

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6

Nombre: Álvaro Maínz Esain

Tutor: Rafael Rodríguez Trías

Cotutor: Pedro José Rivero Fuente

Fecha: Pamplona, 28 de Junio de 2017

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS
DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6

RESUMEN

Se ha estudiado el comportamiento mecánico, tribológico e hidrofílico de recubrimientos de sílice sol gel sobre sustratos de aluminio 6061-T6. Para ello se ha utilizado tres tipos de recubrimientos; en uno de ellos se ha utilizado como precursor TEOS, en otro el precursor ha sido la combinación de TEOS más otro precursor de sílice llamado ISO-BUTYTRIETHOXILANE (proyecto lo llamaremos ISOBTEOS). Por último hemos añadido a esta solución de combinación, las nanopartículas de SiO_2 y de esta manera tenemos un tercer recubrimiento.

Para estudiar su comportamiento se realizan diferentes ensayos sobre las muestras: rugosidad, espesor, fricción, desgaste, scratch test, pencil hardness y ensayo de mojabilidad.

La rugosidad de las muestras indicó valores semejantes entre el TEOS y el TEOS+ISOBTEOS y un aumento de la misma al añadir nanopartículas de silicio. El espesor se calculó mediante un ensayo calotest debido a la dificultad para hacerlo con otras técnicas y los espesores son parecidos entre el TEOS Y TEOS+ISOBTEOS ($\approx 1,6\mu\text{m}$ y $1,9\mu\text{m}$ respectivamente) y algo superior al añadir nanopartículas ($\approx 2,5\mu\text{m}$).

Se realizaron dos tipos de ensayos en el tribómetro para medir el comportamiento a desgaste y el coeficiente de fricción. En uno de ellos, al que llamamos estándar, se llega claramente al sustrato en todos los ensayos. Se determina el cálculo del coeficiente de fricción mediante gráficas y el surco de desgaste con un interferómetro. Como resultado se obtuvo que aunque no hay mucha diferencia entre ellos, ya que la mayor parte del ensayo se realiza sobre el sustrato, el TEOS es el que mejor comportamiento a desgaste y el que menor coeficiente de fricción tiene y el recubrimiento con nanopartículas es el que más se desgasta y mayor coeficiente de fricción tiene debido a que las nanopartículas actúan como abrasivo.

Se llevaron a cabo también ensayos más centrados en el propio recubrimiento y no tanto en llegar al sustrato como en los ensayos anteriores. Estos ensayos se realizaron con bola de alúmina y a menor carga. Se comparan entre los tres tipos y el TEOS, con bastante diferencia, es el que más distancia aguanta antes de llegar al sustrato con respecto a los otros dos recubrimientos. El coeficiente de fricción entre el TEOS y las nanopartículas es semejante y siendo el mayor el de TEOS+ISOBTEOS.

Se realizaron también otros tipos de ensayos como el ensayos de resistencia al rayado mediante el pencil hardness y el ensayo de scratch test y obtuvimos que dentro de un rango de aplicación limitado, las nanopartículas mejoran la resistencia al rayado y la adhesión al sustrato.

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6

Por último, al ser recubrimientos hidrófobos, se hicieron ensayos de mojabilidad sobre el sustrato y sobre los tres tipos de recubrimientos. Los tres tipos de recubrimientos tuvieron mejor comportamiento a hidrofobicidad respecto sustrato siendo claramente el recubrimiento con las nanopartículas el que mejor comportamiento hidrófobo tuvo y también el TEOS+ISOBTEOS tuvo un comportamiento óptimo.

Palabras clave: *Sol-gel*, precursor, *fricción*, *desgaste*, *hidrofobicidad*

INDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	11
1.1. Objetivos del proyecto	11
1.2. Alcance del proyecto	12

ESTADO DEL ARTE:

2. TRIBOLOGÍA	13
2.1. Historia	13
2.2. Fricción	14
2.2.1. Tipos de fuerza de rozamiento	14
2.2.2. Valores coeficiente de fricción	16
2.2.3. Rozamiento entre superficies de sólidos	18
2.3. Desgaste	19
2.3.1. Caracterización del desgaste	22
2.3.2. Caracterización de la fricción en deslizamiento sin lubricación	22
3. TECNOLOGÍA SOL-GEL	25
3.1. Proceso sol gel	26
3.1.1. Proceso químico sol gel	28
3.1.2. Nanopartículas de silicio	30
3.2. Proceso formación recubrimientos	31
3.3. Funcionalidad y ventajas de la técnica sol gel	32
4. MOJABILIDAD.....	33
4.1. Conceptos mojabilidad	34

METODOLOGÍA:

5. PROCESO DE RECUBRIMIENTO	37
5.1. Sustrato utilizado	37
5.2. Preparación de las soluciones	39
5.3. Proceso de recubrimiento	41
5.3.1. Espesor de la película	42
5.3.2. Secado	42
5.3.3. Curado	42

6. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y TRIBOLÓGICAS.....	43
6.1. Microscopio óptico	43
6.2. Rugosidad	43
6.3. Espesor	44
6.4. Resistencia al rayado y adhesión	45
6.4.1. Pencil hardness	45
6.4.2. Ensayo de Scratch test	46
6.5. Tribológicas	47
6.5.1. Fricción	47
6.5.1.1. Componentes del tribómetro	48
6.5.1.2. Bolas de fricción utilizadas en los ensayos	53
6.5.2. Desgaste	53
6.6. Mojabilidad	54
<u>RESULTADOS:</u>	
7. MORFOLOGÍA DE LOS RECUBRIMIENTOS SOL GEL	55
7.1. Imágenes ópticas de los recubrimientos	55
7.1.1. Sustrato	55
7.1.2. Recubrimiento con precursor TEOS	55
7.1.3. Recubrimiento TEOS + ISOBTEOS	56
7.1.4. Recubrimiento TEOS+ISOBTEOS+nanopartículas de silicio	57
7.2. Ensayo de rugosidad	58
7.3. Ensayo Calotest (espesor)	60
8. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA	61
8.1. Ensayo rayado (Pencilhardness)	61
8.2. Ensayo Scratch test	65
8.3. Coeficiente de fricción	67
8.3.1. Condiciones de los ensayos	67
8.3.2. Ensayo estándar	68
8.3.3. Ensayo del propio recubrimiento.....	71
8.4. Desgaste	74
8.4.1. Coeficiente de desgaste K	74
8.4.2. Análisis huella de desgaste	80
8.5. Mojabilidad	85
9. CONCLUSIONES	89
10. REFERENCIAS	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Hielo reduce capacidad estabilización avión

Figura 2.1: Creación de la fuerza de fricción F_e

Figura 2.2: Fuerza de fricción máxima

Figura 2.3: Fuerza de rozamiento cinético F_k

Figura 2.4: Gráfica F_r vs N

Figura 2.5: Superficies en contacto pequeñas

Figura 2.6: Superficie de contacto grande

Figura 2.7: Desgaste adhesivo entre dos piezas en movimiento

Figura 2.8: Desgaste abrasivo debido a la presencia de partículas duras

Figura 2.9: Desgaste por fatiga superficial

Figura 2.10: Desgaste erosivo debido a la acción de un fluido con partículas abrasivas en suspensión

Figura 2.11: Gráfica donde se muestran los diferentes estados que ocurren durante un ensayo de fricción.

Figura 3.1: Diagrama proceso sol gel

Figura 3.2: Hidrólisis sol gel en medio ácido

Figura 3.3: Ilustración proceso sol gel con precursor TEOS

Figura 3.4: Método Dip-coating (Inmersión)

Figura 4.1: Mojabilidad y ángulo de contacto

Figura 4.2: Ángulo sólido estático

Figura 4.3: Ángulo de deslizamiento

Figura 5.1: Diagrama de fases Mg-Si

Figura 5.2: Probeta aluminio 6061-T6

Figura 5.3: Máquina recubrimiento de inmersión rotativa

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6

Figura 6.1: Microscopio OLYMPUS BX60M

Figura 6.2: Interferómetro

Figura 6.3: Máquina ensayo calotest

Figura 6.4: Técnica de ensayo calotest

Figura 6.5: Ensayo Pencil hardness

Figura 6.6: Scratch test

Figura 6.7: Tribómetro “pin on disc” MT/60

Figura 6.8: Sistema rotatorio

Figura 6.9: Masas

Figura 6.10: Máquina Microtest

Figura 6.11: Brazo y punzón/bola

Figura 6.12: Bolas de 6 y 4 mm de diámetro

Figura 6.13: Plato portamuestras

Figura 6.14: Kit calibración

Figura 6.15: Mampara

Figura 6.16: Micrómetro

Figura 6.17: Volumen perdido y volumen desplazado

Figura 6.18: Medidor ángulo de contacto

Figura 7.1: Micrografía óptica del sustrato

Figura 7.2: Micrografía óptica del recubrimiento usando el precursor TEOS.

Figura 7.3: Micrografía óptica del recubrimiento usando precursor TEOS+ISOBTEOS.

Figura 7.4: Micrografía óptica del recubrimiento usando precursor TEOS+ISOBTEOS+nanopartículas de SiO₂.

Figura 7.5: Ensayo rugosidad TEOS

Figura 7.6: Ensayo rugosidad TEOS+ISOBTEOS

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6

Figura 7.7: *Ensayo rugosidad TEOS+ISOBTEOS+NANOPARTÍCULAS*

Figura 8.1: *Escala de dureza del ensayo pencil harness*

Figura 8.2: *Ensayo pencil hardness TEOS. Dureza 3H y 5H*

Figura 8.3: *Ensayo pencil hardness TEOS+ISOBTEOS. Dureza 3H y 5H*

Figura 8.4: *Ensayo pencil hardness TEOS+ISOBTEOS+nanopartículas. Dureza 5H y 7H*

