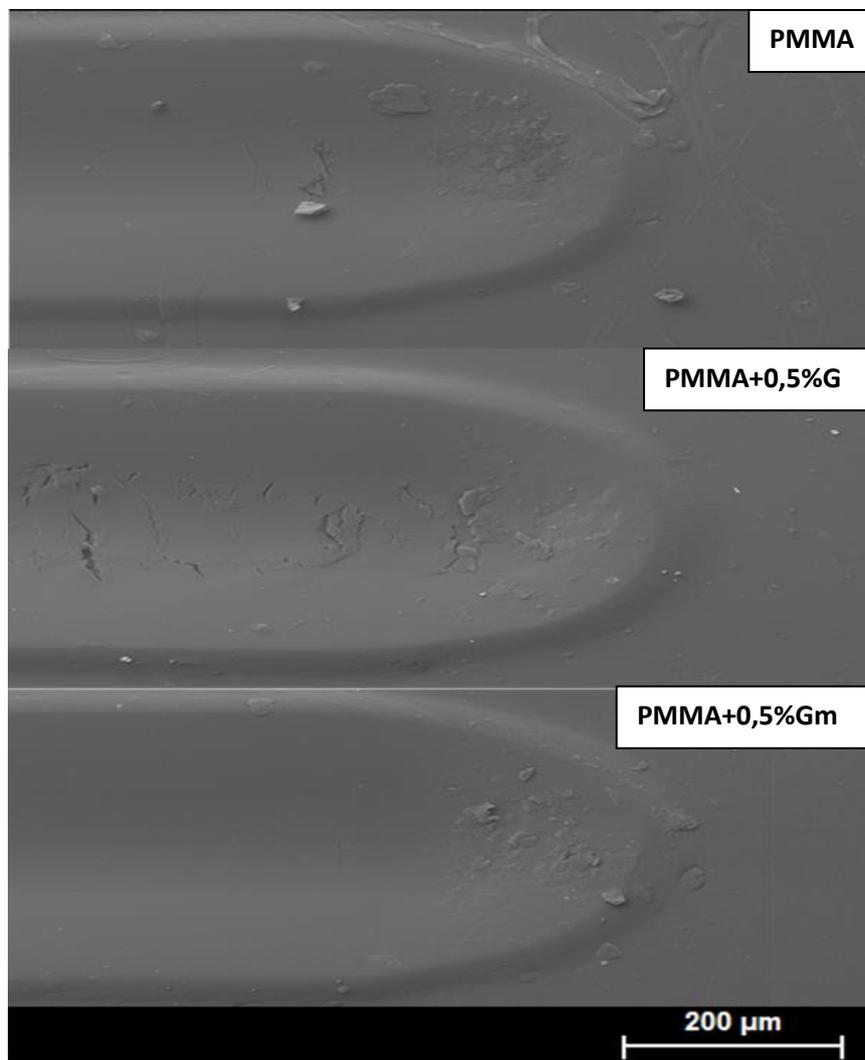


Figura 4.5.2.6. Micrografía SEM final huellas 20 Newton Transversal

Con el estudio transversal se llega a la conclusión de que para ninguna de las dos cargas estudiadas hay una mejora notable, solamente para el PMMA+0,5%Gm a baja carga hay una disminución del área de desgaste con respecto al puro. A alta carga no se aprecian mejoras.

También se puede observar como en sentido transversal al flujo de inyección de las probetas a alta carga aparecen unas grietas en sentido transversal a la dirección de rayado sobre todo en PMMA+0,5%G.

Se ha llegado a la conclusión de que el acabado superficial en sentido transversal a la dirección de rayado es mejor que en sentido longitudinal.

En la siguiente tabla se hace un resumen intuitivo, comparando los materiales con aditivos con respecto al material puro de todos los ensayos realizados en este trabajo:

- Color verde de celda: Mejora con respecto al material puro.
- Color rojo de celda: Empeora con respecto al material puro.

