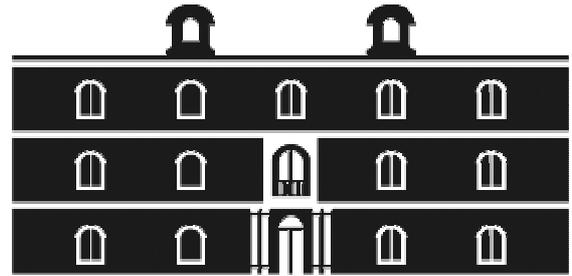


Universidad  
Politécnica  
de Cartagena



**industriales**  
etsii UPCT

**Estudio de la resistencia al rayado en  
función de la dirección de deslizamiento  
sobre polímeros de Nylon 6**

**Titulación:** Ingeniería Industrial  
**Alumno/a:** Noelia Saurin Serrano  
**Director/a/s:** José Sanes Molina,  
M. Dolores Bermúdez  
Olivares

Cartagena, 3 de Febrero de 2010

# Agradecimientos

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas e instituciones que han hecho posible la elaboración de este Proyecto Fin de Carrera:

A los Doctores María Dolores Bermúdez Olivares y José Sanes Molina, por dirigir este proyecto y por su constante dedicación, revisión y total disposición.

A todos y cada uno de los miembros del Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación, en especial a Ana Eva Jiménez Ballesta, Fco. José Carrión Vilches y Cayetano Espejo Conesa por su disposición y su ayuda siempre que la he necesitado.

A mi familia, abuelos, tíos, primos y en especial a mis padres y a mi hermana, por creer siempre en mi capacidad y darme todo su ánimo y apoyo incondicional en los malos momentos.

A mis amigas, por estar siempre dispuestas a compartir mis alegrías y sufrimientos.

A mis compañeros de clase por todos los momentos compartidos.

A Miriam, Zaida y Vanesa, por allanar el camino con su compañía y por crear un hogar lejos de casa. Con vosotras a mi lado ha sido todo mucho más fácil.

A David, por su inagotable paciencia y saber decir siempre las palabras adecuadas.

Gracias por estar ahí.

|   |    |
|---|----|
| <b>Abreviaturas y símbolos</b> .....  | i  |
| <b>I. Introducción</b> .....  | 1  |
| <b>1.1. Polímeros</b> .....   | 2  |
| 1.1.1. Conceptos generales.....   | 2  |
| 1.1.2. Clasificación.....   | 3  |
| 1.1.2.1. Poliamida.....   | 3  |
| <b>1.2. Aditivos de polímeros</b> .....   | 4  |
| 1.2.1. Aditivos antidesgaste.....   | 5  |
| 1.2.1.1. Líquidos iónicos.....  | 6  |
| 1.2.1.2. Definición.....  | 6  |
| 1.2.1.3. Toxicidad y biodegradabilidad.....   | 10 |
| 1.2.1.4. Aplicaciones de los líquidos iónicos.....  | 10 |
| <b>1.3. Tribología de polímeros</b> .....   | 12 |
| 1.3.1. Desgaste.....  | 13 |
| 1.3.2. Fricción.....  | 13 |
| 1.3.3. Dureza.....  | 14 |
| 1.3.4. Resistencia al rayado.....   | 14 |
| 1.3.5. Relación de parámetros.....  | 16 |
| <b>1.4. Rayado</b> .....  | 18 |
| 1.4.1. Mecanismos de daño.....  | 21 |
| <b>1.5. Antecedentes</b> .....  | 27 |
| 1.5.1. Investigations on scratch behaviour of various polyamides.....                         | 27 |
| 1.5.2. Scratch and normal hardness characteristics of polyamide 6/nano-clay composite.....    | 28 |
| 1.5.3. Friction ad multiple scratch behavior of polymer + monomer liquid cristal systems..... | 29 |
| <b>II. Objetivos</b> .....  | 32 |
| <b>III. Materiales y métodos</b> .....  | 34 |
| <b>3.1. Materiales utilizados en la experimentación</b> .....                                 | 35 |
| 3.1.1. Poliamida 6.....   | 35 |
| 3.1.2. Líquido iónico.....  | 35 |
| <b>3.2. Equipos empleados en la experimentación</b> .....                                     | 36 |
| 3.2.1. Equipos empleados para la obtención de probetas.....                                   | 37 |
| 3.2.1.1. Horno.....   | 37 |
| 3.2.1.2. Extrusora.....   | 37 |
| 3.2.1.3. Máquina de inyección.....  | 39 |
| 3.2.2. Equipos usados para el acondicionamiento de las probetas.....                          | 41 |
| 3.2.2.1. Cámara climática.....  | 41 |
| 3.2.2.2. Cortadora de precisión.....  | 41 |
| 3.2.3. Equipos utilizados en técnicas de caracterización.....                                 | 42 |
| 3.2.2.1. Calorímetro diferencial de barrido.....  | 42 |
| 3.2.2.2. Termobalanza.....  | 43 |
| 3.2.2.3. Microscopía electrónica de barrido.....  | 43 |

|   |           |
|---|-----------|
| 3.2.4. Equipos empleados en técnicas de ensayos.....  | 44        |
| 3.2.3.1. Durómetro.....   | 44        |
| 3.2.3.2. Equipo de ensayos de rayado.....   | 45        |
| 3.2.3.3. Microperfilómetro.....   | 46        |
| <b>3.3. Procedimiento experimental.....</b>   | <b>47</b> |
| 3.3.1. Obtención de probetas.....   | 48        |
| 3.3.1.1. Probetas de PA6 y de nuevas dispersiones de PA6+LI.....                                | 49        |
| 3.3.2. Técnicas de caracterización.....   | 49        |
| 3.3.2.1. Caracterización fisicoquímica.....   | 50        |
| 3.3.2.1.1. Calorimetría de barrido diferencial (DSC).....                                       | 51        |
| 3.3.2.1.2. Análisis termogravimétrico.....  | 52        |
| 3.3.2.2. Caracterización estructural.....   | 52        |
| 3.3.2.2.1. Microscopía electrónica de barrido.....  | 52        |
| 3.3.3. Técnicas de ensayo.....  | 53        |
| 3.3.3.1. Ensayos de dureza.....   | 53        |
| 3.3.3.2. Ensayos de rayado.....   | 54        |
| <b>IV. Discusión de resultados.....</b>   | <b>57</b> |
| <b>4.1. Criofractura .....</b>  | <b>58</b> |
| <b>4.2. Dureza.....</b>   | <b>59</b> |
| <b>4.3. Propiedades térmicas.....</b>   | <b>59</b> |
| <b>4.4. Propiedades tribológicas.....</b>   | <b>61</b> |
| 4.4.1. Estudio de la resistencia en ensayos de rayado.....                                      | 61        |
| 4.4.1.1. Estudio del efecto del aditivo sobre PA6.....  | 61        |
| 4.4.1.1.1. Resultados en la dirección longitudinal. Efecto del número de rayados bajo 15 N..... | 63        |
| 4.4.1.1.2. Resultados en la dirección longitudinal. Efecto del número de rayados bajo 30 N..... | 66        |
| 4.4.1.1.3. Resultados en la dirección longitudinal. Efecto del número de rayados bajo 45 N..... | 67        |
| 4.4.1.1.4. Resultados en la dirección transversal. Efecto del número de rayados bajo 15 N.....  | 69        |
| 4.4.1.1.5. Resultados en la dirección transversal. Efecto del número de rayados bajo 30 N.....  | 72        |
| 4.4.1.1.6. Resultados en la dirección transversal. Efecto del número de rayados bajo 45N.....   | 74        |
| 4.4.1.2. Estudio del efecto de la orientación.....  | 77        |
| 4.4.1.2.1. Comportamiento de la PA6. Efecto de la dirección a una carga de 15 N.....            | 78        |
| 4.4.1.2.2. Comportamiento de la PA6. Efecto de la dirección a una carga de 30 N.....            | 79        |
| 4.4.1.2.3. Comportamiento de la PA6. Efecto de la dirección a una carga de 45 N.....            | 81        |
| 4.4.1.2.4. Comportamiento de la PA6.+ 1%LI. Efecto de la dirección a una carga de 15 N.....     | 82        |

|  |            |
|--|------------|
| 4.4.1.2.5. Comportamiento de la PA6.+ 1%LI. Efecto de la dirección a una carga de 30 N.....  | 84         |
| 4.4.1.2.6. Comportamiento de la PA6.+ 1%LI. Efecto de la dirección a una carga de 45 N.....  | 86         |
| 4.4.1.2.7. Comportamiento de la PA6.+ 5%LI. Efecto de la dirección a una carga de 15 N.....  | 88         |
| 4.4.1.2.8. Comportamiento de la PA6.+ 5%LI. Efecto de la dirección a una carga de 30 N.....  | 89         |
| 4.4.1.2.9. Comportamiento de la PA6.+ 5%LI. Efecto de la dirección a una carga de 45 N.....  | 91         |
| 4.4.1.3. Estudio del efecto de la carga aplicada.....  | 92         |
| <b>V. Conclusiones.....</b>  | <b>94</b>  |
| <b>VI. Bibliografía.....</b>   | <b>98</b>  |
| <b>VII. Anexo.....</b>   | <b>104</b> |
| <b>A.1. Valores del estudio del efecto del aditivo.....</b>  | <b>105</b> |
| <b>A.2. Valores del estudio del efecto de la dirección de rayado.....</b>  | <b>114</b> |
| <b>A.3. Estudio del efecto de la carga.....</b>  | <b>127</b> |
| A.3.1. Graficas del estudio del efecto de la carga.....  | 127        |
| A.3.2. Valores del estudio del efecto de la carga.....   | 134        |
| <b>A.4. “Standard test method for evaluation of scratch resistance of polymering coatings and plasics using an instrumented scratch machine.”.....</b> | <b>143</b> |

## Abreviaturas y Símbolos

|                |  |
|----------------|--|
| $\epsilon$     | Constante dieléctrica  |
| $\mu$          | Coefficiente de fricción   |
| $\mu_d$        | Coefficiente de fricción dinámico                                |
| $\mu_s$        | Coefficiente de fricción estático                                |
| d              | Anchura de la huella de desgaste                                 |
| DMA            | Análisis dinámico-mecánico                                       |
| DSC            | Calorimetría de barrido diferencial                              |
| E              | Módulo de elasticidad o de Young                                 |
| EDS            | Espectrometría de rayos X por energías dispersivas               |
| H <sub>p</sub> | Duraza de la huella por penetración                              |
| HPLC           | Cromatografía líquida  |
| HR             | Humedad relativa   |
| H <sub>s</sub> | Dureza de rayado   |
| LC1            | Lubricante cristal líquido                                       |
| L/D            | Relación longitud/diámetro husillo                               |
| LI             | Líquido Iónico (Hexafluorofosfato de 1-hexil, 3-metilimidazolio) |
| Moly           | MoS <sub>2</sub> (disulfuro de molibdeno)                        |
| PA6            | Poliamida 6  |
| PA6+LI         | Dispersiones de LI en poliamida 6                                |
| PMMA           | Polimetilmetacrilato   |
| Pd             | Profundidad de penetración                                       |
| PC             | Policarbonato  |
| PS             | Poliestireno   |
| PTFE           | Politetrafluor-etileno   |
| Px             | Polieteramida  |
| r              | Radio esférico del punzón  |
| R              | Radio de giro del punzón   |
| RE             | Resina epoxi   |
| Rh             | Profundidad residual   |
| SAN            | Estireno-acrilonitrilo   |
| SEM            | Microscopía electrónica de barrido                               |
| T <sub>g</sub> | Temperatura de transición vítrea                                 |
| TGA            | Análisis termogravimétrico                                       |
| TPO            | Olefinas termoplásticos  |
| Xt             | Poliamida aromática  |

# I. Introducción

---

# 1.1. Polímeros

## 1.1.1. Conceptos generales

El estudio y caracterización de polímeros es una tarea cada vez más importante dentro de la ciencia y la ingeniería de materiales. Cada vez más, se hace patente la necesidad de sustitución de muchas de las piezas metálicas que forman parte de maquinarias por piezas poliméricas que realicen la misma función. Entre las razones que impulsan a desarrollar este cambio está una de las características más importantes de los polímeros, que es su baja densidad. La densidad de los materiales es muy importante en las industrias automotrices y aeroespaciales, donde una baja densidad supone menos peso y como consecuencia menos combustible para recorrer la misma distancia [1].

Para poder llevar a cabo esta sustitución es necesario el completo conocimiento del comportamiento de los polímeros, por lo que se están realizando recientemente estudios con el fin de catalogar estos materiales y ensayar posibles mejoras.

Como la propia palabra sugiere, los polímeros son materiales que están constituidos por gran cantidad de unidades que se repiten, dando lugar a moléculas de alto peso molecular, también denominadas macromoléculas [2]. Estas macromoléculas son las responsables de que estos materiales presenten propiedades únicas y diferenciadas del resto de materiales tradicionales, como son los metales y las cerámicas. Entre las principales ventajas que presentan [3-4], podemos destacar:

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

Por el contrario algunas de las principales limitaciones son:

- Bajas temperaturas de servicio.
- Inflamabilidad.
- Baja resistencia a la deformación por fluencia.
- Son poco resistentes a la abrasión y al desgaste.
- Sufren degradación por efecto de la radiación ultravioleta.

Los polímeros son, en general, compuestos de naturaleza orgánica, es decir, están formados por átomos de carbono unidos entre sí. Forman largas cadenas, debido a la capacidad del átomo de carbono para enlazarse consigo mismo, dando lugar a las macromoléculas que anteriormente citábamos. Aunque el carbono es el principal elemento de estas cadenas, podemos encontrar otros elementos como son hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, cloro, azufre o flúor [5].

## 1.1.2. Clasificación<sup>[6]</sup>

Existen numerosas clasificaciones de polímeros atendiendo a diferentes características o a su disposición molecular. Según ésta última, los polímeros se podrían clasificar en amorfos o cristalinos. La diferencia entre estos dos tipos reside en que en los polímeros amorfos las cadenas no están ordenadas mientras que en los cristalinos sí lo están. Sin embargo, esta última clasificación no es la más utilizada ni la más extendida sino que se suele clasificar a los polímeros según su resistencia a la temperatura o su comportamiento mecánico. Según esta última clasificación encontramos los polímeros termoplásticos, termoestables y elastómeros.

En los termoplásticos, las cadenas poliméricas tienen final, no están conectadas unas con otras. Como las moléculas no están enlazadas químicamente entre sí, pueden deslizarse unas sobre otras al empujarlas. Si las cadenas son flexibles, las moléculas tienen gran capacidad de deslizamiento. Cuando se calientan se pueden desplazar llegando el material a ablandarse o fundirse si se alcanza la temperatura suficiente.

Los polímeros termoestables, por el contrario, no fluyen al calentarse. Tras un proceso de curado se obtienen sólidos insolubles, que no funden al estar sus moléculas unidas químicamente. Estos polímeros termoestables presentan el inconveniente con respecto a los termoplásticos de que no son reprocesables ni reciclables.

El polímero objeto de este proyecto es la Poliamida 6 (PA6), un polímero termoplástico de ingeniería cuyas características se detallan a continuación.

### 1.1.2.1. Poliamida <sup>[5-6]</sup>

Las poliamidas son materiales amorfos transparentes cuando funden. Al enfriarse, cristalizan y quedan turbios. Esta cristalización contribuye a su rigidez, firmeza y resistencia térmica.

La poliamida no funde en un amplio intervalo de temperaturas, de hecho, pueden fabricarse radiadores de este material. Cuando alcanza el punto de fusión, pasa rápidamente al estado líquido y se puede procesar.

Químicamente, están caracterizadas por la presencia de un grupo amida en su cadena de repetición. Concretamente, el nylon pertenece al grupo de las poliamidas con la formulación  $[\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}]_x$  aunque con este término normalmente se conoce a las poliamidas que se pueden transformar en filamentos, fibras, películas y piezas moldeadas.

El Nylon se presentó comercialmente en octubre de 1938 en forma de filamento continuo de gran diámetro, para cerdas de cepillos de dientes, aunque su uso se extendió rápidamente como fibra textil. Sus aplicaciones han aumentado enormemente en la actualidad. El propósito que lo originó fue la búsqueda de una fibra conformable en frío con elevado punto de fusión. El nylon fue el primer polímero sintético, semicristalino, fuerte y resistente a temperaturas elevadas. Se convirtió en el primer *“termoplástico de ingeniería”*; siendo capaz de sustituir e incluso superar a los metales en muchas aplicaciones [7-8].

Los Nylons se encuentran entre los materiales plásticos más tenaces, son autolubricantes, impermeables a la mayoría de las sustancias químicas, especialmente al oxígeno y no son atacados por hongos o bacterias, lo que facilita su uso como recipientes de alimentos. Además, absorbe agua y posee muchas aplicaciones como aislante eléctrico.

En la tabla 1.1 se muestran las principales propiedades de uno de los *nylons* comerciales más comunes, como es la poliamida 6 (PA 6).

| <b>Propiedades generales</b>                             |   |
|--|---|
| Densidad, g/cm <sup>3</sup>                              | 1,12 - 1,14                               |
| Precio, €/Kg   | 2,7 - 3,0                                 |
| <b>Propiedades mecánicas</b>                             |   |
| Resistencia a Tracción, MPa                              | 90 - 165                                  |
| Módulo de Young, GPa                                     | 2,62 - 3,2                                |
| Límite elástico, MPa                                     | 86 - 94,8                                 |
| Alargamiento a la Rotura, %                              | 30 - 100                                  |
| <b>Propiedades eléctricas</b>                            |   |
| Resistividad eléctrica, $\Omega \cdot m$                 | $1,5 \times 10^{11} - 1,4 \times 10^{12}$ |
| Constante dieléctrica, a 60 Hz                           | 3,7 - 3,9                                 |
| Rigidez dieléctrica, kV/mm                               | 15,1 - 16,4                               |
| <b>Propiedades térmicas</b>                              |   |
| Temperatura de transición vítrea, °C                     | 44 - 56                                   |
| Coef. dilatación lineal a 20°C, $\mu m/m \cdot ^\circ C$ | 144 - 149,4                               |
| Máx. temperatura de servicio en aire, °C                 | 73 - 87                                   |

*Tabla 1.1. Propiedades de PA6 (CES 2007 Edupack).*

La poliamida 6 obtenida por hidrólisis se utiliza en inyección, extrusión y moldeo por soplado, principalmente, para fabricar fibras, piezas y películas o films. El PA 6 obtenido por polimerización aniónica se utiliza en procesos de inyección RIM (*Reaction Injection Molding*) y en moldeo rotacional. Por último, los procesos de polimerización en fase sólida están especialmente indicados para el uso en moldeo por soplado, gracias al incremento conseguido en el peso molecular y en la viscosidad.

La facilidad con la que fluye el nylon lo hace idóneo para la inyección de engranajes, contenedores y piezas para automóviles, obteniéndose piezas libres de defectos internos, buena textura superficial y ajustadas tolerancias dimensionales.

## 1.2. Aditivos de Polímeros<sup>[7-8]</sup>

Los aditivos son sustancias que se añaden a la matriz del polímero base con el fin de modificar sus propiedades.

Han de cumplir ciertos requerimientos para poder ser incorporados al material, como no ser volátiles a la temperatura de transformación, ni migrar hacia el exterior para no producir contaminación en los productos que estén en contacto con los mismos. No deben tener

ningún efecto nocivo ni durante su manipulación ni durante su uso. Los aditivos se clasifican según la función que realizan en el material, siendo los principales tipos los que se recogen en la tabla 1.2

| Denominación                         | Función  | Aditivo  |
|--------------------------------------|--|--|
| Agentes de refuerzo                  | Mejora de las propiedades mecánicas  | Fibras de vidrio o sintéticas, poliamidas aromáticas |
| Cargas                               | Mejora de la procesabilidad, reducción de costos                                     | Arcilla, talco, mica                                 |
| Retardadores de llama                | Reducción de la inflamabilidad   | Decabromobifeniléter, Hexabromociclododecano         |
| Espumantes                           | Producción de espuma, materiales ligeros y aislantes térmicos y acústicos            | Pentano, hidrazina, aire, anhídrido carbónico        |
| Estabilizantes térmicos              | Resistencia a la degradación térmica   | Aminas aromáticas, fosfitos orgánicos                |
| Estabilizantes a la luz ultravioleta | Resistencia a la degradación UV  | Negro de carbono, benzotriazol                       |
| Colorantes y pigmentos               | Modificar el color   | Óxidos metálicos                                     |
| Plastificantes                       | Reducir la rigidez del polímero, mejorar su procesabilidad                           | Ftalato de dioctilo, cristales líquidos              |
| Agentes de curado                    | Producir un polímero entrecruzado, termoestable, partiendo de un polímero ramificado | Peróxidos orgánicos                                  |
| Lubricantes                          | Disminuir la fuerza de rozamiento y el desgaste entre dos superficies                | Silicona, PTFE, grafito, MoS <sub>2</sub>            |
| Antiestáticos                        | Descarga de las cargas electrostáticas   | Éteres, ésteres de ácidos grasos                     |
| Biocidas                             | Evitar ataques y crecimientos de cultivos microbianos                                | Fenoles  |

*Tabla 1.2. Aditivos de polímeros.*

### 1.2.1. Aditivos antidesgaste

El objeto de este proyecto es el estudio del efecto de un aditivo, concretamente un líquido iónico en la matriz de Nylon 6, para aumentar su resistencia frente al rayado. No obstante, a continuación se presenta un resumen de los aditivos más empleados para reducir fricción y desgaste en los materiales poliméricos:

- *PTFE, politetrafluoroetileno [9-11].* Este aditivo presenta el coeficiente de fricción más bajo de los lubricantes internos conocidos (0,02) cuando se aplica en termoplásticos, reduciendo el coeficiente de desgaste.

- *Silicona*. Actúa como un lubricante límite cuando es añadida a un termoplástico al migrar hacia la superficie lentamente formando una película delgada y continua. La silicona se puede suministrar con distintos grados de viscosidad. Cuanto más baja sea esta viscosidad, el lubricante será más fluido y migrará a la superficie de forma más rápida. Sin embargo, una viscosidad muy baja puede dar lugar a la vaporización de la silicona durante el proceso o a que ésta migre muy rápidamente, es por esto, por lo que se debe tener muy en cuenta la estimación de vida en servicio del material.

Este tipo de aditivo se suele emplear en aplicaciones que requieran altas velocidades y bajas presiones de contacto.

Puede combinarse la silicona con el PTFE creando un efecto sinérgico en el que se complementan los efectos de ambos, en contactos metal-polímero.

- *Disulfuro de Molibdeno*. Se trata de un lubricante sólido empleado fundamentalmente en el Nylon, reduce el coeficiente de desgaste y aumenta el límite PV (producto máximo de presión y velocidad a partir del cual aparece una inestabilidad térmica seguida de un fallo del componente). Además, favorece el moldeo ayudando a conseguir una cristalización más elevada.

Presenta gran afinidad con los metales, rellena los poros de éstos en el contacto facilitando así una superficie más deslizante.

- *Grafito*. Esta sustancia se presenta en forma de polvos. Presentan una baja fricción en el contacto a altas temperaturas, por lo que se utilizan en contactos con lubricación límite. Dan buenos resultados en ambientes acuosos, utilizándose en numerosas aplicaciones que transcurren bajo el agua.
- *Fibra poliaramida*. Es un aditivo más blando y menos abrasivo que las fibras de vidrio o de carbono. Reducen de forma drástica el factor de desgaste.
- *Fibra de carbono*. Mejora las propiedades térmicas y mecánicas e incrementa la conductividad térmica y eléctrica. Mejoran la resistencia al desgaste del polímero actuando en un mayor grado de lo que lo haría una carga equivalente de fibra de vidrio.
- *Fibra de vidrio*. Mejora las propiedades mecánicas y térmicas del polímero base. Sin embargo, incrementa el coeficiente de fricción y desgaste en polímeros [10-11].

### 1.2.1.1. Líquidos iónicos<sup>[12-13]</sup>

#### 1.2.1.1.1. Definición<sup>[13]</sup>

Los líquidos iónicos son sales que funden a temperaturas inferiores a 100°C. La mayoría son líquidos a temperatura ambiente, de hecho, son los que presentan su punto de fusión por debajo de esta temperatura los que tienen mayor interés en la mayoría de las aplicaciones. La principal característica que comparten con las sales fundidas es el amplio intervalo de temperaturas en las que se encuentran en estado líquido. Sin embargo, la

diferencia entre éstos y las sales fundidas reside en que los líquidos iónicos se encuentran en estado líquido a temperaturas muy inferiores de las que lo hacen las sales fundidas.

Los líquidos iónicos están compuestos por un catión orgánico que contiene nitrógeno, fósforo o azufre. Los más comunes son los derivados de imidazolio o amonio con aniones como tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, bis(trifluorometilsulfonil)amida, etc. Existen numerosos cationes y aniones cuyas combinaciones pueden dar lugar al descubrimiento de un gran número de líquidos iónicos diferentes. El número potencial de LI es del orden de  $10^8$ . Obtener un nuevo líquido iónico es relativamente fácil, pero la dificultad está en caracterizarlo según sus propiedades y definir sus aplicaciones concretas.

La síntesis de los líquidos iónicos requiere dos etapas bien diferenciadas:

- La formación del catión, que proporcionará el líquido iónico.
- La reacción de intercambio iónico que dará lugar al producto deseado.

Debido a que los líquidos iónicos presentan una presión de vapor prácticamente nula, estas sustancias están consideradas como disolventes benignos o verdes comparados con los disolventes orgánicos volátiles.

Las propiedades favorables de los líquidos iónicos se pueden resumir en la siguiente relación:

- Extremada baja volatilidad
- Bajo punto de fusión
- Elevada estabilidad térmica y química
- Nula inflamabilidad
- Elevada conductividad iónica
- Alta conductividad térmica
- Alta capacidad calorífica
- Amplia ventana de potencial electroquímico

Además de la baja presión de vapor que caracteriza a los LI, la posibilidad de variar sus propiedades físicas o químicas y con ello sus posibles aplicaciones, variando los cationes o aniones que forman estas sustancias es otra característica que los hace realmente valiosos.

Algunas de estas propiedades se resumen a continuación:

- *Baja presión de vapor.* A diferencia de las sales fundidas, los líquidos iónicos presentan una débil interacción coulombica entre iones, lo que limita la formación de pares iónicos necesarios para que se produzca la volatilización de las sales. Este aspecto hace que los LI sean fácilmente manejables y permite la destilación en los procesos para recuperar los productos o sustratos disueltos en ellos, ya sea catálisis, extracciones líquido-líquido, etc.
- *Estabilidad térmica.* Los líquidos iónicos se encuentran en estado líquido en un intervalo de temperaturas mayor que el de los disolventes moleculares comunes. El límite superior de temperatura está determinado normalmente por la temperatura de descomposición térmica, que se encuentra entre 350°C y 400°C para líquidos iónicos con cationes orgánicos.

Como se puede ver en la figura 1.1, los datos de descomposición obtenidos mediante análisis termogravimétrico (TGA) para un grupo de sales de imidazolio agrupadas según el tipo de anión muestran que las temperaturas de descomposición varían con el tipo de anión, cumpliéndose el siguiente orden general de estabilidad térmica:

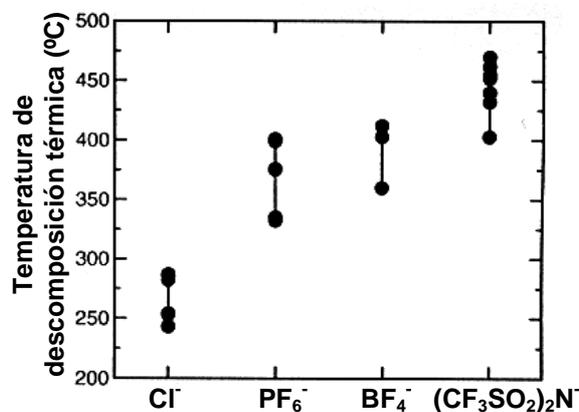
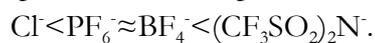


Figura 1.1. Rangos de la temperatura de descomposición

En la figura 1.2 se representa la estabilidad térmica del hexafluorofosfato de 1-hexil, 3-metilimidazolio, líquido iónico utilizado en este proyecto, en función del tiempo a diferentes temperaturas.

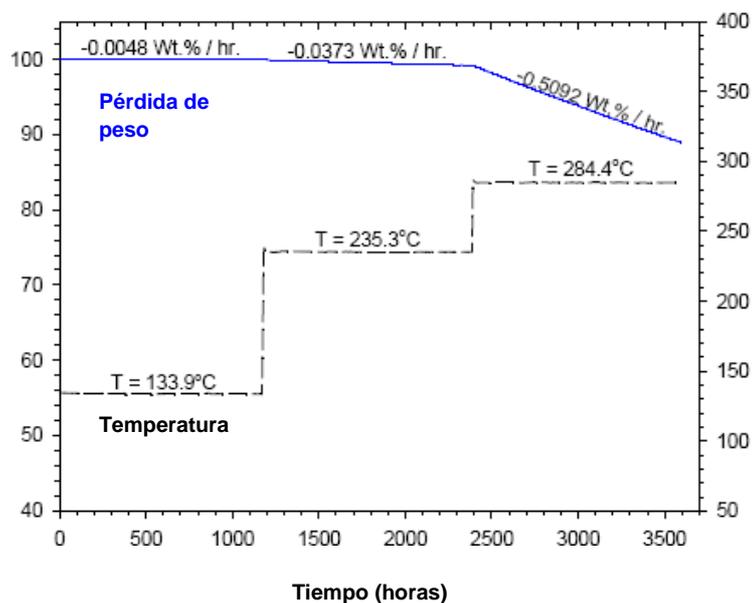


Figura 1.2. Estabilidad térmica de LI utilizado en función del tiempo a diferentes temperaturas

- *Estabilidad química.* Depende de la composición de los cationes que contenga el LI y de sus reacciones o comportamiento químico.
- *Bajo punto de fusión.* Los líquidos iónicos tienen el punto de fusión, normalmente, por debajo de la temperatura ambiente, llegando, en algunos casos, a ser de -100°C.

El punto de fusión depende fuertemente de la longitud de la cadena alquílica, de su simetría, de su carga y de la distribución de la misma.

- *Densidad superior a la del agua.* Los valores de densidad medios para los líquidos iónicos, hasta el momento, varían entre 1,12 y 2,24 g/cm<sup>3</sup>. La densidad es la propiedad física menos sensible a la variación de la temperatura. Además, la presencia de impurezas tiene mucha más influencia en la viscosidad que en la densidad.
- *Viscosidad elevada.* La viscosidad de los LI es mayor que la de los disolventes moleculares convencionales y está comprendida entre 10 y 500cP, valores muy superiores a los correspondientes al agua. Esta propiedad en los líquidos iónicos presenta una fuerte dependencia con la temperatura [14] y se ve afectada por la presencia de impurezas que contenga el líquido iónico [15]. Para el mismo catión, el cambio de anión influye mucho en la viscosidad. También la viscosidad se ve afectada por la naturaleza del catión orgánico.
- *Buenas propiedades electroquímicas.* Los líquidos iónicos poseen una serie de propiedades que los convierten en disolventes adecuados para procesos electroquímicos. Presentan una gran estabilidad a la oxidación/reducción, resistiendo un amplio rango de potenciales con relativamente buena conductividad eléctrica.
- *pH variable.* Su acidez varía de unos a otros, pudiéndose encontrar líquidos iónicos ácidos, neutros o básicos.
- *Color.* Son incoloros en estado puro. A veces presentan ciertas tonalidades, siendo las impurezas las causantes de la mayor parte de éstas.
- *Elevado poder de disolución.* Los líquidos iónicos son considerados como disolventes polares. Poseen una polaridad similar a los alcoholes de cadena corta u otros disolventes apróticos polares. A la hora de determinar la polaridad de los LI debemos tener en cuenta la longitud de la cadena alquílica y la naturaleza del anión. Por lo tanto, para un mismo anión, la polaridad del LI decrece al aumentar la longitud de cadena. También tiene una influencia importante la naturaleza del anión [16], pudiendo ajustarse el valor de la constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) mediante cambios del catión y del anión.

Los resultados experimentales obtenidos presentan valores de  $\epsilon$  marcadamente menores que los esperados [16]. Sin embargo, se debe tener en cuenta que las teorías establecidas para describir las interacciones dipolares en los líquidos moleculares no pueden trasladarse con facilidad a los LI, debido a su particular organización, por lo que conceptos como la polaridad de los LI requieren un cuidadoso estudio.

- *Solubilidad de los líquidos iónicos.* La solubilidad de los líquidos iónicos en disolventes orgánicos depende de la constante dieléctrica del disolvente. Cuando ésta es mayor de 6, exceptuando el caso del agua, el disolvente orgánico suele ser miscible con el líquido iónico.

- *Solubilidad de gases.* La solubilidad de gases es generalmente buena y los hace disolventes atractivos para llevar a cabo hidrogenaciones catalíticas, carbonizaciones, hidroformilaciones y oxidaciones aeróbicas [17].
- *Hidrofilicidad/hidrofobicidad.* Todos los LI estudiados hasta la fecha son higroscópicos. Algunos son totalmente solubles en agua mientras que otros se saturan, formando un sistema bifásico [18]. Los aniones pequeños del tipo de los haluros generalmente producen LI solubles en agua, mientras que la presencia de aniones grandes, genera LI hidrofóbicos. Sin embargo, el agua es la impureza más común en los LI, encontrándose incluso en los hidrófobos [19], que pueden llegar a absorber rápidamente la humedad del ambiente.

#### 1.2.1.1.2. Toxicidad y biodegradabilidad de los líquidos iónicos

La prácticamente nula volatilidad que presentan los líquidos iónicos reduce las potenciales vías de exposición, siendo el contacto con la piel y la ingestión las únicas vías posibles de toxicidad.

La mayoría de los líquidos iónicos que se han investigado son irritantes y tienen una toxicidad comparable a los disolventes orgánicos convencionales [20]. No obstante, algunos estudios han mostrado que es posible el diseño de líquidos iónicos no tóxicos mediante la adecuada selección del catión y el anión constituyentes.

Los líquidos iónicos son biodegradables, especialmente cuando presentan un grupo éster en la cadena alquílica lateral del catión [21-23].

#### 1.2.1.1.3. Aplicaciones de los líquidos iónicos

Los primeros líquidos iónicos fueron sintetizados con fines electroquímicos para utilizarlos en baterías, ya que se caracterizan, como hemos mencionado anteriormente, por tener un amplio rango de estabilidad electroquímica, altas conductividades, alta estabilidad térmica y un punto de fusión relativamente bajo. La constatación posterior de que éstos presentaban una gran utilidad como medios de reacción tanto en procesos químicos como bioquímicos, suscitó un interés creciente, consolidando su estudio y potenciando el desarrollo de nuevos líquidos iónicos.

Debido a su extremadamente baja volatilidad, se conoce a los líquidos iónicos como disolventes *verdes*. En el campo de la ingeniería, existen diversas áreas en las que los LI se están aplicando como nuevos materiales “verdes” [24]:

- **Sistemas de energía solar.** La conversión de la energía solar en calor necesita fluidos térmicos con propiedades físicas y térmicas únicas, que no siempre pueden alcanzarse con los materiales comerciales. Los LI tienen una estabilidad térmica y unas capacidades caloríficas superiores a los fluidos térmicos convencionales, siendo capaces de almacenar cantidades considerables de calor. Se han investigado [25] las características térmicas y de corrosión de varios LI que pueden utilizarse en este tipo de aplicaciones. También se ha propuesto su uso como electrolitos en las células solares [26], debido a sus buenas propiedades eléctricas y su compatibilidad con las resinas epoxi utilizadas en la construcción de estas células.

- **Industria electroquímica.** La amplia ventana de potencial electroquímico y la buena conductividad eléctrica (hasta 4 V y 10 mS·cm<sup>-1</sup> respectivamente [27]) de los LI, así como el amplio rango de líquido y la habilidad para la solvatación de compuestos han provocado su uso como electrolitos de baterías, células de combustible, etc. Se ha demostrado [28] que los LI miscibles con agua pueden tener una aplicación importante en campos como la electrocatálisis y la síntesis bioelectroquímica, así como para fabricar electrolitos compuestos de LI/polímero [29].
- **Cristales líquidos.** Aunque se han identificado numerosas moléculas termotrópicas, sólo se han estudiado un número limitado de estructuras cristalinas de los LI [30-31].
- **Membranas líquidas soportadas (SLM).** Las SLM son un tipo único de membranas de sólidos porosos impregnadas con líquido. Sin embargo, tienen problemas de pérdidas del líquido por vaporización o disolución que quedan eliminados al usar los LI.
- **Química analítica.** Los LI han sido utilizados en cromatografía de gases, cromatografía líquida (HPLC) y electroforesis.
- **Plastificantes.** La necesidad de plastificantes con propiedades térmicas y de volatilidad mejoradas, que puedan ser usados a baja temperatura ha motivado la investigación de los LI en este campo, encontrándose buenos resultados para el PMMA (polimetilmetacrilato).
- **Dispersantes y tensioactivos [32].** En general, se han utilizado LI “no-convencionales” como aditivos en la formulación de sistemas de recubrimientos.
- **Biosensores.** Se ha demostrado recientemente [33] que diversos LI de imidazolio, usados ampliamente en otras aplicaciones, tienen un gran potencial como disolventes biosensores para sustancias poco solubles en agua como los pesticidas, fungicidas y drogas ilícitas.
- **Combustible para reactores de uso espacial.** La naturaleza de los LI está siendo investigada [34] para desarrollar nuevos materiales con alta densidad de energía que puedan ser usados como monopropulsores líquidos para cohetes.
- **Mineralogía.** La síntesis de LI con índices de refracción mayores de 1,4 [35] permite su uso como fluidos de inmersión para el examen de las inclusiones en gemas y minerales.
- **Lubricantes.** Los LI tienen todas las propiedades que un buen lubricante necesita: baja volatilidad, alta estabilidad térmica, y baja temperatura de fluidez. En este sentido, se han utilizado como lubricantes externos en variedad de contactos metal-metal [36-43], metal-cerámico [40, 42, 44-45], cerámico-cerámico [42, 45-47] y polímero-metal [48-50] así como aditivos autolubricantes de polímeros [51-54].
- **Otras.** Otras aplicaciones más puntuales de los LI han sido el desarrollo de un termómetro óptico y de una tinta libre de disolventes orgánicos.

Desde 1990, y de forma gradual, las compañías han ido incorporando los LI a sus procesos industriales: en el proceso de cloración y de extracción de ácido de BASF [55]; en procesos de fase líquida de Eastman Chemical y en un proyecto de baterías de Degussa.

Sin embargo, la implementación de los LI en la industria tiene aún ciertos retos:

- La falta de datos sistemáticos de sus propiedades físicas. Se están realizando esfuerzos [30, 56-57] para recopilar datos de las distintas familias de LI, así como para desarrollar bases de datos que puedan ser consultadas a la hora de decidir qué LI utilizar para una reacción o aplicación particular.
- Sintetizar LI libres de impurezas como el agua, haluros, plata y otros iones metálicos. Como se ha comentado anteriormente, estas impurezas tienen un gran impacto en sus propiedades físicas.
- Determinar si los LI son de verdad “verdes”: si se degradan con el tiempo, si son potencialmente dañinos a largo plazo, cómo manejar sus residuos, etc. Existen grupos de investigación conjuntos con la industria [58-59], para determinar los peligros eco-toxicológicos de los LI y proponer una estrategia que considere el ciclo total de vida de estos nuevos materiales. Diversos grupos [24, 61-62] trabajan en el reciclaje y tratamiento de los residuos producidos por los LI.

### 1.3. Tribología de polímeros

La tribología de los metales está bien estudiada pero no ocurre lo mismo con los polímeros. La principal razón es porque son materiales con comportamientos realmente complejos de definir. La capacidad de conexión de los átomos en polímeros hace dudosa la aplicación de la tribología del metal a éstos.

Los factores que afectan a las propiedades tribológicas de los polímeros son, entre otras [1]:

- Estructura y posición de macromoléculas sobre la superficie.
- Grado de cristalinidad.
- Tipo de polímero
- Composición de las mezclas.
- Orientación de cadenas adquiridas en procesos como extrusión.
- Estructura molecular lineal.

Los principales problemas que son objetos de numerosos estudios son el desgaste y la fricción, relacionados en algunos casos como se verá posteriormente. Estos conceptos forman parte de la llamada tribología. Se trata de una ciencia que estudia la mecánica del contacto entre superficies móviles y que generalmente van acompañadas de dispersión de energía. Atendiendo a esta definición, podemos decir que el estudio de la tribología de un material engloba el estudio de su fricción, desgaste, abrasión, lubricación, resistencia al rayado y diseño de las superficies en contacto durante el movimiento.

### 1.3.1. Desgaste

La definición de desgaste, según la norma ASTM G 40-05, es el daño que se produce en una superficie sólida, generalmente con pérdida progresiva de material, debido al movimiento relativo entre la superficie y otra sustancia o sustancias en contacto con ella.

Otra forma de definir el desgaste es como la pérdida no deseada de material sólido de superficies sólidas debido a la interacción mecánica. Según esta definición, el desgaste puede ser determinado por el volumen desprendido tras una operación o lo que es lo mismo, por control entre el peso inicial y el final.

Esta pérdida de volumen se materializa en forma de partículas de material que se separan de la pieza. Existen estudios que clasifican el desgaste según la forma de las partículas desgastadas [62]. La cantidad de partículas desgastadas depende de la fricción en la manera en que cuando se produce fricción (resistencia que encuentra un cuerpo cuando se mueve sobre la superficie de otro) se produce una pérdida de energía cinética en el movimiento que se disipa a su vez en forma de calor y en energía que interviene en procesos de deformación que acaban produciendo el desprendimiento no deseado de material o desgaste.

### 1.3.2. Fricción

La fricción se puede definir como la resistencia al movimiento relativo entre dos materiales que están en contacto.

El coeficiente de fricción dinámico se define como la relación entre la fuerza de rayado y la carga aplicada (fuerza normal). Desde el punto de vista energético, esta definición de coeficiente de fricción expresa la naturaleza de la disipación de energía mencionada anteriormente durante el contacto dinámico.

Por tanto, se define la fricción como la fuerza tangencial de resistencia a un movimiento relativo de dos superficies de contacto.

$$F = \mu \cdot N \quad (1)$$

Donde  $N$  representa la fuerza normal a la superficie y  $\mu$  la fricción. Esta fricción puede ser de dos tipos: *fricción estática* ( $\mu_s$ ) y *dinámica* o *cinética* ( $\mu_d$ ); dependiendo de si la muestra a la que se le somete a una carga está en movimiento o no.

La fricción estática es el cociente entre la fuerza requerida para crear movimiento en una superficie y la fuerza que presiona a la vez el punto de contacto entre las dos superficies.

La fricción dinámica, por el contrario, es el cociente entre la fuerza requerida para sustentar movimiento en una velocidad superficial especificada y la fuerza que presiona a la vez el punto de contacto entre las dos superficies.

### 1.3.4. Dureza

La dureza de rayado o *Scratch hardness*, se define, según la norma ASTM D7027-05, como la carga normal aplicada por el punzón en el área proyectada. Normalmente suele tener un significado equivalente a la presión del indentador en la muestra durante el rayado.

Para un material viscoelástico hay una parte del material recuperado que soportará parcialmente el indentador. Para este tipo de material, la dureza de rayado se define como

$$H_s = \frac{W}{A} = q \frac{4W}{\pi d^2} \quad (2)$$

Donde:

W: Carga normal aplicada.

d: Ancho de la huella.

q: Parámetro que varía según la respuesta del material y su soporte el indentador.

Para materiales viscoelásticos,  $q > 1$  [63].

La dureza de rayado se diferencia de la dureza normal en muchos aspectos. La dureza normal, o dureza, se define como la resistencia de un material en contra de la deformación producida por la penetración de un indentador vertical (cercano a las condiciones estáticas) medido como la fuerza de reacción por unidad de área de contacto entre el indentador y el material probado.

La dureza de rayado representa la respuesta del material bajo una deformación superficial que involucra una zona localizada de alta tensión, en la cual los materiales fallan por deformación plástica y/o rotura frágil, dependiendo de la naturaleza del material rayado. Cuando se produce deformación debida a un contacto dinámico, como es el proceso de rayado, en el que existe un movimiento del punzón, la energía requerida para la deformación está reflejada en la fuerza de rayado o en la carga aplicada..

La fuerza de rayado variará según los mecanismos de eliminación del material y de la fricción interfacial entre el indentador y el material. Esta fuerza también está enormemente influenciada por el ángulo de ataque del indentador, parámetro que proporciona la tensión local dada al material durante el rayado y que, como consecuencia, puede cambiar el modo de deformación del material.

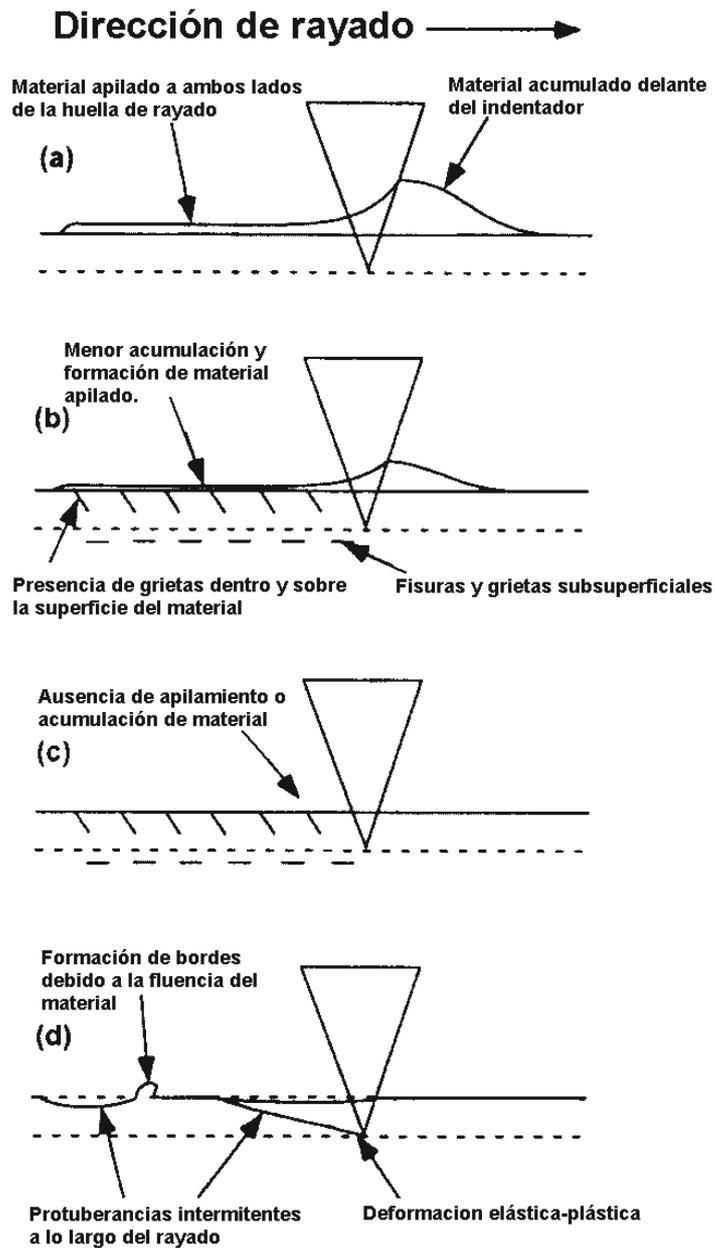
### 1.3.5. Resistencia al rayado<sup>[1]</sup>

Históricamente, se ha estudiado la dureza de un material o su resistencia al desgaste con métodos estáticos.

Scratch es una técnica de rayado consistente en deformar la superficie de una muestra por hendidura bajo la carga de un punzón duro en movimiento. La carga aplicada se puede mantener constante y repetir el rayado sobre la misma huella un número determinado de veces (ensayo conocido como ensayo de multirayado). Otro tipo de rayado es el rayado conocido como *progresivo*. En éste se va aumentando la carga progresivamente conforme el punzón va avanzando su recorrido por la superficie. Se trata de una técnica dinámica en la

cual se aplica una carga a un material de manera que exista un movimiento relativo entre el elemento que aplica la carga y la superficie a la que se aplica.

Para evaluar la resistencia al rayado, normalmente se define una carga crítica,  $L_c$ , como la menor carga a la que la superficie de la muestra resulta dañada.



*Figura 1.3. Esquema representativo del proceso de rayado.*

En el esquema de la figura 1.3 se representa la respuesta de los polímeros al indentador. Si el material es dúctil (figura 1.3a), se deforma visco-plásticamente y se acumula a los lados de la huella y en el frente de avance del indentador.

En el caso de la figura 1.3b, el material muestra tanto deformación dúctil como fractura frágil, de manera que la acumulación de material deformado plásticamente es menor. En este caso pueden aparecer grietas en la superficie o bajo la misma. La forma y dirección de propagación de las grietas dependerá del material y de los puntos de máxima acumulación de tensiones.

Una respuesta totalmente frágil como la representada en la figura 1.3c, se ha observado exclusivamente en materiales cerámicos y vidrios. En el caso de los elastómeros (figura 1.3d) el flujo viscoso del material provoca la aparición de bordes deformados y partículas de desgaste.

### 1.3.6. Relación de parámetros

Recientemente, se han invertido muchos esfuerzos en relacionar la dureza con el desgaste. Hasta hoy, no se disponen de datos concretos que demuestren una relación entre ambos. Esto puede ser debido a que existen numerosas pruebas para caracterizar la dureza y cada una de ellas puede dar un resultado distinto. Además, dependiendo de la naturaleza del material y de sus propiedades mecánicas puede ser que al ensayar con un material concreto éste presente más dureza y menos desgaste cumpliendo así con una proporcionalidad desgaste-dureza o que entre dos materiales uno sea más duro y presente más desgaste que otro por su condición de material frágil.