Figura 8.5: *Ensayo Scratch test TEOS – LC3*

Figura 8.6: *Ensayo Scratch test TEOS+ISOBTEOS – LC3*

Figura 8.7: *Ensayo Scratch test TEOS+ISOBTEOS+NANO – LC2*

Figura 8.8: *Ensayo Scratch test TEOS+ISOBTEOS+NANO – LC3*

Figura 8.9: *Gráfica de coeficiente de fricción(estándar): a)SUSTRATO, b)TEOS, c)TEOS+ISOBTEOS y d) TEOS+ISOBTEOS+nanopartículas*

Figura 8.10: *Gráfica de coeficiente de fricción(recubrimiento): a)TEOS, b)TEOS+ISOBTEOS, c)TEOS+ISOBTEOS+nanopartículas*

Figura 8.11: *Surcos ensayo tribómetro; a)SUSTRATO, b)TEOS, c)TEOS+ISOBTEOS y d)TEOS+ISOBTEOS+nanopartículas*

Figura 8.12: *Huella de desgaste(ensayo estándar)*

Figura 8.13: *Huella de desgaste (centrándonos recubrimiento)*

Figura 8.14: *Ensayo mojabilidad TEOS*

Figura 8.15: *Ensayo mojabilidad TEOS+ISOBTEOS*

Figura 8.16: *Ensayo mojabilidadTEOS+ISOBTEOS+nanopartículas*

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1: Valores del coeficiente de rozamiento de algunos materiales

Tabla 5.1: Propiedades aluminio 6061

Tabla 5.2: Características de los reactivos utilizados para la generación sol gel

Tabla 5.3: Relaciones molares

Tabla 6.1: Características tribómetro MT/60

Tabla 6.2: Propiedades Acero 100Cr6

Tabla 6.3: Propiedades Alúmina

Tabla 7.1: Valores de rugosidad

Tabla 7.2: Valores de espesores recubrimientos

Tabla 8.1: Resistencia al rayado recubrimientos

Tabla 8.2: Valores del ensayo scratch test

Tabla 8.3: Valores volumen perdido y desplazado y ancho pista durante ensayo pin-on- disc

Tabla 8.4: Valores medios de los principales parámetros obtenidos de los ensayos de desgaste pin-on-disc de los distintos sistemas ensayados

Tabla 8.5: Valores ensayo mojabilidad SUSTRATO

Tabla 8.6: Valores ensayo mojabilidad TEOS

Tabla 8.7: Valores ensayo mojabilidad TEOS+ISOBTEOS

Tabla 8.8: Valores ensayo mojabilidad TEOS+ISOBTEOS+NANOPARTÍCULAS

1.INTRODUCCIÓN

1.1 OBJETIVOS DEL PROYECTO

La obtención de recubrimientos por el método sol-gel han tenido un gran desarrollo en los últimos años, ya que presentan numerosas ventajas frente a otros métodos de preparación de películas delgadas, entre ellas, la posibilidad de obtener una amplia variedad de composiciones, la sencillez del método de deposición, la baja temperatura de sinterización, la unión química del recubrimiento al sustrato que deriva en alta adherencia y estabilidad química, entre otros. La durabilidad de los recubrimientos tipo sol-gel está relacionada con la adherencia al sustrato, por esta razón se realizan investigaciones mecánicas y tribológicas.

La Universidad Pública de Navarra con la colaboración de otros centros tecnológicos ha estado trabajando en el proyecto "TRA2013-48603-C4-1-R, Recubrimientos contra la Formación de Hielo y la Erosión en Elementos Aerodinámicos de Aeronaves (HELADA)". El proyecto realiza estudios de recubrimientos hidrofóbicos y antihielo sobre diferentes sustratos y uno de ellos ha sido el aluminio .El aluminio y sus aleaciones son ampliamente usados en multitud de sectores diferentes y con una tendencia en alza respecto de su utilización y por tanto de su producción. Esto se debe a las buenas propiedades mecánicas y la baja densidad con respecto a otros metales

La formación de hielo atmosférico de gotitas superenfriadas en la atmósfera, también conocido como "lluvia helada", puede tener consecuencias catastróficas para muchas estructuras y equipos tanto en tierra como en el aire, lo que provoca pérdidas socioeconómicas y accidentes mortales con pérdida de vidas humanas. La adherencia de hielo a las superficies puede limitar o incluso destruir equipos y estructuras en industrias como la aviación, hidroeléctrica, telecomunicaciones, navegación, distribución eléctrica y formas de transporte. [1]

La acumulación de hielo es también un problema grave para los aviones, expuestas a gotas de agua superenfriadas tanto en el suelo como mientras vuelan a través de las nubes. Capas de hielo pueden limitar la función de alas, hélices, parabrisas, antenas, respiraderos, tomas y carenados. Por ejemplo, el hielo acumulado en el estabilizador de la cola reduce su capacidad para equilibrar la tendencia de la nariz a lanzarse hacia abajo. Esto puede conducir a un fenómeno llamado "tail stall". [2] La situación es como se muestra en la Figura 1.1



Figura 1.1: Hielo reduce capacidad estabilización avión

Debido a la importancia del correcto funcionamiento de este tipo de recubrimientos sobre los diferentes sectores anteriormente mencionados, este proyecto tiene como fin:

- Estudio de tres tipos de recubrimiento de sílice sol gel sobre sustratos de aluminio 6061-T6.
- Optimizar las variables del proceso para obtener un recubrimiento homogéneo y protector.
- Realizar diferentes ensayos sobre las muestras y analizar qué tipo de recubrimiento tiene un mejor comportamiento mecánico, tribológico e hidrofílico.