Material:	Ensayos Longitudinales							
	5 Newton		10 Newton		15 Newton		20 Newton	
	A1	A2+A3	A1	A2+A3	A1	A2+A3	A1	A2+A3
PMMA+0,5%G								
PMMA+0,5%Gm								
Material:	Ensayos Transversales							
	5 Newton		10 Newton		15 Newton		20 Newton	
	A1	A2+A3	A1	A2+A3	A1	A2+A3	A1	A2+A3
PMMA+0,5%G								
PMMA+0,5%Gm								

Tabla 4.5.2.2. Resumen intuitivo de los resultados del apartado 4.5.

Capítulo 5:

Conclusiones y futuras líneas de trabajo

5.1 Conclusiones

1. En este trabajo fin de grado se han obtenido nuevos nanocomposites mediante la adición de un 0,5% de óxido de grafeno u óxido de grafeno modificado con líquido iónico en una matriz termoplástica de PMMA mediante extrusión e inyección. Se han realizado ensayos de resistencia a la abrasión tras 15 rayados para los diferentes materiales a diferentes cargas y en función de la dirección del flujo de inyección.
2. La adición de nanofases mejora la resistencia a la abrasión del material termoplástico. Obteniendo mejoras en el caso de emplear PMMA+0,5%Gm. Para el óxido de grafeno se ha llegado a la conclusión de que en sentido longitudinal solo se han obtenido resultados favorables a alta carga (15, 20 Newton), mientras que en sentido transversal la mejora solo se puede ver en propiedades y cargas puntuales. Destacar que si se hace una valoración de los resultados favorables se comprueba que para el PMMA+0,5%G solo mejora en un 31,25% de los casos estudiados. Para el PMMA+0,5%Gm se mejora en un 65,63% de los casos estudiados.
3. Se ha observado que los resultados obtenidos en dirección transversal a la dirección de inyección de las probetas a altas cargas (15, 20 Newton) los datos de profundidad de penetración para PMMA+0,5%G son notablemente altos en relación al material puro y al material modificado con líquido iónico.
4. El acabado superficial de las muestras examinadas bajo microscopía SEM revelan que el mejor acabado superficial siempre se obtiene con el material PMMA+0,5%Gm, debido a que como está modificado con líquido iónico, parece que dicho lubricante hace que se disperse mejor el grafeno por la matriz polimérica por lo tanto dará lugar a un menor coeficiente de fricción con respecto al material puro. Este fenómeno también dará lugar a que se acumule más material al final de la huella en el PMMA y en PMMA+0,5%G ya que el grafeno no se ha dispersado tan bien como en el PMMA+0,5%Gm

5.2 Futuras líneas de trabajo

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo, se podría investigar sobre las probetas donde se han realizado estos ensayos o en otras inyectadas bajo las mismas condiciones, como se ha dispersado el óxido de grafeno. Así se podrían obtener unas conclusiones precisas de cómo se distribuye el grafeno en la matriz polimérica y de si el líquido iónico mejora su dispersión dentro de la matriz para estudiar sus propiedades de forma más efectiva.

También sería interesante estudiar estas propiedades con otras concentraciones de óxido de grafeno y líquido iónico en los casos más favorables de este trabajo, para poder optimizar el material al máximo.

Se podría optimizar el proceso de extrusión, ya que se vio mientras se obtuvieron las probetas, que no todo el óxido de grafeno o el óxido de grafeno modificado con líquido iónico se utilizaba en la obtención de pellets, ya que había una pérdida de material mientras se conseguían las condiciones óptimas de extrusión.

Para concluir se podrían hacer ensayos destructivos y estudiar las propiedades mecánicas de estos materiales de matrices poliméricas para ver si son aptos para aplicaciones en el campo industrial.