Brostow [1] ha propuesto un método para evaluar la resistencia al rayado en los ensayos de multirayado. Como se observa en la figura 1.4, el ensayo de multirayado (15 rayados en este caso) realizados sobre teflón, produce gradualmente una estabilización del aumento de la medida de la profundidad residual (profundidad de la huella tras la recuperación viscoelástica del material) de la huella. Observándose un comportamiento asintótico con el número de rayados. Esto último supone que el material presenta en los últimos rayados una alta cohesión. Así, se define una medida de desgaste  $W(L)$  para un cortador geométrico con carga  $L$  como:

$$W(L) = \lim_{n \rightarrow \infty} R_n(L) \quad (3)$$

Donde  $n$  representa el número de rayados.

Usando el mismo razonamiento, se alcanza una expresión para la determinación de una carga asintótica:

$$W = \lim_{L \rightarrow \infty} W(L) \quad (4)$$

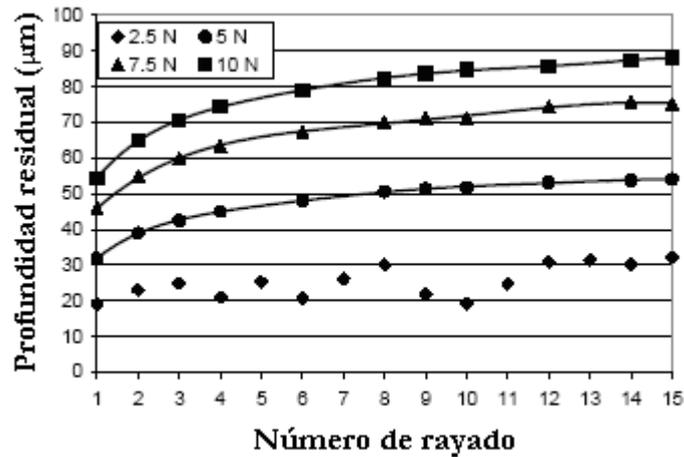


Figura 1.4. Resultados de desgaste para Teflón. Profundidad residual en ensayos realizados a carga variable.

En base a la expresión (3), Brostow [64] logra establecer una conexión entre los parámetros dinámico-mecánicos y el valor asintótico de la resistencia al desgaste, profundidad de penetración y profundidad residual, ya que el objetivo de los numerosos estudios basados en la técnica de scratch en polímeros es, en su mayoría, lograr relacionar las características mecánicas de los polímeros con los resultados obtenidos de las pruebas de multirayado, esto es, fricción y dureza.

Una herramienta que puede ser útil para relacionar las características mecánicas de un polímero con los resultados obtenidos en los ensayos de rayado es el mapping. Se trata de un nuevo método en el que se pueden ilustrar los resultados obtenidos de la caracterización tribológica de polímeros.

Los mapas de scratch (mapping) correlacionan entre las propiedades mecánicas superficiales y los datos de fricción obtenidos en el proceso de rayado. No obstante, estos mapas no proporcionan toda la información necesaria sobre los mecanismos de daño [65].

Las propiedades de deformación, como el límite de elasticidad, están consideradas como las propiedades más importantes y es en materiales que presentan deformación plástica donde es posible relacionar dicha deformación o límite de elasticidad con la llamada *dureza normal*, definida como la carga por unidad de área de contacto proyectada.

$$H_N = cY \quad (5)$$

$H_N$ : Dureza normal.

$c$ : Coeficiente adimensional, su valor depende del tipo de material y de la cantidad de esfuerzo impuesto al sistema.

$Y$ : Límite de elasticidad.

Para materiales perfectamente plásticos, con un valor de límite de elasticidad constante, el valor del coeficiente  $c$  se establece en 3 unidades. El origen de este valor reside en que 2/3 de la presión media de deformación del contacto es presión de naturaleza hidrostática y no contribuye a la deformación plástica. El 1/3 de presión ejercida restante se da en forma de esfuerzo cortante y sí contribuye a la deformación plástica.

En materiales viscoelásticos hay más retardo en la penetración debido a la relajación elástica en la pieza, de modo que el coeficiente  $c$  toma el valor de 1,5 unidades.

Si se analiza el problema existente en los polímeros debido a su comportamiento elástico-plástico, los últimos métodos de análisis de indentación más avanzados utilizan la relación entre el módulo de Young ( $E$ ) y el límite elástico ( $Y$ ) el cociente  $E/Y$  para tener en cuenta la elasticidad de la probeta [65].

## 1.4. Rayado

El test de dureza de rayado fue la primera técnica de determinación de la dureza desarrollada a principio del siglo XIX. Se pretendía clasificar los materiales según su resistencia a la deformación por contacto. De hecho existe una escala, la escala de Mohs, para diez materiales minerales a los cuales se les asigna un número según la dureza presentada al frotarlo con otro material. Esta teoría se basa en que si un material que es frotado contra otro deja una marca de rayado en la superficie de éste, el primero será más duro. Sin embargo, otros métodos como la determinación de la dureza Brinell (1900) obtuvieron mayor importancia debido a su efectiva aplicación en materiales que se deforman plásticamente, como los metales.

Otro tipo de técnica se basa en estudiar las propiedades superficiales durante la indentación, concretamente en el punto de contacto con el material. Este análisis es capaz de prevenir las distribuciones de los esfuerzos bajo cargas. Las posibles soluciones de las que se sirve este método están basadas en el tipo de indentador utilizado. Se puede realizar una primera clasificación en dos tipos de indentadores.

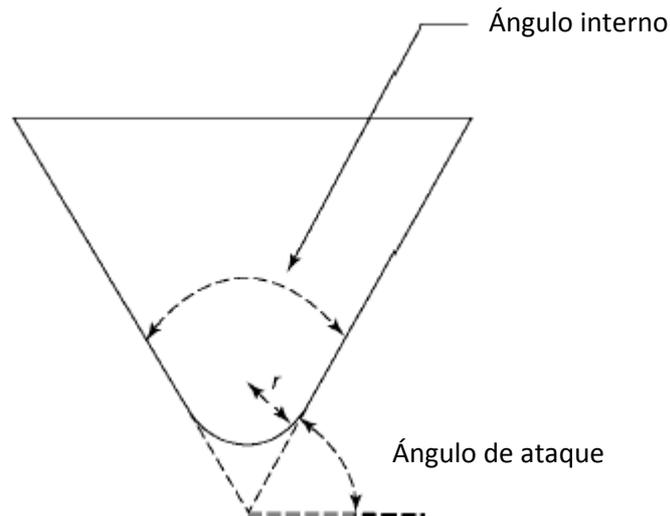
- Indentador que impone una deformación constante (cuña o cono).
- Indentador en el que la deformación crece conforme crece la profundidad de penetración (esfera o cilindro).

En el primero de los casos, la geometría del indentador viene definida por dos parámetros: ángulo de ataque y radio del vértice ( $r$ ), como se muestra en la figura 1.5. Estos parámetros son de vital importancia en el momento de analizar el comportamiento de los polímeros frente al rayado ya que se ha demostrado que se dan diferentes regímenes de deformación variando el ángulo de ataque del indentador [65].

También se han publicado estudios [66] en los que se relaciona directamente la fuerza de fricción con la presión de contacto con indentadores cónicos con un ángulo pequeño.

De forma general, la deformación es más severa conforme aumenta el ángulo de ataque, por lo que es muy probable observar cómo cambian los modos de deformación y el coeficiente de fricción al cambiar el ángulo de ataque o el radio, ya que se han comprobado resultados similares al variar este parámetro del indentador.

Es por esto que en base a la relación existente entre el modo de deformación y el ángulo de ataque se puede estimar el coeficiente de fricción durante el proceso de rayado.



**Figura 1.5.** Figura de un indentador cónico y sus parámetros más representativos.

Briscoe [65], afirma que la deformación es proporcional a la tangente del ángulo de ataque o ángulo que forma la pendiente del indentador y la superficie del material ( $\theta$ ). Esta proporción se materializa en una constante de proporcionalidad que depende de la naturaleza del material. Por ejemplo, para metales dúctiles la deformación efectiva provocada por un indentador con forma de cono o cuña se podría calcular mediante la expresión (6). Sin embargo, para materiales de naturaleza viscoelástica esto no se cumple y se debería establecer una nueva constante de proporcionalidad.

$$\epsilon_s = 0.2 \operatorname{tg}(\theta) \quad (6)$$

De la misma forma, para el caso de indentadores esféricos se afirma que la deformación es proporcional al valor del cociente del radio de indentación ( $r$ ) y el radio del indentador ( $R$ ).

Para el caso que nos ocupa, como es el estudio del comportamiento frente al rayado de polímeros, Briscoe propone el uso de la función  $(E/Y)\operatorname{tg}(\theta)$  o  $(r/R)\operatorname{tg}(\theta)$  dependiendo del tipo de indentador. Éstas funciones han sido comprobadas en PMMA, UHMWPE y PTEE.

Uno de los principales aspectos que diferencian el método tradicional de indentación del método de rayado es el área aparente. En el método tradicional, la deformación es simétrica y el indentador es soportado uniformemente por el área de contacto. Sin embargo, en el método de rayado, donde se da una significativa cantidad de deformación plástica, el indentador sólo está soportado completamente por la parte delantera de la pieza. El completo control de este aspecto del proceso de rayado de un material es muy importante en cuanto a que caracterizará la manera de determinar la dureza de rayado, la cual según numerosos autores es una de las medidas de resistencia al rayado más comunes.

Se trata de un concepto basado en la indentación estática. Se definen así dos parámetros, la dureza de rayado ( $H_s$ ) y la dureza de la huella obtenida por penetración ( $H_p$ )

$$H_s = \frac{\text{Carga normal aplicada}}{\text{Área de apoyo de carga aparente}} \quad (7)$$

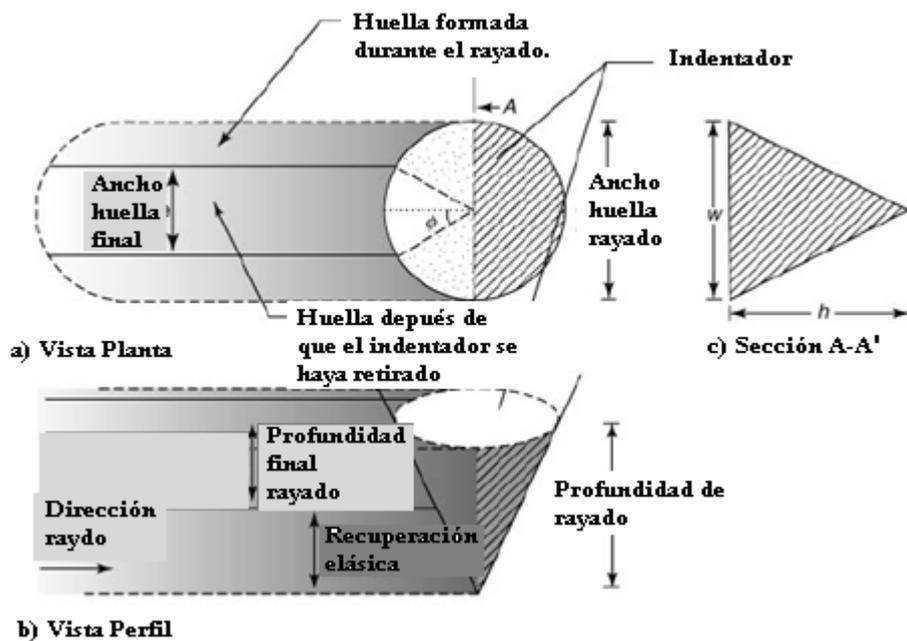
$$H_p = \frac{\text{Carga tangencia}}{\text{Área de apoyo de carga aparente}} \quad (8)$$

La definición de área de contacto o de apoyo de carga es un aspecto que ha creado mucha controversia. Cuando la muesca creada por el rayado se forma, se pueden dar tres tipos de deformaciones:

- Deformación elástica, dentro del surco.
- Deflexión elástica, formada por el desplazamiento vertical del borde del contacto.
- Deformación plástica, resultado de la deformación residual de la huella.

En el estudio de materiales polímeros, se dan numerosas dificultades a la hora de definir el área de contacto y se hacen dos distinciones:

- Área de contacto aparente: Supone el área proyectada por la mitad del cono.
- Área de contacto real: Supone la curva de la mitad frontal del indentador en contacto con la muestra [66].



**Figura 1.6.** Diagrama esquemático de las diferentes geometrías de la huella durante el proceso de rayado.

En la figura 1.6 se representa un diagrama en el que se indican las geometrías de una huella de rayado, con vistas planta y de perfil.

Además, existe más complejidad cuando el material es elástico o viscoelástico, caso que se da en los polímeros. Esta complejidad es debida a que el material tiene una recuperación muy rápida, recuperando inmediatamente después del paso del indentador. Este efecto se observa en el porcentaje de recuperación obtenido en los resultados obtenidos del proceso de multirayado. La cantidad de material recuperado depende de las características de esfuerzo de relajación en la región rayada [65].

Para un material viscoelástico hay una parte del material recuperado que soportará parcialmente el indentador. Para este tipo de material, la dureza de rayado se define mediante la expresión (2).

### 1.4.1. Mecanismos de daño<sup>[66-67]</sup>.

Existen numerosas interpretaciones de los diferentes mecanismos del daño de un polímero mediante rayado. Todavía no se ha llegado a una conclusión unificada de la secuencia de cambios que experimenta un material en su superficie cuando se le somete a un proceso de rayado con una carga determinada, ya sea un proceso de rayado progresivo (la carga aumenta conforme se desplaza el punzón) o un proceso de multirayado (repetidas pasadas del punzón sobre la misma huella a una carga constante).

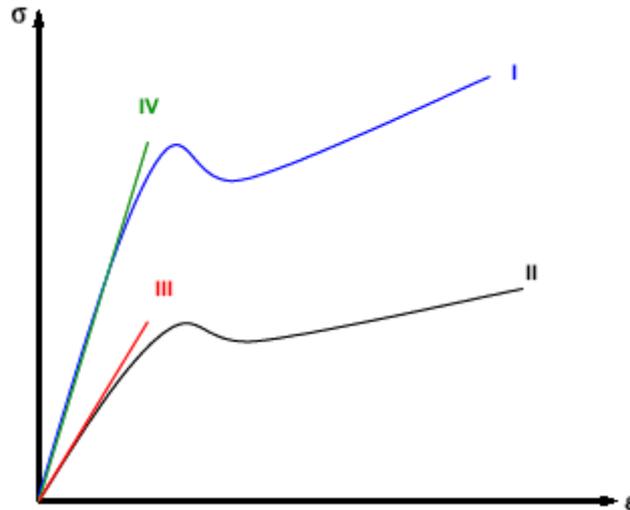
Existen algunos estudios en los que mediante modelos de elementos finitos, se predice el daño en un polímero rayado. Jiang [67] genera una simulación con elementos finitos en los que con 512 elementos simula una huella de rayado.

Por otro lado, el mismo autor intenta clasificar las distintas respuestas al rayado de diversos polímeros, con este fin, se clasifican los polímeros en cuatro categorías:

- **Dúctiles y duros (I).**  
Muestran una alta ductilidad y una alta resistencia a la tracción. Un ejemplo de este tipo de material es PC (Policarbonato)
- **Dúctiles y blandos (II).**  
Muestran una baja resistencia a la tracción pero una alta ductilidad. En este tipo de materiales aparece daño bajo una pequeña carga ( TPO).
- **Frágiles y blandos (III).**  
Muestran una baja resistencia a la tracción y una baja ductilidad. En estos materiales puede aparecer un daño pequeño a bajas cargas (PS). Conforme aumente la carga aplicada, aparece más daño en forma de microfracturas y de *Fish-scale*.
- **Frágiles y duros (IV).**  
Muestran alta fragilidad, por lo que debe aplicarse una alta carga para que la superficie del material muestre indicios de daño. RE es un ejemplo de éste tipo de material.

En la figura 1.7 se muestran las distintas curvas tensión-deformación de cuatro grupos de materiales en los que se puede preveer su distinto comportamiento.

La comprensión de la evolución del proceso de dañado de la superficie de un material como una función del crecimiento de la carga normal aplicada y su correspondiente esfuerzo causado en la estructura del material mencionado es fundamental para poder relacionar el comportamiento frente al rayado con las características del material.



**Figura 1.7.** Curvas tensión-deformación para los distintos tipos de materiales.

Así, las distintas fases de daño que se postulan son las siguientes:

#### *ZONA DE INICIO DE DAÑO*

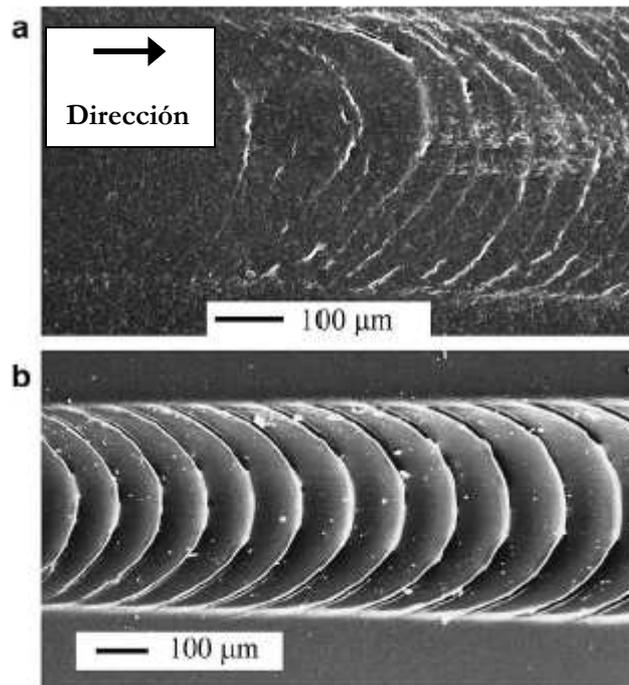
Para todos los materiales ensayados, sólo hay una pequeña cantidad de deformación observada bajo niveles pequeños de carga y de tensión. Ésto incluye una total recuperación elástica de la deformación, una deformación viscoelástica dependiente del tiempo y una pequeña deformación plástica no recuperable, resultado de una indentación compresiva.

Para polímeros como PC y RE, no hay muestras de daño hasta que no se alcanza una alta carga normal aplicada por el indentador debido a su alta resistencia en la deformación y a su alta recuperación elástica. Sin embargo, polímeros como PS o TPO muestran distintas formas de daño provocado por el rayado en esos niveles de carga.

#### *FISH-SCALE ZONE*

Con un aumento de la carga normal aplicada, el TPO comienza a estar sometido a deformación plástica, formando marcas cóncavas cíclicas orientadas a la dirección de rayado. La figura 1.8.a. muestra la transición desde la zona de inicio de daño hasta la *fish-scale*. Si la carga normal sigue creciendo, el daño *fish-scale* puede convertirse en huellas bien marcadas, como las que se presentan en la figura 1.8b.

El daño *fish-scale* está mayoritariamente dominado por las huellas plásticas que dejan los substratos de material bajo el punzón y es uno de los fenómenos más observados en los polímeros de base PS.



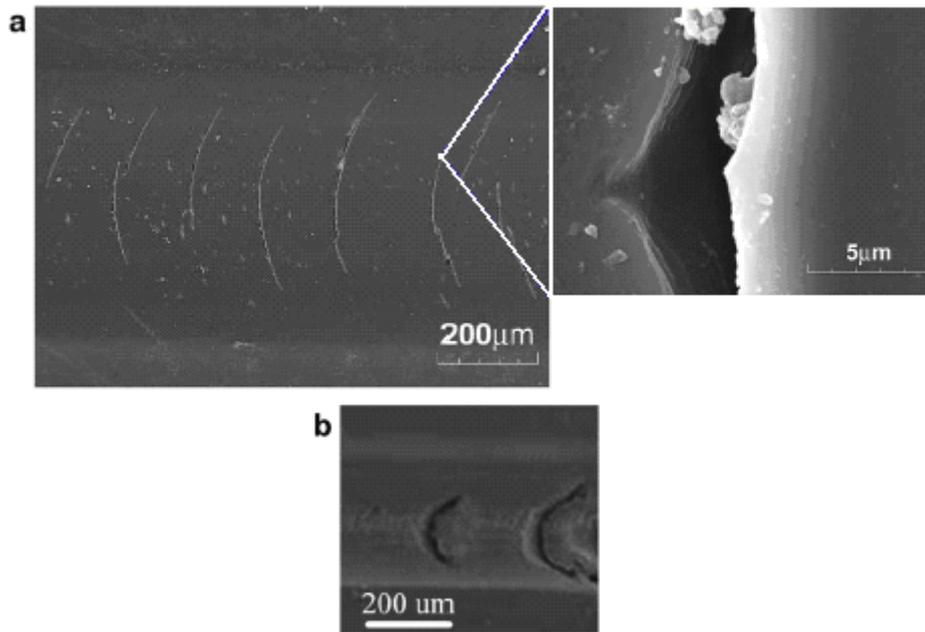
**Figura 1.8.** Imágenes SEM del daño por Fish-sale .  
a) inicio fish-scale para TPO; b) marcas fish-scale para TPO

#### ZONA DE FRACTURA PARABÓLICA.

Para PC y RE, excepto alguna zona dañada esporádica, causada por partículas de polvo o por defectos locales en la superficie del material, no se observa daño provocado por rayado hasta cargas de 70 y 75 N, respectivamente. A partir de estas cargas comienzan a aparecer grietas parabólicas, lo que genera el modo de daño dominante. En la figura 1.9a, se muestra la transición a la zona de fractura parabólica del material RE, en donde se pueden observar las grietas que avanzan en el sentido contrario a la dirección de rayado.

Debido a la naturaleza frágil del material estas grietas se van convirtiendo en más densas y más regulares conforme crece la carga aplicada en el rayado.

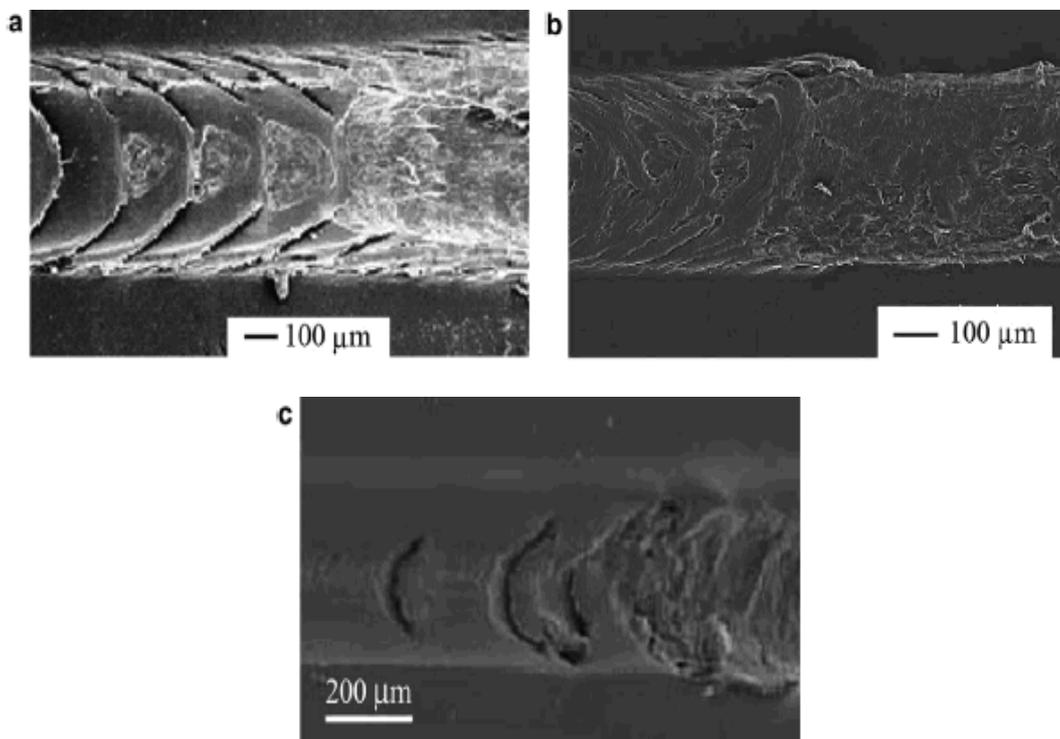
En la figura 1.9b se muestra el mismo efecto para PC. En este tipo de material, la zona de ruptura parabólica se da de forma distinta a los mecanismos de rotura en materiales de matriz frágil. En los materiales de naturaleza dúctil, como el PC, una vez iniciada la grieta, ésta no se propaga por mucha extensión.



**Figura 1.9.** a) Imagen SEM de la ruptura parabólica en RE. b) Imagen SEM de la ruptura parabólica en PC.

**ZONA DE ELIMINACIÓN DE MATERIAL**

La eliminación de material se da si tras haberse producido el daño inicial, se sigue aumentando la carga aplicada por el indentador a la superficie del material. En esta etapa del daño por rayado, el indentador penetra y traspasa la superficie del material con una consecuente eliminación de material de la superficie. Las figuras 1.10a, 1.10b y 1.10c muestran las transiciones desde *fish scale* a otra etapa con una eliminación de material para TPO, PS y PC.



**Figura 1.10.** Imágenes SEM de la zona de eliminación de material para distintos materiales: a) TPO. b) PS. c) PC.

En la figura 1.11 se muestra un esquema de las distintas etapas del daño según el tipo de polímero y en función del aumento de la carga aplicada por el indentador.

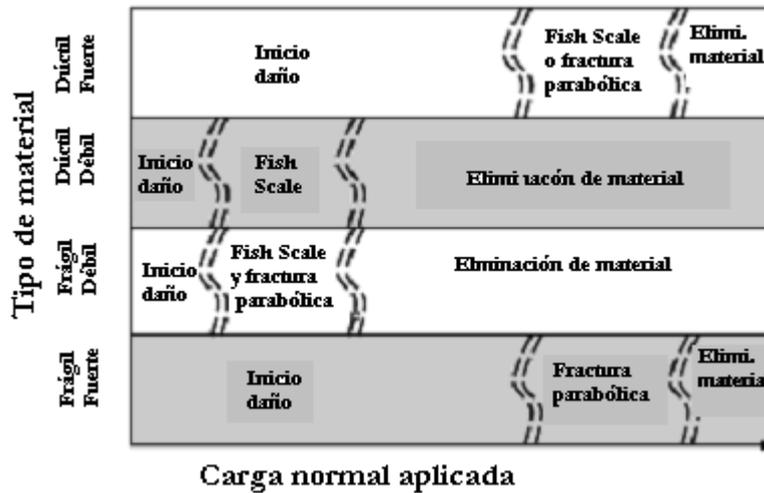


Figura 1.11. Esquema de las regiones de daño para los distintos tipos de polímeros.

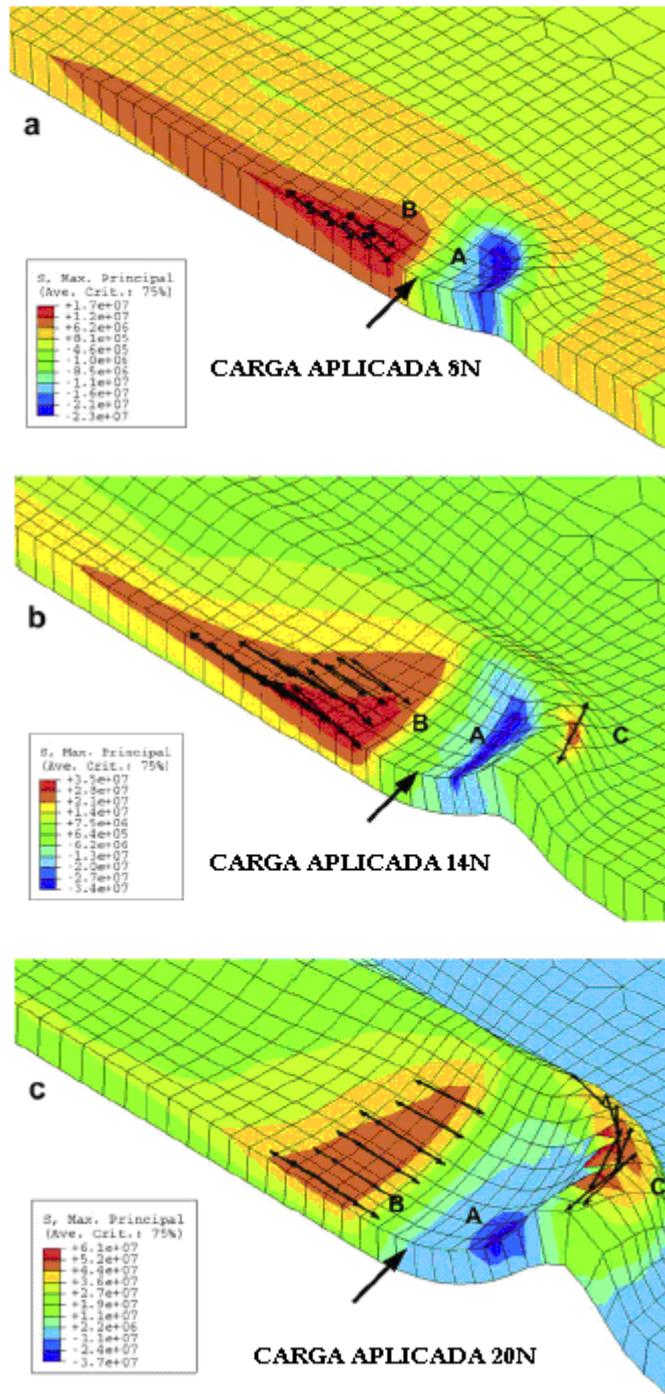
La complejidad de predecir o de definir los distintos mecanismos del daño producidos durante el proceso de rayado reside, entre otros muchos aspectos, en que un aumento lineal de la carga aplicada, como el que se puede dar en un ensayo de rayado progresivo, no provoca distribuciones de esfuerzos ni tensiones con un crecimiento lineal como el de la carga aplicada, si no se trata de materiales elásticos. En el caso de los polímeros, su complejo comportamiento hace que la única forma de poder prever el daño producido por rayado sea con análisis numérico. Jiang [67] utiliza una simulación MEF (mediante elementos finitos) para simular el comportamiento.

En la figura 1.12, se muestran las simulaciones de las distribuciones de las tensiones principales bajo cargas baja, media y alta.

Se puede observar que sólo se ha simulado la capa superior del material y que se ha suprimido en la imagen la figura del indentador. El centro de éste está situado en el punto indicado por la flecha.

La región indicada en la imagen como *A* representa la parte frontal al indentador, la cual está sometida siempre a compresión. Las tensiones de compresión experimentadas en la región *A* son de 23 MPa para una carga de 8 N, 34 MPa para una carga de 14 N y de 37 MPa para 20 N. En este punto se puede comprobar la no linealidad de las tensiones.

Se observa también una tensión principal máxima para la carga de 8N de 17MPa en la región *B*, tras el indentador y que crece hasta 35 o 40 MPa cuando la carga aplicada pasa a 14 a 20 N. Debido a la naturaleza dinámica del ensayo de scratch, el material pasa de un estado de tracción (región *C*) a un estado de compresión (región *A*) para luego volver a un estado de tracción (región *B*).



**Figura 1.12.** Simulación mediante elementos finitos de las tensiones producidas por scratch a distintas cargas. a) 8N. b) 14N. c) 20N.

## 1.5. Antecedentes

El estudio que se lleva a cabo en este proyecto es el análisis del comportamiento de un polímero (PA6) con la adición progresiva de un aditivo, LI. Cada vez son más numerosos los estudios realizados sobre los efectos de rayado en polímeros, pero también son muy numerosos los tipos de polímeros existentes y muy dispares sus comportamientos frente a un mismo ensayo o carga.

Un efecto similar se produce con los aditivos de polímeros utilizados como lubricantes internos. Existen numerosas sustancias que pueden ser utilizadas para este fin, por lo que no es posible hablar de líquidos iónicos en general, debido a las enormes diferencias existentes entre ellos al variar un catión, como se vio anteriormente.

Es por esto, por lo que a continuación se hace una revisión de los estudios publicados recientemente sobre poliamidas puras y modificadas con diferentes aditivos, así como sobre diversas sustancias modificadas por líquido iónico. Con esto, se pretende crear una idea general de los resultados que se tienen hasta el momento y de situarnos en el panorama actual de la investigación, en la que cada día se hacen diferentes descubrimientos.

### 1.5.1. Investigations on scratch behaviour of various polyamides [68].

En este estudio se analiza el efecto de rayado sobre distintas poliamidas. Esto es, las poliamidas se caracterizan por tener un grupo amida en su cadena. En este caso, se estudian diez poliamidas de tres grupos distintos: condensación (PA46, PA66, PA612 y PA66/610), adición (PA6, PA11 y PA12) y modificación de la cadena principal (polieteramida y PA aromático).

La tabla 1.3 muestra las abreviaturas de los materiales estudiados.

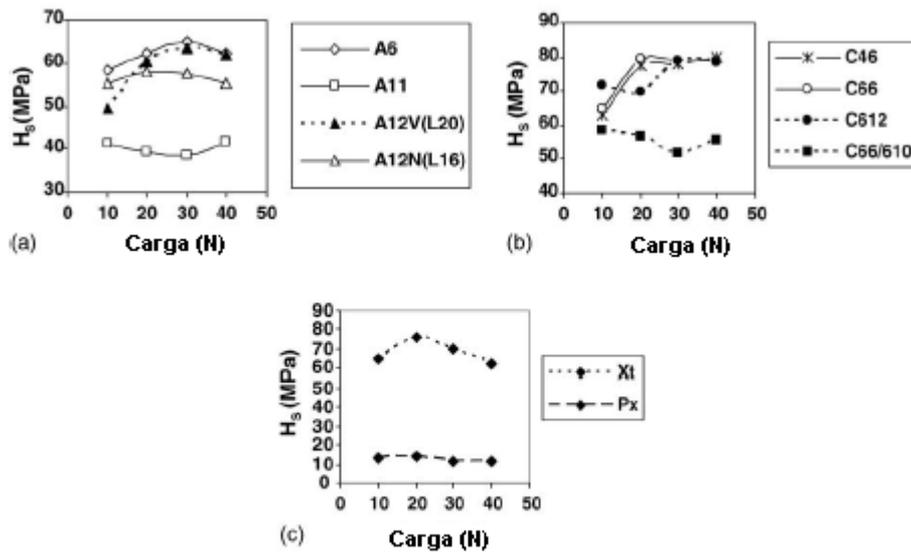
| Número | Material       | Designación (a)     |
|--------|----------------|---------------------|
| 1      | PA 6           | A <sub>6</sub>      |
| 2      | PA 11          | A <sub>11</sub>     |
| 3      | PA 12          | A <sub>12N</sub>    |
| 4      | PA 12          | A <sub>12V</sub>    |
| 5      | PA 46          | C <sub>46</sub>     |
| 6      | PA 66          | C <sub>66</sub>     |
| 7      | PA 612         | C <sub>612</sub>    |
| 8      | PA 66/610      | C <sub>66/610</sub> |
| 9      | Polyetheramide | CPEA                |
| 10     | Aromatic PA    | C <sub>Trans</sub>  |

a Abreviaturas: A para adición y C para condensación

Tabla 1.3. Poliamidas estudiadas.

Los ensayos de rayado se llevaron a cabo mediante carga constante, en un rango de 10 a 40 N. El indentador utilizado fue de diamante. Se observó que el PA aromático y el PA66 mostraron los mayores valores de dureza de rayado (Hs), con un coeficiente q =1. Sin embargo, fue la Px la que registró los valores más bajos de Hs.

Con el fin de centrarnos sólo en el efecto del rayado sobre el parámetro de dureza de rayado, en la figura 1.13 se muestran los resultados de dureza frente a la carga aplicada (N).



**Figura 1.13.** Representación de resultados de los ensayos de rayado: Dureza ( $H_s$ ) vs Carga  
 a) Grupo de aditivo. b) Grupo de condensación. c) Grupo de modificación de la cadena principal.

### 1.5.2. Scratch and normal hardness characteristics of polyamide 6/nano-clay composite [69].

En este estudio se analiza el comportamiento de la poliamida y de un compuesto formado por poliamida y nanopartículas de arcilla frente al rayado. Así, se realizan ensayos de rayado con pesos de nanopartículas contenidos en la matriz de poliamida que van desde el 0% hasta el 10%.

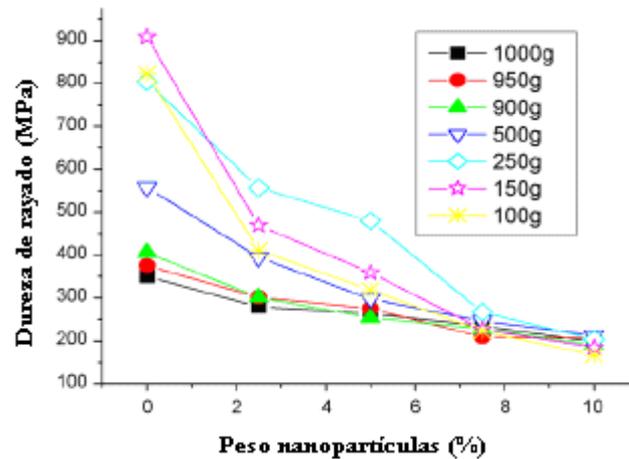
Se estudia en este caso el efecto de la cantidad de nanopartículas añadidas en la dureza de rayado, en la fuerza de rayado, el coeficiente de fricción aparente y el rango de dispersión de la fuerza de rayado.

En cuanto a la dureza de rayado, se observa en la figura 1.14, cómo ésta disminuye con el contenido de nanopartículas. Este comportamiento puede ser atribuido a la dispersión de las partículas en la matriz de la poliamida. Según este estudio, existen tres formas en las cuales se distribuye el material en la matriz de Poliamida.

El primer tipo es un compuesto separado de poliamida/ nanopartículas de arcilla, en el cual, ambos componentes son insolubles.

En el segundo tipo es un compuesto intercalado de poliamida y de nanopartículas, que se forma cuando una o más cadenas de moléculas del polímero se hace hueco en el intercalado.

El tercer tipo es un compuesto delaminado o exfoliado formado cuando las nanopartículas están totalmente dispersas en la matriz del polímero. Este tipo es el que muestra mejores propiedades mecánicas, ya que es el que posee mayor proporción dimensional, una dispersión homogénea de las nanopartículas y una enorme área interfacial entre la poliamida y las nanopartículas de arcilla.



*Figura 1.14. Dureza del rayado en función del contenido de nanopartículas (%).*

Queda patente en este análisis, que el aumento en el % de aditivo disminuye la dureza del rayado. Se comprueba también en este estudio que la profundidad del rayado decrece con la adición de las nanopartículas.

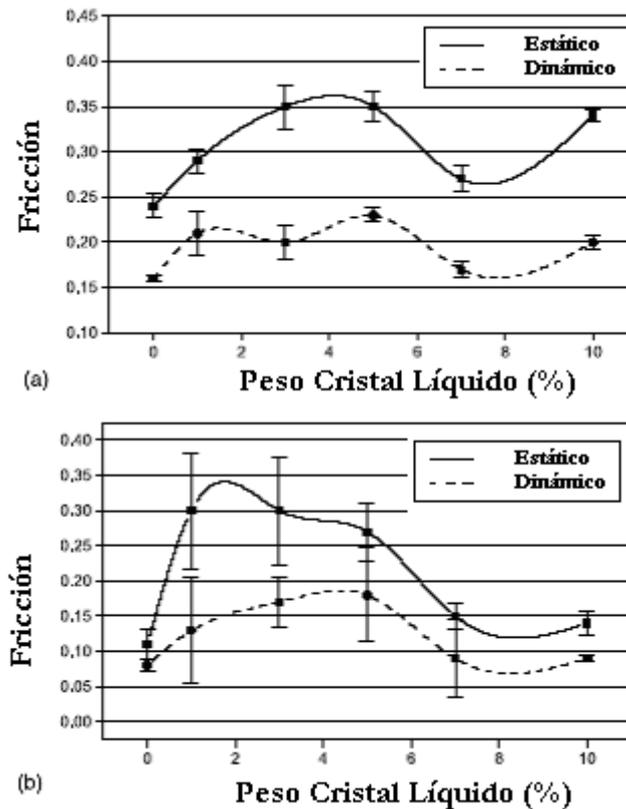
Como conclusión, se extrae de este artículo que las nanopartículas de arcilla cambian notablemente el comportamiento de la poliamida.

### 1.5.3. Friction and multiple scratch behavior of polymer + monomer liquid crystal systems [62].

En este estudio se analiza el comportamiento de un lubricante LC1 como es el cristal líquido (MLC) sobre varios materiales, como son PS, SAN, PA6. Para desarrollarlo, se realizaron estudios de rayado y observaciones mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Se observa en la PA6 un comportamiento distinto al de PS o SAN. Aunque en el caso de SAN se produce un aumento de los valores de fricción estática y dinámica, en común con la PA6, es ésta, dicho crecimiento va seguido de un decrecimiento de los valores de fricción. Además, los valores más bajos de fricción obtenidos en la poliamida modificada resultan altos comparados con los resultantes de PA6 sin modificar, es decir, no se reduce la fricción en la PA6 lubricada, con lo cual, no se consigue el objetivo de la lubricación.

En la figura 1.15 se muestran los valores de fricción obtenidos del contacto poliamida-acero y poliamida-PTFE como función de porcentaje de aditivo.



**Figura 1.15.** Fricción frente al porcentaje de MLC añadido a PA6 en ensayos dinámico y estático en ensayos de a) Contacto Poliamida-acero. b) Contacto poliamida-PTFE

A la vista de los resultados obtenidos, se realizaron ensayos con otros lubricantes como son LC2 o MoS<sub>2</sub>, obteniendo que el último, un conocido lubricante sólido, aumentan los valores de fricción en la poliamida, sólo el LC2, de todos los materiales investigados, causa una reducción de los valores de fricción, estática y dinámica, en contacto con acero. Sin embargo, no ocurre lo mismo en el contacto con PTFE.

Los resultados obtenidos se explican por el hecho de que la poliamida tiene buenas propiedades autolubricantes, de modo que una mejora en este sentido es difícil de conseguir.

En los ensayos de rayado sobre poliamida, se obtienen valores asintóticos de la profundidad residual. En la figura 1.16 se muestran los resultados obtenidos de los ensayos de multirayado.

Estos resultados pueden servir de comparación con los mostrados en capítulos posteriores, objeto de este proyecto, aunque los datos que en la figura 1.16 se muestran corresponden a un rayado a 5 N.

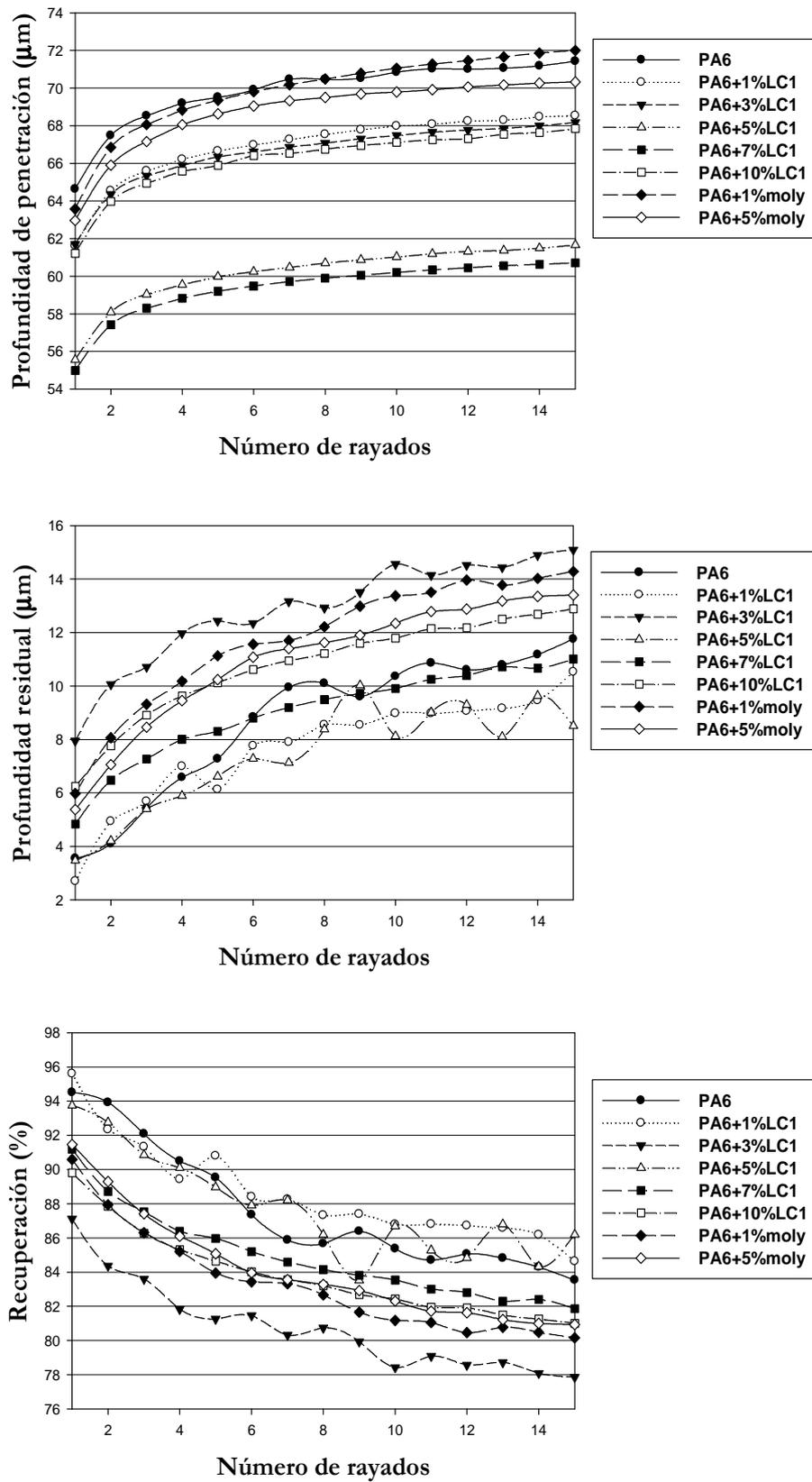


Figura 1.16. Resultados de rayado en función del número de rayados para PA

## **II. Objetivos**

---

## II. Objetivos

Con estos antecedentes nos planteamos al inicio de este trabajo alcanzar los siguientes objetivos:

- 1.- Realizar la caracterización fisicoquímica y estructural de las muestras empleadas.
- 2.- Estudiar el comportamiento tribológico de muestras de PA6 puro y modificadas con distintas concentraciones del líquido iónico LP106 en ensayos de rayado a carga variable.
- 3.- Determinar la influencia de la dirección del flujo de inyección, longitudinal y transversal, sobre la resistencia al rayado en las muestras de PA6 puro y modificadas.
- 4.- Evaluar los mecanismos que operan en los contactos mediante microscopía electrónica de barrido y micropesfilometría.

### **III. Materiales y Equipos**

---

## 3.1. Materiales usados durante la experimentación

### 3.1.1. Poliamida 6

La poliamida 6 utilizada corresponde a la calidad Ultramid®, grado B 50 de BASF. La granza de forma cilíndrica con un tamaño medio de 2-2,5 mm, presenta una densidad de 1,13 g/cm<sup>3</sup> y una absorción de humedad del 2,6% a 23 °C y 50% de humedad relativa (HR).

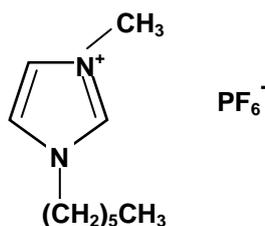
En cuanto a sus propiedades mecánicas, presenta una resistencia a la tracción de 80 MPa, un módulo de tracción de 3 GPa y una deformación a la rotura mayor del 50%. Cabe destacar su resistencia al impacto, no presentando rotura en los ensayos ISO 179.

Presenta una temperatura de fusión de 220°C y una temperatura de flexión bajo carga de 160°C a 0,46 MPa y de 65° C a 1,8 MPa.

Se trata de una poliamida con alta viscosidad y de propósito general para extrusión muy utilizada para la fabricación de productos semiacabados, tubos, perfiles, film y recipientes que estén en contacto con alimentos, pues cumple los requerimientos de la FDA (Administración de Medicamentos y Alimentos de los EE.UU).

### 3.1.2. Líquido iónico

El líquido iónico (LI) empleado en el presente estudio, es una sal formada por un catión orgánico (1-hexil, 3-metilimidazolio) y el anión inorgánico (Hexafluorofosfato). Esta sal, líquida a temperatura ambiente y con la formulación que se muestra en la figura 3.1, fue suministrado por Fluka Chemie GmbH (Alemania).



*Figura 3.1. Estructura molecular del LI.*

Este líquido se ha utilizado como aditivo de la poliamida 6 para la preparación de las nuevas dispersiones. Los datos de propiedades físicas corresponden a los facilitados por el fabricante del líquido iónico, que en algunos casos han sido completados con los recogidos en la bibliografía.

#### Propiedades físicas

Temperatura de fusión: - 74 °C.

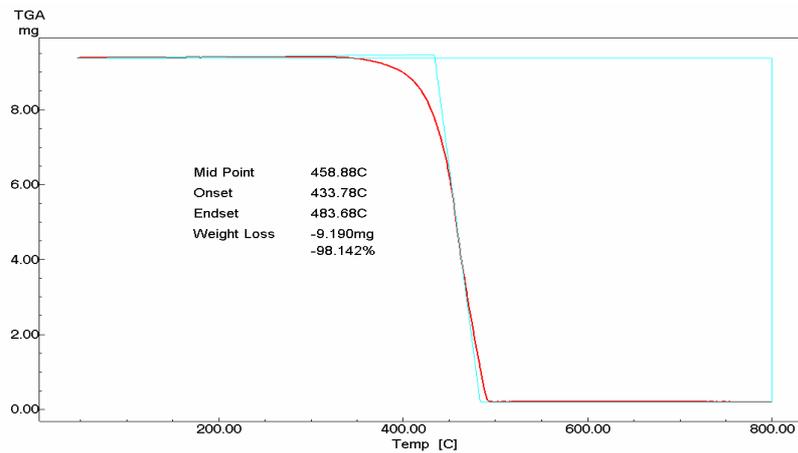
Temperatura de descomposición: 459 °C.