1.2 ALCANCE DEL PROYECTO

En este proyecto se realizará:

- Preparación y deposición de los recubrimientos sol-gel sobre sustratos de aluminio 6061-T6
- Optimización de variables del proceso de formación del recubrimiento, con el fin de obtener un recubrimiento homogéneo y protector.
- Caracterización morfológica , rugosidad y espesor de los recubrimientos
- Caracterización mecánica , tribológica e hidrofílica de los recubrimientos sol gel
- Análisis y comparación del comportamiento de los recubrimiento una vez realizados los ensayos.

ESTADO DEL ARTE

2. TRIBOLOGÍA

La palabra Tribología se deriva del término griego tribos, el cual entenderse como “frotamiento o rozamiento”, así que la interpretación de la palabra puede ser, “la ciencia del rozamiento”. [3]

Los diccionarios definen a la Tribología como la ciencia y tecnología que estudia la interacción de las superficies en movimiento relativo, así como los temas y prácticas relacionadas. La Tribología es el arte de aplicar un análisis operacional a problemas de gran importancia económica, llámese, confiabilidad, mantenimiento, y desgaste del equipo técnico, abarcando desde la tecnología aeroespacial hasta aplicaciones domésticas. El entendimiento de las interacciones superficiales en una interfase requiere tener conocimiento de varias disciplinas incluyendo la física, química, matemáticas aplicadas, mecánica de sólidos, mecánica de fluidos, termodinámica, transferencia de calor, ciencia de materiales, reología, lubricación, diseño de máquinas, desempeño y confiabilidad.

2.1 HISTORIA

En sí, la Tribología podría parecer algo nuevo, pero solamente el término como tal lo es, ya que el interés en temas relacionados con la disciplina existe desde antes de que la historia se escribiera. Como un ejemplo, se sabe que las “brocas” realizadas durante el periodo Paleolítico para perforar agujeros o para producir fuego, eran “fijados” con rodamientos hechos de cornamentas o huesos.

Los documentos históricos muestran el uso de la rueda desde el 3500 a.C., lo cual ilustra el interés de nuestros antepasados por reducir la fricción en movimientos de traslación. Los egipcios tenían el conocimiento de la fricción y los lubricantes, esto se ve en el transporte de grandes bloques de piedra para la construcción de monumentos. Para realizar esta tarea utilizaban agua o grasa animal como lubricante.

El artista-científico renacentista Leonardo Da Vinci fue el primero que postuló un acercamiento a la fricción. Da Vinci dedujo la leyes que gobiernan el movimiento de un bloque rectangular deslizándose sobre una superficie plana. También fue el primero en introducir el concepto del coeficiente de fricción. Desafortunadamente sus escritos no fueron publicados hasta cientos de años después de sus descubrimientos. Fue en 1699 que el físico francés Guillaume Amontons redescubrió las leyes de la fricción al estudiar el deslizamiento entre dos superficies planas.

Al surgir la Revolución Industrial el desarrollo tecnológico de la maquinaria para producción avanzó rápidamente. El uso de la potencia del vapor permitió nuevas técnicas de manufactura. En los inicios del siglo veinte, desde el enorme crecimiento industrial hasta la demanda de una mejor tribología, el conocimiento de todas las áreas de la tribología se expandió rápidamente.

2.2 FRICCIÓN

Se define como fuerza de rozamiento o fuerza de fricción entre dos superficies en contacto a la fuerza que se opone al movimiento de una superficie sobre la otra (fuerza de fricción cinética) o a la fuerza que se opone al inicio del movimiento (fuerza de fricción estática). Las fuerzas de fricción son importantes en la vida cotidiana ya que nos permiten caminar y correr. Toda fuerza de fricción se opone a la dirección del movimiento relativo.

2.2.1 TIPOS FUERZA ROZAMIENTO

Existen dos tipos de rozamiento o fricción, la fricción estática y la fricción dinámica o cinética.

- **FUERZA DE ROZAMIENTO ESTÁTICA**

Es la fuerza de rozamiento entre dos objetos que no están en movimiento relativo.