Capítulo 6: Bibliografía

- [1] Findik, F. Latest progress on tribological properties of industrial materials. *Materials & Design*, 2014, 57, pp. 218-244.
- [2] Unal, H y Mimaroglu, A. Friction and wear behaviour of unfilled engineering thermoplastics. *Materials & Design*, 2003, 24, pp. 183-187.
- [3] Ecured.cu. (2018). Tribología-EcuRed. Disponible en: <https://www.ecured.cu/Tribología> [Accedido: 15 Ago. 2018].
- [4] Tekniker.es. (2018). La importancia del análisis tribológico para ahorrar costes – IK4-TEKNIKER. Disponible en: <http://www.tekniker.es/es/la-importancia-del-analisis-tribologico-para-ahorrar-costes> [Accedido: 15 Ago. 2018].
- [5] Ludema, K. C. Friction, wear, lubrication: a textbook in tribology. CRC Press, 1996.
- [6] 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: 15 Ago. 2018].
- [7] Briscoe, B; y Sinha, S. Wear of polymers. *Proceedings of the Institution of Mechanical engineers*, 2002, 216, pp. 401-413.
- [8] Hutchings, I.M. Tribology: Friction and wear of Engineering materials, 1992.
- [9] Jiang, X; Sun, Q; Li, S; Zhang, J. Effect of additives on corrosive wear of carbón Steel. *Wear*, 1991, 142, pp. 31-41.
- [10] Lubricar.net. (2018). Teoría y práctica de la lubricación. Disponible en: <http://www.lubricar.net/teoria.htm> [Accedido: 15 Ago. 2018].
- [11] Ingenieromarino.com. (2018). Teoría de lubricantes. Disponible en: <https://ingenieromarino.com/lubricantes-tribologia/> [Accedido: 15 Ago. 2018].
- [12] Brydson, J. *Plastics Materials*. Butterworth Heinemann, 2000.
- [13] Gauthier MM. *Engineered Materials Handbook*. ASM International, 1998.
- [14] Belofsky, H. *Plastics: Product Design and Process Engineering*. Hanser Publishers, 1995.
- [15] Osswald, TA. *Materials Science of Polymer Engineers*. Hanser Publishers, 2003.
- [16] MARK JE. Ed. *Polymer Data Handbook*. Oxford University, 1999.
- [17] Pritchard, G. *Plastics additives*. Chapman & Hall, 1998.
- [18] Ayrat, M; Dimiev; James, M. Tour. Mechanism of Graphene Oxide Formation. ACS Publications, 2014, 8, pp. 3060-3068.
- [19] Da Chen; Hongbin, F; Jinghong, Li. Graphene oxide: Preparation, Functionalization and Electrochemical Applications. ACS Publications, 2012, 112, pp. 6027-6053.
- [20] Dimitrios, G. P; Ian, A. K; Robert, J. Y. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in materials science*, 2017, 90, pp. 75-127.