Densidad (20 °C): 1,30 g/cm<sup>3</sup>.

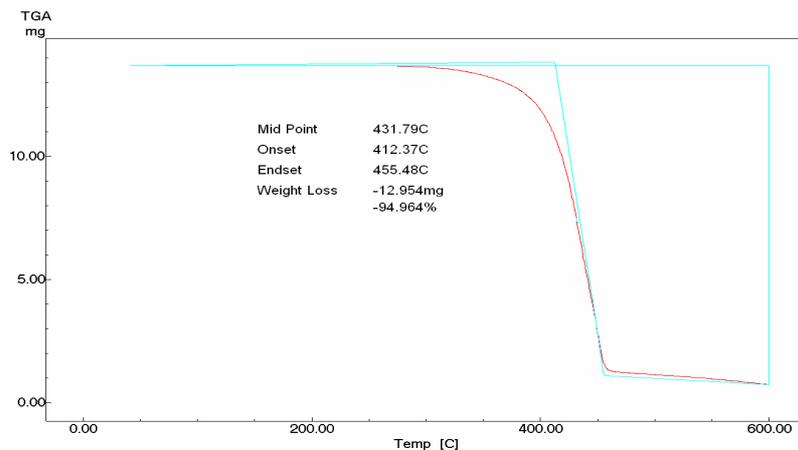
Viscosidad (20 °C): 547,70 mm<sup>2</sup>/s.

Los análisis realizados por termogravimetría se han llevado a cabo en el equipo Shimadzu TGA-50 (apartado 3.2.3.2), con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Los ensayos se han realizado en atmósfera de N<sub>2</sub> (hasta 800 °C) y en aire estático (hasta 600 °C).

### Termogravimetría



*Figura 3.2. Análisis termogravimétrico en N<sub>2</sub> del LI.*



*Figura 3.3. Análisis termogravimétrico en aire del LI.*

## 3.2. Equipos empleados en la instrumentación

En el proceso experimental seguido durante el desarrollo del trabajo se han utilizado numerosos equipos que se han clasificado en:

- Equipos empleados para la obtención de probetas.
- Equipos empleados en el acondicionamiento de las probetas.
- Equipos empleados en las Técnicas de Caracterización.
- Equipos empleados en las Técnicas de Ensayo.

## 3.2.1. Equipos empleados para la obtención de probetas

### 3.2.1.1. Horno

Para el secado y calentamiento de la granza antes de la extrusión se empleó un horno marca HOBERSAL con una potencia de 1.200 W y una tensión de alimentación de 220 V. La temperatura máxima que alcanza es de 1.200 °C.

### 3.2.1.2. Extrusora

Para obtener una mezcla homogénea en las probetas de PA6 puras y modificadas con LI, se utilizó una extrusora LEISTRITZ tipo ZSE18 HP (figura 3.4).



*Figura 3.4. Extrusora LEISTRITZ tipo ZSE18 HP.*

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).

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). Nos centraremos en las extrusoras de doble husillo, ya que la empleada en el desarrollo de este proyecto fin de carrera es de este tipo. De éstas, las hay de diferentes tipos que 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 extrusora utilizada en concreto 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, una 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, suele dotarse de un dispositivo de agitación suplementario o bien de un pequeño tornillo que permite controlar la velocidad de alimentación.

El husillo desempeña multitud de funciones, como 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 podemos 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.

Independientemente del diseño que presenten, 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 LEISTRITZ tipo ZSE18 HP utilizada es de doble husillo corrotante y dispone de siete zonas distintas de calefacción/refrigeración independientes. En la tabla 3.1 se pueden ver las características técnicas de dicha extrusora.

|                              |   |
|------------------------------|---|
| Largo del módulo principal   | 40 D = 712 mm                               |
| Número de tornillos          | 2   |
| Diámetro del tornillo        | 17,8 mm                                     |
| Largo del tornillo           | 712 mm                                      |
| Sentido de giro del tornillo | Ambos izquierda en dirección desplazamiento |
| Par de husillo               | 2 x 35,5 Nm                                 |
| Temperatura del cilindro     | Máximo 400° C                               |

**Tabla 3.1.** Características técnicas de la extrusora LEISTRITZ tipo ZSE18 HP.

Se usó el cabezal de granza para obtener tanto la granza de PA6 pura como de las distintas mezclas de PA6 con el líquido iónico.

### 3.2.1.3. Máquina de inyección

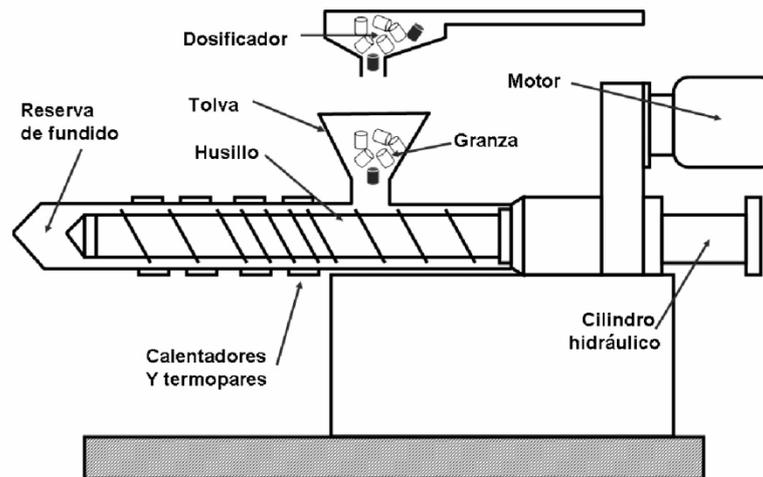
Para la fabricación de las probetas de PA6 puras como modificadas con el líquido iónico se utilizó una máquina de inyección DEU 250H55 mini VP (ver figura 3.5).

Como se puede ver en el esquema de la figura 3.6, consta de una unidad de inyección (o de plastificación), compuesta esencialmente de un cilindro rodeado por un sistema de calefacción y en su interior un husillo que tiene dos movimientos: gira sobre sí mismo y además se mueve hacia delante y atrás en la dirección de su eje.

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



**Figura 3.5.** Máquina de inyección DEU 250 H55 mini VP.



*Figura 3.6. Diseño genérico de la unidad de inyección.*

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

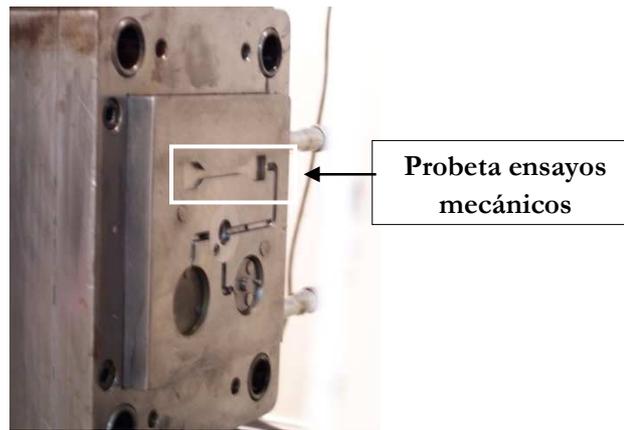
El diseño del husillo tiene una importancia fundamental para un buen proceso de plastificación. Los parámetros que caracterizan los husillos son dos: la relación  $L/D$  (longitud /diámetro) y la relación de compresión, que es la relación entre la altura del filete del tornillo medido en la zona de alimentación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

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

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

En cuanto a la unidad de cierre, el elemento más importante es el molde que se divide en dos partes como mínimo, y que se fijan a las placas de sujeción. Normalmente una parte del molde permanece fija, unida a una placa estática, mientras que la otra se desplaza, unida a una placa móvil. Ésta se mueve sobre unas guías mediante un sistema de accionamiento hidráulico.

Como se puede observar en la figura 3.7, el molde instalado en la máquina permite, entre otras, obtener las probetas para ensayos mecánicos que en este estudio han sido las utilizadas en los ensayos de rayado.



*Figura 3.7. Parte fija del molde utilizado.*

Además del molde y del sistema de accionamiento, la máquina dispone de un sistema de atemperado que permite mantener constante la temperatura del molde. La función esencial de la unidad de cierre es obtener una pieza con una determinada forma, en las mejores condiciones. Durante la inyección del material dentro del molde se han controlado los parámetros de velocidad de inyección, presión de inyección y tiempo de enfriamiento, los cuales afectan a las propiedades finales de las piezas.

En la tabla 3.3 se recogen las principales características técnicas de la inyectora utilizada.

|  |                    |
|--|--------------------|
| Diámetro nominal del husillo             | 20 mm              |
| Presión de inyección máxima              | 210 MPa            |
| Volumen de inyección máximo, material PS | 25 cm <sup>3</sup> |
| Relación L/D del husillo                 | 20                 |
| Fuerza máxima de cierre                  | 250 kN             |

*Tabla 3.3. Características técnicas de la inyectora DEU 250H55 mini VP.*

## 3.2.2. Equipos usados para acondicionamiento probetas

### 3.2.2.1. Cámara climática

Como las propiedades de la PA6 pura y de las nuevas dispersiones de LI en PA6 muestran una considerable dependencia con la temperatura y el grado de humedad, fue necesario estabilizar las probetas a 25°C y 50% HR durante 24 horas, en una cámara atmosférica SANYO MTH-2200 previamente a su caracterización y a la realización de los ensayos de rayado, de acuerdo con la norma ISO 291 [70].

### 3.2.2.2. Cortadora de precisión

El corte de las distintas probetas para su caracterización microscópica, se ha realizado con una cortadora de precisión ISOMET 4000 de la casa BUEHLER, con disco de corte de diamante (ver figura 3.8).



*Figura 3.8. Cortadora de precisión.*

### 3.2.3. Equipos utilizados en técnicas de caracterización

Se han utilizado numerosos equipos para la caracterización fisicoquímica y estructural de los materiales estudiados en el presente proyecto fin de carrera.

#### 3.2.3.1. Calorímetro diferencial de barrido

Para la determinación de las características térmicas del líquido iónico y de los polímeros, tanto puros como modificados, se utilizó un calorímetro diferencial de barrido DSC-822e de Mettler Toledo (figura 3.9). Las características principales del equipo son:

Intervalo de temperatura: -150 – 700 °C.

Exactitud térmica:  $\pm 0,2$  °C.

Reproducibilidad térmica < 0,1 °C.

Velocidad de calentamiento de 0 a 200 °C/min. en incrementos de 0,01 °C.

Tiempo de respuesta < 2,3 s.

Resolución: 0,04  $\mu$ W.

Temperatura modulada.

Software STARe.

Robot automuestreador de 34 posiciones.

Controlador de gases de purga.



*Figura 3.9. Calorímetro con detalle del horno.*

### 3.2.3.2. Termobalanza

El análisis termogravimétrico tanto del líquido iónico como de las muestras de polímero, se realizó en una microbalanza Shimadzu TGA-50, con un rango de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 1.500 °C.

### 3.2.3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

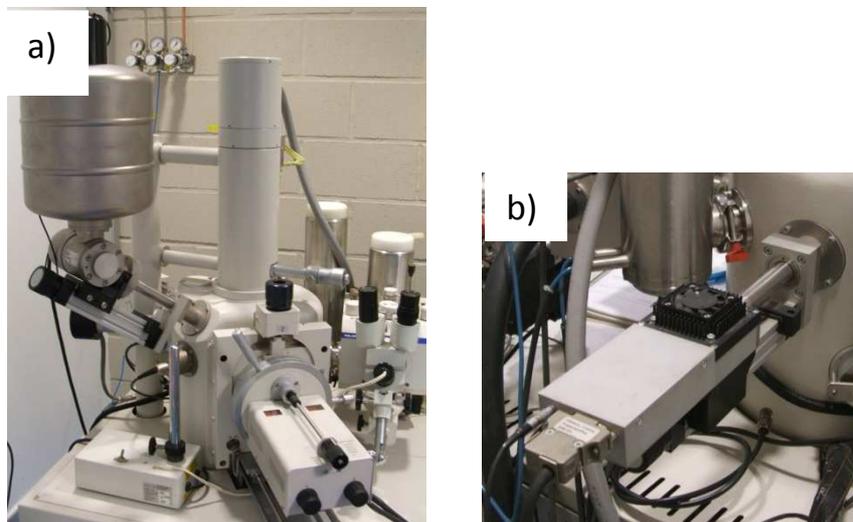
El empleo del microscopio electrónico de barrido (SEM) HITACHI S-3500N permitió la observación de las huellas de rayado, y realizar la caracterización microscópica de las superficies de criofractura, tanto de las probetas de polímero puro como de las nuevas dispersiones.

El equipo lleva acoplados dos microanalizadores por dispersión de energía de rayos X (EDS):

- Detector de rayos X: Es un detector de Si(Li) de 138 eV de resolución, con ventana ultrafina para detección de elementos desde B hasta U (ver Figura 3.11a).
- Detector de rayos X Xflash: Detector de Si, con sistema de enfriamiento Peltier y ventana de Be de 7,5  $\mu\text{m}$  (ver figura 3.11b).



*Figura 3.10. Microscopio electrónico de barrido.*



*Figura 3.11. Microanalizadores acoplados al microscopio electrónico de barrido.*

*a) Detector de rayos X; b) Detector de rayos X Xflash*

Estos analizadores permiten la realización de mapas elementales, perfiles de distribución y cálculo semicuantitativo de la composición elemental en un punto, en un área o en toda la imagen.

## 3.2.4. Equipos empleados en técnicas de ensayo

### 3.2.4.1. Durómetro.

Los valores de dureza en los polímeros se determinaron utilizando un durómetro digital TH210 para ensayos de dureza Shore D, que cumple con la norma ASTM D2240 [71].

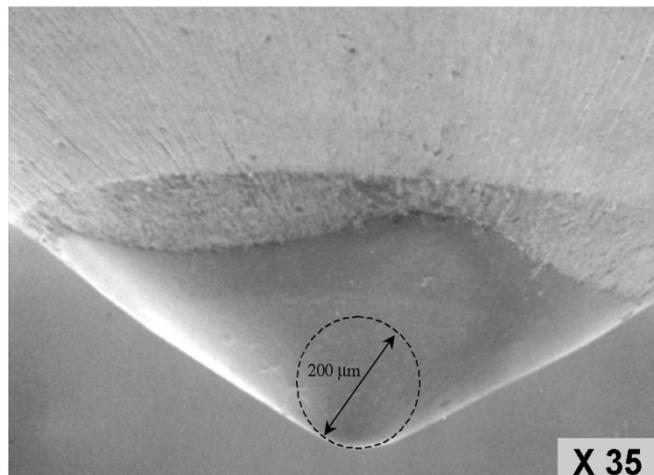
### 3.2.4.2. Equipo de ensayos de rayado

Los ensayos se realizaron empleando el microrayador MTR 3/50-50/NI de Microtest, que permite la realización de ensayos de rayado controlando los siguientes parámetros: velocidad de rayado, longitud de rayado, número de rayados consecutivos y carga aplicada, así como el modo de aplicación de ésta (carga normal constante o carga normal aplicada de forma progresiva).

En la tabla 3.4 se recogen las especificaciones técnicas del microrayador.

|                           |                  |
|---------------------------|------------------|
| Rango de carga            | 0,05 a 30 N      |
| Resolución de carga       | 0,3 mN           |
| Longitud máxima de rayado | 120 mm           |
| Velocidad de rayado       | 0,4 a 600 mm/min |
| Máxima profundidad        | 1 mm             |
| Resolución de profundidad | 0,3 nm           |

**Tabla 3.4.** Características técnicas del microrayador MTR.



**Figura 3.12.** Microrayador MTR y micrografía del indentador de diamante utilizado.

El indentador empleado fue del tipo Rockwell de diamante con forma cónica, diámetro de 200 μm y ángulo de cono de 120° (figura 3.12).



*Figura 3.13. Microrayador MTR 3/50-50/Ni de Microtest.*

### 3.2.4.3. Microperfilómetro

El perfil de las huellas de rayado se obtiene con un microperfilómetro óptico de ALPA-SM modelo RT-150 (figura 3.14). El equipo va previsto del software RT-150 que permite obtener la medida del área de la huella.

Para el estudio morfológico y metalográfico de los materiales sometidos a tribocorrosión se ha utilizado, además del microscopio óptico, un perfilómetro óptico de no contacto con el que obtenemos una reproducción tridimensional de la superficie de la probeta.

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

Normalmente, el sistema está concebido para la medición sin contacto con una lente óptica focal con un único punto del sensor. También puede ser equipado con un indicador de láser de triangulación. Incluso permite ser equipado con un indicador de diamante inductivo.

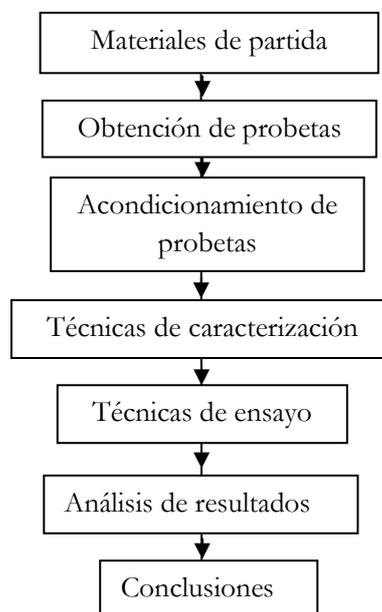


*Figura 3.14. Perfilómetro de no contacto focal.*

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

### 3.3. Procedimiento experimental

El proceso experimental seguido se puede ver resumido en el diagrama de la figura 3.15.



*Figura 3.15. Procedimiento experimental seguido en la realización de los ensayos.*

### 3.3.1. Obtención de probetas

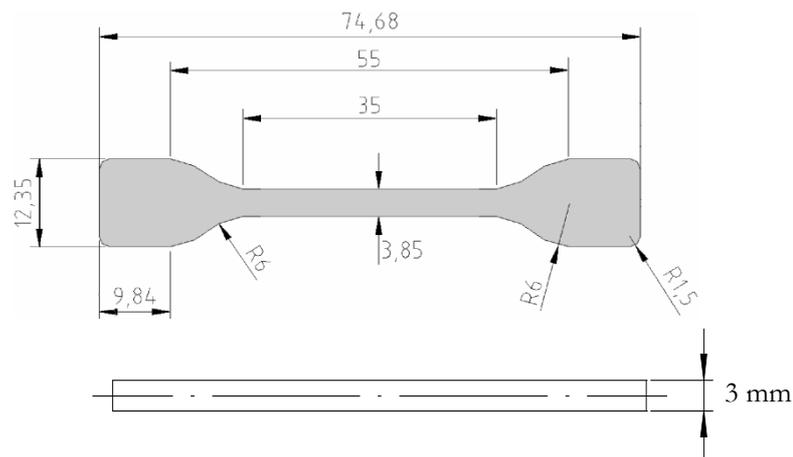
#### 3.3.1.1. Probetas de PA6 y de nuevas dispersiones PA6+LI

Se prepararon probetas de PA6 puro y de nuevas dispersiones de PA6 con un 1 y 5 % en peso de LI, a partir de granza pura de 2-2,5 mm, previamente calentada a 90°C durante 16 horas. Realizada la mezcla en la proporción adecuada, tanto la granza pura como la modificada se procesaron en la extrusora LEISTRITZ tipo ZSE18 HP, utilizando una relación L/D de 40 y las condiciones de extrusión recogidas en la tabla 3.5.

|                                 |       |
|---------------------------------|-------|
| Velocidad del husillo (rpm)     | 60    |
| Velocidad de alimentación (rpm) | 10    |
| Presión bomba de vacío (MPa)    | - 0,1 |
| Temperatura boquilla (°C)       | 270   |
| Presión boquilla (MPa)          | 0,9   |

**Tabla 3.5.** Condiciones de extrusión PA6 y PA6+LI.

Obtenidas las distintas muestras de granza pura y modificada con el LI, las probetas para los ensayos de rayado con las dimensiones que se muestran en la Figura 3.16, se obtuvieron mediante moldeo por inyección, utilizando la máquina y el molde descritos en el apartado 3.2.1.3. y fijando los parámetros de inyección recogidos en la tabla 3.6.



**Figura 3.16.** Probetas para ensayos de rayado.

|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| Temperatura de Inyección (° C) | 265 |
| Presión de Inyección (MPa)     | 9,5 |
| Temperatura del molde (° C)    | 90  |
| Presión mantenimiento (MPa)    | 4,1 |
| Tiempo de enfriamiento (s)     | 4   |

**Tabla 3.6.** Condiciones de inyección PA6 y PA6+LI.

Una vez obtenidas las probetas (con una rugosidad superficial  $< 0,9 \mu\text{m}$ ) y antes de la realización de los ensayos de rayado se acondicionaron a  $25^\circ \text{C}$  y 50% HR durante 24 horas en la cámara Sanyo MTH-2200 descrita en el apartado 3.2.2.1.

### 3.3.2. Técnicas de caracterización

En este apartado se describen las técnicas utilizadas en el presente proyecto para la caracterización fisicoquímica y estructural del polímero puro y de las nuevas dispersiones de líquido iónico en este polímero.

#### 3.3.2.1 Caracterización fisicoquímica

La caracterización fisicoquímica se realizó mediante las principales técnicas de análisis térmico: calorimetría de barrido diferencial (DSC) y termogravimetría (TGA).

Las técnicas de análisis térmico permiten medir una propiedad física o química de un material en función de la temperatura. Son ampliamente utilizadas para la caracterización de polímeros debido a que sus condiciones de procesado, así como su historia y tratamiento térmico, influyen de forma decisiva en las propiedades últimas del material, resultando imprescindible en la fabricación de cualquier pieza el control de las características térmicas del mismo.

Esta influencia de la temperatura y el tiempo en las propiedades de los polímeros, mucho mayor que en otro tipo de materiales, se debe a su naturaleza viscoelástica. En los sistemas viscosos toda la energía proporcionada al sistema se transforma en calor, mientras que en los elásticos, ésta se almacena como energía potencial. Esta dualidad en la naturaleza de los polímeros les confiere un comportamiento muy complejo y al mismo tiempo muy interesante.

Todas estas técnicas de análisis térmico se basan en la medida de la propiedad correspondiente, bien en función de la temperatura mientras se somete la muestra a una velocidad de calentamiento controlada, o en función del tiempo, manteniendo la temperatura constante.

### 3.3.2.1.1 Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

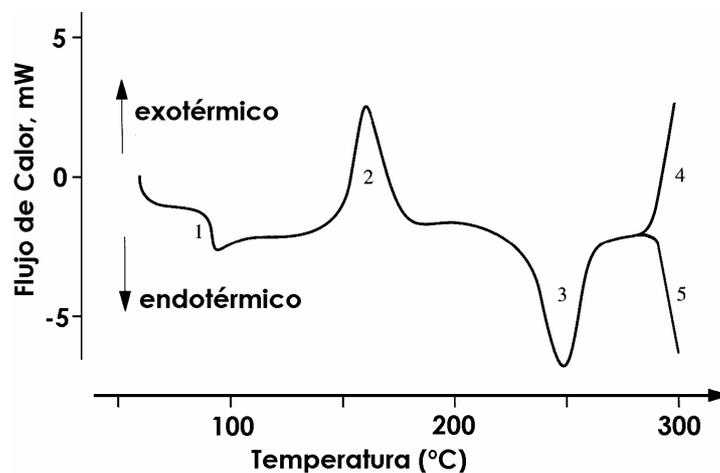
#### Fundamento de la técnica

La técnica de calorimetría de barrido diferencial (DSC) mide la diferencia entre el flujo de calor de una muestra en relación con un crisol vacío de referencia sometido al mismo programa de temperatura. Ésta es una característica fundamental, ya que perturbaciones en la temperatura o en la atmósfera, afectan a los dos sistemas por igual y, por tanto, son compensadas al medir la diferencia entre las dos señales individuales.

Se trata de una técnica en la cual la velocidad del flujo de calor de la muestra es monitorizada frente a la temperatura o el tiempo, según un programa al que se somete la misma en una atmósfera específica y controlada.

Esta técnica permite realizar ensayos en modo isotérmico, esto es, midiendo el flujo de calor en función del tiempo a una temperatura constante, o en modo dinámico, donde se mide el flujo de calor en función de la temperatura. Ambos modos de ensayo se pueden realizar en atmósfera controlada, lo cual permite estudiar procesos de oxidación o degradación térmica.

En la figura 3.17 se muestran las transiciones más comunes que se pueden estudiar en polímeros termoplásticos semicristalinos.



*Figura 3.17. Transiciones en polímeros termoplásticos semicristalinos.*

Entre los efectos térmicos que se pueden estudiar en estos polímeros mediante la técnica de DSC cabe citar la fusión (3), cristalización (2), temperatura de transición vítrea (1), reacción de oxidación (4) y degradación térmica (5) del material.

Los procesos de fusión/cristalización dan información cualitativa sobre la temperatura del pico de fusión y cuantitativa sobre la cristalinidad del polímero (área del pico). La fusión se manifiesta en un pico endotérmico con subida más o menos gradual y regular según la naturaleza e historia térmica de la muestra, y bajada brusca hasta recobrar la línea base, que

si se mantiene tras la fusión, puede decirse que el material es estable para ser procesado por fusión. En caso contrario es indicio de descomposición.

En el caso de los polímeros termoplásticos amorfos, la  $T_g$  es la transición principal que se registra y aparece como un cambio abrupto de la línea base. Por otra parte, en los cristalinos la  $T_g$  es más difícil de observar debido a la baja proporción de parte amorfa en el polímero.

#### **Método utilizado en la experimentación**

Se empleó un equipo DSC Mettler Toledo DSC-822e (Apartado 3.2.3.1), acoplado a una unidad de control de enfriamiento, bajo la modalidad de corrección por sustracción de línea base antes de cada ensayo, empleando crisoles vacíos. Los ensayos se realizaron con muestras de unos 10 mg en atmósfera inerte ( $N_2$  de alta pureza) (50 ml/min) y aire estático. El calibrado del equipo se realizó con indio ( $T_f = 429,75 \text{ °K}$ ,  $\Delta H_f = 3.267 \text{ kJ/mol}$ ) a las mismas velocidades de barrido empleadas en las evaluaciones.

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

De los correspondientes termogramas se obtuvieron los parámetros característicos de cada una de las transiciones térmicas observadas usando el software del equipo. Las temperaturas de transición vítrea se determinaron en el punto medio del salto registrado por el DSC en la señal de la potencia en función de la temperatura, durante la transición.

### **3.3.2.1.2 Análisis termogravimétrico (TGA)**

#### **Fundamento de la técnica**

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

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

#### **Método utilizado en la experimentación**

Los termogramas se registraron con una termobalanza Shimadzu TGA-50 (Apartado 3.2.3.2), acoplada a un sistema de control por microprocesador y a una estación de procesamiento de datos. Se operó en régimen dinámico a  $20 \text{ °C/min}$ , con muestras de unos 10 miligramos bajo atmósfera de aire estático y de nitrógeno y en el rango de temperatura ambiente hasta  $600 \text{ °C}$  ó  $800 \text{ °C}$ .

Cada una de las muestras se ensayaron por triplicado y del análisis de las curvas se obtuvo información de la temperatura de comienzo y final de la descomposición, la pérdida de

peso total y la temperatura a la que se produce el 50 % de la pérdida de peso total en el intervalo de temperaturas considerado.

### **3.3.2.2 Caracterización estructural**

La caracterización estructural se ha realizado mediante Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS).

#### **3.3.2.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

##### **Fundamento de la técnica**

La caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) de los materiales poliméricos comprende una serie de aplicaciones que difieren en su estructura y micromorfología. En cada caso la estrategia de la exploración es distinta dependiendo de la naturaleza de cada material y de las posibilidades que se tienen para la preparación de las muestras.

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

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

La simplicidad en la preparación de muestras para SEM es quizás la principal ventaja que ofrece esta técnica. El hecho de que la observación de la muestra se haga punto a punto, permite la utilización de muestras de cualquier tamaño y forma, y da lugar a una gran profundidad de campo.

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

##### **Método utilizado en la experimentación**

En el presente estudio se utilizó el microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3500N descrito en el apartado 3.2.3.3 para realizar la caracterización microscópica de las superficies de criofractura tanto de las probetas de polímero puro como de las nuevas dispersiones. Dichas criofracturas se realizaron por inmersión de una delgada lámina de muestra en nitrógeno líquido para evitar deformaciones en la morfología de las fases.

Como ya se comentó, el equipo lleva acoplado dos microanalizadores por dispersión de energía de rayos X (EDS) que permiten la realización de mapas elementales, perfiles de

distribución y cálculo semicuantitativo de la composición elemental en un punto, en un área o en toda la imagen.

Los recubrimientos se realizaron con una delgada capa de oro en presencia de una atmósfera ionizante de argón utilizando el equipo SC7640 Sputter Coated de Polaron Division, que permite controlar el espesor de dicha capa.

### 3.3.3. Técnicas de ensayo

#### 3.3.3.1. Ensayos de dureza

La dureza superficial de un material se define como la resistencia que ofrece a ser rayado o penetrado por otro.

Los ensayos de dureza normalizados para polímeros son ensayos de penetración. Las deformaciones (profundidades de penetración) se determinan después de la aplicación de un peso durante un tiempo preestablecido.

Los métodos existentes para determinar esta propiedad se diferencian básicamente por la forma del penetrador y, las condiciones de aplicación de la carga. La elección del método a aplicar depende de distintos factores relacionados con la geometría y la naturaleza del material.

La viscoelasticidad de los polímeros, introduce dificultades en la interpretación de los datos de dureza pues, además de la temperatura, los resultados dependen del tiempo de aplicación de la carga y de la rapidez a la hora de medir la huella dejada por el penetrador.

#### **Método utilizado en la experimentación**

Para la determinación de las durezas en los polímeros estudiados se utilizó un durómetro digital TH210 (apartado 3.2.3.1) para ensayos de dureza Shore D, que cumple con la norma ASTM D2240 [71].

El durómetro consta de un pie de apoyo, un penetrador, un dispositivo indicador y un muelle calibrado. En la parte superior lleva alojada una masa que aplica la presión suficiente sobre la probeta para que el penetrador actúe de forma correcta.

Para la realización del ensayo se coloca la probeta sobre una superficie rígida, horizontal y plana, se mantiene el durómetro en posición vertical, se aproxima la probeta al penetrador de forma rápida, sin golpearla, y se aplica la presión suficiente para conseguir un contacto firme entre el penetrador y la probeta, tomándose como valor de dureza la que se lee del dispositivo después de  $15 \pm 1$  segundos de aplicar la fuerza.

En todos los casos las probetas de caras planas y paralelas se ensayaron a temperatura ambiente. Se realizaron cinco mediciones en posiciones diferentes de la probeta, a una distancia mínima entre sí de 6 mm y se determinó el valor medio.

### 3.3.3.2. Ensayos de rayado

Los ensayos de rayado sobre materiales poliméricos han cobrado importancia en los últimos años, como una técnica de gran utilidad para evaluar la resistencia a la abrasión. Estos tipos de ensayos suelen aplicarse en aquellos materiales donde las propiedades superficiales resultan esenciales en sus aplicaciones.

Estos ensayos se han llevado a cabo en un microrayador MTR de Microtest (apartado 3.2.4.2). El microrayador efectúa los ensayos de rayado de la forma que se ilustró en la figura 1.3 del apartado 1.3.5.

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

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

- **Profundidad de Penetración ( $P_d$ ):** Es la profundidad a la que penetra el indentador cuando aplica la carga programada, teniendo como referencia la información topográfica obtenida en el barrido inicial.
- **Profundidad Residual ( $R_h$ ):** Es la profundidad que queda después de realizado un rayado teniendo como referencia inicial la información topográfica obtenida en el barrido inicial.
- **Porcentaje de recuperación ( $\varphi$ ):** Es el porcentaje de recuperación calculado en función de los valores de profundidad de penetración y residual.

$$\varphi = \frac{P_d - R_h}{P_d} \times 100$$

En el presente proyecto sólo se realizaron ensayos de multirayado en las muestras de PA6 puro y modificadas con 1 y 5 % LI.

La secuencia de estos ensayos es la siguiente:

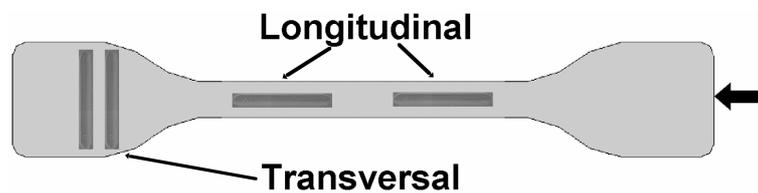
- 1 Obtención de la topografía superficial que va a ser rayada. Para ello la muestra se desliza contra el indentador con una precarga de 0,1 N, para la obtención de la altura inicial de referencia.
- 2 El material desliza hasta el punto inicial y el indentador penetra en el material con una fuerza que se mantiene constante durante la distancia de rayado programada.
- 3 El indentador retira la carga, la platina vuelve a su posición inicial y después de un tiempo programado, vuelve a desplazarse para que el indentador realice una medida

de la profundidad que se ha generado durante el proceso de rayado (después de la recuperación viscoelástica del material).

### **Método utilizado en la experimentación**

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

En todos los casos, los ensayos se realizaron sobre probetas de tracción, efectuándose los rayados en dos direcciones bien diferenciadas (figura 3.17). Así, se realizaron ensayos en la parte central del cuerpo de la muestra, en la dirección del flujo de material fundido durante la inyección (ensayos longitudinales), y sobre las cabezas de las probetas de tracción en sentido perpendicular al flujo de inyección (ensayos transversales).



*Figura 3.17. Esquema de la probeta de tracción con indicación de las direcciones de rayado.*

En el presente proyecto sólo se realizaron ensayos de multirayado. En cada uno de estos ensayos, se realizaron 15 microrayados en una longitud de recorrido de 5 mm.

En un principio se realizaron ensayos de multirayado a carga constante (15 N) y velocidad variable (1; 2,5; y 5 mm/min), no observándose diferencias en los resultados obtenidos para las distintas velocidades estudiadas, lo que se podría atribuir a la rápida recuperación viscoelástica de los materiales.

Comprobado la escasa influencia de la velocidad de rayado sobre las muestras de estudio, a continuación se realizaron ensayos de carga variable aplicando distintas cargas (15; 30 y 45 N) para una velocidad constante de 5 mm/min.

Todos los ensayos se realizaron con 3 repeticiones cada uno en las mismas condiciones y en las dos direcciones, transversal y longitudinal. Se indican los parámetros utilizados en la realización de los ensayos en la tabla 3.7

| <b>PARAMETRO</b>                                     | <b>VALOR</b> |
|--|--------------|
| <i>Precarga de palpación (N)</i>                     | 0.1          |
| <i>Desplazamiento para perfil previo (mm)</i>        | 5            |
| <i>Velocidad para perfil inicial(mm/ min)</i>        | 5            |
| <i>Fuerza de scrtach (N)</i>                         | 15, 30, 45   |
| <i>Velocidad de penetración scratch (N/ min)</i>     | 50           |
| <i>Longitud de scratch, ensayo (mm)</i>              | 5            |
| <i>Velocidad de desplazamiento scratch (mm/ min)</i> | 5            |
| <i>Tiempo de recuperación (hh:mm:ss)</i>             | 00:00:30     |
| <i>Precarga residual (N)</i>                         | 0.1          |
| <i>Desplazamiento perfil residual (mm)</i>           | 5            |
| <i>Velocidad perfil residual (mm/ min)</i>           | 5            |
| <i>Repeticiones de rayado</i>                        | 15           |

**Tabla 3.7** .Parámetros programables en los ensayos de rayado.

Se realizaron un total de tres ensayos en las mismas condiciones y en la misma dirección para cada uno de los materiales estudiados, tomándose como valores representativos la media de cada uno de ellos.

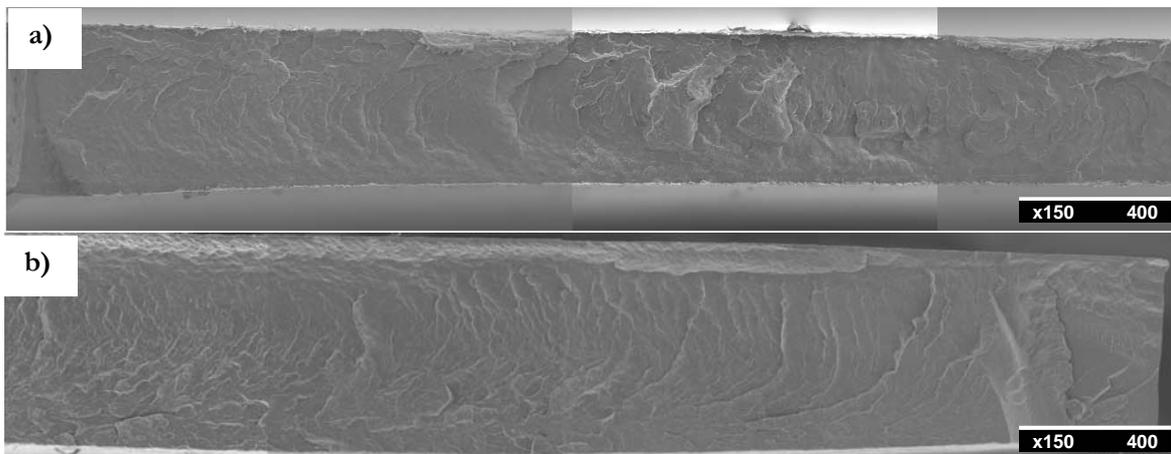
## **IV. Discusión de Resultados**

---

En este apartado se realiza la caracterización de muestras (puras y modificadas del polímero) y se analiza el efecto del aditivo líquido iónico sobre las propiedades térmicas y mecánicas. Por último, se discute la resistencia al rayado tanto del polímero puro como de las nuevas mezclas polímero-líquido iónico.

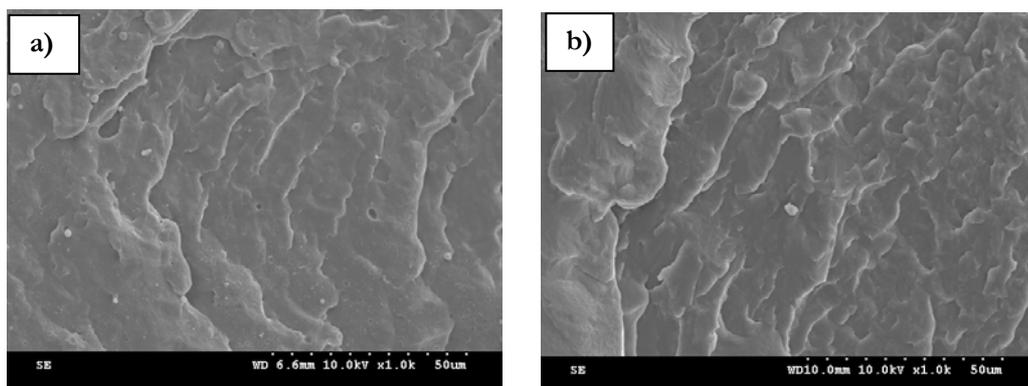
## 4.1. Criofractura

Las superficies de criofractura de las muestras de PA6 puro (figura 4.1a) y modificado con un 3% el líquido iónico LI (hexafluorofosfato de 1-hexil, 3-metilimidazolio) (figura 4.1b), presentan modos de fractura similares, como se puede comprobar en la figura 4.1.



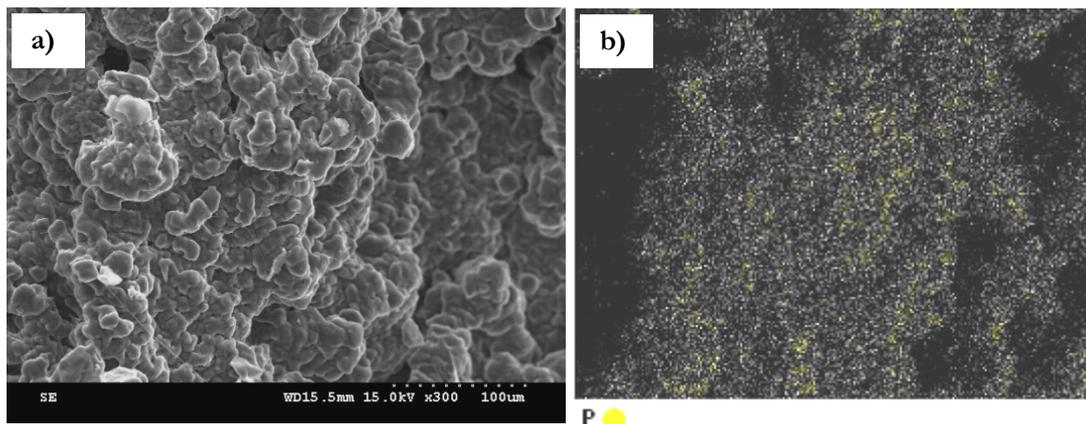
**Figura 4.1.** Modos de fractura: a) PA6; b) PA6+3% LI.

Este hecho se confirma bajo mayor número de aumentos, en las micrografías que se muestran en la figura 4.2 correspondientes a las superficies de criofractura de PA6 puro (figura 4.2a) y modificado con LI (figura 4.2b)



**Figura 4.2.** Micrografías SEM de las superficies de criofracturas: a) PA6; b) PA6+3%LI.

La superficie de criofractura de la muestra modificada con el líquido iónico (PA6+3%LI) y el correspondiente mapa elemental de fósforo por EDS que se pueden observar en las figuras 4.3a y 4.3b muestran una distribución uniforme del líquido iónico en la matriz de PA6.



*Figura 4.3. a) Micrografía SEM de la superficie de criofractura de PA6+3%LI; b) Mapa elemental EDS de fósforo.*

## 4.2. Dureza

En la tabla 4.1, se muestran los valores de dureza correspondientes a las muestras de PA6 puro y modificadas con contenidos del 1 y 5% de LI (obtenidas según se describe en 3.3.1.1.). Como se puede observar, los valores de dureza correspondientes a las dispersiones son ligeramente más bajos que el correspondiente a la PA6 pura y prácticamente no cambian con el incremento en el contenido de LI.

| Material | Dureza (Shore D) |
|----------|------------------|
| PA6      | 72,36 (1,75)     |
| PA6+1%LI | 69,60 (0,55)     |
| PA6+5%LI | 69,06 (0,13)     |

*Tabla 4.1. Resultados de dureza obtenidos en las muestras estudiadas.*

## 4.3. Propiedades Térmicas

Con anterioridad a la realización de los ensayos de rayado se realizó un estudio térmico para analizar la influencia del aditivo líquido iónico sobre la estabilidad térmica del polímero, ya que las muestras objeto de estudio se prepararon en junio del 2006 y en la bibliografía está descrito el efecto de los líquidos iónicos en la degradación de polímeros [72].

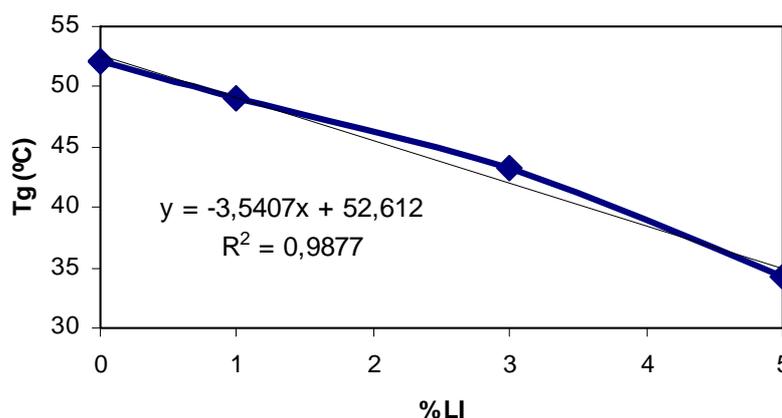
En los resultados obtenidos mediante DSC y TGA, se ha podido comprobar que tanto los valores obtenidos para la Tg como las temperaturas de descomposición de las muestras analizadas, apenas difieren de los resultados obtenidos en el momento de su preparación (ver tabla 4.2).

| Material  | T <sub>g</sub> (°C) |                      | T <sup>a</sup> . descomposición (°C) |                      |
|-----------|---------------------|----------------------|--------------------------------------|----------------------|
|           | Preparación         | Después de tres años | Preparación                          | Después de tres años |
| PA 6      | 52,78 (0,18)        | 52,14 (0,21)         | 455,02 (4,11)                        | 463,44 (0,71)        |
| PA 6+1%LI | 48,76 (0,19)        | 49,04 (0,13)         | 445,38 (2,42)                        | 440,01 (1,97)        |
| PA 6+3%LI | 43,88 (0,39)        | 43,23 (0,15)         | 429,71 (3,82)                        | 429,91 (1,82)        |
| PA 6+5%LI | 37,71 (0,23)        | 34,17 (0,39)         | 423,63 (3,11)                        | 420,37 (0,38)        |

**Tabla 4.2.** Propiedades térmicas de PA6 (N<sub>2</sub>) en el momento de su preparación y después de tres años.

Los resultados reflejados en la tabla 4.2 y que muestran las temperaturas de transición vítrea y de descomposición del PA6 puro comparadas con las distintas dispersiones de LI en PA6 (indicándose entre paréntesis la desviación estándar), permiten analizar el efecto del líquido iónico LI empleado como aditivo lubricante interno sobre la estabilidad térmica de la poliamida PA6.

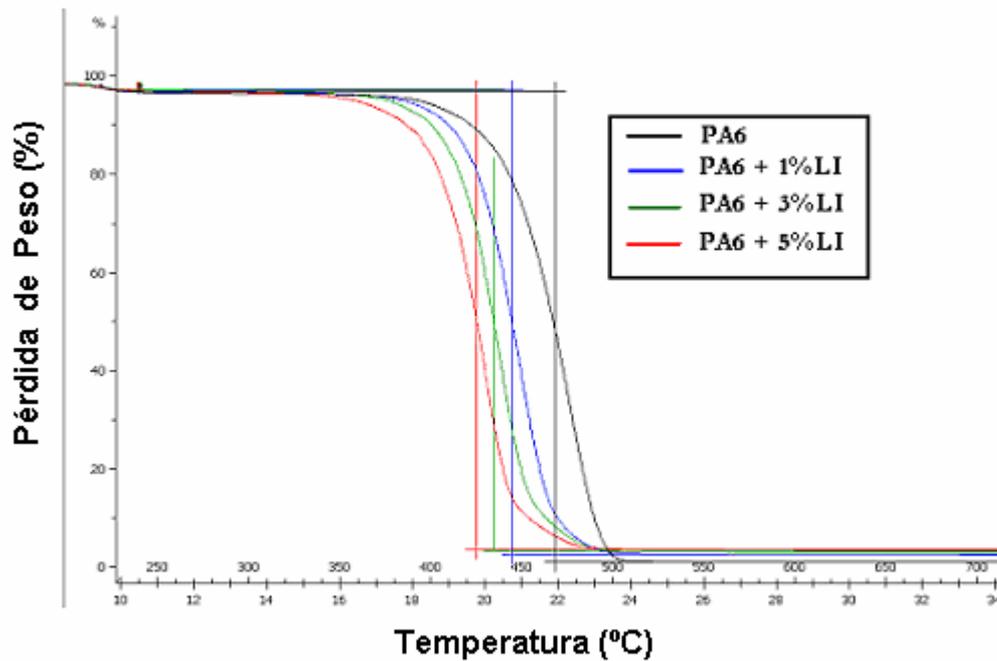
En la figura 4.4, se puede ver el descenso que experimenta la temperatura de transición vítrea de las muestras modificadas con respecto a la PA6 pura. La adición del LI al PA6 tiene un efecto plastificante [73-74] sobre el PA6, alcanzándose reducciones en la T<sub>g</sub> de hasta 18° C en el caso de la muestra modificada con un 5% de LI . Estos resultados indican que se produce un incremento en la movilidad de las cadenas del polímero debido a la presencia del aditivo.



**Figura 4.4.** Influencia del contenido de LI sobre la T<sub>g</sub> de las muestras estudiadas

En cuanto a las temperaturas de descomposición (calculadas como aquellas a las que se produce la mitad de la pérdida de peso total en el intervalo de temperaturas considerado), se puede comprobar cómo conforme aumenta el porcentaje de aditivo disminuye suavemente desde los 463,44 °C para la PA6 puro hasta 420,37°C para la muestra PA6+5%LI (tabla 3.2). En la figura 4.5, se puede comprobar cómo los termogramas se desplazan hacia temperaturas menores conforme aumenta la concentración de aditivo.

Este descenso se debe a la presencia de LI, cuya temperatura de descomposición en N<sub>2</sub> es de 458,9 °C (figura 4.5).



*Figura 4.5. Resultados ensayos TGA para las muestras de poliamida pura y modificada con LI.*

## 4.4. Propiedades Tribológicas

### 4.4.1. Estudio de la resistencia en ensayos de rayado

En el presente apartado se describen los resultados de los ensayos de rayado realizados en las muestras de PA6 puro y modificadas con 1% y 5% en peso de LI (PA6+1%LI y PA6+5%LI) en las direcciones y condiciones descritas en el apartado 2.3.3.1.2 En los ensayos de rayado se determina la profundidad de penetración del indentador así como la profundidad residual tras la recuperación viscoelástica del polímero, magnitudes que se definieron en el mismo apartado.

Los valores correspondientes a la profundidad residual después de 15 rayados se constataron mediante microperfilometría (apartado 3.2.4.3.) no observándose ninguna diferencia significativa en los datos obtenidos en cada caso.

La utilidad de estos ensayos de multirayado estriba en que ayudan a conocer el comportamiento tribológico del material, en particular, cómo evoluciona la resistencia a la abrasión después de un número suficiente de rayados.