Como se ve en la *figura 2.1* la fuerza F aplicada sobre el bloque de peso $W = mg$ aumenta gradualmente, pero el bloque permanece en reposo. Como la aceleración es cero la fuerza aplicada es igual y opuesta a la fuerza de rozamiento estático F_e .

$$F = F_e$$

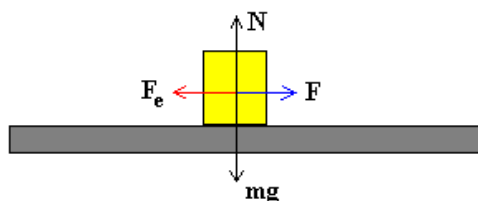


Figura 2.1: Creación de la fuerza de fricción F_e

La máxima fuerza de rozamiento corresponde al instante en el que el bloque está a punto de deslizar, esto es:

$$F_{e\text{máx}} = \mu_e N$$

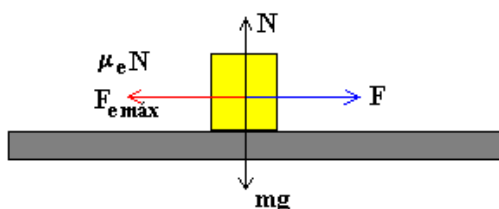


Figura 2.2: Fuerza de fricción máxima

La constante de proporcionalidad μ_e se denomina coeficiente de rozamiento estático.

- **FUERZA DE ROZAMIENTO CINÉTICA**

En la *figura 2.3*, se muestra un bloque arrastrado por una fuerza F horizontal. Sobre el bloque actúan el peso mg , la fuerza normal N que es igual al peso, y la fuerza de rozamiento F_k entre el bloque y el plano sobre el cual desliza. Si el bloque desliza con velocidad constante la fuerza aplicada F será igual a la fuerza de rozamiento F_k .

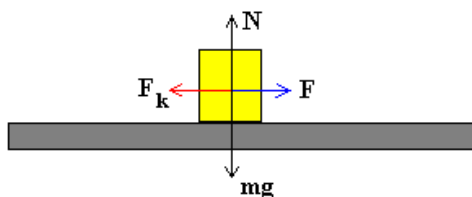


Figura 2.3: Fuerza de rozamiento cinético F_k

Se puede investigar la dependencia de F_k con la fuerza normal N . Se ve que si se duplica la masa m del bloque que desliza colocando encima de éste otro igual, la fuerza normal N se duplica, la fuerza F con la que se tira del bloque se duplica y por tanto, F_k se duplica.

De ese modo, la fuerza de rozamiento dinámico F_k es proporcional a la fuerza normal N .

$$F_k = \mu_k N$$

La constante de proporcionalidad μ_k es un número sin dimensiones que se denomina coeficiente de rozamiento cinético.

El valor de μ_k es casi independiente del valor de la velocidad para velocidades relativas pequeñas entre las superficies, y decrece lentamente cuando el valor de la velocidad aumenta, figura 2.4.

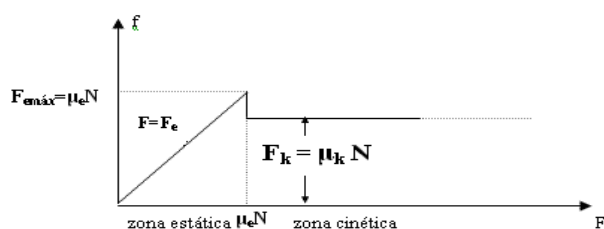


Figura 2.4: Gráfica F_r vs N

2.2.2 VALORES DEL COEFICIENTE DE FRICCIÓN

Los coeficientes de rozamiento estático y dinámico dependen de las condiciones de preparación y de la naturaleza de las dos superficies y son casi independientes del área de la superficie de contacto, proporcionándose en la tabla 2.1, el valor de algunos de ellos.

Materiales en contacto	Fricción estática	Fricción cinética
Hielo // Hielo	0,1	0,03
Vidrio // Vidrio	0,9	0,4
Madera // Cuero	0,4	0,3
Madera // Piedra	0,7	0,3
Madera // Madera	0,4	0,3
Acero // Acero	0,74	0,57
Acero // Hielo	0,03	0,02
Acero // Latón	0,5	0,4
Acero // Teflón	0,04	0,04
Teflón // Teflón	0,04	0,04
Caucho // Cemento (seco)	1,0	0,8
Caucho // Cemento (húmedo)	0,3	0,25
Cobre // Hierro (fundido)	1,1	0,3
Esquí (encerado) // Nieve (0°C)	0,1	0,05
Articulaciones humanas	0,01	0,003

Tabla 2.1: Valores del coeficiente de rozamiento de algunos materiales [3]

No se tiene una idea perfectamente clara de la diferencia entre el rozamiento dinámico y el estático, pero se tiende a pensar que el estático es mayor que el dinámico, porque al permanecer en reposo ambas superficies, pueden aparecer enlaces iónicos, o incluso microsoldaduras entre las superficies. Éste fenómeno es tanto mayor cuanto más perfectas son las superficies. Un caso más o menos común es el del gripaje de un motor por estar mucho tiempo parado (no solo se arruina por una temperatura muy elevada), ya que al permanecer las superficies del pistón y la camisa durante largo tiempo en contacto y en reposo, pueden llegar a soldarse entre sí.