- [21] Bhagya Lakshmi, D; Jamshid, M. N; Dermot, B; Sumsun, N. Graphene and derivatives - Synthesis techniques, properties and their energy applications. *Energy*, 2017, 140, pp. 766-778.
- [22] Yanwu, Z; Shanthi, M; Weiwei, C; Xuesong, L; Ji Won, S; Jeffrey R. P; Rodney S. R. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties and Applications. Wiley-Vch Verlag GmbH & Co, 2010.
- [23] Minami, I. Ionic Liquids in tribology. *Molecules*, 2009, 14, pp. 2286-2305.
- [24] Mu, X; Wu, X; Zhang, T; Go, DB; Luo, T. Thermal transport in graphene oxide—from ballistic extreme to amorphous limit. *Sci Rep*, 2014, 4.
- [25] Gómez-Navarro, C; Burghard, M; Kern, K. Elastic properties of chemically derived single graphene sheets. *Nano Lett*, 2008, 8, pp. 8-9.
- [26] Suk, JW; Piner, RD; An, J; Ruoff, RS; Mechanical properties of monolayer graphene oxide. *ACS Publications*, 2010, 11, pp. 4-64.
- [27] Hummers, W. Preparation of graphite oxide. *J Am Chem Soc*, 1958, pp. 80-1339.
- [28] Brodie. Sur le poids atomique du graphite. *Ann Chim Phys*, 1860, pp. 59-466.
- [29] Staudenmaier, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitseaure. *Ber Deut Chem Ges*, 1898, pp. 31:-1481.
- [30] Romero Salvador, A. Líquidos iónicos a temperatura ambiente: un nuevo medio para las reacciones químicas. *Rev.r.acad.cienc.exact.fís.nat*, 2008, 102, pp. 79-90.
- [31] Smith, P.G. High-Temperature Molten-Salt Lubricated Hydrodynamic Journal Bearings. *ASLE. Trans*, 1961, 4, pp. 263-274.
- [32] Ye, C; Liu, W; Chen, Y; Yu, L. Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant. *Chem. Commun.* 2001, pp. 2244-2245.
- [33] Castillo Borja, Dra. F. Ionic Liquids: Methods of Synthesis and Applications. *Conciencia Tecnológica No. 49*, 2015.
- [34] Austen, A; C; Ansari, Y; Zhao, Z. Ionic Liquids: Past, present and future. *Faraday Discussions*, 2012, 154, pp. 9-27.
- [35] Iglesias, M; Gonzalez-Olmos, R; Cota, I; Medina, F. Brönsted ionic liquids: Study of physico-chemical properties and catalytic activity in aldol condensations. *Chem. Eng. J.*, 2010, 162, pp. 802-808.
- [36] Wasserscheid, P; Welton, T. Ionic liquids in synthesis, Wiley, 2008.
- [37] García Bernal, E; de los Ríos, A.P; Hernández Fernández, FJ; Larrosa-Guerrero, A; Ginestá, A; Sánchez Segado, S; Lozano, LJ; Godínez, C. Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química. Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, UPCT.

- [38] Aviles, M.D; Saurín, N; Sanes, J; Carrión, F.J; Bermúdez, M.D. Ionanocarbon lubricants. The combination of ionic liquids and carbón nanophases in tribology. *Lubricants*, 2017, 5, pp. 14.
- [39] Saurin, N; Sanes, J; Bermudez, M.D. New graphene/ionic liquid nanolubricants. *Mater. Today Proc.* 2016, 3, pp. 227–232.
- [40] Saurin, N; Sanes, J; Bermudez, M.D. Effect of Graphene and Ionic Liquid Additives on the Tribological Performance of Epoxy Resin. *Tribol. Lett*, 2014, 56, pp. 133–142.
- [41] Zhang, L.L; Pu, J.B; Wang, L.P; Xue, Q.J. Synergistic Effect of Hybrid Carbon Nanotube-Graphene Oxide as Nanoadditive Enhancing the Frictional Properties of Ionic Liquids in High Vacuum. *ACS Appl*, 2015, 7, pp. 8592–8600.
- [42] Zhang, L.L; Pu, J.B; Wang, L.P; Xue, Q.J. Frictional dependence of graphene and carbon nanotube in diamond-like carbon/ionic liquids hybrid films in vacuum. *Carbon* 2014, 80, pp. 734–745.
- [43] Briscoe BJ. Isolated contact stress deformations of polymers: the basis for interpreting polymer tribology. *Tribology International*, 1998, 31, pp. 121-126.
- [44] Brostow, W; Chonkaew, W; Rapoport, L; Soifer, Y; Verdyan, A. Grooves in scratch testing. *Journal of Materials Research*, 2007, 22, pp. 2483-2487.
- [45] Avanzarematerials.com. (2018). Disponible en: <http://www.avanzarematerials.com/es/> [Accedido: 15 Ago. 2018].
- [46] Scielo.org (2018). Disponible en: http://www.scielo.org.ve/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1316-48212016000300004 [Accedido: 15 Ago. 2018].
- [47] Cienciacierta.uadec. (2018). Disponible en: <http://www.cienciacierta.uadec.mx/articulos/cc50/grafeno.pdf> [Accedido: 15 Ago. 2018].