#### 4.4.1.1. Estudio del efecto del aditivo sobre la poliamida

Para estudiar el efecto del aditivo sobre la resistencia al rayado del PA6, se han realizado ensayos con las muestras de PA6 puro y modificado con distintas concentraciones de LI (PA6+1%LI y PA6+5%LI) en las direcciones longitudinal y transversal al flujo de inyección y a carga constante.

Las figuras 4.6a y 4.6b muestra un primer resumen de los resultados obtenidos. Así, se puede hacer una primera predicción de la existencia de una cantidad óptima de aditivo, a partir de la cual, el polímero ofrece peores resultados (mayores valores de profundidad residual) incluso que en el caso de Nylon puro sin modificar. En esta figura se representan los valores de la profundidad residual registrada después de 15 rayados.

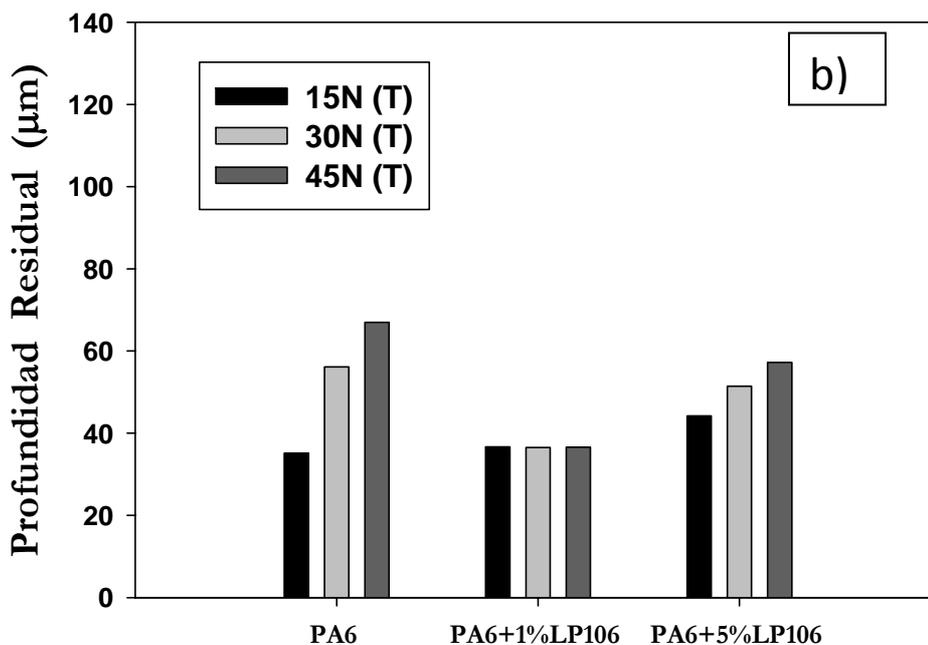
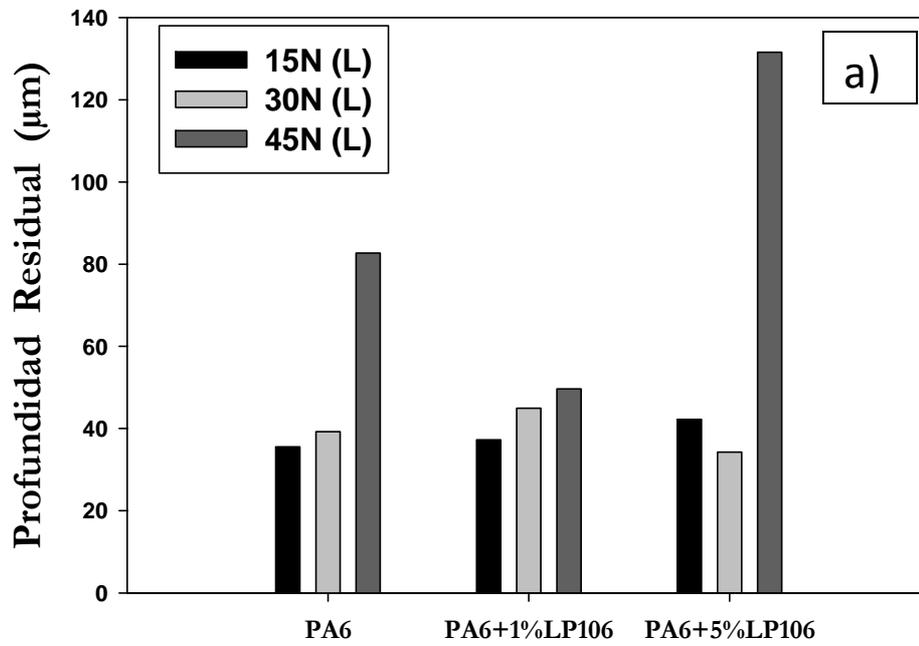


Figura 4.6. Resultados de Profundidad residual en función de la carga para todos los materiales ensayados. a) Dirección de rayado longitudinal (L). b) Dirección de rayado transversal (T).

En la figura 4.6a se observa cómo a baja carga (15 N) se produce un daño final mayor en el material modificado un 5% de líquido iónico, mientras que para el polímero puro y el modificado en un 1% de líquido iónico, éste es ligeramente menor y ambos son del mismo orden.

Es a media carga (30 N) donde se observa un mejor resultado del aditivo en la poliamida modificada un 5% de líquido iónico.

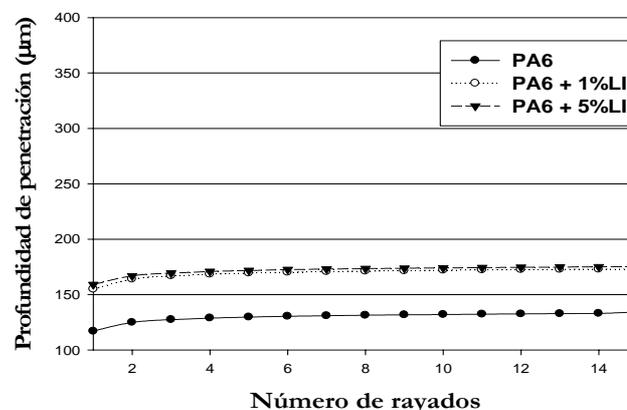
Sin embargo, a 45 N, éste daño es notablemente mayor en el 5%, registrándose el mejor resultado en PA6 + 1%LI.

En la dirección transversal se observa un menor daño en los tres materiales en general pero los valores más bajos se registran en la poliamida modificada en un 1% de líquido iónico.

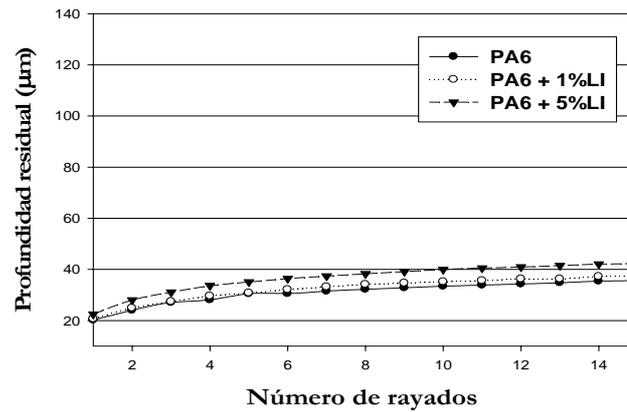
#### 4.4.1.1.1. Resultados en la dirección longitudinal. Efecto del número de rayados bajo 15 N.

En las gráficas de las figuras 4.7, 4.8 y 4.9 se representan los valores de profundidad de penetración, profundidad residual y porcentaje de recuperación aplicando una carga constante de 15 N, con sentido de deslizamiento en la dirección longitudinal al eje principal de las probetas.

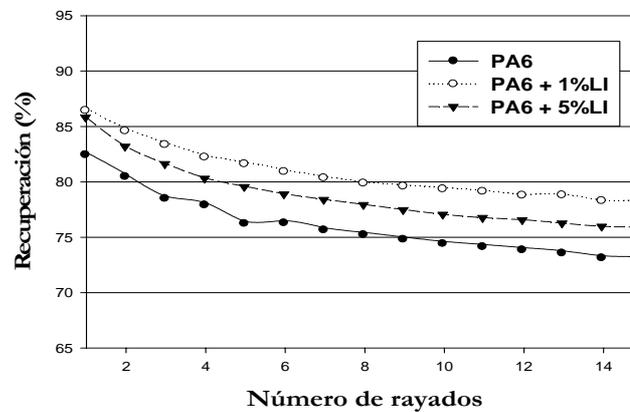
En la figura 4.7 se representan los valores de la profundidad de penetración obtenidos en función del número de rayados para PA6 puro, PA6+1%LI y PA6+5%LI, se observa cómo estos valores son más bajos para la poliamida pura, sin modificar que para los dos compuestos. Aproximadamente, la profundidad de penetración en la PA6 es 40 micras menor que en los dos casos restantes, cuyos valores de profundidad residual son del mismo orden. Sin embargo, los valores registrados de profundidad son del mismo orden para los tres materiales (figura 4.8). Por tanto, pese a tener menos movilidad las cadenas, en este caso, la PA6 recupera menos que en los materiales compuestos. Como se puede observar en la figura 4.9, el material modificado con un 1% de LI es el que mejor comportamiento presenta diferenciándose en un más de un 5% del valor de recuperación de la poliamida pura.



**Figura 4.7.** Variación de la profundidad de penetración en función del número de rayados (carga: 15 N; dirección: Longitudinal)



**Figura 4.8.** Variación de la profundidad residual en función del número de rayados (carga: 15 N; dirección: Longitudinal)

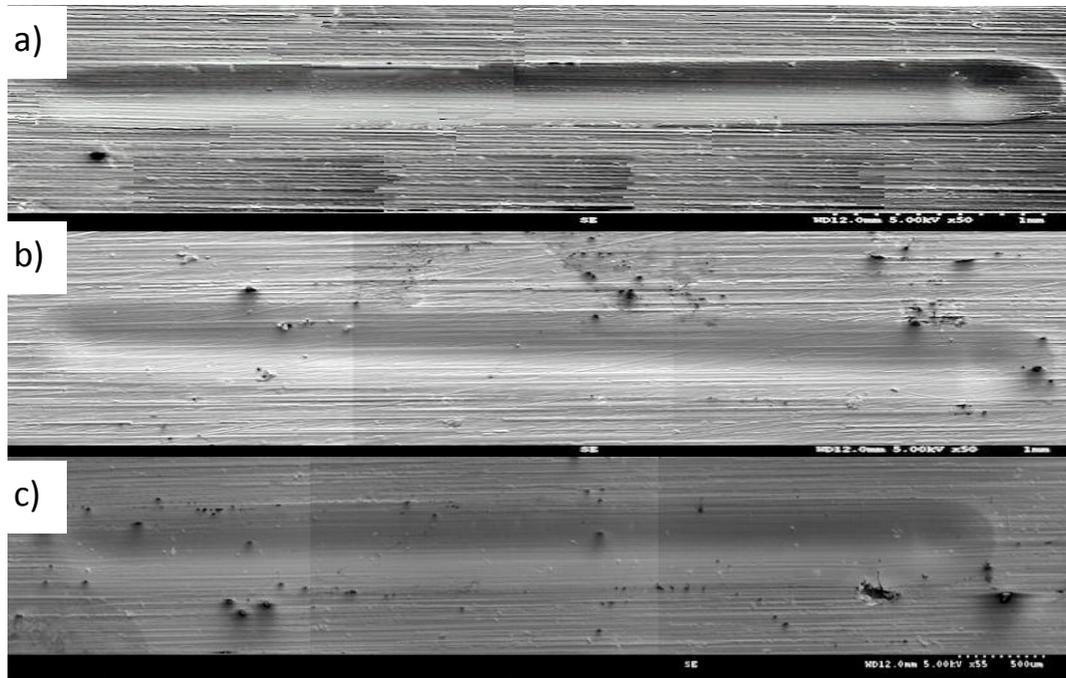


**Figura 4.9.** Variación de la recuperación viscoelástica en función del número de rayados (carga: 15 N; dirección: Longitudinal)

Como se puede comprobar, el incremento de la profundidad residual con cada rayado va disminuyendo conforme aumenta el número de rayados. Esta tendencia ya ha sido observada previamente [62, 73, 75] en otros termoplásticos, y se ha atribuido a un mecanismo de endurecimiento por deformación.

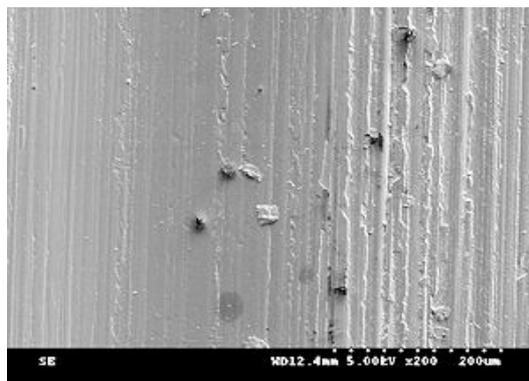
Aunque los valores de profundidad residual son similares para PA6 pura y PA6+1%LI, se puede observar cómo el daño final se incrementa para la muestra que contiene mayor porcentaje de aditivo (PA6+5%LI), por lo que se puede afirmar que el aditivo empeora el comportamiento de la PA6 pura en condiciones de baja carga (figura 4.8).

Las huellas de rayado provocadas sobre la superficie de los materiales, fueron estudiadas mediante microscopía electrónica de barrido. En las figuras 4.10 se muestran las huellas correspondientes a las tres muestras estudiadas después de los ensayos realizados a 15 N. Como se puede comprobar en las imágenes, el tipo de daño superficial es muy similar en los tres casos, aunque se puede apreciar cómo los bordes se van suavizando, siendo menos pronunciados, conforme aumenta el contenido de aditivo.



**Figura 4.10.** Huellas de los ensayos de multirrayado longitudinales a 15 N en: a) PA6. b) PA6+1%LI. c) PA6+5%LI.

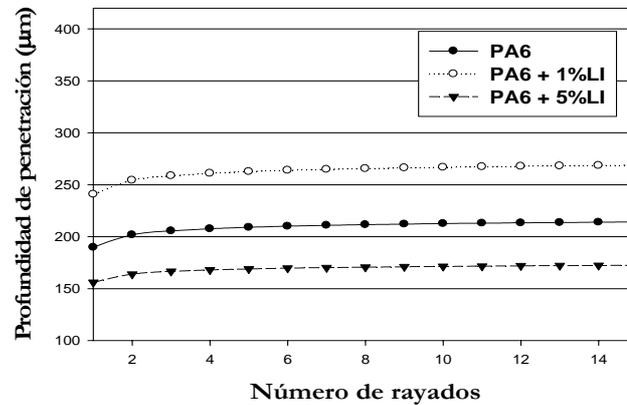
Cuando se obtienen imágenes de dichas huellas a mayores aumentos, se puede apreciar, en todos los casos, una huella pulida paralela a la dirección de deslizamiento, que es a su vez paralela a los defectos superficiales debidos a la orientación de la fibra (figura 4.11). Estos defectos superficiales van desapareciendo debido al paso repetido del indentador.



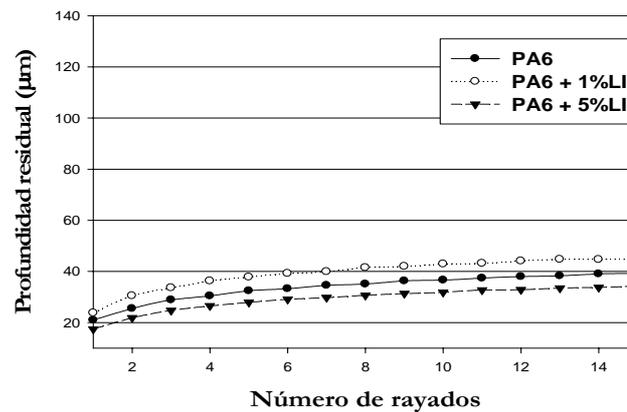
**Figura 4.11.** Detalle de la huella del ensayo de multirrayado longitudinal sobre PA6+5%LI a 15 N ( $\times 200$ ).

### 4.4.1.1.2. Estudio en la dirección longitudinal. Efecto del número de rayados bajo 30 N

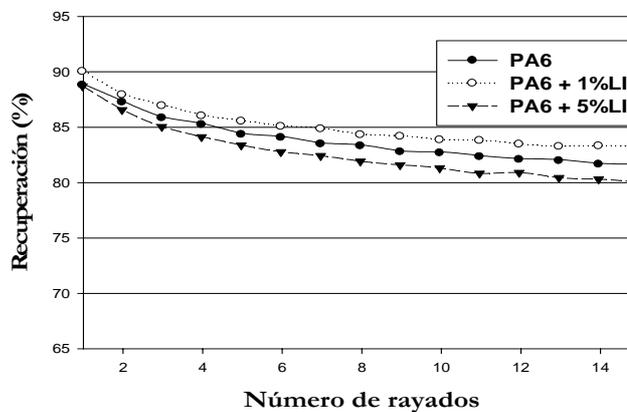
En la figuras 4.12, 4.13 y 4.14 se muestran las gráficas de profundidad de penetración, profundidad residual y porcentaje de recuperación, representando los valores obtenidos en los ensayos realizados a 30 N en la dirección longitudinal.



**Figura 4.12.** Variación de la profundidad de penetración en función del número de rayados (carga: 30 N; dirección: Longitudinal)



**Figura 4.13.** Variación de la profundidad residual en función del número de rayados (carga: 30 N; dirección: Longitudinal).

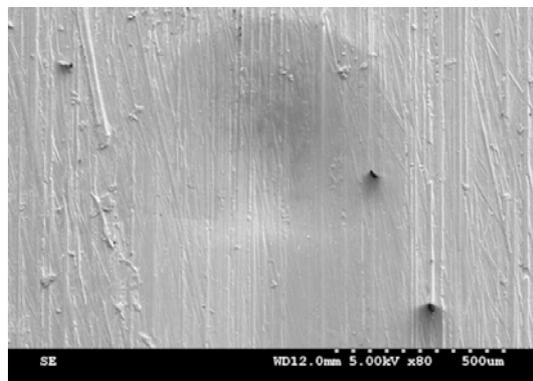


**Figura 4.14.** Variación de la recuperación viscoelástica en función del número de rayados (carga: 30 N; dirección: Longitudinal).

En cuanto a los valores obtenidos para la profundidad de penetración (Pd) en los ensayos realizados a una carga constante de 30 N y que se representan en la figura 4.11., se puede comprobar cómo esta se incrementa para las muestras de PA6+1%LI y se reduce para las muestras PA6+5%LI en una 90  $\mu\text{m}$ . En cuanto a los valores de profundidad residual y de porcentaje de recuperación, tal y como se puede comprobar en las figuras 4.13 y 4.14, son del mismo orden.

Se podría por tanto afirmar que el comportamiento óptimo se da para el material modificado con 1% ya que presenta una respuesta, dentro de unos rangos, similar a la de los demás tipos de materiales, aunque permitiendo un mayor porcentaje de recuperación.

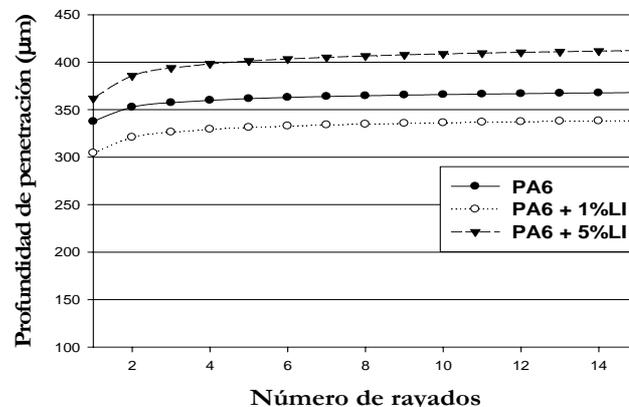
En la figura 4.15 se observa el extremo de la huella correspondiente al material modificado con un 1% de LI, que como se ha comentado es el que proporciona mejores resultados.



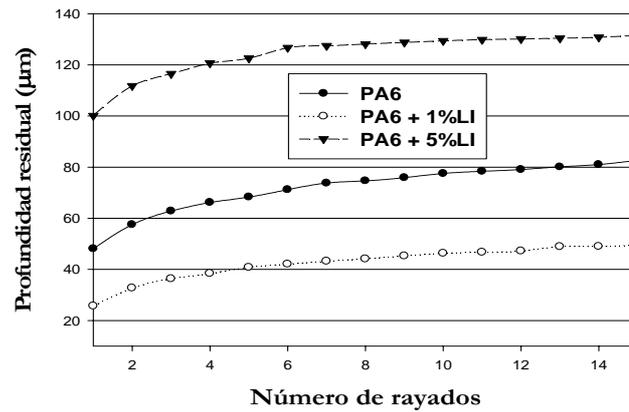
*Figura 4.15. Detalle de la huella del ensayo de multirayado longitudinal sobre PA6+1%LI a 30 N ( $\times 80$ )*

#### 4.4.1.1.3. Estudio de la dirección longitudinal. Efecto del número de rayados bajo 45 N

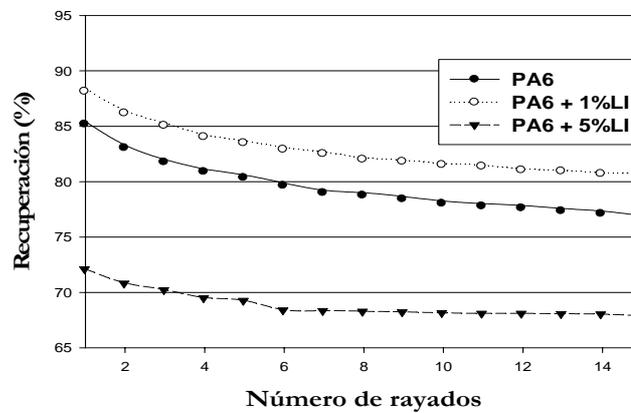
En los ensayos realizados a 45 N en la dirección longitudinal, también se observó un mejor comportamiento para el material modificado con un 1% de LI, como se puede comprobar en los resultados que se muestran en las figuras 4.16, 4.17 y 4.18.



*Figura 4.16. Variación de la profundidad de penetración en función del número de rayados (carga: 45 N; dirección: Longitudinal).*

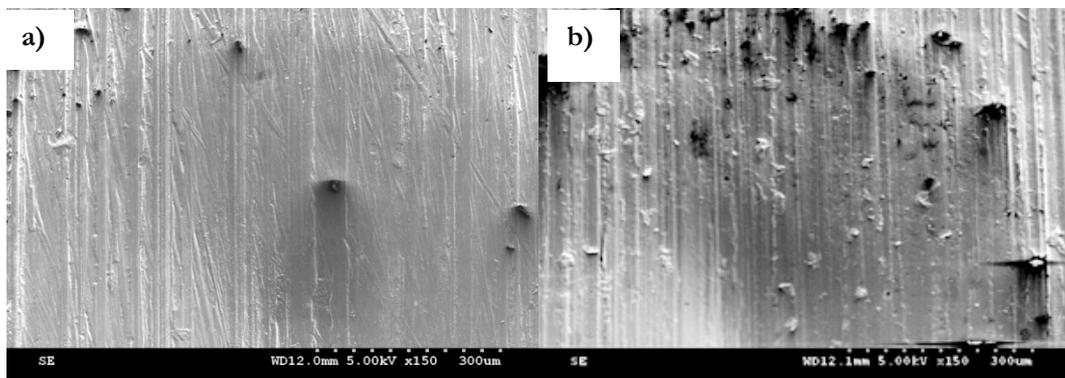


**Figura 4.17.** Variación de la profundidad residual en función del número de rayados (carga: 45 N; dirección: Longitudinal)



**Figura 4.18.** Variación de la recuperación viscoelástica en función del número de rayados (carga: 45 N; dirección: Longitudinal).

Como se observó en la figura 4.6a, los valores de profundidad residual del material PA6 + 5%LI difieren mucho en el caso de la carga 45 N del resto de materiales, registrándose una diferencia de 80 µm con respecto al material modificado un 1% de líquido iónico y de 50µm con la poliamida pura.



**Figura 4.19.** Detalle de las huellas de rayado obtenidas en dirección longitudinal a 30 N ( $\times 150$ ):  
a) PA6+1%LI; b) PA6+5%LI.

Como se puede comprobar, mientras que las muestras PA6+5%LI presentan los mayores valores de profundidad de penetración y residual, las modificadas con un 1%LI presentan los valores mínimos (figuras 4.16 y 4.17).

En cuanto a los valores correspondientes a los porcentajes de recuperación recogidos en la figura 4.18, muestran cómo el material modificado con un 5%LI presenta valores mínimos, lo que confirma su peor comportamiento en estas condiciones.

A la vista de los resultados obtenidos en los ensayos realizados en la dirección longitudinal a 15, 30 y 45 N, se podría afirmar la existencia de una concentración óptima para el aditivo en torno al 1%LI, ya que las muestras modificadas con 5%LI presentan un mayor daño superficial que las muestras de PA6 puro.

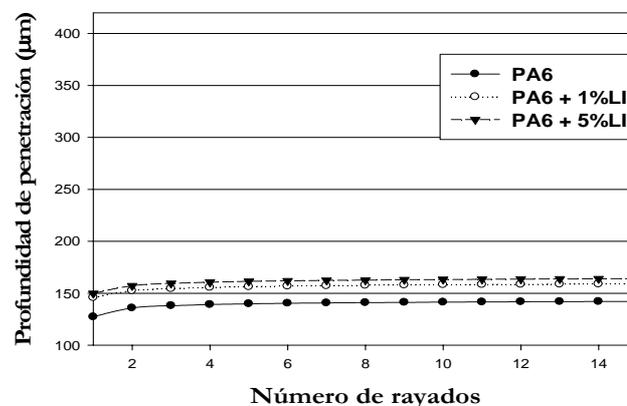
El distinto comportamiento de las muestras modificadas con distintas concentraciones de LI, se puede comprobar en las micrografías SEM obtenidas en los extremos de las huellas correspondientes a las muestras PA6+1%LI (figura 4.19a) y PA6+5%LI (figura 4.19b).

En las imágenes se puede observar cómo para la misma carga (en este caso 30 N), se produce un mayor daño superficial en la muestra con mayor contenido de líquido iónico.

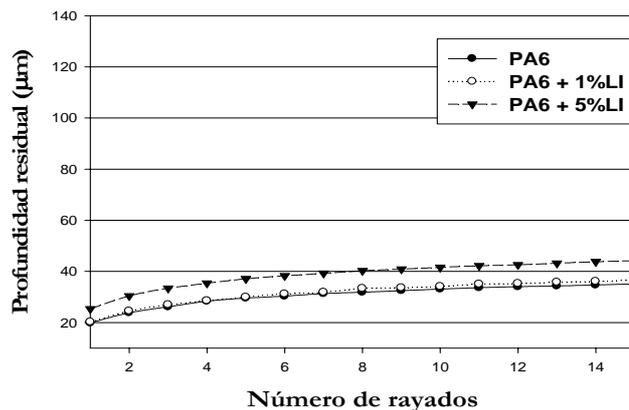
#### 4.4.1.1.4. Resultados en la dirección transversal. Efecto del número de rayados a 15 N

Como se explicó en el apartado (4.3.3.2), para los ensayos realizados en dirección transversal se realizan las indentaciones en la testa de la probeta, perpendicular a la dirección de inyección del flujo en la probeta. Claramente diferenciada de la dirección longitudinal como se puede comprobar en la imágenes SEM tomadas de las huellas resultantes de los ensayos.

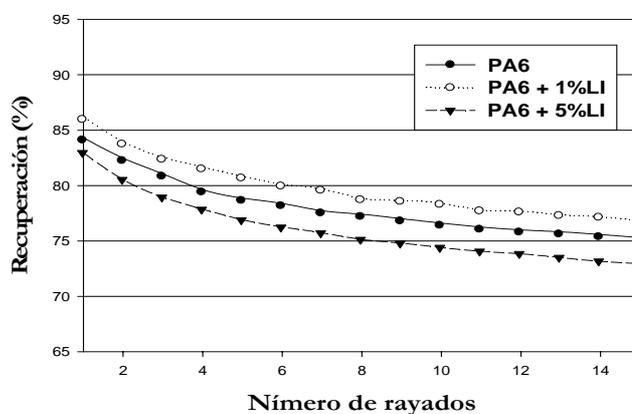
Las figuras 4.20, 4.21 y 4.22 muestran los datos registrados de profundidad de penetración, profundidad residual y porcentaje de recuperación respectivamente, en función del número de rayados.



**Figura 4.20.** Variación de la profundidad de penetración en función del número de rayados (carga: 15 N; dirección: Transversal).



**Figura 4.21.** Variación de la profundidad residual en función del número de rayados (carga: 15 N; dirección: Transversal).



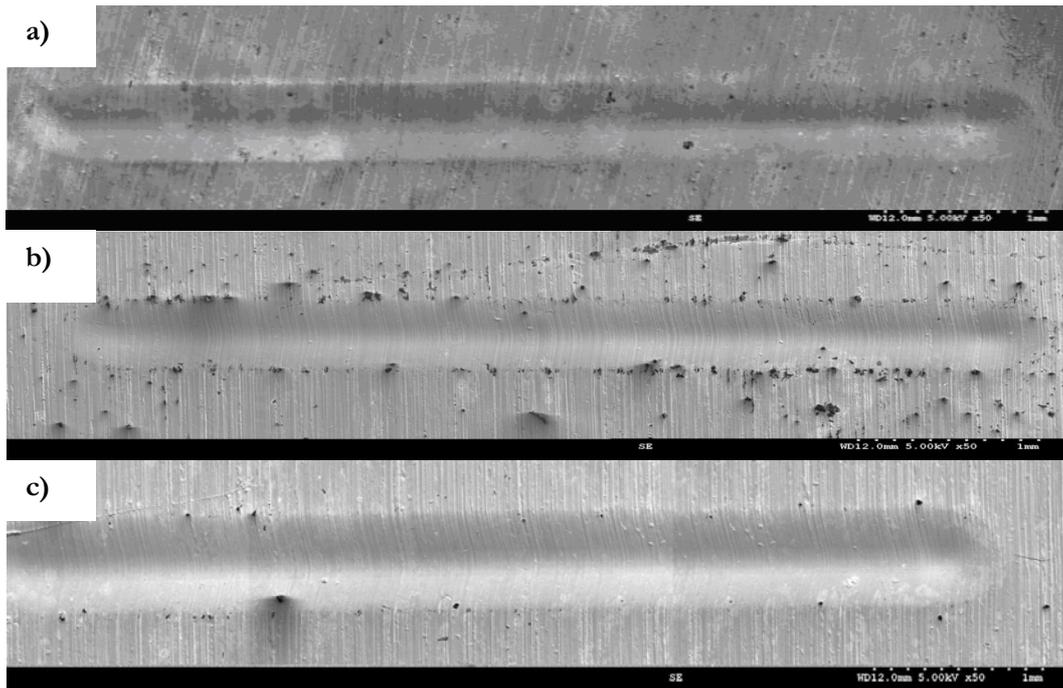
**Figura 4.22.** Variación de la recuperación viscoelástica en función del número de rayados (carga: 15 N; dirección: Transversal).

De los datos de profundidad residual registrados durante los ensayos realizados en la dirección transversal a una carga constante de 15 N (figura 4.21), se observa que los materiales objeto de estudio presentan un comportamiento similar al analizado con anterioridad en la dirección longitudinal (ver figura 4.8), es decir, un mayor daño final para el material modificado con un 5%LI, lo que se podría atribuir a una migración del aditivo a la superficie.

En cuanto a la distinta respuesta que pueden dar los tres materiales frente a las mismas condiciones de ensayo (15 N y dirección transversal) las diferencias en valores de profundidad residual son mínimas, la mayor se da entre el material modificado con un 5% de líquido iónico y el puro (éste valor es de 10 µm) situándose la poliamida modificada un 1%LI entre éstos.

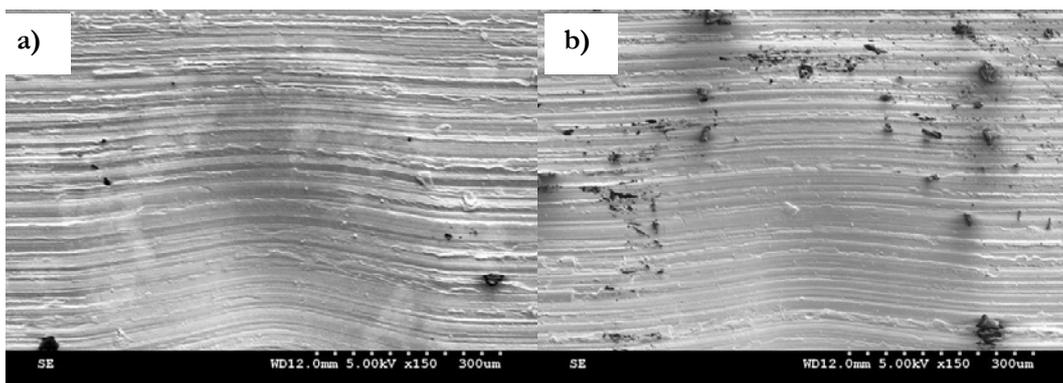
Tal y como se comentó, podría reflejarse la existencia de una concentración óptima para el aditivo de entre un 1% y un 5% LI.

En la figura 4.23 se muestran las imágenes obtenidas mediante microscopía SEM de las huellas correspondientes a las tres muestras estudiadas, después de los ensayos realizados en dirección transversal a 15 N.



**Figura 4.23.** Huellas de los ensayos de multirrayado transversales a 15 N en:  
 a) PA6. b) PA6+1%LI. c) PA6+5%LI.

Aunque en las imágenes de las huellas obtenidas a 50 aumentos, apenas se observan diferencias entre los materiales, en las micrografías obtenidas a mayores aumentos (figura 4.24) sí que se observan diferencias significativas. Como se puede comprobar, la dispersión con el 1%LI presenta un menor daño final que el material modificado con un 5%LI, lo que concuerda con los valores obtenidos para la profundidad residual, representados en la figura 4.21.

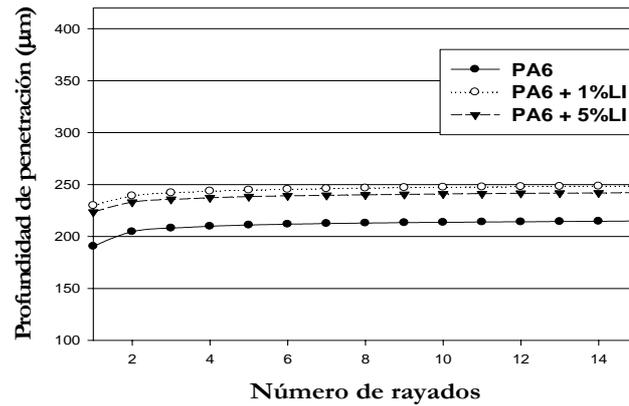


**Figura 4.24.** Detalle de las huellas de rayado obtenidas en dirección transversal a 15 N(x 150):  
 a) PA6+1%LI. b) PA6+5%LI.

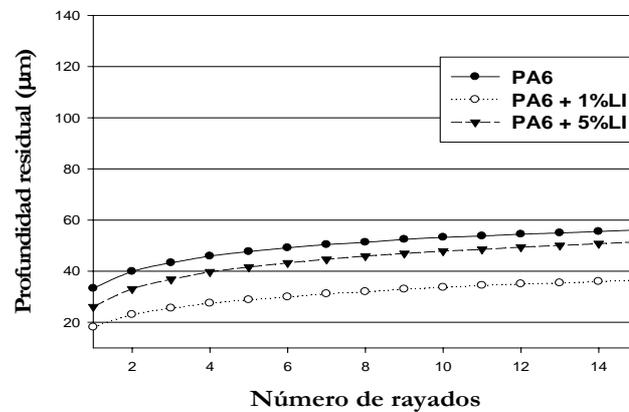
Como se puede comprobar en los valores obtenidos para la profundidad de penetración (figura 4.20), a baja carga el aditivo incrementa el daño por rayado de la PA6 pura, lo que unido al considerable aumento producido en la profundidad residual para la muestra PA6+5%LI (figura 4.21), hace que disminuya su porcentaje de recuperación (figura 4.22).

#### 4.4.1.1.5. Resultados en la dirección transversal. Efecto del número de rayados a 30 N

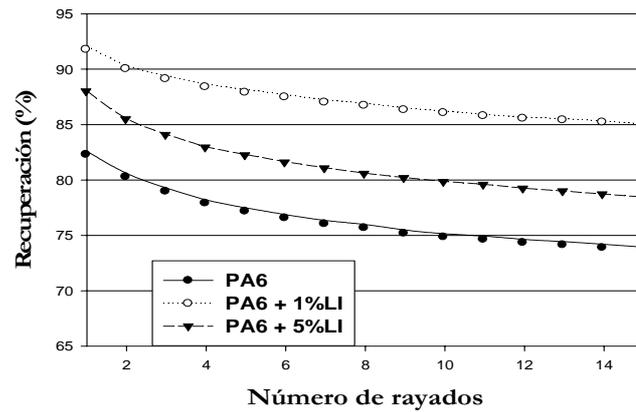
En los ensayos realizados en la dirección transversal a una carga constante de 30 N, los materiales en estudio presentan un comportamiento contrario al encontrado en los ensayos realizados en la dirección longitudinal. Las figuras 4.25, 4.26 y 4.27 representan los valores de profundidad de penetración, profundidad residual y de recuperación viscoelástica respectivamente que muestran el comportamiento antes descrito.



**Figura 4.25.** Variación de la profundidad de penetración en función del número de rayados (carga: 30 N; dirección: Transversal)

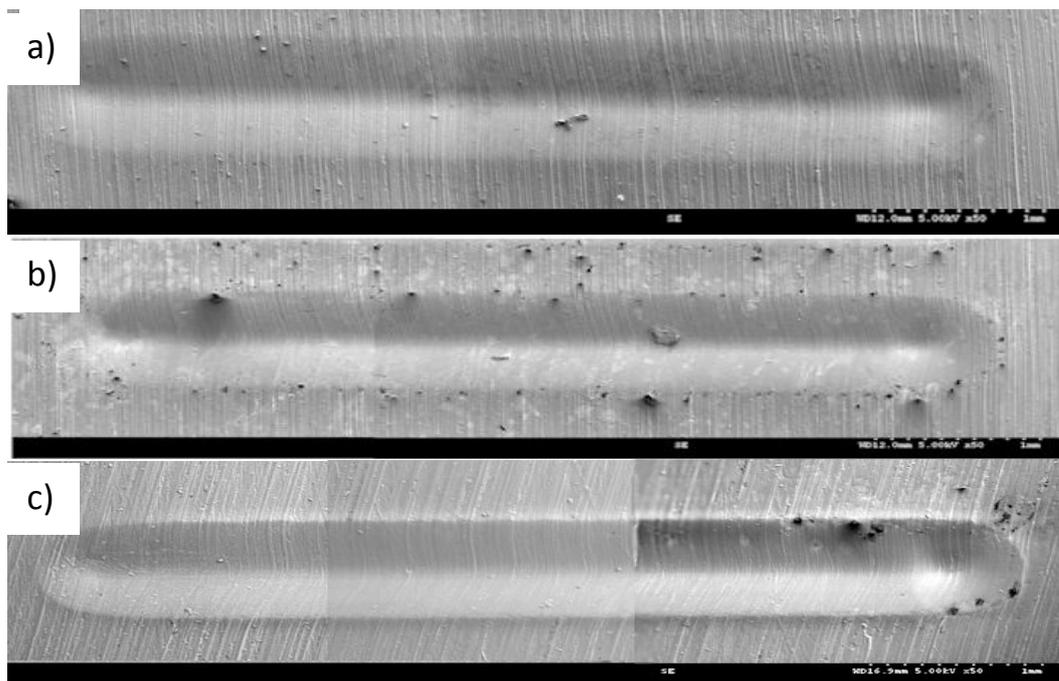


**Figura 4.26.** Variación de la profundidad residual en función del número de rayados (carga: 30 N; dirección: Transversal).



**Figura 4.27.** Variación de la recuperación viscoelástica en función del número de rayados (carga: 30 N; dirección: Transversal).

En este caso se observa un mayor daño para el material puro y un comportamiento óptimo para el material modificado con un 1%LI. Como se puede ver en las figuras 4.26 y 4. 27, en esta dirección de rayado se observan diferencias significativas entre el material puro y el modificado con un 1%LI, tal y como se puede comprobar en los resultados obtenidos para la profundidad residual (figura 4.26) con rangos de 20  $\mu\text{m}$  de diferencia y con un 10% de máxima diferencia en el porcentaje de recuperación



**Figura 4.28.** Huellas de los ensayos de multirayado transversales a 30 N en a) PA. b) PA6+1%LI. c)PA6+5%LI.

Como se puede observar en la figura 4.27, la PA6 pura presenta menos recuperación porcentual que los materiales modificados. Por tanto, como se ha mencionado anteriormente, en el material puro se produce más daño.

Comparando las imágenes de las huellas (figura 4.28) producidas, se observa cómo ésta es más notable en el caso del material puro que en el modificado. De hecho, en la imagen de la figura 4.29 se observa con mayor detalle el surco producido en este caso, así como el importante efecto del acabado superficial, que es el causante de los diferentes comportamientos del material según la dirección de rayado y que se estudiará con más detalle en el siguiente apartado.

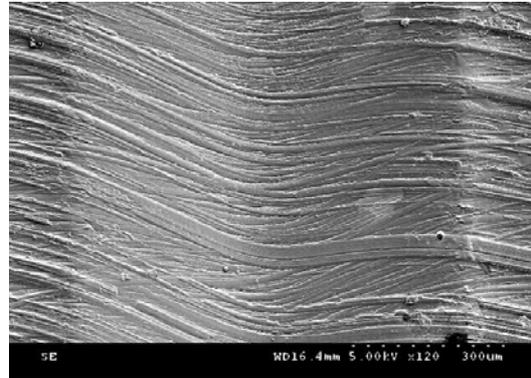


Figura 4.29. Detalle de la huella de rayado obtenida en dirección transversal a 30 N en PA6

#### 4.4.1.1.6. Resultados en la dirección transversal. Efecto del número rayados a 45 N

En los ensayos realizados a 45 N, se observa un comportamiento semejante al visto a 30 N. Las figuras 4.30, 4.31 y 4.32 muestran los valores de profundidad de penetración, profundidad residual y porcentaje de recuperación para los ensayos realizados en las condiciones antes mencionadas.

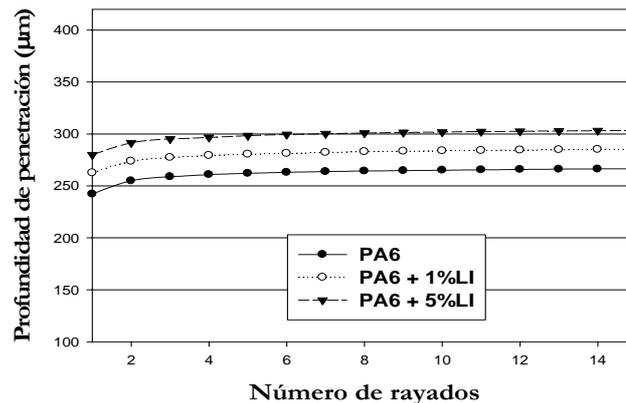
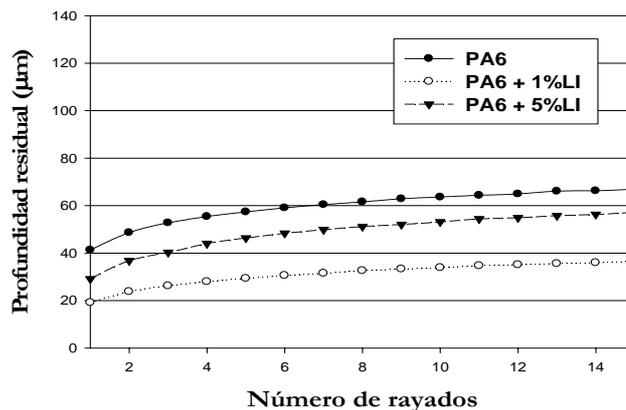
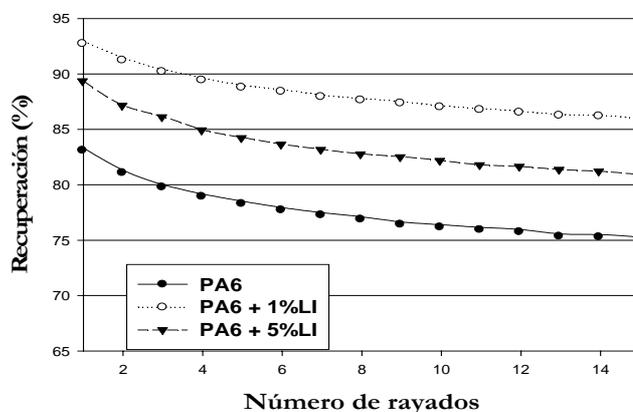


Figura 4.30. Variación de la profundidad de penetración en función del número de rayados (carga: 45 N; dirección: Transversal).



**Figura 4.31.** Variación de la profundidad residual en función del número de rayados (carga: 45 N; dirección: Transversal).



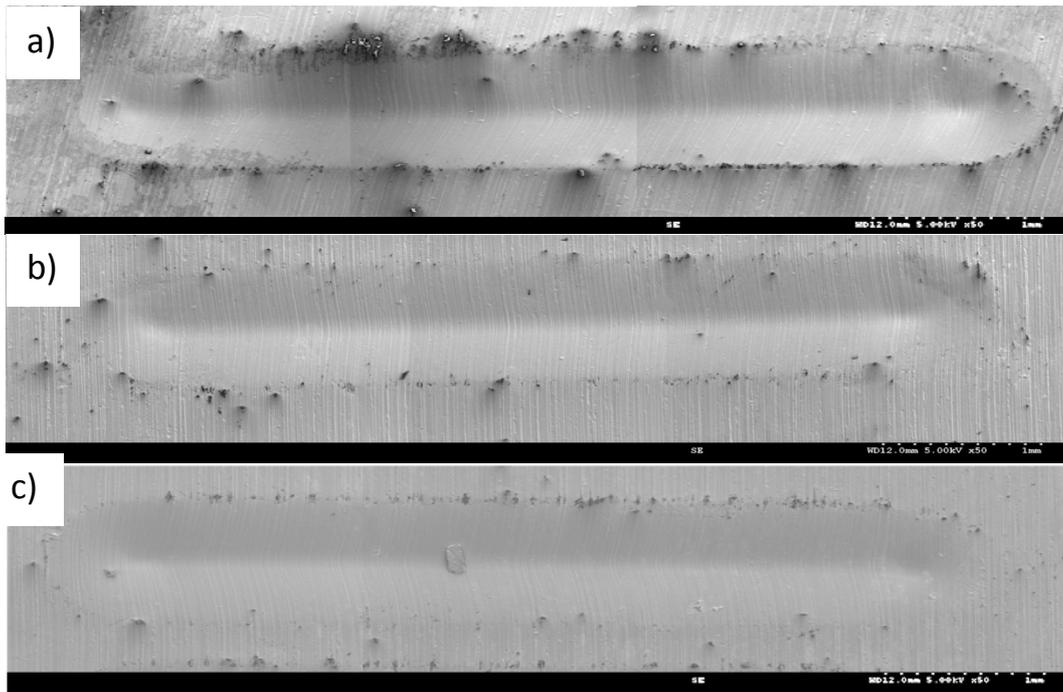
**Figura 4.32.** Variación de la recuperación viscoelástica en función del número de rayados (carga: 45 N; dirección: Transversal).

Los materiales modificados presentan un mejor comportamiento que el polímero base, tal y como se refleja en los valores obtenidos para la profundidad residual (figura 4.31) presentado éste unas 25 µm de diferencia con PA6+1%LI, que experimenta el menor daño final y menos de 10 µm respecto a PA6+5%LI.

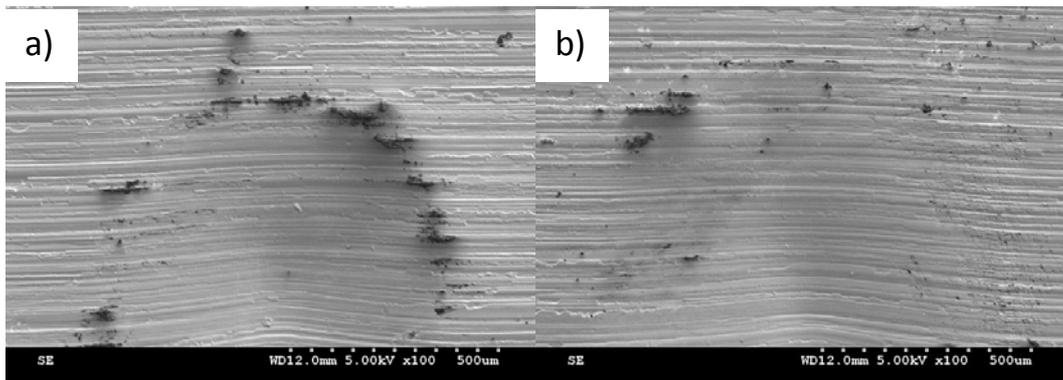
El porcentaje de recuperación se incrementa con la carga en esta dirección. La figura 4.32 muestra una diferencia de un 10% de recuperación viscoelástica.

En la figura 4.33 se muestran las imágenes SEM de las huellas realizadas a 45 N.

Como se acaba de comentar, el mejor comportamiento en la dirección transversal lo presenta la muestra PA6+1%LI, cuyo daño final es independiente de la carga aplicada, un ejemplo de esto son las imágenes de las huellas obtenidas a 30 y 45 N (ver figura 4.33).



**Figura 4.33.** Huellas de los ensayos de multirayado transversales a 45 N en:  
 a) PA6. b) PA6+1%LI. c) PA6+5%LI.



**Figura 4.34.** Detalle de las huellas de rayado obtenidas en dirección transversal en PA6+1%LI ( $\times 100$ ):  
 a) 30 N; b) 45 N.