La explicación de que la fuerza de rozamiento es independiente del área de la superficie aparente de contacto es la siguiente:

La mayoría de las superficies, aun las que se consideran pulidas, son extremadamente rugosas a escala microscópica. En la *figura 2.5* los picos de las dos superficies que se ponen en contacto determinan el área real de contacto que es una pequeña proporción del área aparente de contacto (el área de la base del bloque). El área real de contacto aumenta cuando aumenta la presión (la fuerza normal) ya que los picos se deforman.

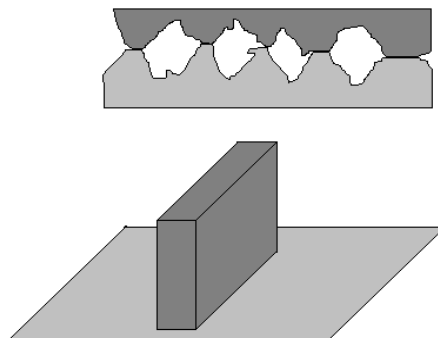


Figura 2.5: Superficies en contacto pequeñas

Los metales tienden a soldarse en frío, debido a las fuerzas de atracción que ligan a las moléculas de una superficie con las moléculas de la otra. Estas soldaduras tienen que romperse para que el deslizamiento se presente. Además, existe siempre la incrustación de los picos con los valles. Este es el origen del rozamiento estático.

Cuando el bloque desliza sobre el plano, las soldaduras en frío se rompen y se rehacen constantemente. Pero la cantidad de soldaduras que haya en cualquier momento se reduce por debajo del valor estático, de modo que el coeficiente de rozamiento cinético es menor que el coeficiente de rozamiento estático.

En la *figura 2.5*, la superficie más pequeña de un bloque está situada sobre un plano. En el dibujo situado encima, se ve un esquema de lo que se vería al microscopio: grandes

deformaciones de los picos de las dos superficies que están en contacto. Por cada unidad de superficie del bloque, el área de contacto real es relativamente grande (aunque esta es una pequeña fracción de la superficie aparente de contacto, es decir, el área de la base del bloque).

En la *figura 2.6*, la superficie más grande del bloque está situada sobre el plano. El dibujo muestra ahora que las deformaciones de los picos en contacto son ahora más pequeñas por que la presión es más pequeña. Por tanto, un área relativamente más pequeña está más en contacto real por unidad de superficie del bloque. Como el área aparente en contacto del bloque es mayor, se deduce que el área real total de contacto es esencialmente la misma en ambos casos.

Ahora bien, las investigaciones actuales que estudian el rozamiento a escala atómica demuestran que la explicación dada anteriormente es muy general y que la naturaleza de la fuerza de rozamiento es muy compleja.

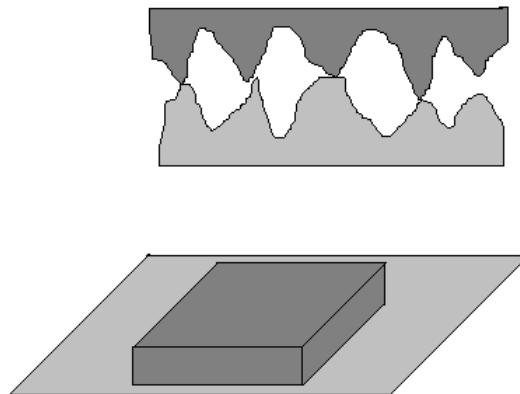


Figura 2.6: Superficie de contacto grande

Finalmente, la presencia de aceite o de grasa (lubricación) en las superficies en contacto evita las soldaduras al revestirlas de un material inerte.

2.2.2.1 ROZAMIENTO ENTRE SUPERFICIES DE SÓLIDOS

- La fuerza de rozamiento es de igual dirección y sentido contrario al movimiento del cuerpo.
- La fuerza de rozamiento es prácticamente independiente del área de la superficie de contacto.

- La fuerza de rozamiento depende de la naturaleza de los cuerpos en contacto, así como del estado en que se encuentren sus superficies.
- La fuerza de rozamiento es directamente proporcional a la fuerza normal que actúa entre las superficies de contacto.
- Para un mismo par de cuerpos, el rozamiento es mayor en el momento de arranque que cuando se inicia el movimiento.
- La fuerza de rozamiento es prácticamente independiente de la velocidad con que se desplaza un cuerpo sobre otro.

2.3 DESGASTE

El proceso de desgaste, puede definirse como una pérdida de material de la interfase de dos cuerpos, cuando se les ajusta a un movimiento relativo bajo la acción de una fuerza. En general, los sistemas de ingeniería implican el movimiento relativo entre componentes fabricados a partir de metales y no metales, y se han identificado seis tipos principales de desgaste:

- Desgaste por adherencia.
- Desgaste por abrasión.
- Desgaste por ludimiento.
- Desgaste por fatiga.
- Desgaste por erosión.
- Desgaste corrosivo

- a) Desgaste adhesivo: Esta forma de desgaste ocurre cuando dos superficies se deslizan una contra otra bajo presión. Los puntos de contacto, proyecciones microscópicas o la aspereza de la unión en la interfase donde ocurre el deslizamiento debido a los altos esfuerzos localizados, llevan a que las fuerzas de deslizamiento fracturen la unión, desgarrando al material de una superficie y transfiriéndolo a otra, lo que puede ocasionar posteriormente mayor daño.