#### 4.4.1.2 Estudio del efecto de la orientación

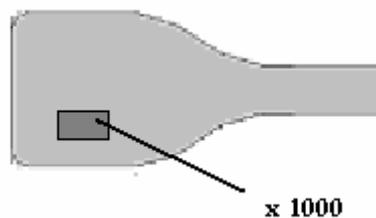
Existen llamativas diferencias en cuanto a la dirección de rayado en el caso de polímeros. Estudios recientes [76], aunque con otros materiales, investigan el efecto de la dirección del deslizamiento en los ensayos de rayado y el distinto comportamiento de varios polímeros en con estas direcciones.

En el estudio del efecto de la dirección de rayado, el principal elemento diferenciador es el marcado estado superficial que poseen todas las muestras del estudio, por lo que resultan notables diferencias entre ambas direcciones.

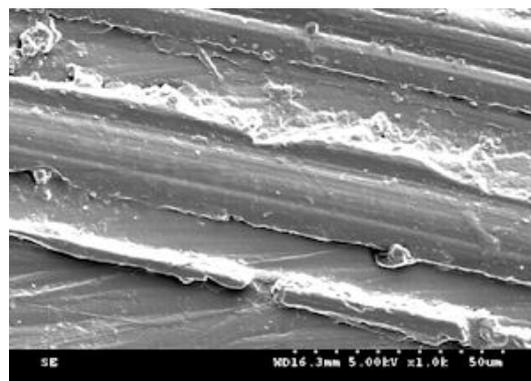
El efecto superficial es debido al método de fabricación de las muestras. Como se comentó, las probetas se obtuvieron mediante inyección. Con presión se empuja al material por un cilindro y mediante calor se consigue que el material se caliente, funda y se mezcle con los aditivos si el caso lo requiere.

Las marcas longitudinales que presentan las muestras y que condicionan en parte su comportamiento en determinadas condiciones, como se muestra en los siguientes apartados, son debidas a la dirección de llenado del cilindro durante el proceso de inyección.

En la figura 4.36 se muestra un detalle a 1000 aumentos de una superficie de una probeta sin rayar, aunque el acabado superficial no presenta diferencias entre PA6 y las muestras de PA6 modificadas con LI. Esta imagen en concreto pertenece a una muestra de PA6.



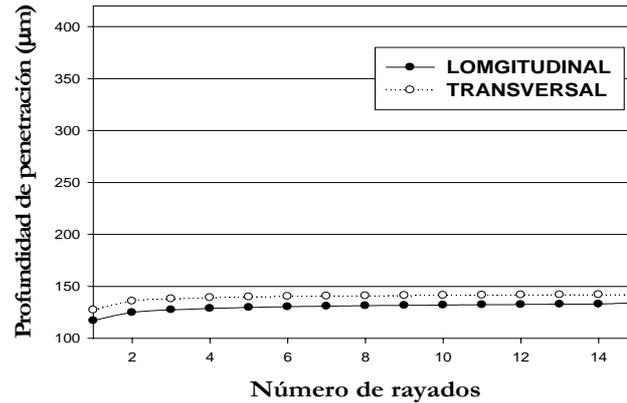
**Figura 4.35.** Ubicación en probeta de la imagen SEM (Figura 4.36).



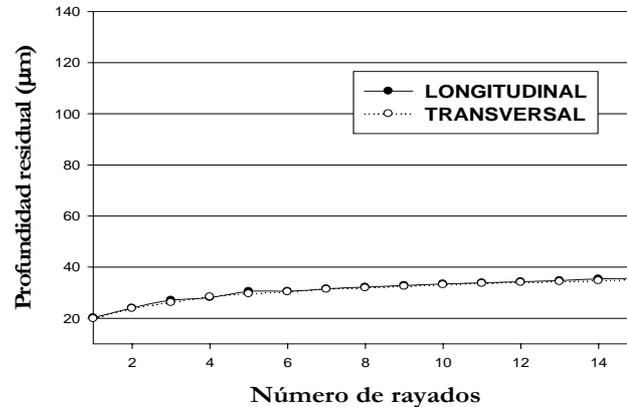
**Figura 4.36.** Acabado superficial de la testa de las probetas de Poliamida pura. Imagen SEM ( $\times 1000$ ).

### 4.4.1.2.1. Comportamiento de la Poliamida 6. Efecto de la dirección a una carga de 15 N

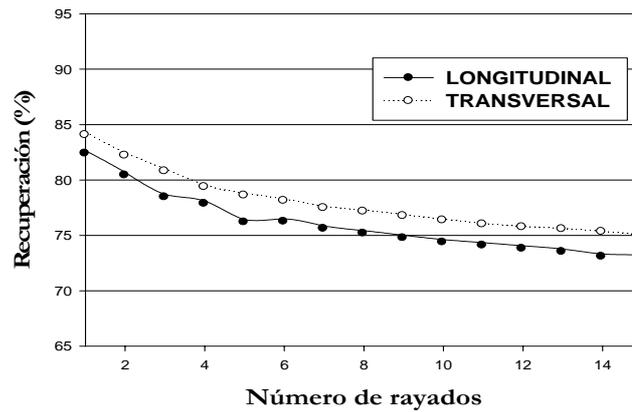
En las figuras 4.37, 4.38 y 4.39 se muestran las gráficas comparativas de los valores registrados de profundidad residual para los ensayos realizados a una carga normal aplicada de 15 N, respectivamente en las dos direcciones de rayado estudiadas, longitudinal y transversal. Estos ensayos fueron practicados sobre una probeta de poliamida 6 sin modificar.



**Figura 4.37.** Variación de la profundidad de penetración en función del número de rayados (carga: 15 N, material PA6).

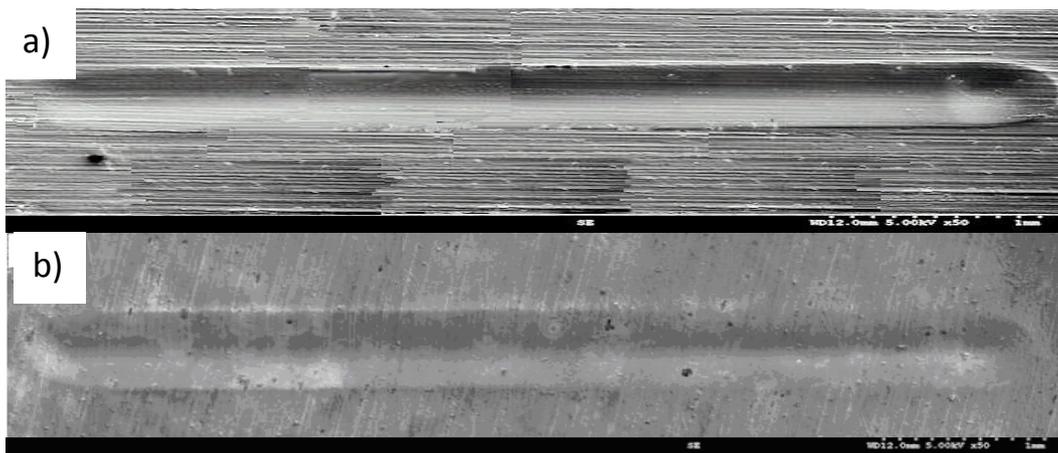


**Figura 4.38.** Variación de la profundidad residual en función del número de rayados (carga: 15 N, material PA6).



**Figura 4.39.** Variación de la recuperación viscoelástica en función del número de rayados (carga: 15 N, material PA6).

Las imágenes del microscopio SEM tomadas a las huellas practicadas en este ensayo se muestran en las figuras 3.40a y 3.40b, donde se corrobora lo mostrado en la figura 4.38, que a pesar de la diferencia de dirección de deslizamiento el daño final es prácticamente el mismo en ambos casos, existiendo una mínima diferencia cuantitativa en los valores de profundidad residual.

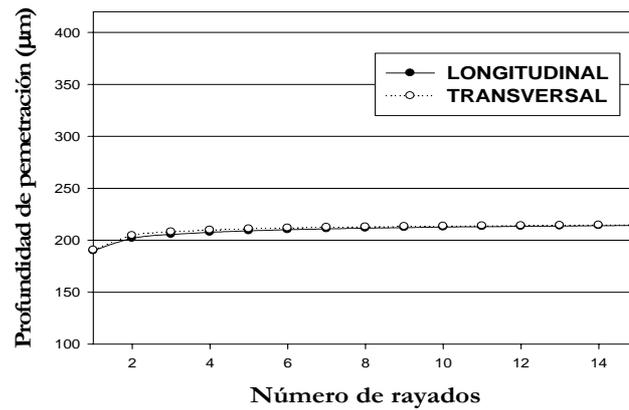


**Figura 4.40.** Huellas de multirrayado PA6 a 15 N.  
a) Dirección longitudinal. b) Dirección transversal.

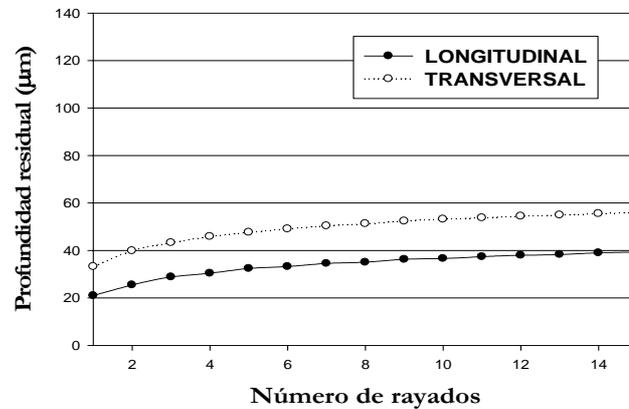
Éste hecho, en el que no existen diferencias significativas en ninguno de los parámetros estudiados, puede deberse al poco efecto que tiene sobre la poliamida una baja carga como es 15 N.

#### 4.4.1.2.2. Comportamiento de la Poliamida 6. Efecto de la dirección a una carga de 30 N

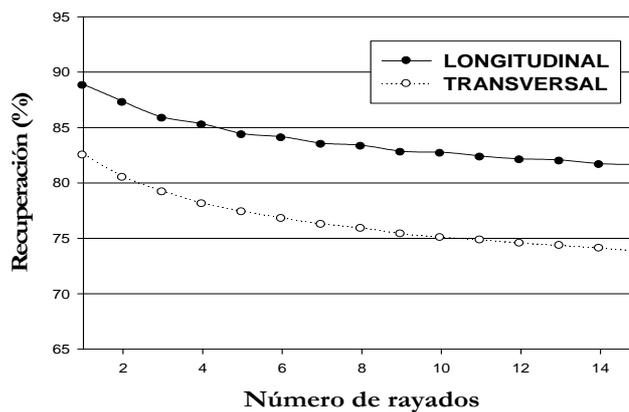
En este caso se estudia el efecto de la dirección de rayado a una carga de 30 N para el polímero puro. En las figuras 4.41, 4.42 y 4.43 se muestran los datos de profundidad de penetración, profundidad residual y porcentaje de recuperación en función del número de rayados respectivamente.



**Figura 4.41.** Variación de la profundidad de penetración en función del número de rayados (carga: 30 N; material PA6)



**Figura 4.42.** Variación de la profundidad residual en función del número de rayados (carga: 30 N; material PA6)



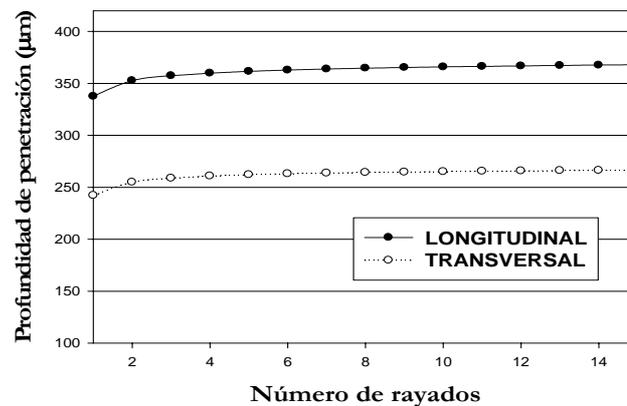
**Figura 4.43.** Variación de la recuperación viscoelástica en función del número de rayados (carga: 30 N; material PA6)

De las figuras anteriores se puede obtener la conclusión de que un aumento de carga, de 15 a 30 N modifica el comportamiento de la poliamida, aunque la movilidad de sus cadenas sea prácticamente la misma para las dos direcciones de rayado (figura 4.41). Existen

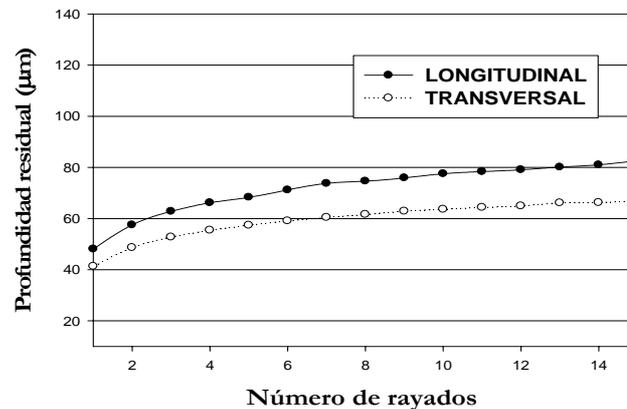
diferencias en el daño final (figura 4.41) de unas 15  $\mu\text{m}$  en y la capacidad de recuperación viscoelástica (figura 4.42) de un 7%.

#### 4.4.1.2.3. Comportamiento de la Poliamida 6. Efecto de la dirección a una carga de 45 N

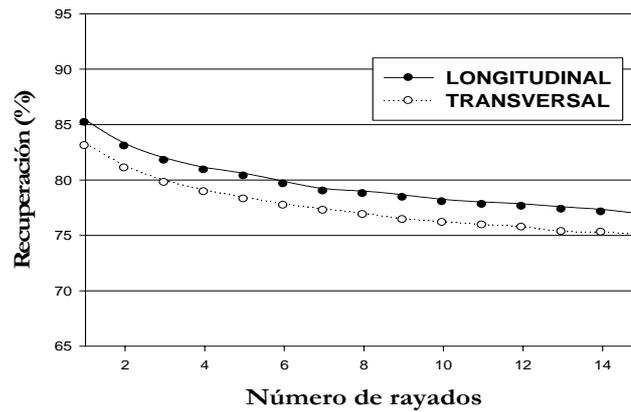
En este caso se estudia el efecto de la dirección de rayado a una carga de 45 N para el polímero puro. En las figuras 4.44, 4.45 y 4.46 se muestran los datos de profundidad de penetración, profundidad residual y porcentaje de recuperación en función del número de rayados respectivamente.



**Figura 4.44.** Variación de la profundidad de penetración en función del número de rayados (carga: 45 N, material PA6).



**Figura 4.45.** Variación de la profundidad residual en función del número de rayados (carga: 45 N, material PA6).



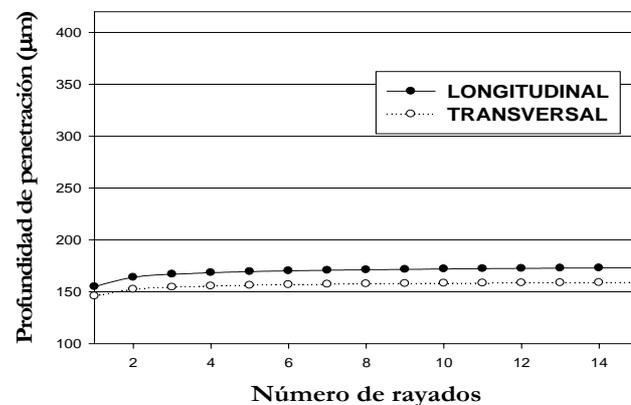
**Figura 4.46.** Variación de la recuperación viscoelástica en función del número de rayados (carga: 45 N, material PA6).

En las figuras se observa cómo el aumento de la carga normal aplicada agrava las diferencias entre las dos direcciones, provocando que el daño final producido por el ensayo realizado a 15 N (figura 4.39) no muestre significativas diferencias entre las direcciones de rayado mientras que en el caso del rayado aplicado a 45 N (figura 4.45) se den las mayores diferencias, aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  mayor la profundidad residual en el caso longitudinal que en el transversal. Cabe destacar la transición del comportamiento observado a 15 N al observado a 45 N, ya que ésta pasa por un repentino efecto de dañado en dirección transversal considerablemente mayor que en la dirección longitudinal.

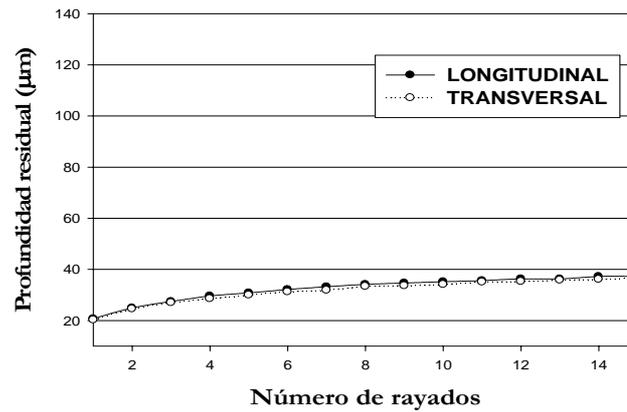
Además, se muestra en la figura 4.46, cómo la recuperación es ligeramente mayor en el rayado longitudinal que en el transversal, un 2% aproximadamente.

#### 4.4.1.2.4. Comportamiento de la PA6+1% LI a una carga de 15 N

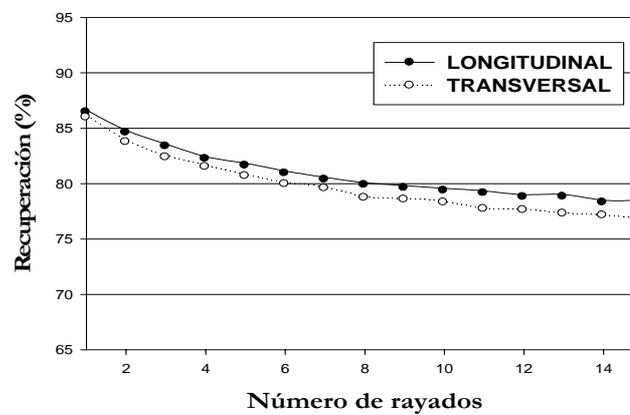
En las figuras 4.47, 4.48 y 4.49 se muestran los valores de la profundidad de penetración, profundidad residual y porcentaje de recuperación viscoelástica en función del número de rayados para PA6+1%LI a 15 N de carga en las dos direcciones.



**Figura 4.47.** Variación de la profundidad de penetración en función del número de rayados (carga: 15 N; material: PA6 + 1%LI).

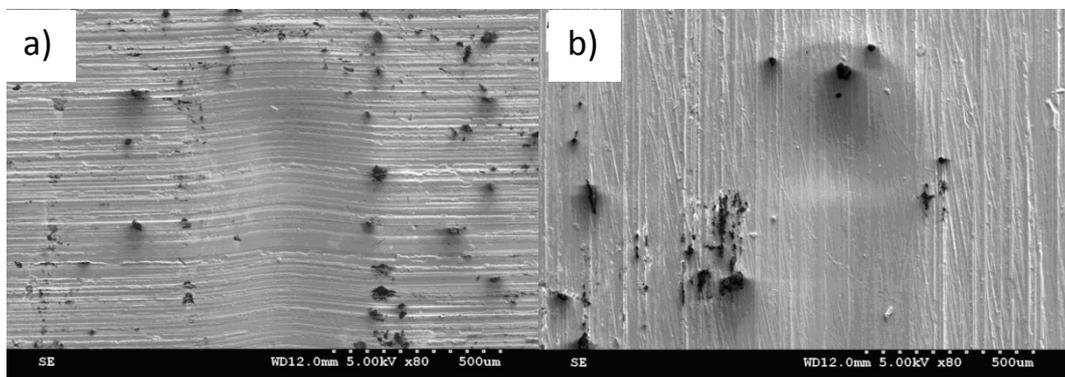


**Figura 4.48.** Variación de la profundidad residual en función del número de rayados (carga: 15 N; material PA6+1%LI).

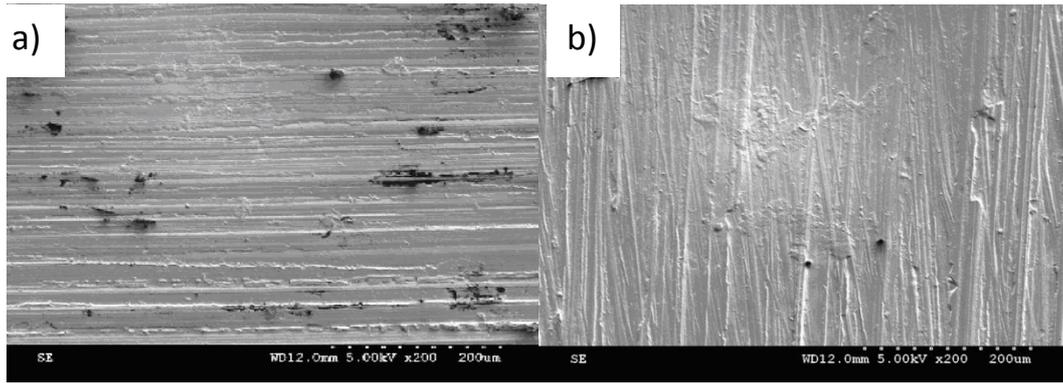


**Figura 4.49.** Variación de la recuperación viscoelástica en función del número de rayados (carga: 15 N; Material: PA6+1%LI).

A baja carga (15 N), la movilidad de las cadenas es ligeramente superior en dirección longitudinal, como se puede observar en las imágenes 4.51a y 4.51b, en las cuales se muestra un detalle del comienzo de la huella formada en el proceso de rayado, donde se observa una mayor penetración del indentador en el sentido longitudinal (figura 4.51b) que en el sentido transversal (figura 4.50a). Se observa que el indentador alcanza más profundidad en dirección longitudinal que en la transversal aunque el daño final es el mismo a esta carga (figura 4.48)



**Figura 4.50.** Imagen SEM extremo final de huella a 80 aumentos en: PA6+1%LI a 15 N en dirección longitudinal. b) PA6+1%LI a 15 N en dirección transversal.



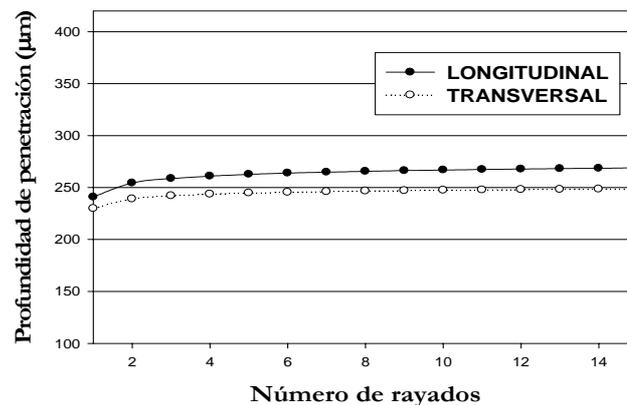
**Figura 4.51.** Imagen SEM a 200 aumentos del inicio de huella en  
 a) PA6+1%LI a 15 N. Dirección transversal. b) PA6+1%LI a 15 N. Dirección longitudinal.

Mediante las imágenes de las figuras 4.50a y 4.50b, se observa lo ilustrado en la gráfica de la figura 4.49. En las imágenes se muestra el extremo final de las huellas practicadas en PA6+1%LI con 15 N de carga normal aplicada en dirección longitudinal y transversal. Tal como indican las gráficas y como se ha mencionado anteriormente, se observa un mejor comportamiento, ya que hay mayor porcentaje de recuperación, a 15 N, en la dirección longitudinal que en transversal.

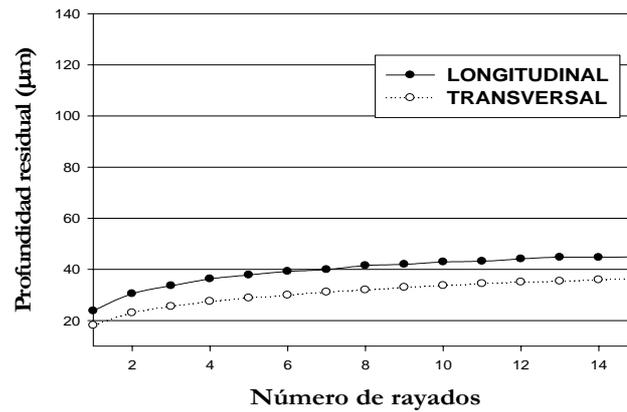
#### 4.4.1.2.5. Comportamiento de PA6+1%LI a una carga de 30 N

En este apartado se analizan las diferencias de respuesta al rayado según la dirección de deslizamiento del indentador para una carga de 30 N en la poliamida modificada un 1% con líquido iónico.

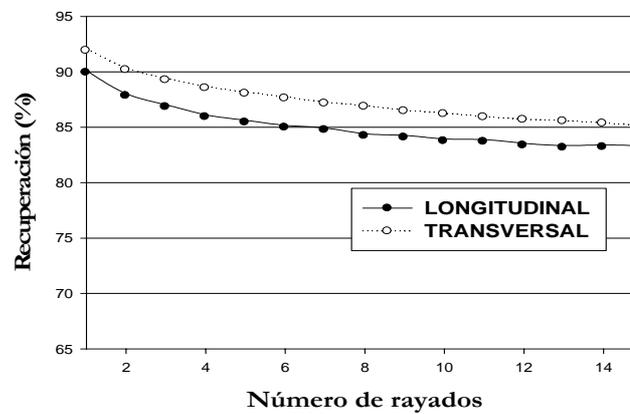
Al elevar la carga de 15 a 30 N, las diferencias para las dos direcciones en los parámetros profundidad de penetración (figura 4.52), profundidad residual (figura 4.53) y porcentaje de recuperación (figura 4.54) se van ampliando.



**Figura 4.52.** Variación de la profundidad de penetración en función del número de rayados (carga: 30 N; Material: PA6+1%LI).



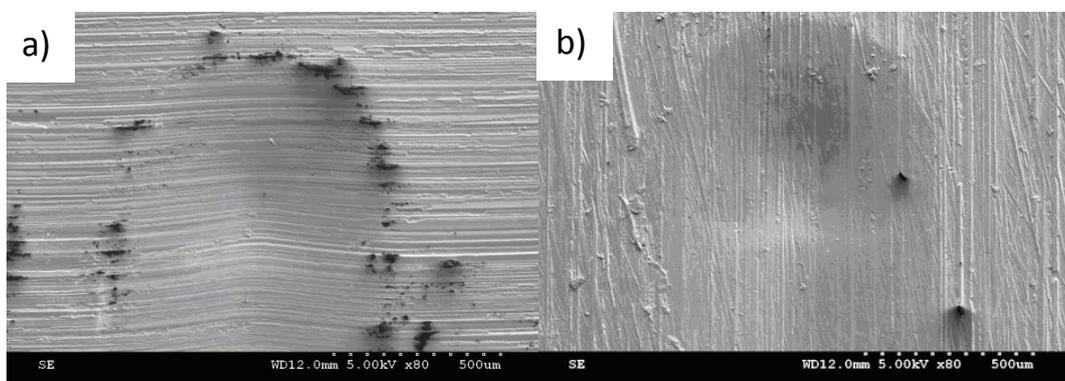
**Figura 4.53.** Variación de la profundidad residual en función del número de rayados (carga: 30 N; Material: PA6+1%LI).



**Figura 4.54.** Variación de la recuperación viscoelástica en función del número de rayados (carga: 30 N; Material: PA6+1%LI).

Por los datos observados se deduce que el rayado en dirección transversal muestra mejores resultados que el rayado en dirección longitudinal.

En cuanto a la movilidad de las cadenas, reflejada en la capacidad de penetración del indentador (figura 4.52) ocurre lo mismo que en el caso de baja carga, mostrando menos oposición a la indentación en el material en dirección longitudinal que en transversal.



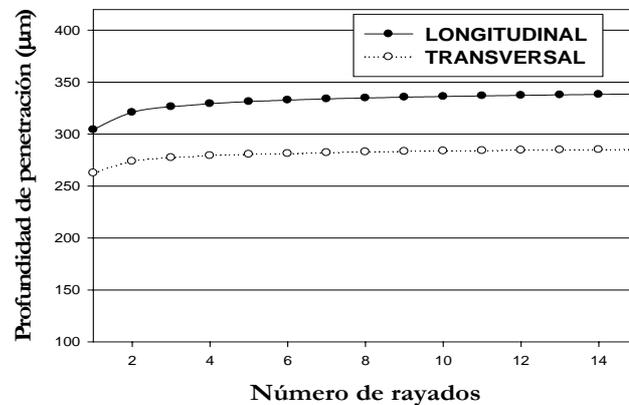
**Figura 4.55.** Imagen SEM extremo final de buella a 80 aumentos en:  
 a) PA6+1%LI a 30 N en dirección longitudinal. b) PA6+1%LI a 30 N en dirección transversal.

Como se muestra en la figura 4.54, la recuperación es mayor en el caso del rayado en dirección transversal, comportamiento inverso al que se da a una baja carga, 15 N (figura 4.50) donde el porcentaje de recuperación es mayor con el rayado en dirección longitudinal.

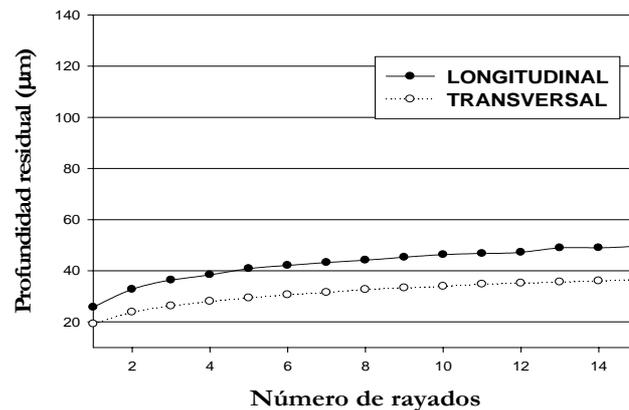
Por tanto y como además puede observarse en las imágenes de la figura 4.55, a 30 N la PA6 modificada un 1%LI se comporta mejor en la dirección transversal.

#### 4.4.1.2.6. Comportamiento de la PA6+1%LI a una carga de 45 N

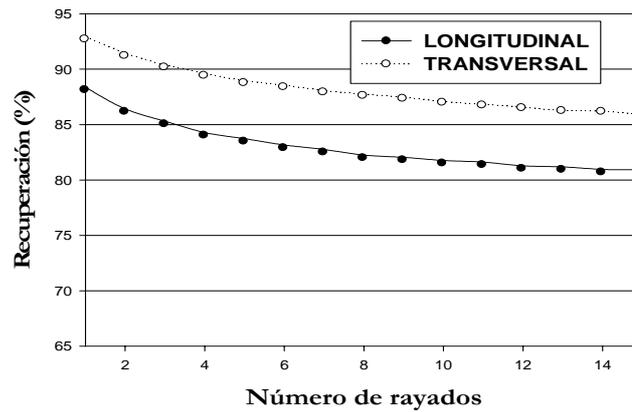
Se representan a continuación los valores de profundidad de penetración (figura 4.56), profundidad residual (figura 4.57) y porcentaje de recuperación viscoelástica (figura 4.58) en función del número de rayados para las dos direcciones de deslizamiento del indentador, longitudinal y transversal.



**Figura 4.56.** Variación de la profundidad de penetración en función del número de rayados (carga: 45 N; Material: PA6+1%LI).



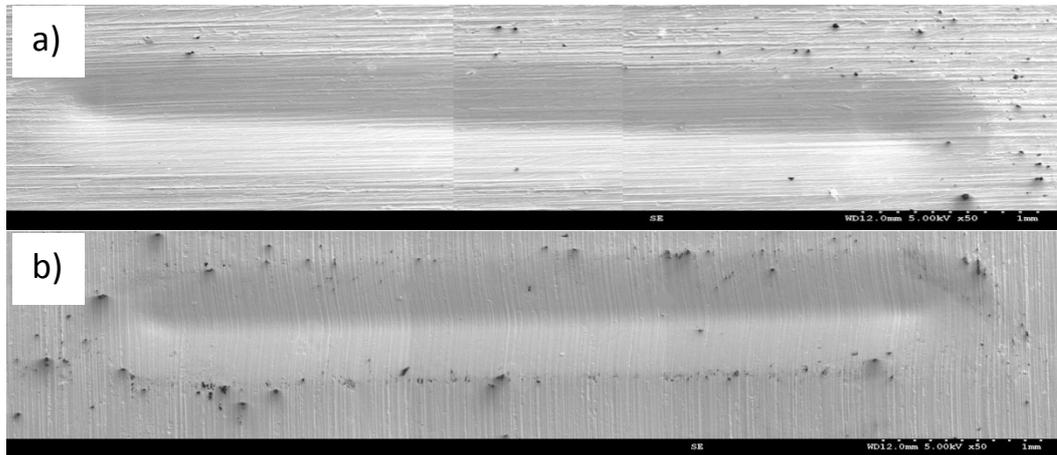
**Figura 4.57.** Variación de la profundidad residual en función del número de rayados (carga: 45 N; Material: PA6+1%LI).



**Figura 4.58.** Variación de la recuperación viscoelástica en función del número de rayados (carga: 45 N; Material: PA6+1%LI).

En los ensayos realizados a 45 N, la capacidad de recuperación longitudinal disminuye frente a la transversal en un 6% aunque la profundidad residual (figura 4.57) no muestra tanta diferencia entre las dos direcciones, aproximadamente 13  $\mu\text{m}$ . Podemos afirmar pues, que la capacidad de recuperación viscoelástica disminuye conforme aumenta la carga (figura 4.58).

No obstante, esta disminución no se da para todas las condiciones por igual, esto es, existe más margen de diferencia entre la capacidad de recuperación del rayado en dirección transversal que en la capacidad de recuperación para el rayado en dirección longitudinal, esta diferencia es debida a la disminución de dicha capacidad cuando nos referimos al rayado en dirección longitudinal, ya que la capacidad de recuperación en términos de dirección transversal no aumenta, permanece prácticamente constante.

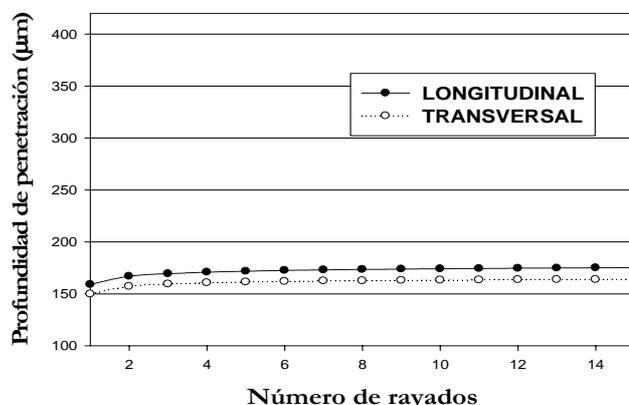


**Figura 4.59.** Huellas de multirrayado en PA6 + 1%LI a carga 45 N.  
a) Dirección longitudinal. b) Dirección transversal.

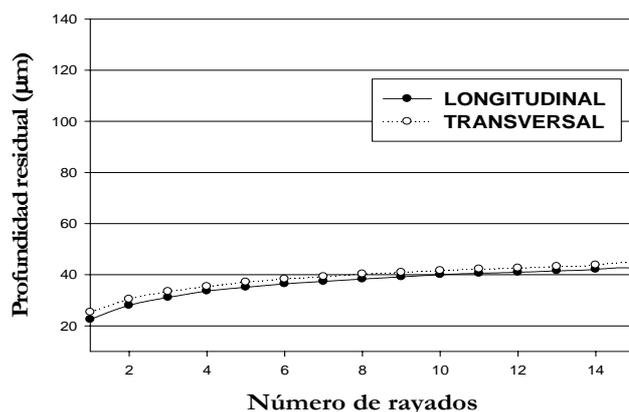
### 4.4.1.2.7. Comportamiento de PA6+5%LI a una carga de 15 N

Como se ha demostrado en los apartados destinados al estudio comparativo del comportamiento frente al rayado en función del aditivo, existe una concentración óptima entre un 1% y un 5% de aditivo sobre el polímero base. Por lo que el estudio para esta proporción de líquido iónico resulta paralela a la realizada anteriormente, pero teniendo en cuenta que los resultados van a ser peores que en el mencionado, esto es, en las muestras dotadas de un 5% de aditivo encontramos, por norma general, mayores profundidades de penetración, mayores profundidades residuales (mayor daño) y menor capacidad de recuperación (peor comportamiento).

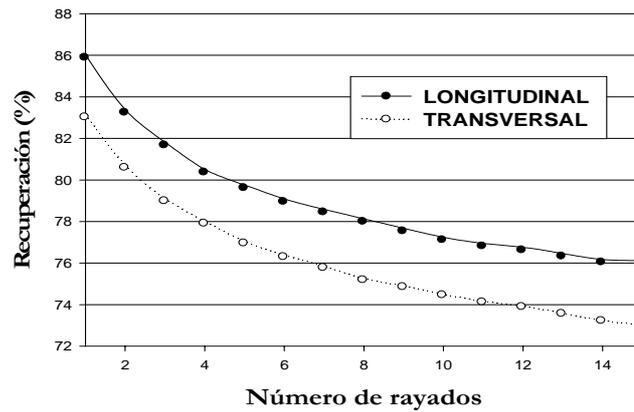
De los ensayos realizados a 15 N en el material modificado un 5%LI, se recogen en las figuras 4.60, 4.61 y 4.62 los datos obtenidos de profundidad de penetración, profundidad residual y de recuperación viscoelástica respectivamente.



**Figura 4.60.** Variación de la profundidad de penetración en función del número de rayados (carga: 15 N; Material: PA6+5%LI).

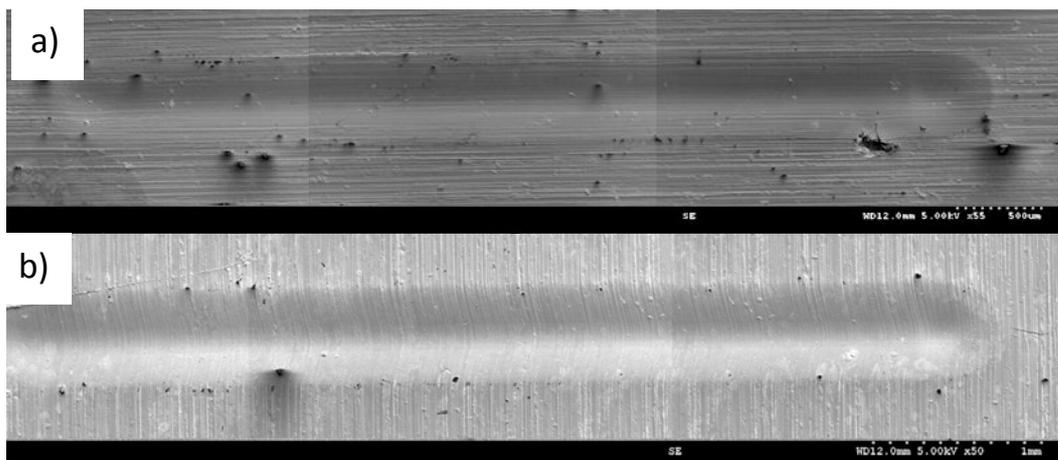


**Figura 4.61.** Variación de la profundidad residual en función del número de rayados (carga: 15 N; Material: PA6+5%LI).



**Figura 4.62.** Variación de la recuperación viscoelástica en función del número de rayados (carga: 15 N; Material: PA6+5%LI).

Las diferencias más significativas con respecto a la poliamida modificada con un 1% de líquido iónico están en la capacidad de recuperación registrada, ya que los datos obtenidos en el caso del material 1% (figura 4.59) a la mayor carga son mayores que los obtenidos a la mínima carga en el caso del material 5% (figura 4.62).



**Figura 4.63.** Huellas de multirrayado en PA6 + 5%LI a carga 15 N.  
a) Dirección longitudinal. b) Dirección transversal.

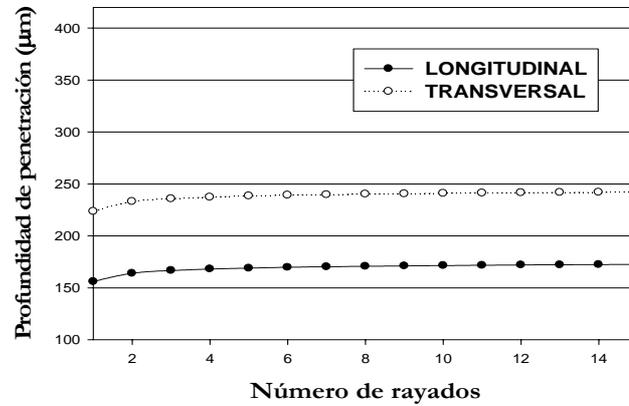
Por tanto, es mayor la recuperación para la máxima carga en el material 1% que para la mínima en el material 5%.

En el resto de parámetros estudiados, no se observan diferencias muy significativas cuantitativamente entre las dos direcciones de rayado estudiadas.

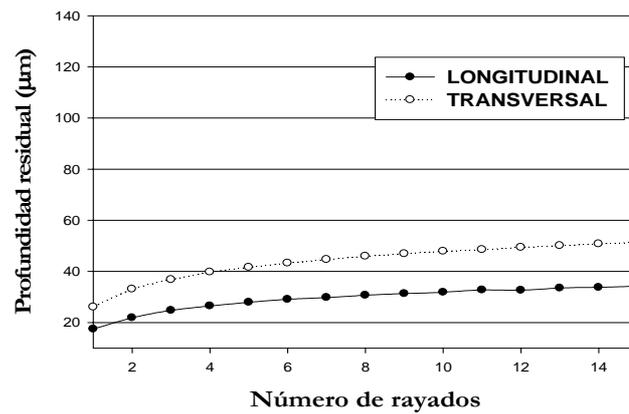
#### 4.4.1.2.8. Comportamiento de PA6+5%LI a una carga de 30 N

A media carga se dan resultados inesperados. En los ensayos realizados a 30 N se registran comportamientos anómalos durante el rayado, es decir, se invierten los valores, aparece mayor profundidad de penetración en el caso transversal que en el longitudinal. Lo mismo

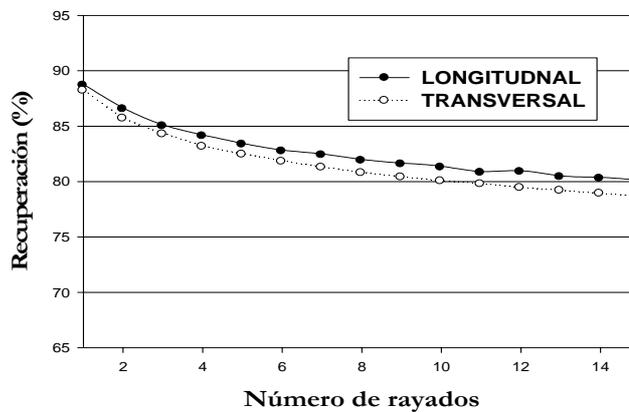
ocurre con la profundidad residual. La capacidad de recuperación para la dirección longitudinal es ligeramente mayor que para la transversal.



**Figura 4.64.** Variación de la profundidad de penetración en función del número de rayados (carga: 30 N; Material: PA6+5%LI).



**Figura 4.65.** Variación de la profundidad residual en función del número de rayados (carga: 30 N; Material: PA6+5%LI).



**Figura 4.66.** Variación de la recuperación viscoelástica en función del número de rayados (carga: 30 N; Material: PA6+5%LI).

Las figuras 4.64, 4.65 y 4.66 muestran las gráficas con los resultados de profundidad de penetración, profundidad residual y recuperación viscoelástica respectivamente obtenidos

en los ensayos practicados en las condiciones de 30 N de carga normal aplicada a una probeta de PA6 modificada un 5% con LI en direcciones longitudinal y transversal.

Como se puede observar, en el caso del rayado a 30 N en el material modificado con un 5% de LI, es el rayado en dirección longitudinal el que muestra mejores resultados que el transversal, aunque las recuperaciones viscoelásticas son del mismo orden (figura 4.66), es la profundidad de penetración (figura 4.64) y en la profundidad residual (figura 4.65) donde se dan las mayores diferencias, siendo estas de 70  $\mu\text{m}$  y 15  $\mu\text{m}$  respectivamente, la dirección transversal mayor que la longitudinal.

#### 4.4.1.2.9. Comportamiento de PA6+5%LI a una carga de 45 N.

En este apartado se muestran los valores de profundidad de penetración, profundidad residual y porcentaje de recuperación viscoelástica en función del número de rayados para una carga de 45 N en el material PA6 + 5% LI en las dos direcciones, longitudinal y transversal (figuras 4.67, 4.68 y 4.69, respectivamente).

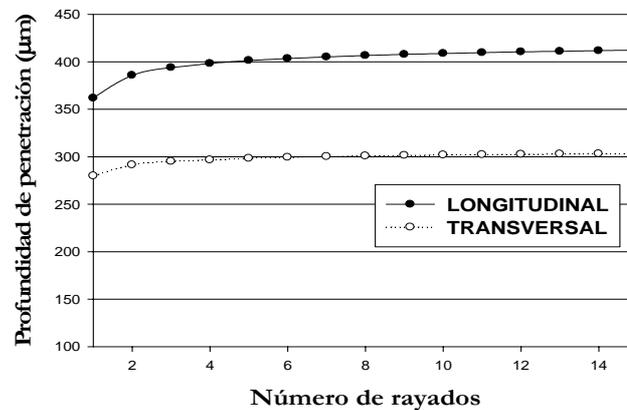


Figura 4.67. Variación de la profundidad de penetración en función del número de rayados (carga: 45 N; Material: PA6+5%LI).

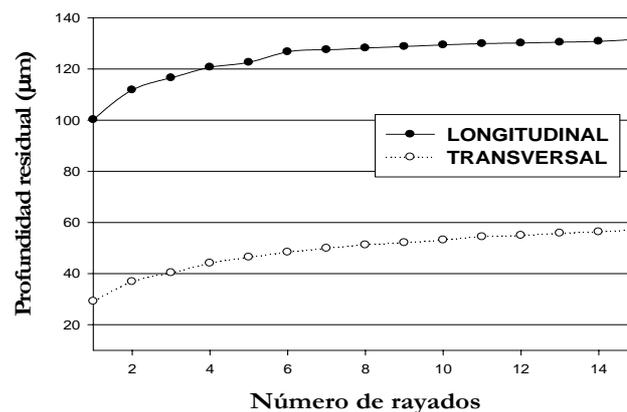
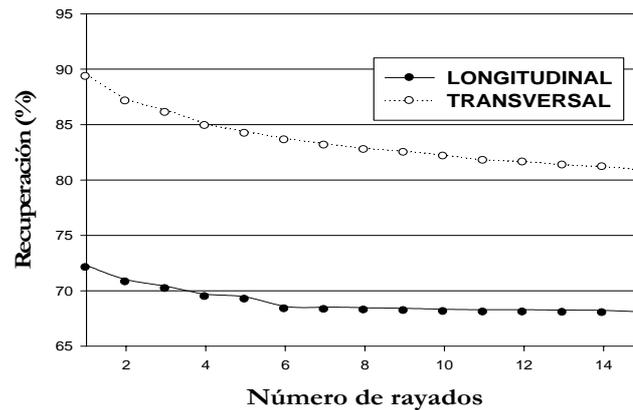


Figura 4.68. Variación de la profundidad residual en función del número de rayados (carga: 45 N; Material: PA6+5%LI).



**Figura 4.69.** Variación de la recuperación viscoelástica en función del número de rayados (carga: 45 N; Material: PA6+5%LI).

A una carga de 45 N, las capacidades de recuperación longitudinal y transversal se invierten con respecto a 15 N y las diferencias entre direcciones son máximas.

Se observa en la figura 4.69, en la cual se muestran los datos de la recuperación viscoelástica, que se da una mínima recuperación para el rayado en dirección longitudinal, creándose así una gran diferencia de valores entre ambas direcciones estudiadas.

Este caso representa el más desfavorable de todos, ya que se realizan los ensayos de rayado sobre PA6+5%LI, material que ofrece peores resultados, con la mayor carga aplicada, 45 N, las mayores diferencias entre las dos direcciones se dan en la recuperación viscoelástica, con un 20% de recuperación menor en el caso longitudinal que en el transversal.

#### 4.4.1.3. Estudio del efecto de la carga para todos los materiales y direcciones, después de 15 rayados

Los datos de las figuras 4.70 y 4.71, ponen de manifiesto el previsible aumento de la profundidad residual con el incremento de la carga normal aplicada, para cualquier dirección y material ensayado tras 15 rayados.

A 45 N se pone de manifiesto una disminución de la profundidad residual en la dirección transversal con respecto a la longitudinal para todos los materiales aunque la mayor diferencia se da para el caso de PA6+5%LI, debido a la mayor movilidad de las cadenas poliméricas en la dirección longitudinal, paralela al flujo de inyección.

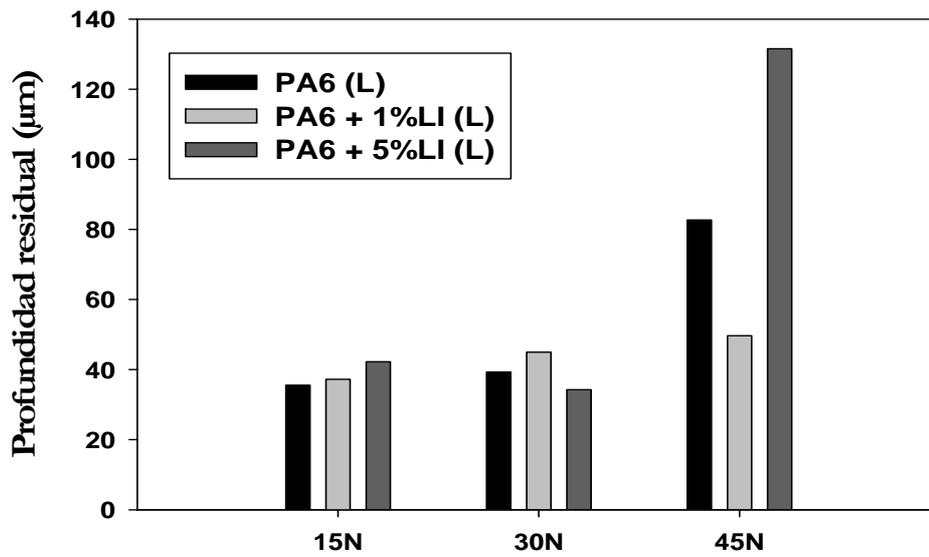


Figura 4.70. Resumen de Profundidad residual en función de la carga aplicada tras 15 rayados en dirección longitudinal.

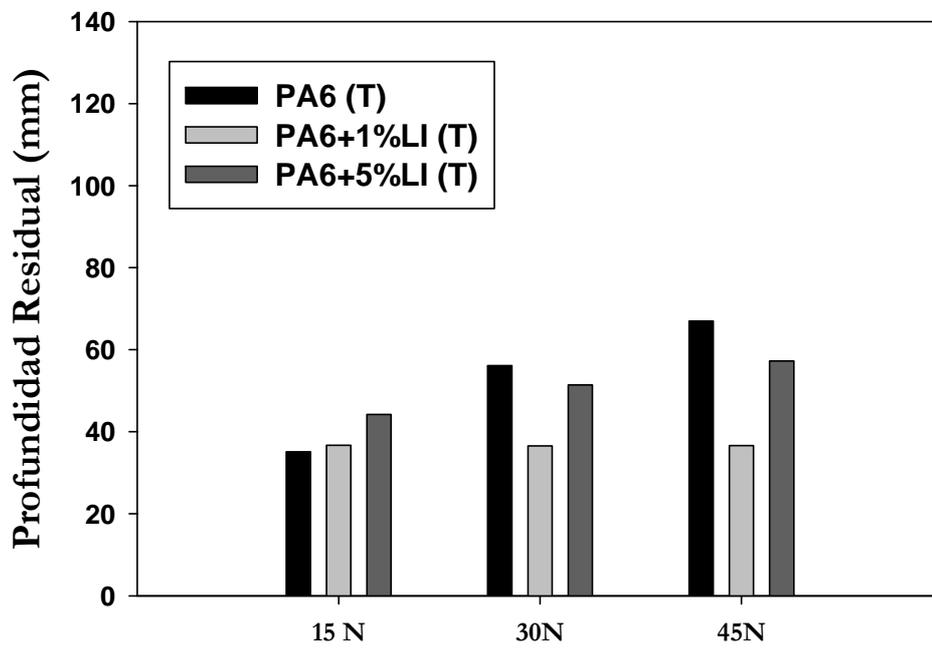


Figura 4.71. Resumen de Profundidad residual en función de la carga aplicada tras 15 rayados en dirección transversal.

## **VI. Bibliografía**

---

- 1.- Brostow, W, Deborde, J., Jaklewicz, M., and Olszynski, P. "Tribología con énfasis en polímeros." The Journal of Materials Education . 2003.
- 2.- "Engineered materials handbook." Vol II: Engineering plastics, ASM International. 1998.
- 3.- Belofsky, H. "Plastics: Product Design and Process Engineering." Hanser Publishers. 1995.
- 4.- Osswald, T. A. "Materials Science of Polymers for Engineers." Hanser Publishers. 2003.
- 5.- Sanes, J. "Líquidos iónicos como lubricantes de contactos polímero-metal. Preparación y propiedades de las primeras dispersiones de líquidos iónicos y de nanopartículas en polímeros." . 2007.
- 6.- Richardson, L. "Industria del plástico : Plástico Industrial." . 2003.
- 7.- "Polymer Data Handbook." Oxford University Press. 1999.
- 8.- Pritchard, G. "Plastics Additives: An A-Z Reference." Chapman & Hall. 1998.
- 9.- Bermudez, M. D., Carrion-Vilches, F. J., and Martinez-Nicolas, C. "Wear of liquid crystal-additivated polymers against steel." Journal of Applied Polymer Science 74[4], 831-837. 1999.
- 10.- Unal, H., Mimaroglu, A., Kadioglu, U., and Ekiz, H. "Sliding friction and wear behaviour of polytetrafluoroethylene and its composites under dry conditions." Materials & Design 25[3], 239-245. 2004.
- 11.- Bermudez, M. D., Carrion-Vilches, F. J., Martinez-Mateo, I., and Martinez-Nicolas, G. "Comparative study of the tribological properties of polyamide 6 filled with molybdenum disulfide and liquid crystalline additives." Journal of Applied Polymer Science 81[10], 2426-2432. 2001.
- 12.- Hernández, F. J. "Desarrollo de nuevos procesos biotecnológicos basados en el uso de líquidos iónicos, fluidos supercríticos y tecnología de membrana." . 2007.
- 13.- Keskin, S., Kayrak-Talay, D., Akman, U., and Hortacsu, O. "A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications." Journal of Supercritical Fluids 43[1], 150-180. 2007.
- 14.- Baker, S. N., Baker, G. A., Kane, M. A., and Bright, F. V. "The cybotactic region surrounding fluorescent probes dissolved in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: Effects of temperature and added carbon dioxide." Journal of Physical Chemistry B 105[39], 9663-9668. 2001.
- 15.- Seddon, K. R., Stark, A., and Torres, M. J. "Ionic liquid for clean technology." Pure and Applied Chemistry 72. 2000.

- 16.- Wakai, C., Oleinikova, A., Ott, M., and Weingartner, H. "How polar are ionic liquids? Determination of the static dielectric constant of an imidazolium-based ionic liquid by microwave dielectric spectroscopy." *Journal of Physical Chemistry B* 109[36], 17028-17030. 2005.
- 17.- Sheldon, R. A. "Catalytic reactions in ionic liquids." *Chemical Communications* 23. 2001.
- 18.- Anthony, J. L., Maginn, E. J., and Brennecke, J. F. "Solution thermodynamics of imidazolium-based ionic liquids and water." *Journal of Physical Chemistry B* 105[44], 10942-10949. 2001.
- 19.- Widegren, J. A., Laesecke, A., and Magee, J. W. "The effect of dissolved water on the viscosities of hydrophobic room-temperature ionic liquids." *Chemical Communications* [12], 1610-1612. 2005.
- 20.- Docherty, K. M. and Kulpa, C. F. "Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridium ionic liquids." *Green Chemistry* 7, 166-175. 2005.
- 21.- Gathergood, N., Garcia, M. T., and Scammells, P. J. "Biodegradable ionic liquids: Part I. Concept, preliminary targets and evaluation." *Green Chemistry* 6[3], 166-175. 2004.
- 22.- Gathergood, N., Scammells, P. J., and Garcia, M. T. "Biodegradable ionic liquids - Part III. The first readily biodegradable ionic liquids." *Green Chemistry* 8[2], 156-160. 2006.
- 23.- Garcia, M. T., Gathergood, N., and Scammells, P. J. "Biodegradable ionic liquids - Part II. Effect of the anion and toxicology." *Green Chemistry* 7[1], 9-14. 2005.
- 24.- Zhao, H. "Innovative applications of ionic liquids as "green" engineering liquids." *Chemical Engineering Communications* 193[12], 1660-1677. 2006.
- 25.- Reddy, R. G., Zhang, Z. J., Arenas, M. F., and Blake, D. M. "Thermal stability and corrosivity evaluations of ionic liquids as thermal energy storage media." *High Temperature Materials and Processes* 22[2], 87-94. 2003.
- 26.- Holbrey, J. D. and Seddon, K. R. "Ionic Liquids." *Clean Products and Processes* 1[4], 223-236. 1999.
- 27.- Ngo, H. L., LeCompte, K., Hargens, L., and McEwen, A. B. "Thermal properties of imidazolium ionic liquids." *Thermochimica Acta* 357-358, 97-102. 14-8-2000.
- 28.- Yu, P., Lin, Y. Q., Xiang, L., Su, L., Zhang, J., and Mao, L. Q. "Molecular films of water-miscible ionic liquids formed on glassy carbon electrodes: Characterization and electrochemical applications." *Langmuir* 21[20], 9000-9006. 2005.
- 29.- Lu, W., Fadeev, A. G., Qi, B. H., Smela, E., Mattes, B. R., Ding, J., Spinks, G. M., Mazurkiewicz, J., Zhou, D. Z., Wallace, G. G., MacFarlane, D. R., Forsyth, S. A., and Forsyth, M. "Use of ionic liquids for pi-conjugated polymer electrochemical devices." *Science* 297[5583], 983-987. 2002.

- 30.-** Holbrey, J. D. and Seddon, K. R. "The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals." *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* [13], 2133-2139. 1999.
- 31.-** Gordon, C. M., Holbrey, J. D., Kennedy, A. R., and Seddon, K. R. "Ionic liquid crystals: hexafluorophosphate salts." *Journal of Materials Chemistry* 8[12], 2627-2636. 1998.
- 32.-** Evans, K. O. "Room-temperature ionic liquid cations act as short-chain surfactants and disintegrate a phospholipid bilayer (vol 274, pg 11, 2006)." *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* 286[1-3], 145. 2006.
- 33.-** Baker, S. N., Brauns, E. B., McCleskey, T. M., Burrell, A. K., and Baker, G. A. "Fluorescence quenching immunoassay performed in an ionic liquid." *Chemical Communications* [27], 2851-2853. 2006.
- 34.-** Jones, C. B., Haiges, R., Schroer, T., and Christe, K. O. "Oxygen-balanced energetic ionic liquid." *Angewandte Chemie-International Edition* 45[30], 4981-4984. 2006.
- 35.-** Deetlefs, M., Seddon, K. R., and Shara, M. "Neoteric optical media for refractive index determination of gems and minerals." *New Journal of Chemistry* 30[3], 317-326. 2006.
- 36.-** Reich, R. A., Stewart, P. A., Bohaychick, J., and Urbanski, J. A. "Base oil properties of ionic liquids." *Lubrication Engineering* 59[7], 16-21. 2003.
- 37.-** Mu, Z. G., Zhou, F., Zhang, S. X., Liang, Y. M., and Liu, W. M. "Effect of the functional groups in ionic liquid molecules on the friction and wear behavior of aluminum alloy in lubricated aluminum-on-steel contact." *Tribology International* 38[8], 725-731. 2005.
- 38.-** Wang, H., Lu, Q., Ye, C., Liu, W., and Cui, Z. "Friction and wear behaviors of ionic liquid of alkyimidazolium hexafluorophosphates as lubricants for steel/steel contact." *Wear* 256[1-2], 44-48. 2004.
- 39.-** Mu, Z. G., Liu, W. M., and Zhang, S. "Functional room-temperature ionic liquids as lubricants for an aluminum-on-steel system." *Chemistry Letters* 33[5], 524-525. 2004.
- 40.-** Ye, C. F., Liu, W. M., Chen, Y. X., and Yu, L. G. "Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant." *Chemical Communications* [21], 2244-2245. 2001.
- 41.-** Lu, Q. M., Wang, H. Z., Ye, C. F., Liu, W. M., and Xue, Q. J. "Room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-hexylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide as lubricant for steel-steel contact." *Tribology International* 37[7], 547-552. 2004.
- 42.-** Liu, W., Ye, C., Chen, Y., Ou, Z., and Sun, D. C. "Tribological behavior of sialon ceramics sliding against steel lubricated by fluorine-containing oils." *Tribology International* 35[8], 503-509. 2002.

- 43.- Liu, W. M., Ye, C. F., Gong, Q. Y., Wang, H. Z., and Wang, P. "Tribological performance of room-temperature ionic liquids as lubricant." *Tribology Letters* 13[2], 81-85. 2002.
- 44.- Yu, G., Zhou, F., Liu, W. M., Liang, Y. M., and Yan, S. Q. "Preparation of functional ionic liquids and tribological investigation of their ultra-thin films." *Wear* 260[9-10], 1076-1080. 2006.
- 45.- Yu, B., Zhou, F., Mu, Z. G., Liang, Y. M., and Liu, W. M. "Tribological properties of ultra-thin ionic liquid films on single-crystal silicon wafers with functionalized surfaces." *Tribology International* 39[9], 879-887. 2006.
- 46.- Phillips B.S. and Zabinski J.S. "Ionic liquid lubrication effects on ceramics in a water environment." *Tribology Letters* 17[3], 533-541. 2004.
- 47.- Omotowa, B. A., Phillips, B. S., Zabinski, J. S., and Shreeve, J. M. "Phosphazene-based ionic liquids: Synthesis, temperature-dependent viscosity, and effect as additives in water lubrication of silicon nitride ceramics." *Inorganic Chemistry* 43[17], 5466-5471. 2004.
- 48.- Bermudez, M. D., Jimenez, A. E., Sanes, J., and Carrion-Vilches, F. J. "Ionic Liquids as Advanced Lubricant Fluids." *Molecules* [14], 2888-2908. 2009.
- 49.- Sanes, J., Carrión, F. J., Bermúdez, M. D., and Martínez-Nicolás, G. "Ionic liquids as lubricants of polystyrene and polyamide 6-steel contacts. Preparation and properties of new polymer-ionic liquid dispersions." *Tribology Letters* 21, 121-133. 2006.
- 50.- Sanes, J., Carrion, F. J., Jimenez, A. E., and Bermudez, M. D. "Influence of temperature on PA 6-steel contacts in the presence of an ionic liquid lubricant." *Wear* 263[1-6], 658-662. 10-9-2007.
- 51.- Bermúdez, M. D., Carrion, F. J., Sanes, J., and Martínez-Nicolás, G. "Room-temperature ionic liquids as new lubricant additives of polymers and polymer nanocomposites." in: *Proceedings of the 12th International Plastics Additives and Modifiers Conference (Addcom World 2006) Paper 18*[Smithers Rapra Ltd., Cologne (Germany)]. 2006.
- 52.- Carrion, F. J., Sanes, J., and Bermudez, M. D. "Effect of ionic liquid on the structure and tribological properties of polycarbonate-zinc oxide nanodispersion." *Materials Letters* 61[23-24], 4531-4535. 2007.
- 53.- Carrion, F. J., Sanes, J., and Bermudez, M. D. "Influence of ZnO nanoparticle filler on the properties and wear resistance of polycarbonate." *Wear* 262[11-12], 1504-1510. 2007.
- 54.- Sanes, J., Carrion-Vilches, F. J., and Bermudez, M. D. "ZnO-ionic liquid nanostructures." *Applied Journal Science* 255[9]. 2009.

- 55.- Freemantle, M. "BASF's smart Ionic Liquid." *Chemical & Engineering News* 81[13], 9. 31-3-2006.
- 56.- Xue, H., Verma, R., and Shreeve, J. M. "Review of ionic liquids with fluorine-containing anions." *Journal of Fluorine Chemistry* 127[2], 159-176. 2006.
- 57.- Vila, J., Gines, P., Pico, J. M., Franjo, C., Jimenez, E., Varela, L. M., and Cabeza, O. "Temperature dependence of the electrical conductivity in EMIM-based ionic liquids - Evidence of Vogel-Tamman-Fulcher behavior." *Fluid Phase Equilibria* 242[2], 141-146. 2006.
- 58.- Jastorff, B., Molter, K., Behrend, P., Bottin-Weber, U., Filser, J., Heimers, A., Ondruschka, B., Ranke, J., Schaefer, M., Schroder, H., Stark, A., Stepnowski, P., Stock, F., Stormann, R., Stolte, S., Welz-Biermann, U., Ziegert, S., and Thoming, J. "Progress in evaluation of risk potential of ionic liquids-basis for an eco-design of sustainable products." *Green Chemistry* 7[5], 362-372. 2005.
- 59.- Matzke, M., Stolte, S., Thiele, K., Juffernholz, T., Arning, J., Ranke, J., Welz-Biermann, U., and Jastorff, B. "The influence of anion species on the toxicity of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids observed in an (eco) toxicological test battery." *Green Chemistry* 9[11], 1198-1207. 2007.
- 60.- Scammells, P. J., Scott, J. L., and Singer, R. D. "Ionic liquids: The neglected issues." *Australian Journal of Chemistry* 58[3], 155-169. 2005.
- 61.- Earle, M. J., Esperanca, J. M. S. S, Gilea, M. A, Lopes, J. N. C, Rebelo, L. P. N, Magee, J. W., Seddon, K. R., and Widegren, J. A. "The Distillation and Volatility of Ionic Liquids." *Nature* 439, 831-834. 2006.
- 62.- Bermudez, M. D., Brostow, W., Carrion-Vilches, F. J., Cervantes, J. J., and Pietkiewicz, D. "Friction and multiple scratch behavior of polymer plus monomer liquid crystal systems." *Polymer* 46[2], 347-362. 2005.
- 63.- Burrell, A. K., Del Sesto, R. E., Baker, S. N., McClesky, T. M., and Baker, G. A. "The large scale synthesis of pure imidazolium and pyrrolidinium ionic liquids (vol 9, pg 449, 2007)." *Green Chemistry* 9[7], 809. 2007.
- 64.- Brostow, W., Chonkaew, W., and Menard, K. P. "Connection between dynamic mechanical properties and sliding wear resistance of polymers." *Materials Research Innovations* 10[4], 109-+. 2006.
- 65.- Briscoe, B. J., Evans, P. D., Pelillo, E., and Sinha, S. K. "Scratching maps for polymers." *Wear* 200[1-2], 137-147. 1996.
- 66.- Wong, J. "Scratch Behaviour of Polymers." , 746-765. 2009.

- 67.- Jiang, H., Browning, R., and Sue, H. J. "Understanding of scratch-induced damage mechanisms in polymers." *Polymer* 50[16], 4056-4065. 2009.
- 68.- Rajesh, J. J. and Bijwe, J. "Investigations on scratch behaviour of various polyamides." *Wear* 259[1-6], 661-668. 2005.
- 69.- Sinha, S. K., Song, T. W., Wan, X. F., and Tong, Y. J. "Scratch and normal hardness characteristics of polyamide 6/nano-clay composite." *Wear* 266[7-8], 814-821. 2009.
- 70.- "Plastics - Standard atmospheres for conditioning and testing." ISO 291 . 2005.
- 71.- "Standard Test Method for Static and Kinetic Coefficients of Friction of Plastic Film and Sheeting." ASTM D1894 . 2006.
- 72.- Park, K. I. and Xanthos, M. "A study on the degradation of polyactic acid in the presence of phosphonium ionic liquids." *Polymer Degradation and Stability*. 94, 834-844. 2009.
- 73.-Scott, M. P., Benton, M. G., Rahman, M., and Brazel, C. S. "Plasticizing effects of imidazolium salts in PMMA: High-temperature stable flexible engineering materials." *Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects ACS Symposium Series [856]*, 468-477. 2003.
- 74.- Rahman, M. and Brazel, C. S. "The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges." *Progress in Polymer Science* 29[12], 1223-1248. 2004.
- 75.- Bermúdez, M. D., Brostow, W, Carrión, F. J., Cervantes, J. J, Darmala, G, and Pérez, J. M. "Scratch velocity and wear resistance." *E-Polymers* N° 003. 2005.
- 76.- Bermudez, M. D., Brostow, W, Carrion-Vilches, F. J., and Sanes, J. "Scratch resistance of polycarbonate containing ZnO nanoparticles: Effects of sliding direction. (En prensa).

## **VII. Anexo**

---

## A.1 Valores del estudio del efecto del aditivo.

| NÚMERO RAYADO | PA6      | PA6+1%LI | PA6+5%LI |
|---------------|----------|----------|----------|
| 1             | 117,0011 | 154,9343 | 159,0369 |
| 2             | 124,8908 | 164,0189 | 166,9369 |
| 3             | 127,3854 | 166,929  | 169,4137 |
| 4             | 128,7929 | 168,4427 | 170,894  |
| 5             | 129,723  | 169,4895 | 171,7669 |
| 6             | 130,4334 | 170,2051 | 172,5671 |
| 7             | 130,9275 | 170,789  | 173,044  |
| 8             | 131,4077 | 171,2263 | 173,4979 |
| 9             | 131,7253 | 171,6052 | 173,821  |
| 10            | 132,0157 | 172,0241 | 174,1513 |
| 11            | 132,3479 | 172,2921 | 174,3731 |
| 12            | 132,5582 | 172,5821 | 174,678  |
| 13            | 132,84   | 172,8065 | 174,8727 |
| 14            | 133,0236 | 172,9868 | 175,1051 |
| 15            | 134,3412 | 173,1614 | 175,3324 |

**Tabla A.1.1.-** Valores de profundidad de penetración ( $\mu\text{m}$ ) según el material y en función del número de rayados. (carga: 15 N; dirección: Longitudinal).

| NÚMERO RAYADO | PA6      | PA6+1%LI | PA6+5%LI |
|---------------|----------|----------|----------|
| 1             | 20,20904 | 20,70878 | 22,49291 |
| 2             | 24,03299 | 24,93679 | 28,04724 |
| 3             | 27,07235 | 27,45352 | 31,11762 |
| 4             | 28,11388 | 29,62212 | 33,63125 |
| 5             | 30,51261 | 30,82231 | 35,10205 |
| 6             | 30,57702 | 32,14864 | 36,41921 |
| 7             | 31,52597 | 33,22254 | 37,40518 |
| 8             | 32,20513 | 34,14947 | 38,30913 |
| 9             | 32,82972 | 34,66211 | 39,1615  |
| 10            | 33,41692 | 35,18981 | 40,00626 |
| 11            | 33,86732 | 35,62416 | 40,56053 |
| 12            | 34,30767 | 36,28732 | 40,95386 |
| 13            | 34,76842 | 36,29524 | 41,5218  |
| 14            | 35,40854 | 37,24502 | 42,09222 |
| 15            | 35,55904 | 37,22979 | 42,23996 |

**Tabla A.1.2.-** Valores de profundidad residual ( $\mu\text{m}$ ) según el material y en función del número de rayados. (carga: 15 N; dirección: Longitudinal).

| NÚMERO RAYADO | PA6      | PA6+1%LI | PA6+5%LI |
|---------------|----------|----------|----------|
| 1             | 82,65537 | 86,65149 | 86,03891 |
| 2             | 80,68171 | 84,81624 | 83,39237 |
| 3             | 78,70298 | 83,57272 | 81,81758 |
| 4             | 78,11093 | 82,43813 | 80,50675 |
| 5             | 76,43198 | 81,8351  | 79,75758 |
| 6             | 76,49454 | 81,13793 | 79,08618 |
| 7             | 75,85647 | 80,57048 | 78,58613 |
| 8             | 75,42967 | 80,08106 | 78,12981 |
| 9             | 75,01282 | 79,82534 | 77,67496 |
| 10            | 74,62092 | 79,57107 | 77,24467 |
| 11            | 74,34736 | 79,35017 | 76,94935 |
| 12            | 74,06    | 79,00308 | 76,75975 |
| 13            | 73,76906 | 79,02078 | 76,46133 |
| 14            | 73,32851 | 78,50151 | 76,17398 |
| 15            | 73,25    | 78,52877 | 76,11971 |

**Tabla A.1.3.-** Valores de recuperación viscoelástica (%) según el material y en función del número de rayados. (carga: 15 N; dirección: Longitudinal).

| NÚMERO RAYADO | PA6      | PA6+1%LI | PA6+5%LI |
|---------------|----------|----------|----------|
| 1             | 189,8654 | 240,8307 | 156,0593 |
| 2             | 201,8182 | 254,3861 | 164,0326 |
| 3             | 205,6074 | 258,7014 | 166,6582 |
| 4             | 207,6965 | 261,0616 | 168,1275 |
| 5             | 209,0672 | 262,6896 | 168,9743 |
| 6             | 210,1197 | 263,9397 | 169,806  |
| 7             | 210,9367 | 264,8139 | 170,2896 |
| 8             | 211,5766 | 265,609  | 170,7236 |
| 9             | 212,1253 | 266,3335 | 171,1028 |
| 10            | 212,663  | 266,8533 | 171,4567 |
| 11            | 213,0113 | 267,381  | 171,7003 |
| 12            | 213,3457 | 267,8182 | 171,9979 |
| 13            | 213,6671 | 268,2201 | 172,1908 |
| 14            | 213,9533 | 268,6053 | 172,3895 |
| 15            | 214,2416 | 268,928  | 172,5736 |

**Tabla A.1.4.-** Valores de profundidad de penetración ( $\mu\text{m}$ ) según el material y en función del número de rayados. (carga: 30 N; dirección: Longitudinal).

| NÚMERO RAYADO | PA6      | PA6+1%LI | PA6+5%LI |
|---------------|----------|----------|----------|
| 1             | 21,00658 | 23,78838 | 17,45883 |
| 2             | 25,4894  | 30,48237 | 21,85212 |
| 3             | 28,85975 | 33,6051  | 24,75985 |
| 4             | 30,44229 | 36,30746 | 26,51664 |
| 5             | 32,45224 | 37,82777 | 27,92374 |
| 6             | 33,24988 | 39,21582 | 29,09846 |
| 7             | 34,56585 | 39,93196 | 29,77824 |
| 8             | 35,08201 | 41,5144  | 30,69353 |
| 9             | 36,30664 | 41,96769 | 31,32765 |
| 10            | 36,62644 | 42,91425 | 31,86778 |
| 11            | 37,40078 | 43,18031 | 32,73755 |
| 12            | 37,98176 | 44,12231 | 32,86283 |
| 13            | 38,29815 | 44,76772 | 33,51039 |
| 14            | 39,02775 | 44,70465 | 33,7754  |
| 15            | 39,25735 | 44,95133 | 34,25946 |

**Tabla A.1.5.-** Valores de profundidad residual ( $\mu\text{m}$ ) según el material y en función del número de rayados. (carga: 30 N; dirección: Longitudinal).

| NÚMERO RAYADO | PA6      | PA6+1%LI | PA6+5%LI |
|---------------|----------|----------|----------|
| 1             | 88,896   | 90,12466 | 88,79537 |
| 2             | 87,35497 | 88,02945 | 86,65829 |
| 3             | 85,93147 | 87,027   | 85,12188 |
| 4             | 85,33174 | 86,11496 | 84,20643 |
| 5             | 84,44767 | 85,62759 | 83,45185 |
| 6             | 84,16478 | 85,16898 | 82,84293 |
| 7             | 83,58311 | 84,94089 | 82,49426 |
| 8             | 83,40645 | 84,40978 | 82,00148 |
| 9             | 82,85888 | 84,26928 | 81,66892 |
| 10            | 82,77187 | 83,9451  | 81,38958 |
| 11            | 82,43144 | 83,88333 | 80,90881 |
| 12            | 82,17538 | 83,55436 | 80,98481 |
| 13            | 82,06866 | 83,35222 | 80,51466 |
| 14            | 81,74106 | 83,39999 | 80,38282 |
| 15            | 81,67025 | 83,32599 | 80,12483 |

**Tabla A.1.6.-** Valores de recuperación viscoelástica (%) según el material y en función del número de rayados. (carga: 30 N; dirección: Longitudinal).

| NÚMERO RAYADO | PA6      | PA6+1%LI | PA6+5%LI |
|---------------|----------|----------|----------|
| 1             | 337,5662 | 304,2906 | 361,8677 |
| 2             | 352,7013 | 320,9564 | 385,7265 |
| 3             | 357,4159 | 326,3906 | 393,8962 |
| 4             | 359,8917 | 329,3568 | 398,2569 |
| 5             | 361,6309 | 331,371  | 401,3152 |
| 6             | 362,8754 | 332,7558 | 403,4323 |
| 7             | 363,8662 | 333,9503 | 405,1167 |
| 8             | 364,6486 | 334,8014 | 406,5819 |
| 9             | 365,3447 | 335,5876 | 407,8006 |
| 10            | 365,9082 | 336,2301 | 408,7471 |
| 11            | 366,4018 | 336,835  | 409,6481 |
| 12            | 366,8404 | 337,3161 | 410,4646 |
| 13            | 367,3173 | 337,802  | 411,0747 |
| 14            | 367,6866 | 338,2347 | 411,7192 |
| 15            | 368,0032 | 338,6321 | 412,3468 |

*Tabla A.1.7.- Valores de profundidad de penetración ( $\mu\text{m}$ ) según el material y en función del número de rayados. (carga: 45 N; dirección: Longitudinal).*

| NÚMERO RAYADO | PA6      | PA6+1%LI | PA6+5%LI |
|---------------|----------|----------|----------|
| 1             | 48,08846 | 25,73018 | 100,186  |
| 2             | 57,54654 | 32,73874 | 111,7966 |
| 3             | 62,81706 | 36,3667  | 116,5355 |
| 4             | 66,19787 | 38,43563 | 120,7112 |
| 5             | 68,30734 | 40,8373  | 122,6    |
| 6             | 71,20109 | 42,09354 | 126,7368 |
| 7             | 73,76375 | 43,2245  | 127,5    |
| 8             | 74,62488 | 44,15157 | 128,2    |
| 9             | 75,90087 | 45,29495 | 128,7914 |
| 10            | 77,51666 | 46,30505 | 129,4213 |
| 11            | 78,36142 | 46,74985 | 129,908  |
| 12            | 79,05602 | 47,2084  | 130,157  |
| 13            | 80,11816 | 48,93821 | 130,4536 |
| 14            | 80,99813 | 48,96754 | 130,7991 |
| 15            | 82,66912 | 49,63029 | 131,5759 |

*Tabla A.1.8.- Valores de profundidad residual ( $\mu\text{m}$ ) según el material y en función del número de rayados. (carga: 45 N; dirección: Longitudinal).*

| NÚMERO RAYADO | PA6      | PA6+1%LI | PA6+5%LI |
|---------------|----------|----------|----------|
| 1             | 85,42821 | 88,38808 | 72,31419 |
| 2             | 83,29154 | 86,42284 | 71,01662 |
| 3             | 81,99598 | 85,29986 | 70,41467 |
| 4             | 81,13699 | 84,27654 | 69,69013 |
| 5             | 80,59403 | 83,73135 | 69,45044 |
| 6             | 79,87297 | 83,15346 | 68,58536 |
| 7             | 79,22598 | 82,75568 | 68,52759 |
| 8             | 78,99523 | 82,24542 | 68,46884 |
| 9             | 78,65501 | 82,04731 | 68,41805 |
| 10            | 78,25429 | 81,75809 | 68,33707 |
| 11            | 78,01895 | 81,61675 | 68,28791 |
| 12            | 77,84658 | 81,27872 | 68,29031 |
| 13            | 77,57887 | 81,1865  | 68,26523 |
| 14            | 77,33989 | 80,95075 | 68,231   |
| 15            | 76,93571 | 80,92738 | 68,09095 |

*Tabla A.1.9.- Valores de recuperación viscoelástica (%) según el material y en función del número de rayados. (carga: 45 N; dirección: Longitudinal).*

| NÚMERO RAYADO | PA6      | PA6+1%LI | PA6+5%LI |
|---------------|----------|----------|----------|
| 1             | 127,2741 | 145,9192 | 149,8402 |
| 2             | 135,8131 | 152,3984 | 157,2282 |
| 3             | 138,0258 | 154,4841 | 159,5139 |
| 4             | 139,1576 | 155,6168 | 160,6764 |
| 5             | 139,8393 | 156,3456 | 161,4709 |
| 6             | 140,3542 | 156,9354 | 161,9817 |
| 7             | 140,6821 | 157,3061 | 162,4229 |
| 8             | 140,9897 | 157,6893 | 162,6587 |
| 9             | 141,2008 | 157,9619 | 163,0357 |
| 10            | 141,4466 | 158,2925 | 163,2537 |
| 11            | 141,609  | 158,4085 | 163,4521 |
| 12            | 141,7859 | 158,6035 | 163,6064 |
| 13            | 141,923  | 158,7936 | 163,7989 |
| 14            | 142,0415 | 158,892  | 163,9123 |
| 15            | 142,1588 | 159,0363 | 164,0826 |

*Tabla A.1.10.- Valores de profundidad de penetración ( $\mu\text{m}$ ) según el material y en función del número de rayados. (carga: 15 N; dirección: Transversal).*

| NÚMERO RAYADO | PA6      | PA6+1%LI | PA6+5%LI |
|---------------|----------|----------|----------|
| 1             | 19,83694 | 20,24275 | 25,34886 |
| 2             | 23,81272 | 24,54035 | 30,43245 |
| 3             | 26,16545 | 26,99494 | 33,43784 |
| 4             | 28,36326 | 28,56003 | 35,42045 |
| 5             | 29,5678  | 29,97615 | 37,12634 |
| 6             | 30,34929 | 31,2332  | 38,31234 |
| 7             | 31,33314 | 31,90444 | 39,26646 |
| 8             | 31,8525  | 33,34262 | 40,27661 |
| 9             | 32,46943 | 33,64989 | 40,91601 |
| 10            | 33,08635 | 34,13161 | 41,62635 |
| 11            | 33,62933 | 35,08123 | 42,2209  |
| 12            | 34,03219 | 35,28628 | 42,61734 |
| 13            | 34,3117  | 35,82952 | 43,22432 |
| 14            | 34,69365 | 36,11986 | 43,80634 |
| 15            | 35,11763 | 36,69774 | 44,20195 |

**Tabla A.1.11.-** Valores de profundidad residual ( $\mu\text{m}$ ) según el material y en función del número de rayados. (carga: 15 N; dirección: Transversal).

| NÚMERO RAYADO | PA6      | PA6+1%LI | PA6+5%LI |
|---------------|----------|----------|----------|
| 1             | 84,32671 | 86,18979 | 83,16629 |
| 2             | 82,47321 | 83,95765 | 80,73075 |
| 3             | 81,0512  | 82,58554 | 79,12406 |
| 4             | 79,62603 | 81,70975 | 78,04196 |
| 5             | 78,86115 | 80,88797 | 77,09065 |
| 6             | 78,38067 | 80,15923 | 76,43042 |
| 7             | 77,73111 | 79,78185 | 75,91074 |
| 8             | 77,41229 | 78,92059 | 75,31809 |
| 9             | 77,00816 | 78,76003 | 74,98216 |
| 10            | 76,61309 | 78,5002  | 74,58934 |
| 11            | 76,2554  | 77,91656 | 74,25212 |
| 12            | 76,00181 | 77,8146  | 74,02714 |
| 13            | 75,82437 | 77,497   | 73,69376 |
| 14            | 75,57969 | 77,32974 | 73,35337 |
| 15            | 75,30387 | 76,98589 | 73,14481 |

**Tabla A.1.12.-** Valores de recuperación viscoelástica (%) según el material y en función del número de rayados. (carga: 15 N; dirección: Transversal).

| NÚMERO RAYADO | PA6      | PA6+1%LI | PA6+5%LI |
|---------------|----------|----------|----------|
| 1             | 190,5482 | 229,8433 | 223,6045 |
| 2             | 204,6191 | 239,1537 | 233,1199 |
| 3             | 208,1212 | 242,1158 | 235,8055 |
| 4             | 209,9105 | 243,7135 | 237,3436 |
| 5             | 211,0523 | 244,6947 | 238,5208 |
| 6             | 211,8394 | 245,4787 | 239,1989 |
| 7             | 212,4598 | 246,094  | 239,719  |
| 8             | 212,9131 | 246,7004 | 240,2419 |
| 9             | 213,3267 | 247,071  | 240,5715 |
| 10            | 213,6103 | 247,4356 | 241,0726 |
| 11            | 213,9521 | 247,7225 | 241,3279 |
| 12            | 214,1611 | 248,056  | 241,6216 |
| 13            | 214,4132 | 248,2999 | 241,8124 |
| 14            | 214,6582 | 248,5668 | 242,0111 |
| 15            | 214,847  | 248,7726 | 242,2436 |

**Tabla A.1.13.-** Valores de profundidad de penetración ( $\mu\text{m}$ ) según el material y en función del número de rayados. (carga: 30 N; dirección: Transversal).

| NÚMERO RAYADO | PA6      | PA6+1%LI | PA6+5%LI |
|---------------|----------|----------|----------|
| 1             | 33,26427 | 18,13903 | 26,10187 |
| 2             | 39,87458 | 23,05505 | 33,08614 |
| 3             | 43,29102 | 25,55443 | 36,81083 |
| 4             | 45,91147 | 27,49261 | 39,7341  |
| 5             | 47,68053 | 28,81097 | 41,62215 |
| 6             | 49,14449 | 29,93939 | 43,2761  |
| 7             | 50,40381 | 31,16422 | 44,66022 |
| 8             | 51,29404 | 31,95689 | 45,9342  |
| 9             | 52,43478 | 32,99501 | 46,93632 |
| 10            | 53,22414 | 33,69706 | 47,87274 |
| 11            | 53,76805 | 34,43774 | 48,54243 |
| 12            | 54,45592 | 35,04534 | 49,42323 |
| 13            | 54,95115 | 35,41289 | 50,08251 |
| 14            | 55,52696 | 35,94986 | 50,77752 |
| 15            | 56,12535 | 36,54379 | 51,4368  |

**Tabla A.1.14.-** Valores de profundidad residual ( $\mu\text{m}$ ) según el material y en función del número de rayados. (carga: 30 N; dirección: Transversal).

| NÚMERO RAYADO | PA6      | PA6+1%LI | PA6+5%LI |
|---------------|----------|----------|----------|
| 1             | 82,60555 | 92,11053 | 88,32719 |
| 2             | 80,59689 | 90,36356 | 85,80776 |
| 3             | 79,27646 | 89,44932 | 84,38965 |
| 4             | 78,20258 | 88,72308 | 83,25833 |
| 5             | 77,48001 | 88,23012 | 82,54982 |
| 6             | 76,87243 | 87,80757 | 81,90779 |
| 7             | 76,34406 | 87,34082 | 81,36952 |
| 8             | 75,97696 | 87,05027 | 80,88009 |
| 9             | 75,48538 | 86,6496  | 80,4898  |
| 10            | 75,14826 | 86,38487 | 80,14169 |
| 11            | 74,93475 | 86,10216 | 79,88512 |
| 12            | 74,63631 | 85,8752  | 79,54474 |
| 13            | 74,43424 | 85,74216 | 79,28866 |
| 14            | 74,19413 | 85,54177 | 79,01813 |
| 15            | 73,93953 | 85,31479 | 78,76627 |

*Tabla A.1.15.- Valores de recuperación viscoelástica (%) según el material y en función del número de rayados. (carga: 30 N; dirección: Transversal).*

| NÚMERO RAYADO | PA6      | PA6+1%LI | PA6+5%LI |
|---------------|----------|----------|----------|
| 1             | 242,1932 | 262,6214 | 279,9251 |
| 2             | 254,9816 | 273,7743 | 291,4867 |
| 3             | 258,8371 | 277,3721 | 295,199  |
| 4             | 260,9213 | 279,3218 | 296,7156 |
| 5             | 262,1328 | 280,6303 | 298,3958 |
| 6             | 263,1126 | 281,2742 | 299,4856 |
| 7             | 263,8206 | 282,2062 | 300,255  |
| 8             | 264,3366 | 282,9141 | 300,9112 |
| 9             | 264,7326 | 283,4063 | 301,4678 |
| 10            | 265,1136 | 283,8575 | 301,922  |
| 11            | 265,4661 | 284,153  | 302,2514 |
| 12            | 265,8351 | 284,5446 | 302,6203 |
| 13            | 266,1587 | 284,8202 | 302,9194 |
| 14            | 266,3608 | 285,1385 | 303,1856 |
| 15            | 266,6104 | 285,4618 | 303,4387 |

*Tabla A.1.16.- Valores de profundidad de penetración ( $\mu\text{m}$ ) según el material y en función del número de rayados. (carga: 45 N; dirección: Transversal).*

| NÚMERO RAYADO | PA6      | PA6+1%LI | PA6+5%LI |
|---------------|----------|----------|----------|
| 1             | 41,30302 | 19,19089 | 29,16619 |
| 2             | 48,66023 | 23,7977  | 36,84278 |
| 3             | 52,77685 | 26,27469 | 40,32798 |
| 4             | 55,43448 | 28,02632 | 44,08327 |
| 5             | 57,38654 | 29,39356 | 46,40784 |
| 6             | 59,08424 | 30,58629 | 48,37926 |
| 7             | 60,45417 | 31,53433 | 49,91065 |
| 8             | 61,5917  | 32,64976 | 51,24008 |
| 9             | 62,89256 | 33,32245 | 52,10059 |
| 10            | 63,64183 | 33,91434 | 53,18209 |
| 11            | 64,36066 | 34,75948 | 54,41459 |
| 12            | 64,95087 | 35,16581 | 54,94214 |
| 13            | 66,10497 | 35,62121 | 55,80669 |
| 14            | 66,27326 | 36,03486 | 56,32844 |
| 15            | 66,96351 | 36,62077 | 57,24466 |

**Tabla A.1.17.-** Valores de profundidad residual ( $\mu\text{m}$ ) según el material y en función del número de rayados. (carga: 45 N; dirección: Transversal).

| NÚMERO RAYADO | PA6      | PA6+1%LI | PA6+5%LI |
|---------------|----------|----------|----------|
| 1             | 83,33057 | 92,97137 | 89,58193 |
| 2             | 81,31362 | 91,47323 | 87,36212 |
| 3             | 80,00662 | 90,43191 | 86,33778 |
| 4             | 79,16088 | 89,67572 | 85,14348 |
| 5             | 78,51005 | 89,03042 | 84,44878 |
| 6             | 77,94234 | 88,64976 | 83,84675 |
| 7             | 77,48358 | 88,1786  | 83,37844 |
| 8             | 77,10392 | 87,87133 | 82,97287 |
| 9             | 76,6445  | 87,60187 | 82,7193  |
| 10            | 76,39545 | 87,24471 | 82,38681 |
| 11            | 76,15263 | 87,00392 | 81,99788 |
| 12            | 75,96025 | 86,76179 | 81,84579 |
| 13            | 75,56613 | 86,49146 | 81,57797 |
| 14            | 75,50655 | 86,43017 | 81,42191 |
| 15            | 75,27329 | 86,14947 | 81,13564 |

**Tabla A.1.18.-** Valores de recuperación viscoelástica (%) según el material y en función del número de rayados. (carga: 45 N; dirección: Transversal).

## A.2. Valores del estudio del efecto de la dirección de rayado.

| NÚMERO RAYADO | LONGITUDINAL | TRANSVERSAL |
|---------------|--------------|-------------|
| 1             | 117,0011     | 127,2741    |
| 2             | 124,8908     | 135,8131    |
| 3             | 127,3854     | 138,0258    |
| 4             | 128,7929     | 139,1576    |
| 5             | 129,723      | 139,8393    |
| 6             | 130,4334     | 140,3542    |
| 7             | 130,9275     | 140,6821    |
| 8             | 131,4077     | 140,9897    |
| 9             | 131,7253     | 141,2008    |
| 10            | 132,0157     | 141,4466    |
| 11            | 132,3479     | 141,609     |
| 12            | 132,5582     | 141,7859    |
| 13            | 132,84       | 141,923     |
| 14            | 133,0236     | 142,0415    |
| 15            | 134,3412     | 142,1588    |

*Tabla A.2.1.- Valores de profundidad de penetración ( $\mu\text{m}$ ) según la dirección de rayado y en función del número de rayados. (carga: 15 N; material: PA6).*

| NÚMERO RAYADO | LONGITUDINAL | TRANSVERSAL |
|---------------|--------------|-------------|
| 1             | 20,20904     | 19,83694    |
| 2             | 24,03299     | 23,81272    |
| 3             | 27,07235     | 26,16545    |
| 4             | 28,11388     | 28,36326    |
| 5             | 30,51261     | 29,5678     |
| 6             | 30,57702     | 30,34929    |
| 7             | 31,52597     | 31,33314    |
| 8             | 32,20513     | 31,8525     |
| 9             | 32,82972     | 32,46943    |
| 10            | 33,41692     | 33,08635    |
| 11            | 33,86732     | 33,62933    |
| 12            | 34,30767     | 34,03219    |
| 13            | 34,76842     | 34,3117     |
| 14            | 35,40854     | 34,69365    |
| 15            | 35,55904     | 35,11763    |

*Tabla A.2.2.- Valores de profundidad residual ( $\mu\text{m}$ ) según la dirección de rayado y en función del número de rayados. (carga: 15 N; materia: PA6).*

| NÚMERO RAYADO | LONGITUDINAL | TRANSVERSAL |
|---------------|--------------|-------------|
| 1             | 82,65537     | 84,32671    |
| 2             | 80,68171     | 82,47321    |
| 3             | 78,70298     | 81,0512     |
| 4             | 78,11093     | 79,62603    |
| 5             | 76,43198     | 78,86115    |
| 6             | 76,49454     | 78,38067    |
| 7             | 75,85647     | 77,73111    |
| 8             | 75,42967     | 77,41229    |
| 9             | 75,01282     | 77,00816    |
| 10            | 74,62092     | 76,61309    |
| 11            | 74,34736     | 76,2554     |
| 12            | 74,06        | 76,00181    |
| 13            | 73,76906     | 75,82437    |
| 14            | 73,32851     | 75,57969    |
| 15            | 73,25        | 75,30387    |

**Tabla A.2.3.-** Valores de recuperación viscoelástica (%) según la dirección de rayado y en función del número de rayados. (carga: 15 N; material: PA6).

| NÚMERO RAYADO | LONGITUDINAL | TRANSVERSAL |
|---------------|--------------|-------------|
| 1             | 189,8654     | 190,5482    |
| 2             | 201,8182     | 204,6191    |
| 3             | 205,6074     | 208,1212    |
| 4             | 207,6965     | 209,9105    |
| 5             | 209,0672     | 211,0523    |
| 6             | 210,1197     | 211,8394    |
| 7             | 210,9367     | 212,4598    |
| 8             | 211,5766     | 212,9131    |
| 9             | 212,1253     | 213,3267    |
| 10            | 212,663      | 213,6103    |
| 11            | 213,0113     | 213,9521    |
| 12            | 213,3457     | 214,1611    |
| 13            | 213,6671     | 214,4132    |
| 14            | 213,9533     | 214,6582    |
| 15            | 214,2416     | 214,847     |

**Tabla A.2.4.-** Valores de profundidad de penetración ( $\mu\text{m}$ ) según la dirección de rayado y en función del número de rayados. (carga: 30 N; material: PA6).

| NÚMERO RAYADO | LONGITUDINAL | TRANSVERSAL |
|---------------|--------------|-------------|
| 1             | 21,00658     | 33,26427    |
| 2             | 25,4894      | 39,87458    |
| 3             | 28,85975     | 43,29102    |
| 4             | 30,44229     | 45,91147    |
| 5             | 32,45224     | 47,68053    |
| 6             | 33,24988     | 49,14449    |
| 7             | 34,56585     | 50,40381    |
| 8             | 35,08201     | 51,29404    |
| 9             | 36,30664     | 52,43478    |
| 10            | 36,62644     | 53,22414    |
| 11            | 37,40078     | 53,76805    |
| 12            | 37,98176     | 54,45592    |
| 13            | 38,29815     | 54,95115    |
| 14            | 39,02775     | 55,52696    |
| 15            | 39,25735     | 56,12535    |

**Tabla A.2.5.-** Valores de profundidad residual ( $\mu\text{m}$ ) según la dirección de rayado y en función del número de rayados. (carga: 30 N; materia: PA6).

| NÚMERO RAYADO | LONGITUDINAL | TRANSVERSAL |
|---------------|--------------|-------------|
| 1             | 88,896       | 82,60555    |
| 2             | 87,35497     | 80,59689    |
| 3             | 85,93147     | 79,27646    |
| 4             | 85,33174     | 78,20258    |
| 5             | 84,44767     | 77,48001    |
| 6             | 84,16478     | 76,87243    |
| 7             | 83,58311     | 76,34406    |
| 8             | 83,40645     | 75,97696    |
| 9             | 82,85888     | 75,48538    |
| 10            | 82,77187     | 75,14826    |
| 11            | 82,43144     | 74,93475    |
| 12            | 82,17538     | 74,63631    |
| 13            | 82,06866     | 74,43424    |
| 14            | 81,74106     | 74,19413    |
| 15            | 81,67025     | 73,93953    |

**Tabla A.2.6.-** Valores de recuperación viscoelástica (%) según la dirección de rayado y en función del número de rayados. (carga: 30 N; material: PA6).

| NÚMERO RAYADO | LONGITUDINAL | TRANSVERSAL |
|---------------|--------------|-------------|
| 1             | 337,5662     | 242,1932    |
| 2             | 352,7013     | 254,9816    |
| 3             | 357,4159     | 258,8371    |
| 4             | 359,8917     | 260,9213    |
| 5             | 361,6309     | 262,1328    |
| 6             | 362,8754     | 263,1126    |
| 7             | 363,8662     | 263,8206    |
| 8             | 364,6486     | 264,3366    |
| 9             | 365,3447     | 264,7326    |
| 10            | 365,9082     | 265,1136    |
| 11            | 366,4018     | 265,4661    |
| 12            | 366,8404     | 265,8351    |
| 13            | 367,3173     | 266,1587    |
| 14            | 367,6866     | 266,3608    |
| 15            | 368,0032     | 266,6104    |

**Tabla A.2.7.-** Valores de profundidad de penetración ( $\mu\text{m}$ ) según la dirección de rayado y en función del número de rayados. (carga: 45 N; materia: PA6).

| NÚMERO RAYADO | LONGITUDINAL | TRANSVERSAL |
|---------------|--------------|-------------|
| 1             | 48,08846     | 41,30302    |
| 2             | 57,54654     | 48,66023    |
| 3             | 62,81706     | 52,77685    |
| 4             | 66,19787     | 55,43448    |
| 5             | 68,30734     | 57,38654    |
| 6             | 71,20109     | 59,08424    |
| 7             | 73,76375     | 60,45417    |
| 8             | 74,62488     | 61,5917     |
| 9             | 75,90087     | 62,89256    |
| 10            | 77,51666     | 63,64183    |
| 11            | 78,36142     | 64,36066    |
| 12            | 79,05602     | 64,95087    |
| 13            | 80,11816     | 66,10497    |
| 14            | 80,99813     | 66,27326    |
| 15            | 82,66912     | 66,96351    |