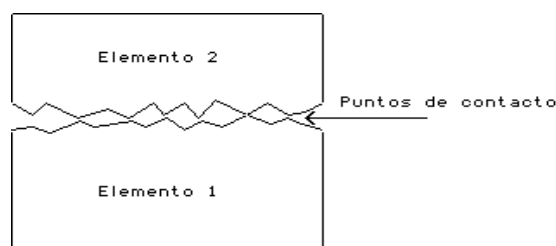


Figura 2.7: Desgaste adhesivo entre dos piezas en movimiento

- b) Desgaste por abrasión: Es la remoción de material de la superficie en contacto por superficies duras en superficies de coincidencia, o con superficies duras que presentan un movimiento relativo en la superficie desgastada. Cuando es el caso de partículas duras, ellas pueden encontrarse entre las dos superficies que se deslizan entre sí como se muestra en la *figura 2.8* o se podrían incrustar en cualquiera de las superficies. Es conveniente aclarar que este tipo de desgaste se puede presentar en estado seco o bajo la presencia de un fluido

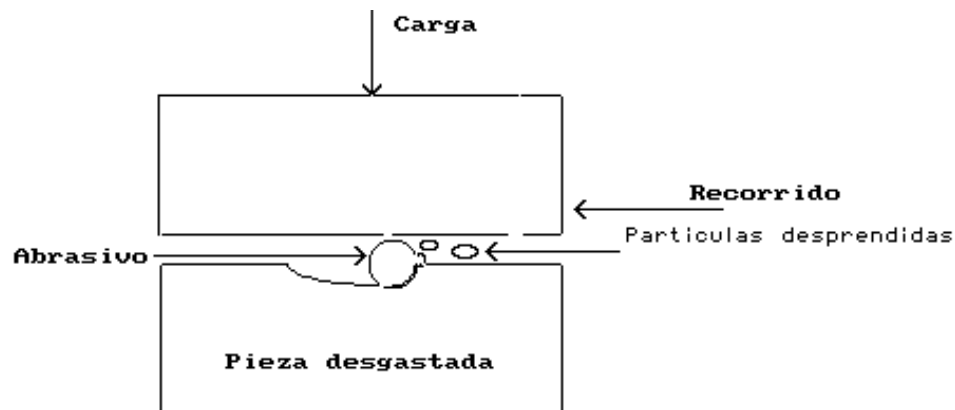


Figura 2.8: Desgaste abrasivo debido a la presencia de partículas duras

- c) Desgaste por ludimiento: Esta forma de desgaste aparece como resultado del movimiento oscilatorio de dos superficies en contacto, como sucede en máquinas donde existe vibración entre las partes.
- d) Desgaste por fatiga superficial: Es probable que el modo predominante de la mayoría de los tipos de desgaste sea por desprendimiento de material de la superficie por fatiga, ya sea que la naturaleza del movimiento sea unidireccional o de vaivén. Clasificar un tipo particular de falla como desgaste por fatiga puede ser confuso. Sin embargo, a fin de hacer una clasificación, el término desgaste por fatiga se reserva para identificar la falla de contactos lubricados en casos como los rodamientos de bolas o rodillo, engranes, levas y mecanismos impulsores de fricción. La pérdida de material es por desprendimiento de superficiales y por picaduras, como en los engranes. Se piensa que las grietas por fatiga aparecen debajo de la superficie en un punto en que el esfuerzo cortante es máximo, *figura 2.9*.

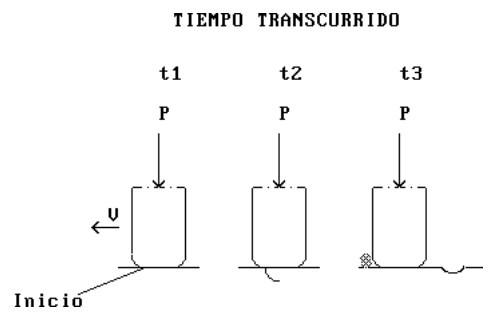


Figura 2.9: Desgaste por fatiga superficial

Obviamente, puede lograrse una mejoría en la vida de estos elementos, si trabaja a una carga de contacto baja y el método más preferido en la industria es producir componentes con la profundidad óptima de capa endurecida junto con un buen acabado superficial. El propósito de esta capa externa dura tal como se obtiene por carburación, nitruración o sulfurización es proporcionar una superficie con un alto límite de resistencia en una región vulnerable a la iniciación de grietas.