**Tabla A.2.8.-** Valores de profundidad residual ( $\mu\text{m}$ ) según la dirección de rayado y en función del número de rayados. (carga:415 N; material: PA6).

| NÚMERO RAYADO | LONGITUDINAL | TRANSVERSAL |
|---------------|--------------|-------------|
| 1             | 85,42821     | 83,33057    |
| 2             | 83,29154     | 81,31362    |
| 3             | 81,99598     | 80,00662    |
| 4             | 81,13699     | 79,16088    |
| 5             | 80,59403     | 78,51005    |
| 6             | 79,87297     | 77,94234    |
| 7             | 79,22598     | 77,48358    |
| 8             | 78,99523     | 77,10392    |
| 9             | 78,65501     | 76,6445     |
| 10            | 78,25429     | 76,39545    |
| 11            | 78,01895     | 76,15263    |
| 12            | 77,84658     | 75,96025    |
| 13            | 77,57887     | 75,56613    |
| 14            | 77,33989     | 75,50655    |
| 15            | 76,93571     | 75,27329    |

**Tabla A.2.9.-** Valores de recuperación viscoelástica (%) según la dirección de rayado y en función del número de rayados. (carga: 45 N; material: PA6).

| NÚMERO RAYADO | LONGITUDINAL | TRANSVERSAL |
|---------------|--------------|-------------|
| 1             | 154,9343     | 145,9192    |
| 2             | 164,0189     | 152,3984    |
| 3             | 166,929      | 154,4841    |
| 4             | 168,4427     | 155,6168    |
| 5             | 169,4895     | 156,3456    |
| 6             | 170,2051     | 156,9354    |
| 7             | 170,789      | 157,3061    |
| 8             | 171,2263     | 157,6893    |
| 9             | 171,6052     | 157,9619    |
| 10            | 172,0241     | 158,2925    |
| 11            | 172,2921     | 158,4085    |
| 12            | 172,5821     | 158,6035    |
| 13            | 172,8065     | 158,7936    |
| 14            | 172,9868     | 158,892     |
| 15            | 173,1614     | 159,0363    |

**Tabla A.2.10.-** Valores de profundidad de penetración ( $\mu\text{m}$ ) según la dirección de rayado y en función del número de rayados. (carga: 15 N; material: PA6 + 1%LI).

| NÚMERO RAYADO | LONGITUDINAL | TRANSVERSAL |
|---------------|--------------|-------------|
| 1             | 20,70878     | 20,24275    |
| 2             | 24,93679     | 24,54035    |
| 3             | 27,45352     | 26,99494    |
| 4             | 29,62212     | 28,56003    |
| 5             | 30,82231     | 29,97615    |
| 6             | 32,14864     | 31,2332     |
| 7             | 33,22254     | 31,90444    |
| 8             | 34,14947     | 33,34262    |
| 9             | 34,66211     | 33,64989    |
| 10            | 35,18981     | 34,13161    |
| 11            | 35,62416     | 35,08123    |
| 12            | 36,28732     | 35,28628    |
| 13            | 36,29524     | 35,82952    |
| 14            | 37,24502     | 36,11986    |
| 15            | 37,22979     | 36,69774    |

**Tabla A.2.11.-** Valores de profundidad residual ( $\mu\text{m}$ ) según la dirección de rayado y en función del número de rayados. (carga: 15 N; material: PA6 + 1%LI).

| NÚMERO RAYADO | LONGITUDINAL | TRANSVERSAL |
|---------------|--------------|-------------|
| 1             | 86,65149     | 86,18979    |
| 2             | 84,81624     | 83,95765    |
| 3             | 83,57272     | 82,58554    |
| 4             | 82,43813     | 81,70975    |
| 5             | 81,8351      | 80,88797    |
| 6             | 81,13793     | 80,15923    |
| 7             | 80,57048     | 79,78185    |
| 8             | 80,08106     | 78,92059    |
| 9             | 79,82534     | 78,76003    |
| 10            | 79,57107     | 78,5002     |
| 11            | 79,35017     | 77,91656    |
| 12            | 79,00308     | 77,8146     |
| 13            | 79,02078     | 77,497      |
| 14            | 78,50151     | 77,32974    |
| 15            | 78,52877     | 76,98589    |

**Tabla A.2.12.-** Valores de recuperación viscoelástica (%) según la dirección de rayado y en función del número de rayados. (carga: 15 N; materia: PA6 + 1%LI).

| NÚMERO RAYADO | LONGITUDINAL | TRANSVERSAL |
|---------------|--------------|-------------|
| 1             | 240,8307     | 229,8433    |
| 2             | 254,3861     | 239,1537    |
| 3             | 258,7014     | 242,1158    |
| 4             | 261,0616     | 243,7135    |
| 5             | 262,6896     | 244,6947    |
| 6             | 263,9397     | 245,4787    |
| 7             | 264,8139     | 246,094     |
| 8             | 265,609      | 246,7004    |
| 9             | 266,3335     | 247,071     |
| 10            | 266,8533     | 247,4356    |
| 11            | 267,381      | 247,7225    |
| 12            | 267,8182     | 248,056     |
| 13            | 268,2201     | 248,2999    |
| 14            | 268,6053     | 248,5668    |
| 15            | 268,928      | 248,7726    |

**Tabla A.2.13.-** Valores de profundidad de penetración ( $\mu\text{m}$ ) según la dirección de rayado y en función del número de rayados. (carga: 30 N; material: PA6 + 1%LI).

| NÚMERO RAYADO | LONGITUDINAL | TRANSVERSAL |
|---------------|--------------|-------------|
| 1             | 23,78838     | 18,13903    |
| 2             | 30,48237     | 23,05505    |
| 3             | 33,6051      | 25,55443    |
| 4             | 36,30746     | 27,49261    |
| 5             | 37,82777     | 28,81097    |
| 6             | 39,21582     | 29,93939    |
| 7             | 39,93196     | 31,16422    |
| 8             | 41,5144      | 31,95689    |
| 9             | 41,96769     | 32,99501    |
| 10            | 42,91425     | 33,69706    |
| 11            | 43,18031     | 34,43774    |
| 12            | 44,12231     | 35,04534    |
| 13            | 44,76772     | 35,41289    |
| 14            | 44,70465     | 35,94986    |
| 15            | 44,95133     | 36,54379    |

**Tabla A.2.14.-** Valores de profundidad residual ( $\mu\text{m}$ ) según la dirección de rayado y en función del número de rayados. (carga: 30 N; material: PA6 + 1%LI).

| NÚMERO RAYADO | LONGITUDINAL | TRANSVERSAL |
|---------------|--------------|-------------|
| 1             | 90,12466     | 92,11053    |
| 2             | 88,02945     | 90,36356    |
| 3             | 87,027       | 89,44932    |
| 4             | 86,11496     | 88,72308    |
| 5             | 85,62759     | 88,23012    |
| 6             | 85,16898     | 87,80757    |
| 7             | 84,94089     | 87,34082    |
| 8             | 84,40978     | 87,05027    |
| 9             | 84,26928     | 86,6496     |
| 10            | 83,9451      | 86,38487    |
| 11            | 83,88333     | 86,10216    |
| 12            | 83,55436     | 85,8752     |
| 13            | 83,35222     | 85,74216    |
| 14            | 83,39999     | 85,54177    |
| 15            | 83,32599     | 85,31479    |

**Tabla A.2.15.-** Valores de recuperación viscoelástica (%) según la dirección de rayado y en función del número de rayados. (carga: 30 N; material: PA6 + 1%LI).

| NÚMERO RAYADO | LONGITUDINAL | TRANSVERSAL |
|---------------|--------------|-------------|
| 1             | 304,2906     | 262,6214    |
| 2             | 320,9564     | 273,7743    |
| 3             | 326,3906     | 277,3721    |
| 4             | 329,3568     | 279,3218    |
| 5             | 331,371      | 280,6303    |
| 6             | 332,7558     | 281,2742    |
| 7             | 333,9503     | 282,2062    |
| 8             | 334,8014     | 282,9141    |
| 9             | 335,5876     | 283,4063    |
| 10            | 336,2301     | 283,8575    |
| 11            | 336,835      | 284,153     |
| 12            | 337,3161     | 284,5446    |
| 13            | 337,802      | 284,8202    |
| 14            | 338,2347     | 285,1385    |
| 15            | 338,6321     | 285,4618    |

**Tabla A.2.16.-** Valores de profundidad penetración ( $\mu\text{m}$ ) según la dirección de rayado y en función del número de rayados. (carga: 45 N; material: PA6 + 1%LI).

| NÚMERO RAYADO | LONGITUDINAL | TRANSVERSAL |
|---------------|--------------|-------------|
| 1             | 25,73018     | 19,19089    |
| 2             | 32,73874     | 23,7977     |
| 3             | 36,3667      | 26,27469    |
| 4             | 38,43563     | 28,02632    |
| 5             | 40,8373      | 29,39356    |
| 6             | 42,09354     | 30,58629    |
| 7             | 43,2245      | 31,53433    |
| 8             | 44,15157     | 32,64976    |
| 9             | 45,29495     | 33,32245    |
| 10            | 46,30505     | 33,91434    |
| 11            | 46,74985     | 34,75948    |
| 12            | 47,2084      | 35,16581    |
| 13            | 48,93821     | 35,62121    |
| 14            | 48,96754     | 36,03486    |
| 15            | 49,63029     | 36,62077    |

**Tabla A.2.17.-** Valores de profundidad residual ( $\mu\text{m}$ ) según la dirección de rayado y en función del número de rayados. (carga: 45 N; material: PA6 + 1%LI).

| NÚMERO RAYADO | LONGITUDINAL | TRANSVERSAL |
|---------------|--------------|-------------|
| 1             | 88,38808     | 92,97137    |
| 2             | 86,42284     | 91,47323    |
| 3             | 85,29986     | 90,43191    |
| 4             | 84,27654     | 89,67572    |
| 5             | 83,73135     | 89,03042    |
| 6             | 83,15346     | 88,64976    |
| 7             | 82,75568     | 88,1786     |
| 8             | 82,24542     | 87,87133    |
| 9             | 82,04731     | 87,60187    |
| 10            | 81,75809     | 87,24471    |
| 11            | 81,61675     | 87,00392    |
| 12            | 81,27872     | 86,76179    |
| 13            | 81,1865      | 86,49146    |
| 14            | 80,95075     | 86,43017    |
| 15            | 80,92738     | 86,14947    |

**Tabla A.2.18.-** Valores de recuperación viscoelástica (%) según la dirección de rayado y en función del número de rayados. (carga: 45 N; material: PA6 + 1%LI).

| NÚMERO RAYADO | LONGITUDINAL | TRANSVERSAL |
|---------------|--------------|-------------|
| 1             | 159,0369     | 149,8402    |
| 2             | 166,9369     | 157,2282    |
| 3             | 169,4137     | 159,5139    |
| 4             | 170,894      | 160,6764    |
| 5             | 171,7669     | 161,4709    |
| 6             | 172,5671     | 161,9817    |
| 7             | 173,044      | 162,4229    |
| 8             | 173,4979     | 162,6587    |
| 9             | 173,821      | 163,0357    |
| 10            | 174,1513     | 163,2537    |
| 11            | 174,3731     | 163,4521    |
| 12            | 174,678      | 163,6064    |
| 13            | 174,8727     | 163,7989    |
| 14            | 175,1051     | 163,9123    |
| 15            | 175,3324     | 164,0826    |

**Tabla A.2.19.-** Valores de profundidad penetración ( $\mu\text{m}$ ) según la dirección de rayado y en función del número de rayados. (carga: 15 N; material: PA6 + 5%LI).

| NÚMERO RAYADO | LONGITUDINAL | TRANSVERSAL |
|---------------|--------------|-------------|
| 1             | 22,49291     | 25,34886    |
| 2             | 28,04724     | 30,43245    |
| 3             | 31,11762     | 33,43784    |
| 4             | 33,63125     | 35,42045    |
| 5             | 35,10205     | 37,12634    |
| 6             | 36,41921     | 38,31234    |
| 7             | 37,40518     | 39,26646    |
| 8             | 38,30913     | 40,27661    |
| 9             | 39,1615      | 40,91601    |
| 10            | 40,00626     | 41,62635    |
| 11            | 40,56053     | 42,2209     |
| 12            | 40,95386     | 42,61734    |
| 13            | 41,5218      | 43,22432    |
| 14            | 42,09222     | 43,80634    |
| 15            | 42,23996     | 44,20195    |

**Tabla A.2.20.-** Valores de profundidad residual ( $\mu\text{m}$ ) según la dirección de rayado y en función del número de rayados. (carga: 15 N; material: PA6 + 5%LI).

| NÚMERO RAYADO | LONGITUDINAL | TRANSVERSAL |
|---------------|--------------|-------------|
| 1             | 86,03891     | 83,16629    |
| 2             | 83,39237     | 80,73075    |
| 3             | 81,81758     | 79,12406    |
| 4             | 80,50675     | 78,04196    |
| 5             | 79,75758     | 77,09065    |
| 6             | 79,08618     | 76,43042    |
| 7             | 78,58613     | 75,91074    |
| 8             | 78,12981     | 75,31809    |
| 9             | 77,67496     | 74,98216    |
| 10            | 77,24467     | 74,58934    |
| 11            | 76,94935     | 74,25212    |
| 12            | 76,75975     | 74,02714    |
| 13            | 76,46133     | 73,69376    |
| 14            | 76,17398     | 73,35337    |
| 15            | 76,11971     | 73,14481    |

**Tabla A.2.21.-** Valores de recuperación viscoelástica (%) según la dirección de rayado y en función del número de rayados. (carga: 15 N; material: PA6 + 5%LI).

| NÚMERO RAYADO | LONGITUDINAL | TRANSVERSAL |
|---------------|--------------|-------------|
| 1             | 156,0593     | 223,6045    |
| 2             | 164,0326     | 233,1199    |
| 3             | 166,6582     | 235,8055    |
| 4             | 168,1275     | 237,3436    |
| 5             | 168,9743     | 238,5208    |
| 6             | 169,806      | 239,1989    |
| 7             | 170,2896     | 239,719     |
| 8             | 170,7236     | 240,2419    |
| 9             | 171,1028     | 240,5715    |
| 10            | 171,4567     | 241,0726    |
| 11            | 171,7003     | 241,3279    |
| 12            | 171,9979     | 241,6216    |
| 13            | 172,1908     | 241,8124    |
| 14            | 172,3895     | 242,0111    |
| 15            | 172,5736     | 242,2436    |

**Tabla A.2.22.-** Valores de profundidad de penetración ( $\mu\text{m}$ ) según la dirección de rayado y en función del número de rayados. (carga: 30 N; material: PA6 + 5%LI).

| NÚMERO RAYADO | LONGITUDINAL | TRANSVERSAL |
|---------------|--------------|-------------|
| 1             | 17,45883     | 26,10187    |
| 2             | 21,85212     | 33,08614    |
| 3             | 24,75985     | 36,81083    |
| 4             | 26,51664     | 39,7341     |
| 5             | 27,92374     | 41,62215    |
| 6             | 29,09846     | 43,2761     |
| 7             | 29,77824     | 44,66022    |
| 8             | 30,69353     | 45,9342     |
| 9             | 31,32765     | 46,93632    |
| 10            | 31,86778     | 47,87274    |
| 11            | 32,73755     | 48,54243    |
| 12            | 32,66283     | 49,42323    |
| 13            | 33,51039     | 50,08251    |
| 14            | 33,7754      | 50,77752    |
| 15            | 34,25946     | 51,4368     |

**Tabla A.2.23.-** Valores de profundidad residual ( $\mu\text{m}$ ) según la dirección de rayado y en función del número de rayados. (carga: 30 N; material: PA6 + 5%LI).

| NÚMERO RAYADO | LONGITUDINAL | TRANSVERSAL |
|---------------|--------------|-------------|
| 1             | 88,79537     | 88,32719    |
| 2             | 86,65829     | 85,80776    |
| 3             | 85,12188     | 84,38965    |
| 4             | 84,20643     | 83,25833    |
| 5             | 83,45185     | 82,54982    |
| 6             | 82,84293     | 81,90779    |
| 7             | 82,49426     | 81,36952    |
| 8             | 82,00148     | 80,88009    |
| 9             | 81,66892     | 80,4898     |
| 10            | 81,38958     | 80,14169    |
| 11            | 80,90881     | 79,88512    |
| 12            | 80,98481     | 79,54474    |
| 13            | 80,51466     | 79,28866    |
| 14            | 80,38282     | 79,01813    |
| 15            | 80,12483     | 78,76627    |

**Tabla A.2.24.-** Valores de recuperación viscoelástica (%) según la dirección de rayado y en función del número de rayados. (carga: 30 N; material: PA6 + 5%LI).

| NÚMERO RAYADO | LONGITUDINAL | TRANSVERSAL |
|---------------|--------------|-------------|
| 1             | 361,8677     | 279,9251    |
| 2             | 385,7265     | 291,4867    |
| 3             | 393,8962     | 295,199     |
| 4             | 398,2569     | 296,7156    |
| 5             | 401,3152     | 298,3958    |
| 6             | 403,4323     | 299,4856    |
| 7             | 405,1167     | 300,255     |
| 8             | 406,5819     | 300,9112    |
| 9             | 407,8006     | 301,4678    |
| 10            | 408,7471     | 301,922     |
| 11            | 409,6481     | 302,2514    |
| 12            | 410,4646     | 302,6203    |
| 13            | 411,0747     | 302,9194    |
| 14            | 411,7192     | 303,1856    |
| 15            | 412,3468     | 303,4387    |

**Tabla A.2.25.-** Valores de profundidad de penetración ( $\mu\text{m}$ ) según la dirección de rayado y en función del número de rayados. (carga: 45 N; material: PA6 + 5%LI).

| NÚMERO RAYADO | LONGITUDINAL | TRANSVERSAL |
|---------------|--------------|-------------|
| 1             | 100,186      | 29,16619    |
| 2             | 111,7966     | 36,84278    |
| 3             | 116,5355     | 40,32798    |
| 4             | 120,7112     | 44,08327    |
| 5             | 122,6        | 46,40784    |
| 6             | 126,7368     | 48,37926    |
| 7             | 127,5        | 49,91065    |
| 8             | 128,2        | 51,24008    |
| 9             | 128,7914     | 52,10059    |
| 10            | 129,4213     | 53,18209    |
| 11            | 129,908      | 54,41459    |
| 12            | 130,157      | 54,94214    |
| 13            | 130,4536     | 55,80669    |
| 14            | 130,7991     | 56,32844    |
| 15            | 131,5759     | 57,24466    |

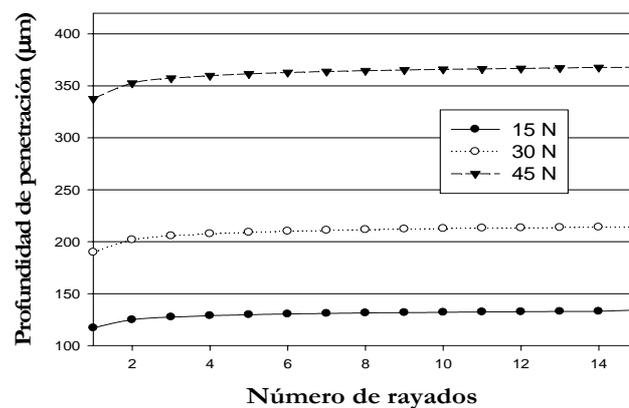
**Tabla A.2.26.-** Valores de profundidad residual ( $\mu\text{m}$ ) según la dirección de rayado y en función del número de rayados. (carga: 45 N; material: PA6 + 5%LI).

| NÚMERO RAYADO | LONGITUDINAL | TRANSVERSAL |
|---------------|--------------|-------------|
| 1             | 72,31419     | 89,58193    |
| 2             | 71,01662     | 87,36212    |
| 3             | 70,41467     | 86,33778    |
| 4             | 69,69013     | 85,14348    |
| 5             | 69,45044     | 84,44878    |
| 6             | 68,58536     | 83,84675    |
| 7             | 68,52759     | 83,37844    |
| 8             | 68,46884     | 82,97287    |
| 9             | 68,41805     | 82,7193     |
| 10            | 68,33707     | 82,38681    |
| 11            | 68,28791     | 81,99788    |
| 12            | 68,29031     | 81,84579    |
| 13            | 68,26523     | 81,57797    |
| 14            | 68,231       | 81,42191    |
| 15            | 68,09095     | 81,13564    |

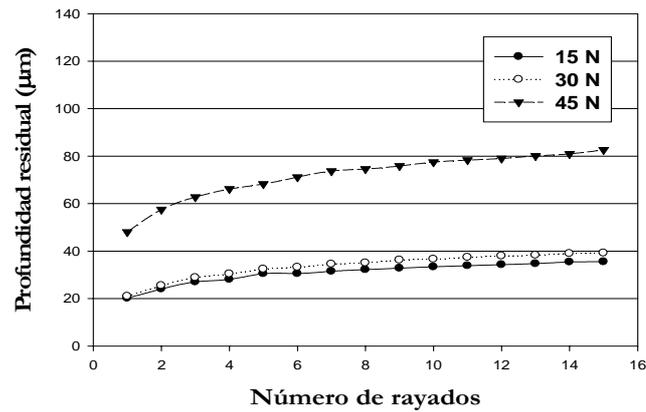
*Tabla A.2.27.- Valores de recuperación viscoelástica (%) según la dirección de rayado y en función del número de rayados. (carga: 15 N; material: PA6 + 5%LI).*

### A.3. Estudio del efecto de la carga.

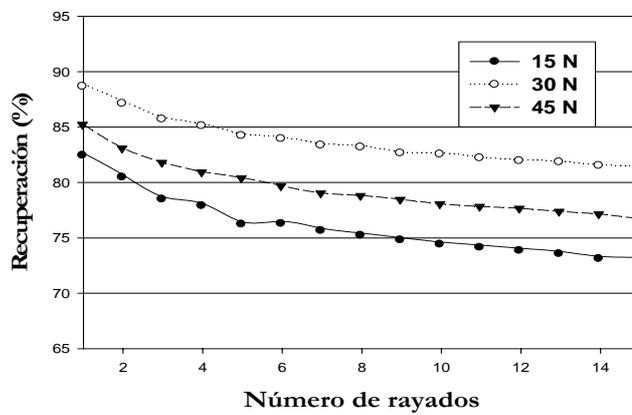
#### A.3.1. Gráficas del efecto de la carga.



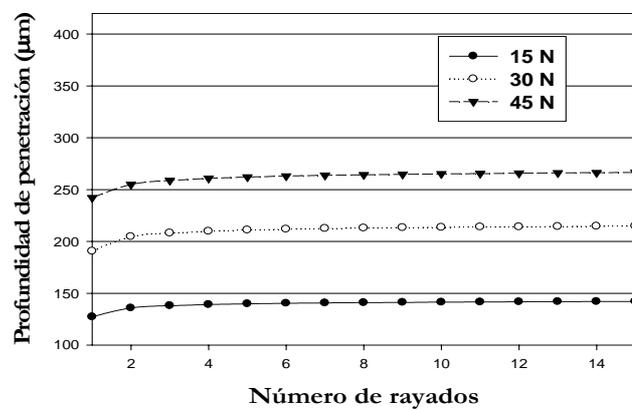
*Fig. A.1. Variación de la profundidad de penetración en función del número de rayados en la dirección longitudinal para PA6 a las tres cargas estudiadas.*



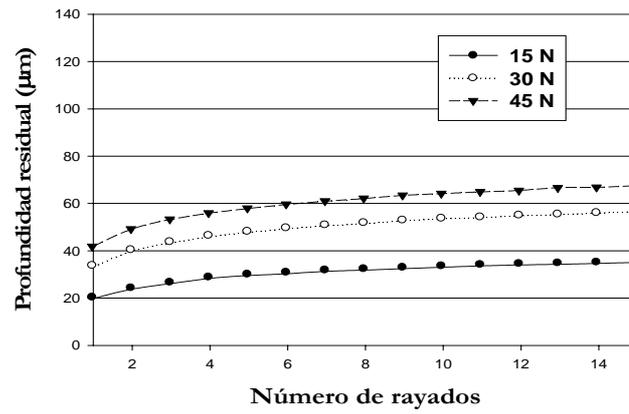
*Fig. A.2. Variación de la profundidad residual en función del número de rayados en dirección longitudinal para PA6 a las tres cargas estudiadas.*



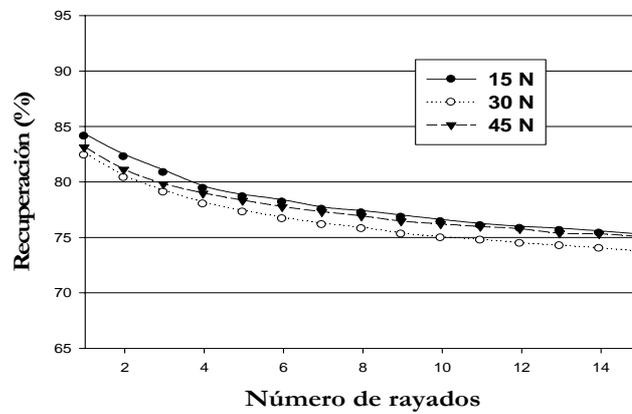
*Fig. A.3. Variación de la recuperación viscoelástica en función del número de rayados en dirección longitudinal para PA6 a las tres cargas estudiadas.*



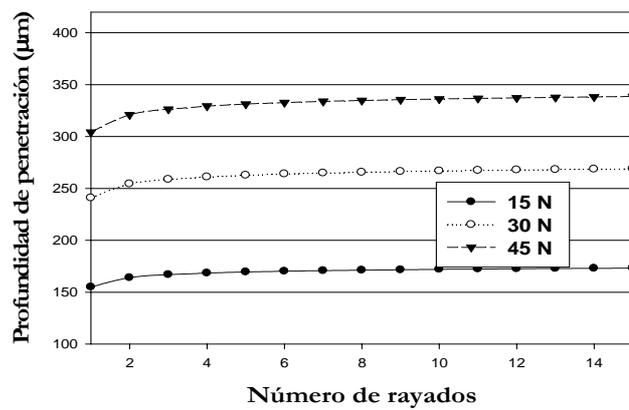
*Fig. A.4. Variación de la profundidad de penetración en función del número de rayados en dirección transversal para PA6 a las tres cargas estudiadas .*



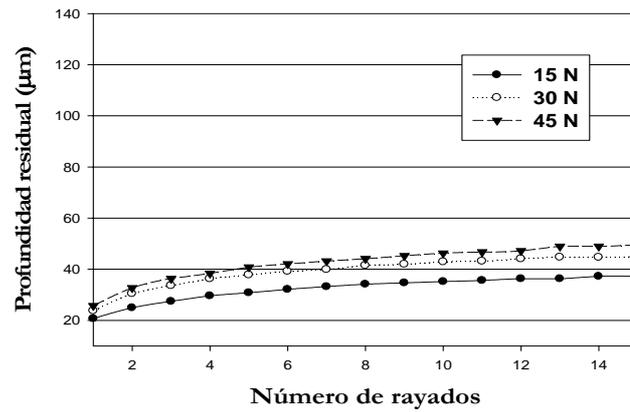
*Fig. A.4. Variación de la profundidad residual en función del número de rayados en dirección transversal para PA6 a las tres cargas estudiadas.*



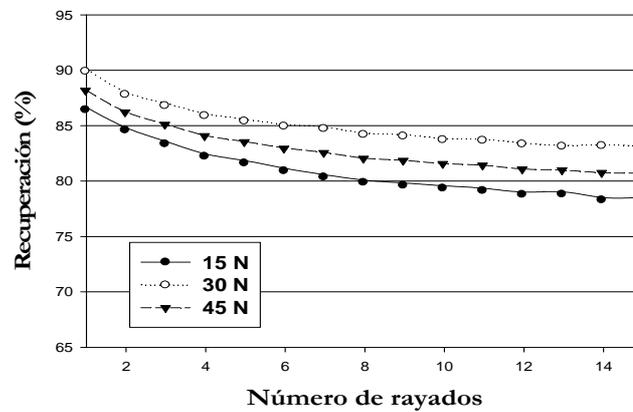
*Fig. A.6. Variación de la recuperación viscoelástica en función del número de rayados en dirección transversal para PA6 a las tres cargas estudiadas.*



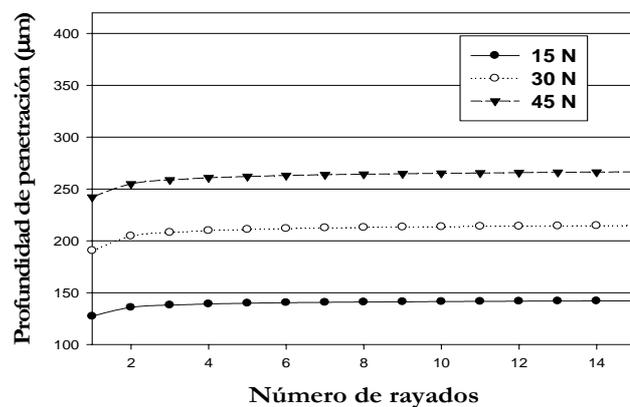
*Fig. A.7. Variación de la profundidad de penetración en función del número de rayados en dirección longitudinal para PA6 + 1%LI a las tres cargas estudiadas.*



*Fig. A.8. Variación de la profundidad residual en función del número de rayados en dirección longitudinal para PA6 + 1%LI a las tres cargas estudiadas.*



*Fig. A.9. Variación de la recuperación viscoelástica en función del número de rayados en dirección longitudinal para PA6 + 1%LI a las tres cargas estudiadas.*



*Fig. A.10. Variación de la profundidad de penetración en función del número de rayados en dirección transversal para PA6+1%LI a las tres cargas estudiadas.*

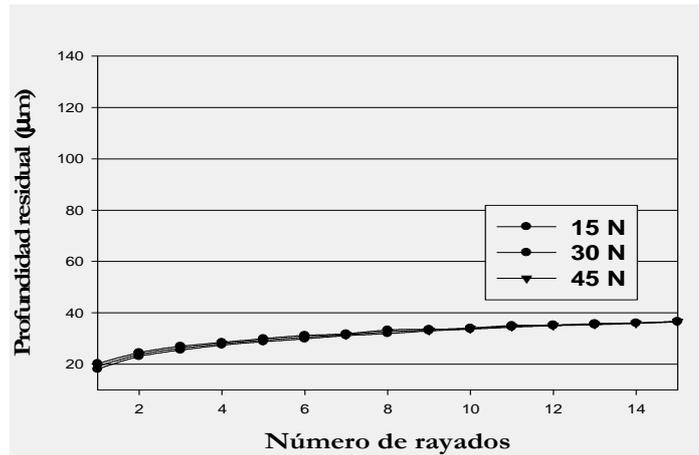


Fig. A.11. Variación de la profundidad residual en función del número de rayados en dirección transversal para PA6+1%LI a las tres cargas estudiadas.

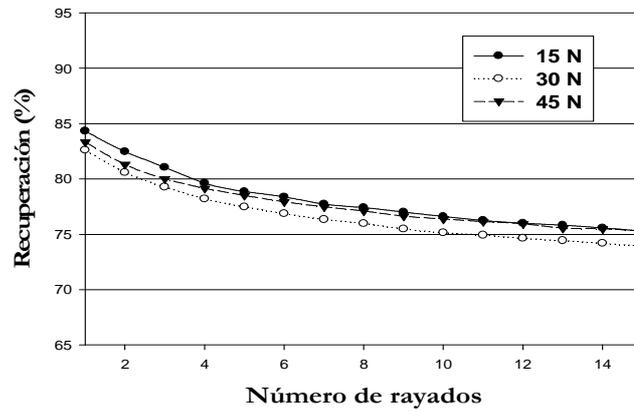


Fig. A.12. Variación de la recuperación viscoelástica en función del número de rayados en dirección transversal para PA6+1%LI a las tres cargas estudiadas.

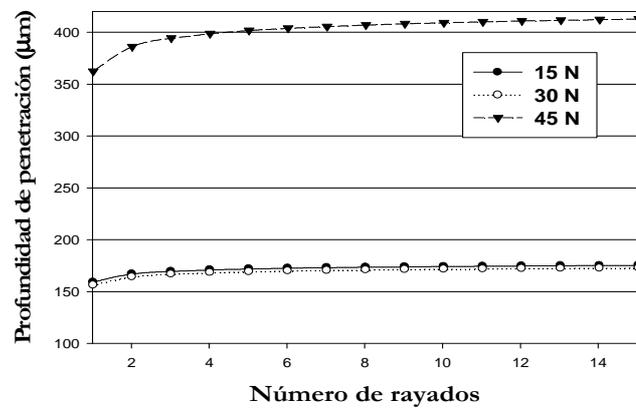
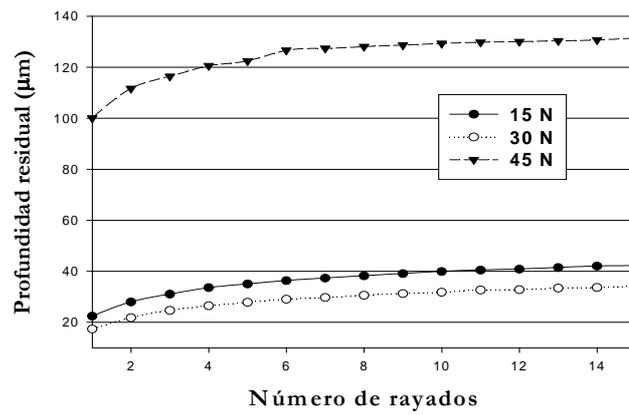
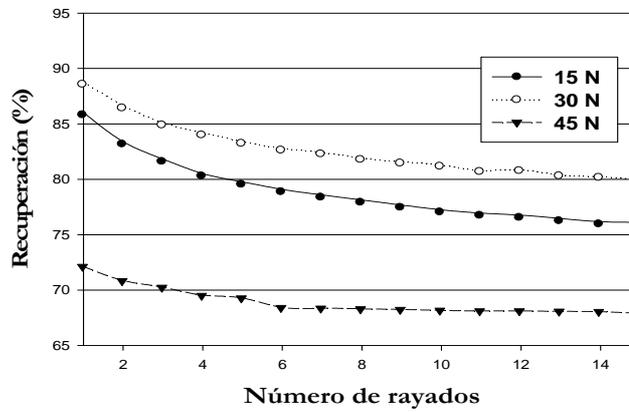


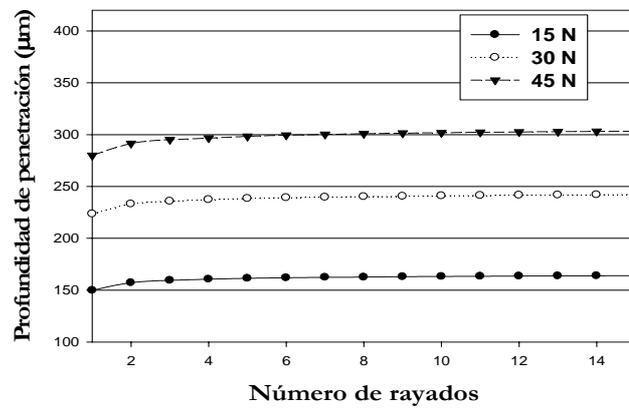
Fig. A.13. Variación de la profundidad de penetración en función del número de rayados en dirección longitudinal para PA6+5%LI a las tres cargas estudiadas.



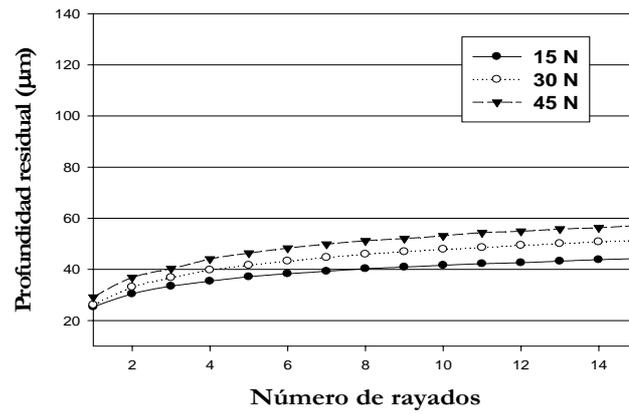
**Fig. A.14.** Variación de la profundidad residual en función del número de rayados en dirección longitudinal para PA6+5%LI a las tres cargas estudiadas.



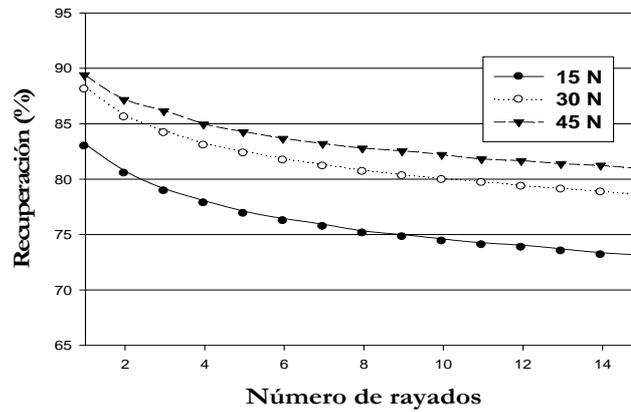
**Fig. A.15.** Variación de la recuperación viscoelástica en función del número de rayados en dirección longitudinal para PA6+5%LI a las tres cargas estudiadas.



**Fig. A.16.** Variación de la profundidad de penetración en función del número de rayados en dirección transversal para PA6+5%LI a las tres cargas estudiadas.



*Fig. A.17. Variación de la profundidad residual en función del número de rayados en dirección transversal para PA6+5%LI a las tres cargas estudiadas.*



*Fig. A.18. Variación de la recuperación viscoelástica en función del número de rayados en dirección transversal para PA6+5%LI a las tres cargas estudiadas.*

### A.3.2. Valores del estudio del efecto de la carga.

| NÚMERO RAYADO | 15 N       | 30 N       | 45 N       |
|---------------|------------|------------|------------|
| 1             | 117,001121 | 189,865428 | 337,566185 |
| 2             | 124,890846 | 201,818234 | 352,701269 |
| 3             | 127,385363 | 205,60739  | 357,415863 |
| 4             | 128,792885 | 207,696459 | 359,891741 |
| 5             | 129,722982 | 209,067216 | 361,63087  |
| 6             | 130,433423 | 210,119726 | 362,875384 |
| 7             | 130,927522 | 210,936733 | 363,866169 |
| 8             | 131,407741 | 211,576647 | 364,648584 |
| 9             | 131,725265 | 212,125323 | 365,344736 |
| 10            | 132,015656 | 212,663021 | 365,908219 |
| 11            | 132,347885 | 213,011302 | 366,401804 |
| 12            | 132,558221 | 213,345707 | 366,840388 |
| 13            | 132,840016 | 213,667063 | 367,317298 |
| 14            | 133,023633 | 213,95331  | 367,686599 |
| 15            | 134,34121  | 214,241628 | 368,003194 |

**Tabla A.3.1.** Valores de profundidad de penetración ( $\mu\text{m}$ ) según la carga aplicada y en función del número de rayados. (dirección: longitudinal; material: PA6).

| NÚMERO RAYADO | 15 N       | 30 N       | 45 N       |
|---------------|------------|------------|------------|
| 1             | 117,001121 | 189,865428 | 337,566185 |
| 2             | 124,890846 | 201,818234 | 352,701269 |
| 3             | 127,385363 | 205,60739  | 357,415863 |
| 4             | 128,792885 | 207,696459 | 359,891741 |
| 5             | 129,722982 | 209,067216 | 361,63087  |
| 6             | 130,433423 | 210,119726 | 362,875384 |
| 7             | 130,927522 | 210,936733 | 363,866169 |
| 8             | 131,407741 | 211,576647 | 364,648584 |
| 9             | 131,725265 | 212,125323 | 365,344736 |
| 10            | 132,015656 | 212,663021 | 365,908219 |
| 11            | 132,347885 | 213,011302 | 366,401804 |
| 12            | 132,558221 | 213,345707 | 366,840388 |
| 13            | 132,840016 | 213,667063 | 367,317298 |
| 14            | 133,023633 | 213,95331  | 367,686599 |
| 15            | 134,34121  | 214,241628 | 368,003194 |

**Tabla A.3.2.** Valores de profundidad residual ( $\mu\text{m}$ ) según la carga aplicada y en función del número de rayados. (dirección: longitudinal; material: PA6).

| NÚMERO RAYADO | 15 N       | 30 N       | 45 N       |
|---------------|------------|------------|------------|
| 1             | 82,6553702 | 88,8959956 | 85,4282114 |
| 2             | 80,6817141 | 87,3549726 | 83,2915361 |
| 3             | 78,7029777 | 85,9314671 | 81,9959785 |
| 4             | 78,110928  | 85,331738  | 81,1369918 |
| 5             | 76,4319807 | 84,4476725 | 80,5940321 |
| 6             | 76,4945357 | 84,1647769 | 79,8729704 |
| 7             | 75,8564729 | 83,5831073 | 79,2259845 |
| 8             | 75,4296661 | 83,4064463 | 78,995232  |
| 9             | 75,0128202 | 82,8588774 | 78,6550061 |
| 10            | 74,6209175 | 82,7718686 | 78,2542904 |
| 11            | 74,3473606 | 82,4314381 | 78,018947  |
| 12            | 74,0599968 | 82,1753754 | 77,846581  |
| 13            | 73,7690617 | 82,068657  | 77,5788716 |
| 14            | 73,3285103 | 81,741062  | 77,3398852 |
| 15            | 73,25      | 81,6702503 | 76,9357058 |

**Tabla A.3.3.** Valores de recuperación viscoelástica (%) según la carga aplicada y en función del número de rayados. (dirección: longitudinal; material: PA6).

| NÚMERO RAYADO | 15 N       | 30 N       | 45 N       |
|---------------|------------|------------|------------|
| 1             | 127,274138 | 190,548223 | 242,193229 |
| 2             | 135,813098 | 204,619096 | 254,981579 |
| 3             | 138,025821 | 208,121176 | 258,837119 |
| 4             | 139,157555 | 209,910534 | 260,921321 |
| 5             | 139,839309 | 211,052313 | 262,1328   |
| 6             | 140,354224 | 211,83939  | 263,112608 |
| 7             | 140,682104 | 212,459838 | 263,820564 |
| 8             | 140,989685 | 212,91313  | 264,336615 |
| 9             | 141,20085  | 213,326658 | 264,73264  |
| 10            | 141,446604 | 213,610316 | 265,113647 |
| 11            | 141,60899  | 213,952072 | 265,466071 |
| 12            | 141,785876 | 214,161062 | 265,835067 |
| 13            | 141,922993 | 214,413239 | 266,158699 |
| 14            | 142,041469 | 214,658164 | 266,36075  |
| 15            | 142,158805 | 214,846958 | 266,610441 |

**Tabla A.3.4.** Valores de profundidad de penetración ( $\mu\text{m}$ ) según la carga aplicada y en función del número de rayados. (dirección: transversal; material: PA6).

| NÚMERO RAYADO | 15 N       | 30 N       | 45 N       |
|---------------|------------|------------|------------|
| 1             | 19,8369381 | 33,2642713 | 41,3030236 |
| 2             | 23,8127153 | 39,874582  | 48,6602297 |
| 3             | 26,1654545 | 43,2910155 | 52,7768512 |
| 4             | 28,3632647 | 45,9114654 | 55,43448   |
| 5             | 29,5678039 | 47,6805251 | 57,386535  |
| 6             | 30,349289  | 49,1444892 | 59,0842404 |
| 7             | 31,3331358 | 50,4038128 | 60,454169  |
| 8             | 31,8525022 | 51,2940385 | 61,5917033 |
| 9             | 32,4694266 | 52,4347833 | 62,8925557 |
| 10            | 33,0863498 | 53,2241391 | 63,641833  |
| 11            | 33,6293303 | 53,7680509 | 64,3606621 |
| 12            | 34,032189  | 54,455915  | 64,9508668 |
| 13            | 34,3117049 | 54,9511525 | 66,1049705 |
| 14            | 34,6936457 | 55,5269616 | 66,2732597 |
| 15            | 35,1176316 | 56,1253474 | 66,9635064 |

**Tabla A.3.5.** Valores de profundidad residual ( $\mu\text{m}$ ) según la carga aplicada y en función del número de rayados. (dirección: transversal; material: PA6).

| NÚMERO RAYADO | 15 N       | 30 N       | 45 N       |
|---------------|------------|------------|------------|
| 1             | 84,3267126 | 82,6055464 | 83,3305711 |
| 2             | 82,473209  | 80,596887  | 81,3136161 |
| 3             | 81,0512024 | 79,2764568 | 80,0066236 |
| 4             | 79,6260289 | 78,2025767 | 79,1608751 |
| 5             | 78,8611535 | 77,4800149 | 78,5100457 |
| 6             | 78,380666  | 76,8724323 | 77,9423395 |
| 7             | 77,7311079 | 76,3440581 | 77,4835756 |
| 8             | 77,4122871 | 75,9769606 | 77,1039172 |
| 9             | 77,0081564 | 75,4853784 | 76,6444991 |
| 10            | 76,613088  | 75,1482608 | 76,3954518 |
| 11            | 76,2554004 | 74,9347465 | 76,1526297 |
| 12            | 76,0018121 | 74,6363141 | 75,9602479 |
| 13            | 75,8243668 | 74,4342416 | 75,5661287 |
| 14            | 75,5796862 | 74,1941323 | 75,506548  |
| 15            | 75,303874  | 73,9395348 | 75,2732851 |

**Tabla A.3.6.** Valores de recuperación viscoelástica (%) según la carga aplicada y en función del número de rayados. (dirección: transversal; material: PA6).

| NÚMERO RAYADO | 15 N       | 30 N       | 45 N       |
|---------------|------------|------------|------------|
| 1             | 154,934262 | 240,830658 | 304,290577 |
| 2             | 164,018948 | 254,386099 | 320,956369 |
| 3             | 166,92901  | 258,701353 | 326,390619 |
| 4             | 168,442684 | 261,061554 | 329,356763 |
| 5             | 169,489548 | 262,689558 | 331,370956 |
| 6             | 170,205065 | 263,939666 | 332,755846 |
| 7             | 170,789003 | 264,813943 | 333,95029  |
| 8             | 171,226297 | 265,608993 | 334,801424 |
| 9             | 171,605182 | 266,333519 | 335,587617 |
| 10            | 172,024146 | 266,8533   | 336,230122 |
| 11            | 172,292114 | 267,380954 | 336,835032 |
| 12            | 172,582142 | 267,818194 | 337,316136 |
| 13            | 172,806458 | 268,220122 | 337,802048 |
| 14            | 172,986813 | 268,605272 | 338,234686 |
| 15            | 173,16142  | 268,927973 | 338,632053 |

**Tabla A.3.7.** Valores de profundidad de penetración ( $\mu\text{m}$ ) según la carga aplicada y en función del número de rayados. (dirección: longitudinal; material: PA6 + 1%LI).

| NÚMERO RAYADO | 15 N       | 30 N       | 45 N       |
|---------------|------------|------------|------------|
| 1             | 20,7087823 | 23,7883784 | 25,7301803 |
| 2             | 24,936786  | 30,4823673 | 32,7387412 |
| 3             | 27,4535171 | 33,6050962 | 36,3667017 |
| 4             | 29,6221224 | 36,3074639 | 38,4356267 |
| 5             | 30,822312  | 37,8277663 | 40,8373001 |
| 6             | 32,1486411 | 39,215819  | 42,0935414 |
| 7             | 33,2225357 | 39,9319555 | 43,2244983 |
| 8             | 34,1494745 | 41,5143955 | 44,1515662 |
| 9             | 34,6621105 | 41,9676896 | 45,2949516 |
| 10            | 35,1898145 | 42,9142537 | 46,3050503 |
| 11            | 35,6241568 | 43,1803066 | 46,7498517 |
| 12            | 36,2873212 | 44,1223145 | 47,208401  |
| 13            | 36,2952441 | 44,7677173 | 48,9382105 |
| 14            | 37,2450184 | 44,7046478 | 48,9675445 |
| 15            | 37,2297947 | 44,9513341 | 49,6302932 |

**Tabla A.3.8.** Valores de profundidad residual ( $\mu\text{m}$ ) según la carga aplicada y en función del número de rayados. (dirección: longitudinal; material: PA6 + 1%LI).

| NÚMERO RAYADO | 15 N       | 30 N       | 45 N       |
|---------------|------------|------------|------------|
| 1             | 86,6514933 | 90,124659  | 88,3880761 |
| 2             | 84,8162408 | 88,0294469 | 86,4228439 |
| 3             | 83,5727218 | 87,0270031 | 85,2998625 |
| 4             | 82,4381271 | 86,114955  | 84,2765411 |
| 5             | 81,8351002 | 85,6275942 | 83,7313472 |
| 6             | 81,1379302 | 85,1689801 | 83,1534551 |
| 7             | 80,5704791 | 84,9408867 | 82,7556829 |
| 8             | 80,081059  | 84,4097834 | 82,2454212 |
| 9             | 79,8253424 | 84,2692789 | 82,0473106 |
| 10            | 79,5710744 | 83,9451024 | 81,7580884 |
| 11            | 79,3501663 | 83,8833329 | 81,6167496 |
| 12            | 79,0030804 | 83,5543626 | 81,2787215 |
| 13            | 79,020781  | 83,3522237 | 81,1865023 |
| 14            | 78,5015122 | 83,3999872 | 80,9507497 |
| 15            | 78,5287722 | 83,3259859 | 80,927379  |

**Tabla A.3.9.** Valores de recuperación viscoelástica (%) según la carga aplicada y en función del número de rayados. (dirección: longitudinal; material: PA6 + 1%LI).

| NÚMERO RAYADO | 15 N       | 30 N       | 45 N       |
|---------------|------------|------------|------------|
| 1             | 145,919174 | 229,843265 | 262,621358 |
| 2             | 152,398425 | 239,153666 | 273,774297 |
| 3             | 154,484078 | 242,115769 | 277,372069 |
| 4             | 155,616848 | 243,713536 | 279,321797 |
| 5             | 156,345567 | 244,69469  | 280,630256 |
| 6             | 156,935409 | 245,478661 | 281,274159 |
| 7             | 157,30606  | 246,09403  | 282,206228 |
| 8             | 157,689294 | 246,700391 | 282,914131 |
| 9             | 157,961924 | 247,071043 | 283,406259 |
| 10            | 158,292496 | 247,435583 | 283,857537 |
| 11            | 158,408538 | 247,722453 | 284,153001 |
| 12            | 158,603495 | 248,056028 | 284,544624 |
| 13            | 158,793636 | 248,299919 | 284,820203 |
| 14            | 158,89197  | 248,5668   | 285,138503 |
| 15            | 159,036284 | 248,772579 | 285,461774 |

**Tabla A.3.10.** Valores de profundidad de penetración ( $\mu\text{m}$ ) según la carga aplicada y en función del número de rayados. (dirección: transversal; material: PA6 + 1%LI).

| NÚMERO RAYADO | 15 N  | 30 N  | 45 N  |
|---------------|-------|-------|-------|
| 1,00          | 20,24 | 18,14 | 19,19 |
| 2,00          | 24,54 | 23,06 | 23,80 |
| 3,00          | 26,99 | 25,55 | 26,27 |
| 4,00          | 28,56 | 27,49 | 28,03 |
| 5,00          | 29,98 | 28,81 | 29,39 |
| 6,00          | 31,23 | 29,94 | 30,59 |
| 7,00          | 31,90 | 31,16 | 31,53 |
| 8,00          | 33,34 | 31,96 | 32,65 |
| 9,00          | 33,65 | 33,00 | 33,32 |
| 10,00         | 34,13 | 33,70 | 33,91 |
| 11,00         | 35,08 | 34,44 | 34,76 |
| 12,00         | 35,29 | 35,05 | 35,17 |
| 13,00         | 35,83 | 35,41 | 35,62 |
| 14,00         | 36,12 | 35,95 | 36,03 |
| 15,00         | 36,70 | 36,54 | 36,62 |

**Tabla A.3.11.** Valores de profundidad residual ( $\mu\text{m}$ ) según la carga aplicada y en función del número de rayados. (dirección: transversal; material: PA6 + 1%LI).

| NÚMERO RAYADO | 15 N       | 30 N       | 45 N       |
|---------------|------------|------------|------------|
| 1             | 86,1897891 | 92,1105263 | 92,9713667 |
| 2             | 83,9576496 | 90,3635566 | 91,4732349 |
| 3             | 82,5855411 | 89,4493238 | 90,4319091 |
| 4             | 81,7097528 | 88,7230837 | 89,6757201 |
| 5             | 80,8879685 | 88,2301178 | 89,0304165 |
| 6             | 80,1592292 | 87,8075712 | 88,6497556 |
| 7             | 79,7818502 | 87,3408165 | 88,1786028 |
| 8             | 78,920586  | 87,0502729 | 87,8713268 |
| 9             | 78,7600294 | 86,6496009 | 87,6018652 |
| 10            | 78,5001982 | 86,3848707 | 87,2447117 |
| 11            | 77,9165575 | 86,1021648 | 87,0039211 |
| 12            | 77,8146003 | 85,8751962 | 86,7617901 |
| 13            | 77,4969982 | 85,7421558 | 86,4914598 |
| 14            | 77,3297364 | 85,5417691 | 86,4301679 |
| 15            | 76,9858936 | 85,3147886 | 86,1494654 |

**Tabla A.3.12.** Valores de recuperación viscoelástica (%) según la carga aplicada y en función del número de rayados. (dirección: transversal; material: PA6 + 1%LI).

| NÚMERO RAYADO | 15 N       | 30 N       | 45 N       |
|---------------|------------|------------|------------|
| 1             | 159,036903 | 156,059269 | 361,867666 |
| 2             | 166,936932 | 164,032621 | 385,726518 |
| 3             | 169,413741 | 166,658247 | 393,896227 |
| 4             | 170,894016 | 168,127494 | 398,256894 |
| 5             | 171,766895 | 168,974276 | 401,315157 |
| 6             | 172,567073 | 169,805988 | 403,432341 |
| 7             | 173,04398  | 170,289573 | 405,11674  |
| 8             | 173,497896 | 170,723607 | 406,581946 |
| 9             | 173,821012 | 171,102802 | 407,800621 |
| 10            | 174,151274 | 171,456674 | 408,747134 |
| 11            | 174,373105 | 171,700256 | 409,648131 |
| 12            | 174,678045 | 171,997896 | 410,46462  |
| 13            | 174,872692 | 172,190832 | 411,074657 |
| 14            | 175,105087 | 172,389516 | 411,719179 |
| 15            | 175,332355 | 172,573599 | 412,346772 |

**Tabla A.3.11.** Valores de profundidad de penetración ( $\mu\text{m}$ ) según la carga aplicada y en función del número de rayados. (dirección: longitudinal; material: PA6 + 5%LI).

| NÚMERO RAYADO | 15 N       | 30 N       | 45 N       |
|---------------|------------|------------|------------|
| 1             | 22,4929113 | 17,4588254 | 100,185991 |
| 2             | 28,0472437 | 21,8521151 | 111,796575 |
| 3             | 31,1176221 | 24,7598482 | 116,535506 |
| 4             | 33,631247  | 26,5166358 | 120,711159 |
| 5             | 35,1020458 | 27,9237437 | 122,6      |
| 6             | 36,4192095 | 29,098457  | 126,736805 |
| 7             | 37,4051793 | 29,7782431 | 127,5      |
| 8             | 38,3091272 | 30,6935312 | 128,2      |
| 9             | 39,1615011 | 31,327646  | 128,791387 |
| 10            | 40,0062627 | 31,8677781 | 129,421309 |
| 11            | 40,560531  | 32,7375505 | 129,907968 |
| 12            | 40,9538627 | 32,86283   | 130,15705  |
| 13            | 41,5218013 | 33,5103879 | 130,453612 |
| 14            | 42,0922248 | 33,775405  | 130,799056 |
| 15            | 42,2399574 | 34,2594578 | 131,575933 |

**Tabla A.3.14.** Valores de profundidad residual ( $\mu\text{m}$ ) según la carga aplicada y en función del número de rayados. (dirección: longitudinal; material: PA6 + 5%LI).

| NÚMERO RAYADO | 15 N       | 30 N       | 45 N       |
|---------------|------------|------------|------------|
| 1             | 86,038909  | 88,7953663 | 72,3141909 |
| 2             | 83,3923656 | 86,6582898 | 71,016622  |
| 3             | 81,8175847 | 85,1218839 | 70,4146682 |
| 4             | 80,5067456 | 84,2064293 | 69,690127  |
| 5             | 79,7575784 | 83,4518508 | 69,4504437 |
| 6             | 79,0861784 | 82,8429276 | 68,5853631 |
| 7             | 78,5861345 | 82,4942617 | 68,5275904 |
| 8             | 78,1298066 | 82,0014799 | 68,468841  |
| 9             | 77,6749621 | 81,6689245 | 68,4180503 |
| 10            | 77,2446725 | 81,389575  | 68,3370724 |
| 11            | 76,9493523 | 80,9088109 | 68,2879146 |
| 12            | 76,7597457 | 80,9848138 | 68,2903121 |
| 13            | 76,4613303 | 80,514661  | 68,2652263 |
| 14            | 76,1739792 | 80,3828242 | 68,2310023 |
| 15            | 76,1197053 | 80,1248303 | 68,0909511 |

**Tabla A.3.15.** Valores de recuperación viscoelástica (%) según la carga aplicada y en función del número de rayados. (dirección: longitudinal; material: PA6 + 5%LI).

| NÚMERO RAYADO | 15 N       | 30 N       | 45 N       |
|---------------|------------|------------|------------|
| 1             | 149,840164 | 223,604485 | 279,925094 |
| 2             | 157,228231 | 233,119938 | 291,486742 |
| 3             | 159,513863 | 235,805531 | 295,198952 |
| 4             | 160,676355 | 237,343593 | 296,715628 |
| 5             | 161,470889 | 238,520791 | 298,395832 |
| 6             | 161,981661 | 239,198868 | 299,485624 |
| 7             | 162,422941 | 239,718961 | 300,25499  |
| 8             | 162,65865  | 240,24185  | 300,911165 |
| 9             | 163,035722 | 240,57149  | 301,467817 |
| 10            | 163,253723 | 241,072631 | 301,922042 |
| 11            | 163,452149 | 241,327859 | 302,251371 |
| 12            | 163,606354 | 241,621618 | 302,620264 |
| 13            | 163,798877 | 241,812381 | 302,919353 |
| 14            | 163,912279 | 242,011066 | 303,185612 |
| 15            | 164,082639 | 242,243615 | 303,438719 |

**Tabla A.3.16.** Valores de profundidad de penetración ( $\mu\text{m}$ ) según la carga aplicada y en función del número de rayados. (dirección: transversal; material: PA6 + 5%LI).

| NÚMERO RAYADO | 15 N       | 30 N       | 45 N       |
|---------------|------------|------------|------------|
| 1             | 25,3488629 | 26,1018674 | 29,1661879 |
| 2             | 30,4324495 | 33,086143  | 36,8427815 |
| 3             | 33,4378426 | 36,8108317 | 40,3279809 |
| 4             | 35,4204482 | 39,7340988 | 44,0832717 |
| 5             | 37,1263364 | 41,6221535 | 46,4078423 |
| 6             | 38,3123372 | 43,276103  | 48,3792644 |
| 7             | 39,266462  | 44,6602202 | 49,9106473 |
| 8             | 40,2766136 | 45,9341981 | 51,2400832 |
| 9             | 40,9160101 | 46,9363242 | 52,1005869 |
| 10            | 41,6263474 | 47,8727379 | 53,1820928 |
| 11            | 42,2209017 | 48,5424267 | 54,4145939 |
| 12            | 42,6173392 | 49,4232288 | 54,9421433 |
| 13            | 43,2243212 | 50,082511  | 55,8066854 |
| 14            | 43,8063438 | 50,7775186 | 56,3284355 |
| 15            | 44,2019546 | 51,4367996 | 57,2446553 |

*Tabla A.3.17. Valores de profundidad residual ( $\mu\text{m}$ ) según la carga aplicada y en función del número de rayados. (dirección: transversal; material: PA6 + 5%LI).*

| NÚMERO RAYADO | 15 N       | 30 N       | 45 N       |
|---------------|------------|------------|------------|
| 1             | 83,1662876 | 88,3271899 | 89,5819258 |
| 2             | 80,730748  | 85,8077594 | 87,3621187 |
| 3             | 79,1240582 | 84,3896486 | 86,3377756 |
| 4             | 78,0419568 | 83,2583321 | 85,1434774 |
| 5             | 77,0906498 | 82,5498159 | 84,4487786 |
| 6             | 76,430424  | 81,9077928 | 83,8467506 |
| 7             | 75,9107419 | 81,3695202 | 83,3784374 |
| 8             | 75,3180927 | 80,8800935 | 82,9728667 |
| 9             | 74,9821648 | 80,4898002 | 82,7192951 |
| 10            | 74,5893372 | 80,1416907 | 82,3868066 |
| 11            | 74,252117  | 79,8851159 | 81,9978831 |
| 12            | 74,0271353 | 79,5447384 | 81,8457919 |
| 13            | 73,6937623 | 79,2886605 | 81,5779738 |
| 14            | 73,353366  | 79,0181271 | 81,4219078 |
| 15            | 73,1448111 | 78,7662741 | 81,1356382 |

*Tabla A.3.18. Valores de recuperación viscoelástica (%) según la carga aplicada y en función del número de rayados. (dirección: transversal; material: PA6 + 5%LI).*



# Standard Test Method for Evaluation of Scratch Resistance of Polymeric Coatings and Plastics Using an Instrumented Scratch Machine<sup>1</sup>

This standard is issued under the fixed designation D 7027; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reappraisal. A superscript epsilon ( $\epsilon$ ) indicates an editorial change since the last revision or reappraisal.

## 1. Scope

1.1 This test method describes a laboratory procedure using an instrumented scratch machine to produce and quantify surface damage under controlled conditions. This test method is able to characterize the mar and scratch resistance of polymers by measuring many significant material parameters. The scratch-inducing and data acquisition process is automated to avoid user-influenced effects that may affect the results.

1.2 The values stated in SI units are to be regarded as standard.

1.3 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

NOTE 1—**FLTM BN 108-13**, **ISO 1518** and **ISO 12137-2** are related to this test method; the contents are significantly different from this method.

## 2. Referenced Documents

### 2.1 ASTM Standards:<sup>2</sup>

- D 618** Practice for Conditioning Plastics for Testing
- D 638** Test Method for Tensile Properties of Plastics
- D 1894** Test Method for Static and Kinetic Coefficients of Friction of Plastic Film and Sheeting
- E 177** Practice for Use of the Terms Precision and Bias in ASTM Test Methods
- F 2215** Specification for Balls, Bearings, Ferrous and Non-ferrous for Use in Bearings, Valves, and Bearing Applications
- G 99** Test Method for Wear Testing with a Pin-On-Disk Apparatus
- G 171** Test Method for Scratch Hardness of Materials Using a Diamond Stylus

### 2.2 ISO Standards:<sup>3</sup>

- ISO 1518** Methods of Test for Paints—Part E2: Scratch Test
- ISO 12137-2** Methods of Test for Paints—Part E18: Determination of Mar Resistance using a Pointed Stylus
- ISO 3290** Rolling Bearings: Balls—Dimensions and Tolerances
- 2.3 *Other Standards:*
  - FLTM BN 108-13** Resistance to Scratching<sup>4</sup>

## 3. Terminology

### 3.1 Definitions:

3.1.1 *critical normal load,  $n$* —the normal load at which whitening (see 3.1.10) of the material within the scratch groove first occurs.

3.1.2 *friction force,  $n$* —the tangential force present at the interface between two bodies when one body moves or tends to move relative to the other, under the action of an external force. Depending on the penetration of the indenter into the test surface, friction force can be caused by sliding (relatively small displacement of material) or ploughing (gross removal/displacement of materials).

3.1.3 *mar resistance,  $n$* —ability to resist surface damage from the light abrasion by small objects. Quantitatively, it can be characterized by the loss in gloss, increase in haze, or slight shift in gray level.

3.1.4 *normal load,  $n$* —a load acted onto the scratch stylus that is imposed in a vertically downward direction while maintaining its perpendicularity with the direction of scratch.

3.1.5 *scratch depth,  $n$* —the vertical distance to be measured from the trough of the scratch groove to (a) its peak or (b) to the undisturbed specimen surface.

3.1.6 *scratch resistance,  $n$* —ability to withstand damage that is accompanied by the gross deformation typically associated with sharp objects that may involve compressing, ploughing, and shearing off of material. Quantification can be accomplished through the measurement of scratch depth (3.1.5), scratch width (3.1.7) and other geometric characteristics of the scratch.

3.1.7 *scratch width,  $n$* —the horizontal distance between the two peaks on both sides of the scratch groove.

<sup>1</sup> This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D20 on Plastics and is the direct responsibility of Subcommittee D20.10 on Mechanical Properties. Current edition approved June 1, 2005. Published June 2005.

<sup>2</sup> For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, [www.astm.org](http://www.astm.org), or contact ASTM Customer Service at [service@astm.org](mailto:service@astm.org). For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

<sup>3</sup> Available from American National Standards Institute (ANSI), 25 W. 43rd St., 4th Floor, New York, NY 10036.

<sup>4</sup> Available from Ford Motor Company, Central Laboratories, 15000 Century Drive, Dearborn, MI 48120.

3.1.8 *scratching, v*—mechanical removal, or displacement, or both of material from a surface by the action of abrasive particles, or protuberances, or both sliding across the surfaces.

3.1.9 *scratching coefficient of friction, n*—the ratio of the friction force (3.1.2) to the normal load (3.1.4). This coefficient is a measure of the resistance of a material to scratching. For tests conducted under constant load, two distinct quantities may be characterized, the static and kinetic coefficients. The static coefficient is related to the friction force measured prior to the movement of the scratch stylus while the kinetic coefficient is related to the constant friction force measured in sustaining this movement. This quantity is not equivalent to the coefficient of friction, which is obtained in accordance with Test Method **D 1894** and is similar to the stylus drag coefficient as defined in Test Method **G 171**.

3.1.10 *whitening, n*—the visible damage along the scratch groove of the surface caused by microcracking, voiding, crazing, and debonding.

#### 4. Summary of Test Method

4.1 This test method utilizes an automated scratch machine to administer controlled scratch tests on polymeric specimens. Two basic test modes (Test Modes A and B) are presented.

4.1.1 *Test Mode A*—A scratch is applied onto the specimen surface under an increasing load from 2 to 50 N  $\pm$  0.1 N over a distance of 0.1 m  $\pm$  0.0005 m at a constant rate of 0.1 m/s  $\pm$  0.0005 m/s - average. This test mode is intended to determine the critical normal load at which whitening will occur for a material system. For materials that do not show any whitening, the normal load at which a predetermined scratch width exists will be used as a basis for comparison. To compare and rank different materials, the normal load shall be plotted as a function of the scratch width.

4.1.2 *Test Mode B*—A scratch is applied onto the specimen surface under a constant load of 30 N  $\pm$  0.1 N over a distance of 0.1 m  $\pm$  0.0005 m at a constant rate of 0.1 m/s  $\pm$  0.0005 m/s - average. This test mode is intended to evaluate the homogeneous response of the material and establish the scratching coefficient of friction.

4.2 Scratched surface can be visually inspected or by using evaluation tools to study the surface damage. For Test Mode A, the critical normal load is determined by the onset of the whitening of the material due to scratch. Measurement of the scratch widths, or depths, or both shall also be taken to aid the quantification of scratch resistance.

4.3 Scratching coefficient of friction as defined in 3.1.9 can be computed for material characterization using the friction force and normal load data recorded during tests.

#### 5. Significance and Use

5.1 Scratch tests are performed on specimens:

(1) to evaluate the scratch or mar resistance of a particular material,

(2) to rank the relative scratch resistance of different materials, or

(3) to determine the scratching coefficient of friction of materials.

5.2 Since polymers exhibit mechanical properties that are strongly dependent on temperature, the test method prescribed

herein is designed to yield reproducible results when users perform tests under the similar testing environment and on specimens of the same material and surface texture that are subjected to the same conditioning procedures.

5.3 Certain polymers are self-healing (recoverable) when subjected to scratches and other physical deformations because of their viscoelastic and relaxation properties. It is important to note the difference between the instantaneous (if readily measurable) and the post-scratch damages and appropriately compare results to ensure reproducibility.

5.4 “Whitening” of the scratched surface is a key damage mechanism that has prompted much concern in automotive and other applications where surface aestheticism is important. This type of damage is undesirable because it is evident to human eyes. The critical normal load at which this phenomenon appears serves as a benchmark in ranking material performance.

5.5 For polymers that do not exhibit whitening, a scratch groove from severe ploughing is still highly noticeable. In such cases, the normal load required to achieve a certain scratch width shall be reported to characterize scratch visibility and scratch resistance. The critical scratch width shall be decided by users in accordance with the specific material and remains the same throughout a set of tests for a consistent comparison. The variation of the scratch width as a function of the applied load shall also be plotted for comparison purposes.

#### 6. Apparatus

6.1 *General Description*—The instrumented scratch machine<sup>5</sup> described here has been developed at Texas A&M University under the auspices of the Scratch Behavior Consortium; a schematic of the scratch machine is shown in Fig. 1. The instrument consists of a sample stage, clamping devices, a spring-load/dead-load system, and a horizontal motion servo system. Optional systems such as load and position sensing system, data acquisition and computer systems can be included when position and load data are required. An environmental chamber can also be added for non room-temperature (23  $\pm$  2°C) tests. For post-scratch study, evaluation instruments like optical microscopes, flatbed scanners and image capturing tools can separately be used.

6.2 *Spring-Load Mechanism*—The instrument is a stylus-type scratcher in which a 1-mm-diameter spherical tip is used to scratch the surface of a flat specimen. It consists of a sample stage with dimensions of 305 by 305 mm<sup>2</sup> on which test specimens can be anchored. The spring-load driven mechanism, capable of generating 0 to 75 N of normal load, exerts the force onto the scratch stylus, either at a constant magnitude or increasingly to a desired magnitude.

6.3 *Dead-Load Mechanism*—The dead-load mechanism, as presented in Fig. 1, is similar to the setup of the spring-load mechanism as in 6.2, except that it uses dead weights for the

<sup>5</sup> The sole source of supply of the apparatus known to the committee at this time is Surface Machine Systems, LLC, 2151 Harvey Mitchell Parkway, Suite 223, College Station, TX 77840. If you are aware of alternative suppliers, please provide this information to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee<sup>1</sup>, which you may attend.

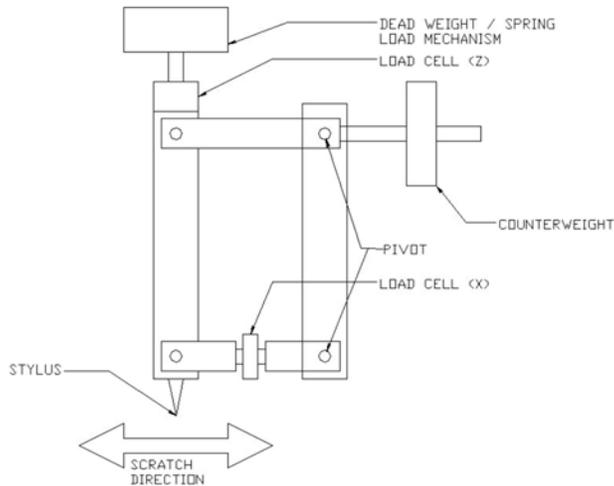


FIG. 1 Schematic of the Instrumented Scratch Machine

normal load during scratch. This setup can also be used for Test Mode B, where a constant load is required.

6.4 *Horizontal Motion Servo System*—A high-precision motor controlled via microprocessor, actuates the scratch stylus. The horizontal speed of the scratch stylus can be set at a constant rate between 0 to 400 mm/s or with a constant acceleration from 0 to 400 mm/s<sup>2</sup>.

6.5 *Load and Position Sensing System (optional)*—If required, the instrument can be incorporated with devices to monitor the normal load, friction force, instantaneous scratch depth and horizontal position. The friction force acting on the stylus shall be measured with an accuracy of 0.1 N. The data acquired for depth, horizontal position and velocity of the stylus shall have accuracy of 0.5 μm, 5 μm and 0.0005 m/s (average), respectively.

6.6 *Data Acquisition and Computer Systems (optional)*—Connections from the sensing system to the computer system must be insulated against electromagnetic interference to ensure clean and reliable data. The computer system shall have the capability to collect the force and position data. The minimum sampling rate for the data acquisition system shall be kept at 1000 data points per second for reliable and accurate data.

6.7 *Environmental Chamber (optional)*—An environmental chamber with heating and cooling controls allows experiments to be performed from -50 to 100°C.

6.8 *Evaluation Instruments*—Other than visual inspection, the scratch grooves can be further examined with optical microscopes, flatbed scanners, or interferometers, or a combination of the three, for measuring scratch widths and depths. Since the capability and sensitivity of each device are different, it is required that the adopted method of evaluation be reported. For the purpose of quantifying whitening, other instruments that are capable of measuring reflected light intensity in the scratch groove can be used. The basic requirement for any instrument is that light conditions shall be controlled to have the sensitivity to detect the whitening point within 0.05 mm.

6.9 *Stylus Tip*—The setup of the scratch machine provides the added flexibility of allowing the interchangeability of stylus

tip in their material and geometry. The material of the scratch stylus tip shall be stainless steel and its shape shall be spherical with a diameter of 1 mm. Surface quality of the tip shall be of Grade 10 or better, in accordance with Specification F 2215 or ISO 3290.

NOTE 2—Other materials for the stylus tip are acceptable so long as they have higher indentation hardness than the test material. If the relative hardness of the materials is significantly different from the stainless steel, the resulting scratch test data will be dissimilar as those yielded by a stainless steel spherical tip. Using a tip of other geometry is optional but their results shall not supersede those from the spherical tip tests.

## 7. Hazards

7.1 The scratch carriage could suddenly accelerate to 400 mm/s; precaution shall be taken to avoid having hands, fingers, and loose clothing pinched by the moving part.

7.2 When performing tests at extreme temperatures, ensure that thermally insulated gloves are used in handling specimens.

## 8. Test Specimens and Sample Preparation

8.1 *Materials*—The test method can be applied to a variety of polymeric and coating materials. The materials must be able to be prepared to the desired dimensions and able to withstand the stresses imposed during the test without failure or excessive fracture. The materials being tested shall be described by dimensions, surface finish, material type, form, composition, processing treatment and, when appropriate, indentation hardness (see Test Method G 99).

8.2 *Tensile Specimens*—Injection-molded tensile bars as specified in Test Method D 638 (Test specimen I-III) are acceptable for use with this test. Typical thickness shall be between 3 and 10 mm. Since the scratch length for different test modes is taken to be 100 mm, the specimen shall be at least 140 mm in length to provide enough area for clamping at both ends. Experiments have shown that thickness will affect scratch properties and care shall be taken to ensure that the thicknesses of different specimens are consistent within the tolerance specified in Test Method D 638.

8.3 *Plaque Specimens*—A plaque, at least 140 mm in length, shall be used. It is possible to make multiple scratches on the same plaque so long as the grooves do not affect one another and the distance between the two neighboring grooves shall be no less than 2 mm.

8.4 *Sampling Size*—At least five specimens (or five runs) shall be tested to ensure repeatability.

8.5 *Surface Finish*—For material comparison, test specimens shall have the same surface texture and color, unless the experiment is performed to investigate the effect of surface texture and color. This is especially important for the detection of whitening in the scratch path as certain colors and grained textures tend to hide the surface damage better than others.

## 9. Preparation of Apparatus

9.1 *Scratch Stylus Tip*—Regular inspection of scratch stylus tip for its sphericity shall be done with an optical microscope. If the surface quality of the stylus tip fails to satisfy the tolerances as stated in Specification **F 2215** or **ISO 3290**, the tip shall be replaced. The frequency of inspection will depend on the material of the tip and test specimen.

## 10. Calibration and Standardization

10.1 Scratch machine, data acquisition system, and any associated electronic equipment shall be maintained at a constant temperature ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) for a period of at least 24 hours prior to and during testing. The test equipment shall be located in an environment with the standard laboratory atmosphere as specified in Practice **D 618**.

10.2 Prior to conducting any test, verification, or calibration, or a combination of the three, the scratch machine and associated electronic equipment shall be powered on and allowed to warm up for a period of not less than thirty minutes.

10.3 Before any test, the accuracy of the load and position sensors shall be verified. The verification procedure is outlined as the last step of the calibration process in **10.4**. Sensors for the normal load and friction force shall operate at an accuracy of  $\pm 0.1$  N while the vertical and horizontal position sensors shall also be checked for an accuracy of  $\pm 0.5$   $\mu\text{m}$  and  $\pm 5$   $\mu\text{m}$ , respectively. If the accuracy of the load and position sensors be found out of specification, calibration must be performed.

10.4 For calibration, precision weights shall be used to calibrate load sensors while standard gage blocks are used to calibrate position sensors. Calibration shall be performed with at least five data points: two above, two below, and one at the average value of the sensor's effective range. After calibration, the accuracy of the load and position sensors must be re-verified prior to performing tests.

## 11. Conditioning

11.1 To conduct scratch tests under the standard laboratory atmosphere, the conditioning practice, Procedure A as specified in Practice **D 618** shall be followed. Particularly for materials whose mechanical properties can be affected by relative humidity, the conditioning practice must be strictly adhered. For other testing conditions, users shall refer to Practice **D 618** for the recommended conditioning procedures.

11.2 Prior to the execution of the tests, the surface of the specimen and the scratch stylus are to be inspected for any

contaminants and cleaned if necessary. Only cleaners that do not alter the test material and its surface characteristics shall be used for cleaning specimens and the scratch stylus. Sufficient time shall be allowed for wet cleaning agents to thoroughly dry before the actual test is performed.

## 12. Procedure

12.1 Place the specimen on the test stage and secure it with lockable clamps. Make sure that the specimen is flat and its surface is clean. Move the test specimen until the scratch stylus is directly above the start position of the scratch path and tightly secure the specimen. Check if the stylus tip is clean and free of foreign materials and damage.

12.2 If scratch tests are to be conducted at temperatures other than the room temperature ( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ), an environmental chamber shall be used to maintain the stylus and the specimen at the desired temperature. Prior to testing, the stylus and specimen shall be conditioned in the environmental chamber for not less than thirty minutes.

12.3 Define the start and end positions of the scratch path. Select the appropriate test mode and input the necessary parameters such as scratch rate and normal load.

12.4 Ensure that load and position sensing and data acquisition systems are operational when real-time data are to be collected.

12.5 Begin the scratch process.

12.6 Examine the scratch groove of the test specimen under a calibrated microscope, or a profilometer, or both and quantify the scratch width and depth. A flatbed scanner can also be used to determine scratch widths.

12.7 When using Test Mode A and whitening is observed, the point of the first occurrence along the scratch path shall be noted. This shall be visually accomplished or through the assistance of optical instruments and image analysis. Correspondingly, the critical normal load shall be determined and used for material comparison and ranking. To illustrate the difference in surface damage, **Fig. 2(a)** shows no whitening on polycarbonate while whitening is observed for polypropylene as shown in **Fig. 2(b)**.

## 13. Calculation or Interpretation of Results

13.1 Scratch width, or depth, or both shall be quantified using flat-bed scanners, optical microscope or other appropriate profile analysis instruments, as specified in 8.8 of Test Method **G 171**. The width and depth measured shall provide critical dimensions for analyzing the scratch path. It shall be noted, however, that comparing the scratch width provides more consistent results than scratch depth, as the latter tends to significantly fluctuate even under constant loads. If there is a need to use scratch depth as a basis of comparison, users must clearly indicate how the scratch depth is measured, based on the definition provided in **3.1.5**.

13.2 Incorporating the depth and load sensing option to the scratch machine allows the instantaneous or real time data such as scratch depth (**3.1.5b**), friction force and normal load to be captured during the scratch process and these data can then be graphically plotted for study. As examples, curves representing the applied normal load, the measured friction force and the computed scratching coefficient of friction during the scratch

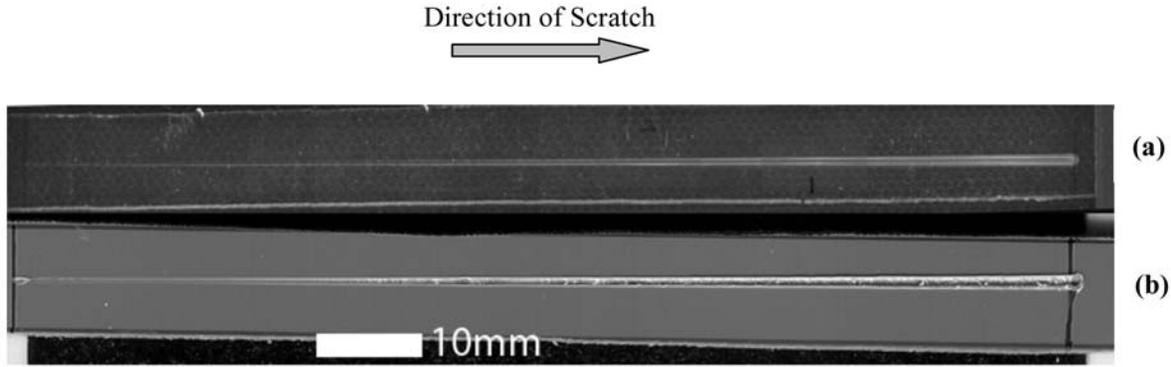


FIG. 2 Differences in Surface Damage—(a) Polycarbonate Does Not Exhibit Whitening (b) Polypropylene Does Show Whitening.

process are shown in Fig. 3. Scratch width when plotted against the normal load as given in Fig. 4 can be utilized to study the change in scratch size (damage) as load progresses.

13.3 For Test Mode A, the point of whitening (if present) along the scratch path as visually determined or by an instrument shall be noted, as this will indicate the critical load threshold at which whitening first becomes visible.

13.4 Scratch hardness is defined as the normal load of the stylus over the load bearing area. It is normally taken to be equivalent to the mean indentation pressure exerted on the material during scratch. As viscoelastic-plastic materials, the elastic recovery of polymers is almost instantaneous and the load bearing area shall be approximated with a circle (for a spherical tip) of a diameter taken to be the same as the scratch width. As such, scratch hardness  $H_s$  (in MPa) shall be defined as:

$$H_s = \frac{4qP}{\pi w^2} \quad (1)$$

where:

$w$  = the scratch width in millimetres,

$P$  = the normal load in newtons, and

$q$  = a dimensionless parameter ( $1 < q < 2$ ) that depends on the extent of elastic recovery of the polymer during scratching.

Full elastic recovery implies  $q = 1$  while no recovery implies  $q = 2$ . There are hitherto no known equations to describe the relationship between elastic recovery and  $q$ . For most common engineering plastics, it is more conservative to adopt a value of 1 for  $q$ . Post-scratch widths shall be used in calculating scratch hardness, in accordance with 8.8 in Test Method G 171.

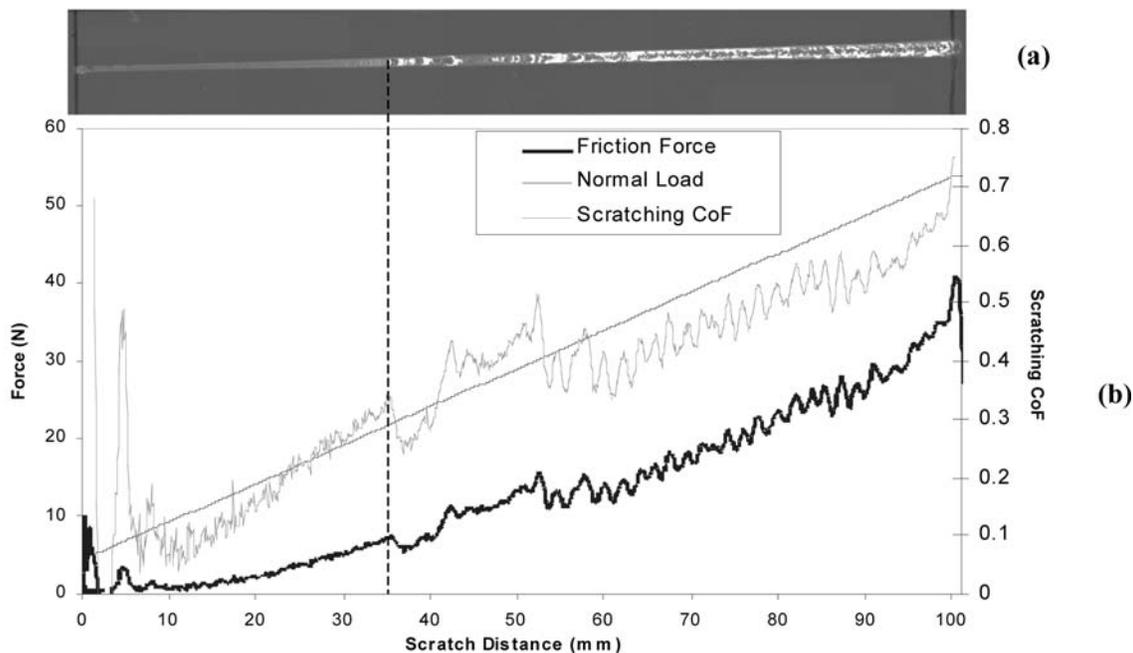


FIG. 3 (a) Image from a Commercial Image Analysis Tool—White Region Indicates Stress-Whitening; (b) Graphical Scratch Test Results—Friction Force and Scratching Coefficient of Friction Versus Scratch Distance During a Scratch Test

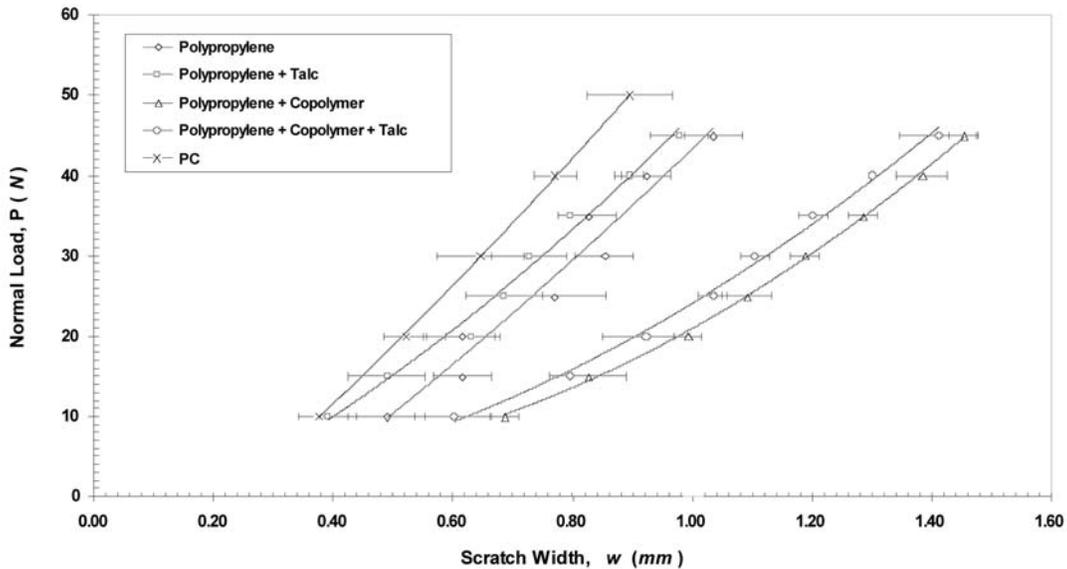


FIG. 4 Variation of Scratch Width with Normal Load

NOTE 3—Scratch hardness can also be graphically determined from a plot of normal load  $P$  against the projected scratch area ( $\pi w^2/4$ ), where  $w$  is the scratch width. If a linear fit can be established for the plot, the slope of the fit gives the scratch hardness of the material. The graphical determination of the scratch hardness yields a scratch hardness that is more representative of the material property than those values evaluated at discrete points using Eq 1. Fig. 5 illustrates this graphical method of obtaining scratch hardness. Like the critical normal load, scratch hardness can be used as an important parameter for ranking the scratch resistance of materials.

NOTE 4—It is assumed that the scratch hardness of a material shall remain fairly constant for various normal loads. In reality, this may not be the case and any significant departure from this assumption shall be reported. In general, the scratch hardness, based on the current test method, will not be the same as the scratch hardness number obtained by Test Method G 171, due to different assumptions in elastic recovery and test conditions.

NOTE 5—Users are to note that the dead weight of the stylus assembly will lead to the erroneous determination of scratch hardness when it is evaluated at discrete points. However, such errors will not affect the

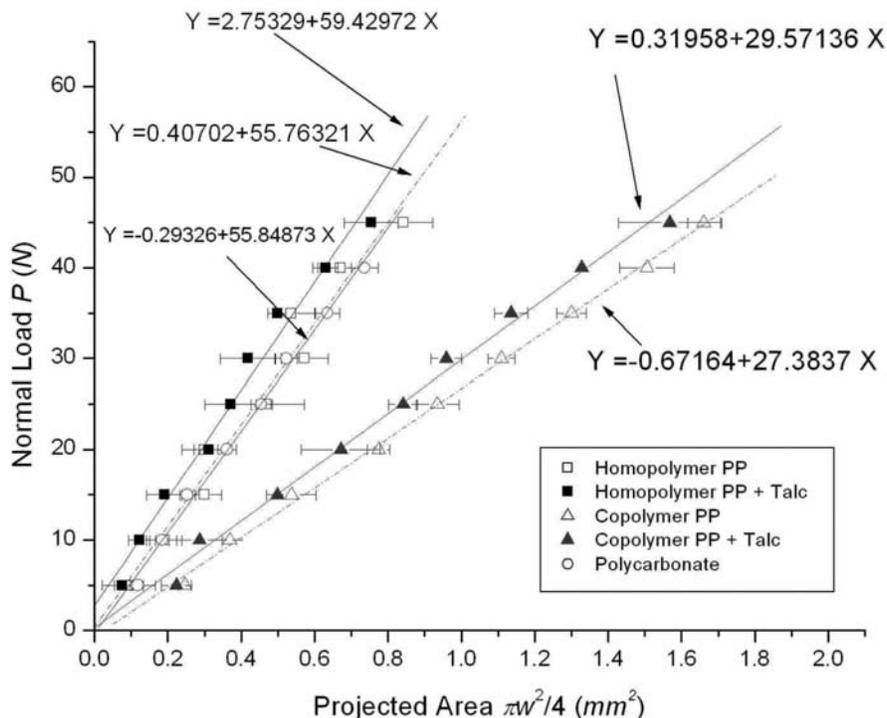


FIG. 5 Graphical Method of Obtaining Scratch Hardness

scratch hardness value if it is obtained by the graphical approach as the dead weight will only shift the plot vertically and not affect the slope.

**14. Report**

14.1 The test report shall include information on the tip material, test specimens and test conditions. For measured parameters as defined in 14.2-14.7 and depending on the scope of study, users shall decide on the relevancy of these parameters and report them accordingly. The average values of the five measurements shall be reported.

14.2 *Critical normal load*—The method used to quantify whitening shall be reported. Whether by visual inspection or image evaluation analysis, the same method shall be used throughout for consistency and to facilitate comparison.

NOTE 6—The critical normal load can either be read off the force profile from the data acquired or by measuring the distance of the whitening point from scratch initiation and the normal load can be calculated from the distance obtained. Fig. 6 shows how the critical normal load of various polypropylene systems can be graphically represented and used for comparison; the value for each material is an average of five scratch tests.

14.3 *Normal load*—For materials that do not exhibit whitening as mentioned in 5.5, the magnitude of the normal load that corresponds to a predetermined scratch width, as defined in 3.1.7 shall be reported.

NOTE 7—The predetermined value for the scratch width will vary with materials and applications. Plots of normal loads against scratch widths like Fig. 4 can be generated and the normal loads can be read off at the predetermined scratch width. Applying this approach to different materials allows a quantitative comparison of their scratch resistance. Another useful parameter for material ranking is the scratch hardness, as will be described in 14.7.

NOTE 8—Materials will exhibit a quadratic relationship between the normal load and scratch width. In any case where there is a significant deviation from the quadratic relationship, it may indicate the occurrence of severe fracture, spalling or delamination and such an anomaly shall be reported.

14.4 *Scratch width and depth*—Post-scratch and instantaneous (if available) measurements shall be reported, along with the method used for the measurement.

NOTE 9—Due to the different sensitivity of each method, measurements obtained may slightly differ. Though it may be generally accepted that the profilometer gives the most sensitive measurement, some profilometers can damage the scratch groove during measurements. In the absence of profile analysis instruments, scratch widths shall be measured using optical microscopes or flatbed scanners. If scanned images are used for measurement, the resolution size of images should be at least 600 by 600 dpi (dots per inch).

14.5 *Friction force*—At the point where whitening occurs, the friction force shall be reported whenever the data is available.

14.6 *Scratching coefficient of friction*—As defined in 3.1.9, this scratch parameter shall be reported for Test Mode B.

14.7 *Scratch hardness*—As defined in 13.4, the scratch hardness shall be reported whenever available.

**15. Precision and Bias**

15.1 To assess the precision and bias of the test method on the basis of repeatability and reproducibility, the two test modes (A and B) shall be used. The material chosen for the assessment exercise is polypropylene. The precision of test data are determined and expressed in accordance with Practice E 177.

15.2 *Test Mode A (Increasing Load Test)*—Using Test Mode A where the normal load increases from 2 to 50 N, the critical normal load for stress whitening, as defined in 3.1.1 and 5.4 was adopted as the key scratch parameter to examine the repeatability and reproducibility of the test method. To determine the critical point for the onset of stress-whitening, an image capturing equipment, VIEEW (ATLAS) was utilized with a consistent set of light and grey-scale settings.

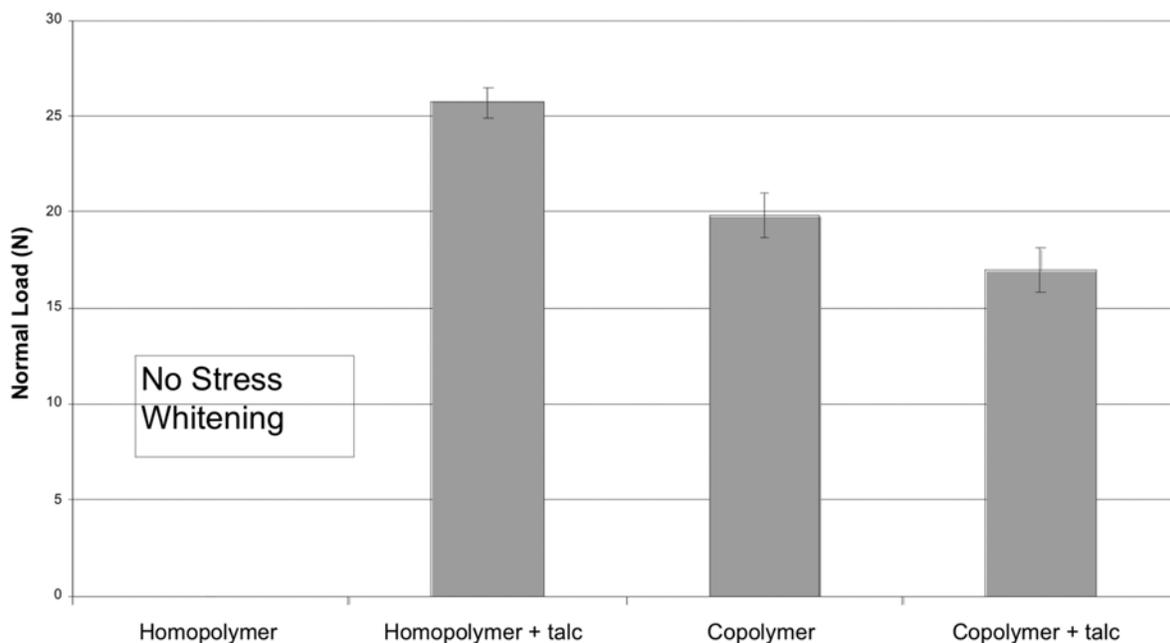


FIG. 6 Critical Normal Load for the Onset of Whitening of Various Polypropylene Systems

15.2.1 *Repeatability*—Table 1 is based on two test runs by a single operator. For each test run, the specimen was prepared at one source. Table 1 is presented on the basis of a test result being the average of three samples. The test runs were conducted by the same operator under the same operating conditions using the same machine on the same day.

15.2.2 *Reproducibility*—Table 2 is based on a round-robin test involving three operators. For each test run, the specimen was prepared at one source. Table 2 is presented on the basis of a test result being the average of five samples. The round-robin test was conducted by three operators under the same operating conditions using the same machine on the same day.

15.3 *Test Mode B (Constant Load Test)*—On the repeatability and reproducibility of the test method using Test Mode B, the scratching coefficient of friction, as discussed in 3.1.9, will be used as a basis of evaluation.

15.3.1 *Repeatability*—Table 3 is based on two test runs by a single operator. For each test run, the specimen was prepared at one source. Table 3 is presented on the basis of a test result being the average of three samples. The test runs were conducted by the same operator under the same operating conditions using the same machine on the same day.

15.3.2 *Reproducibility*—Table 4 is based on a round-robin test involving three operators. For each test run, the specimen was prepared at one source. Table 4 is presented on the basis of a test result being the average of five samples. The round-robin

**TABLE 1 Repeatability Data—Critical Normal Load for Stress Whitening (A Single Operator)**

| Test Run | Average | $S_r^A$ | $I_r^B$ |
|----------|---------|---------|---------|
| 1        | 6.79    | ±0.26   | ±0.73   |
| 2        | 6.61    | ±0.38   | ±1.07   |

<sup>A</sup> $S_r$  = within-laboratory standard deviation of the average.  
<sup>B</sup> $I_r$  = 2.83  $S_r$ .

**TABLE 2 Reproducibility Data—Critical Normal Load for Stress Whitening (Three Operators)**

| Operator | Average | $S_r^A$ | $I_r^B$ |
|----------|---------|---------|---------|
| I        | 6.64 N  | ±0.26 N | ±0.74 N |
| II       | 6.72 N  | ±0.18 N | ±0.52 N |
| III      | 6.80 N  | ±0.20 N | ±0.57 N |

<sup>A</sup> $S_r$  = within-laboratory standard deviation of the average.  
<sup>B</sup> $I_r$  = 2.83  $S_r$ .

**TABLE 3 Repeatability Data—Scratching Coefficient of Friction (A Single Operator)**

| Test Run | Average | $S_r^A$ | $I_r^B$ |
|----------|---------|---------|---------|
| 1        | 0.430   | ±0.012  | ±0.034  |
| 2        | 0.433   | ±0.014  | ±0.040  |

<sup>A</sup> $S_r$  = within-laboratory standard deviation of the average.  
<sup>B</sup> $I_r$  = 2.83  $S_r$ .

**TABLE 4 Reproducibility Data—Scratching Coefficient of Friction (Three Operators)**

| Operator | Average | $S_r^A$ | $I_r^B$ |
|----------|---------|---------|---------|
| I        | 0.433   | ±0.010  | ±0.028  |
| II       | 0.434   | ±0.010  | ±0.028  |
| III      | 0.433   | ±0.005  | ±0.014  |

<sup>A</sup> $S_r$  = within-laboratory standard deviation of the average.  
<sup>B</sup> $I_r$  = 2.83  $S_r$ .

test was conducted by three operators under the same operating conditions using the same machine on the same day.

15.4 *Bias*—There are no recognized standards by which to estimate bias of this test method using the two test modes.

## 16. Keywords

16.1 critical load; polymer; ranking; scratch; scratch hardness; scratch resistance; visibility; whitening

*ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.*

*This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.*

*This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).*