- e) Desgaste erosivo: Este tipo de desgaste ocasiona pérdidas de material en la superficie por el contacto con un líquido que contiene en suspensión cierta cantidad de partículas abrasivas como se muestra en la *figura 2.10*, siendo esencial el movimiento relativo entre el fluido y la superficie, ya que la fuerza de las partículas, que de hecho son responsables del daño, se aplica de forma cinemática. En el desgaste erosivo es donde el movimiento relativo de las partículas sólidas es casi paralelo con las superficies erosionadas se denomina erosión abrasiva, por otro lado, la erosión en la que el movimiento relativo de las partículas es casi normal (perpendicular) a la superficie erosionada se conoce como erosión bajo impacto.

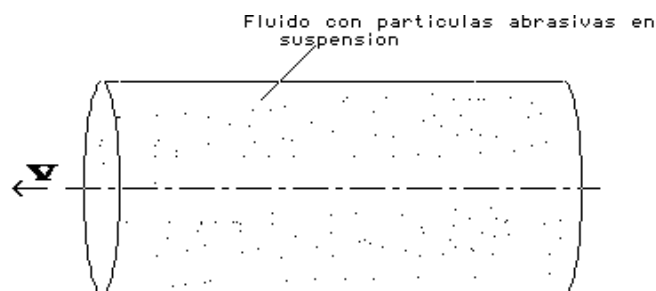


Figura 2.10: Desgaste erosivo debido a la acción de un fluido con partículas abrasivas en suspensión

- f) Desgaste corrosivo: En esta forma de desgaste las reacciones químicas o electroquímicas con el medio ambiente contribuyen significativamente en la velocidad del desgaste. En algunas ocasiones, las reacciones químicas ocurren primero y son seguidas por una remoción de los productos de la corrosión mediante una acción mecánica (abrasión), de otra manera, la acción mecánica podría preceder a la acción química dando como resultado la creación de pequeñas partículas de desperdicio.

2.3.1 CARACTERIZACIÓN DEL DESGASTE

Para propósitos de diseño y desarrollo de materiales es necesario tener algún parámetro cuantitativo universal para el desgaste. Usar el volumen de material desgastado no es útil ni ilustrativo debido a las diferencias en las condiciones de prueba usadas. En general se utiliza la siguiente expresión:

$$K = \frac{Vol}{W \cdot x}$$

Siendo Vol el volumen desgastado, W el peso aplicado y x la distancia recorrida. Sus unidades son $m^3N^{-1}m^{-1}$. Por tanto en el presente trabajo las tasas de desgaste serán cuantificadas en base a la medida del volumen desgastado (huella) y aplicando esta ecuación.

2.4 CARACTERIZACIÓN DE LA FRICCIÓN EN DESLIZAMIENTO SIN LUBRICACIÓN

Para la caracterización de la fricción se utilizan diferentes técnicas todas ellas basadas en producir el deslizamiento a lo largo de una pista, aplicar una carga normal y medir la fuerza tangencial de fricción. Para los ensayos de fricción sin lubricación los equipos más utilizados son los basados en punta sobre disco giratorio “pin-on-disc” y bola sobre disco giratorio “ball-on-disc”. En estos equipos la muestra es plana y está sujeta a un portamuestras que gira a velocidad constante.

El contracuerpo puede ser una bola fija que se apoya sobre la muestra y describe un círculo de diámetro fijo. El ensayo tiene lugar sobre una pista de deslizamiento de forma circular. El contracuerpo (bola) pasa muchas veces por el mismo sitio. A lo largo del ensayo, la carga normal y la velocidad se mantienen constantes, mientras que la fuerza tangencial de fricción se mide constantemente con un sensor y se registra a lo largo del tiempo y de las múltiples vueltas.

Se registra la fuerza de fricción y conocida la fuerza normal se representa el coeficiente de fricción en función del tiempo. Así se muestra la evolución del coeficiente de fricción a lo largo de todo el ensayo.

Durante el deslizamiento sin lubricación ocurren transiciones en los mecanismos de fricción y ocurren cambios en las condiciones de acoplamiento de las superficies. La *fig.2.11* muestra una curva típica obtenida en un ensayo de fricción. Durante un primer período llamado tiempo de ajuste inicial (I), el coeficiente de fricción puede variar ampliamente bien creciendo o bien disminuyendo. En este período pueden ocurrir distintos fenómenos: que las asperezas sean deformadas o bien desgastadas por lo que las superficies se pueden acoplar mejor que las películas superficiales iniciales, que se desgasten (óxidos, contaminantes, etc.) o que se formen nuevas películas estables. Después del tiempo de ajuste inicial, generalmente breve, la fuerza de fricción se estabiliza (II). El valor medio de la fricción medida durante el período estable (II) se considera como el coeficiente de fricción del par ensayado. Dado que se trata de un ensayo de fricción de múltiples pasadas, el estado de la pista de deslizamiento en la muestra puede degenerar y después de un largo período estable puede ocurrir un aumento abrupto de la fricción, en general catastrófico (III).

Después de este cambio abrupto el coeficiente de fricción se puede volver a estabilizar (IV), presentando fluctuaciones debido a las partículas de desgaste presentes en el par tribológico. El tiempo de ajuste inicial es crítico para una vida larga del par de fricción ya que un período de ajuste inicial incorrecto puede resultar en serios daños y fallo prematuro.

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6

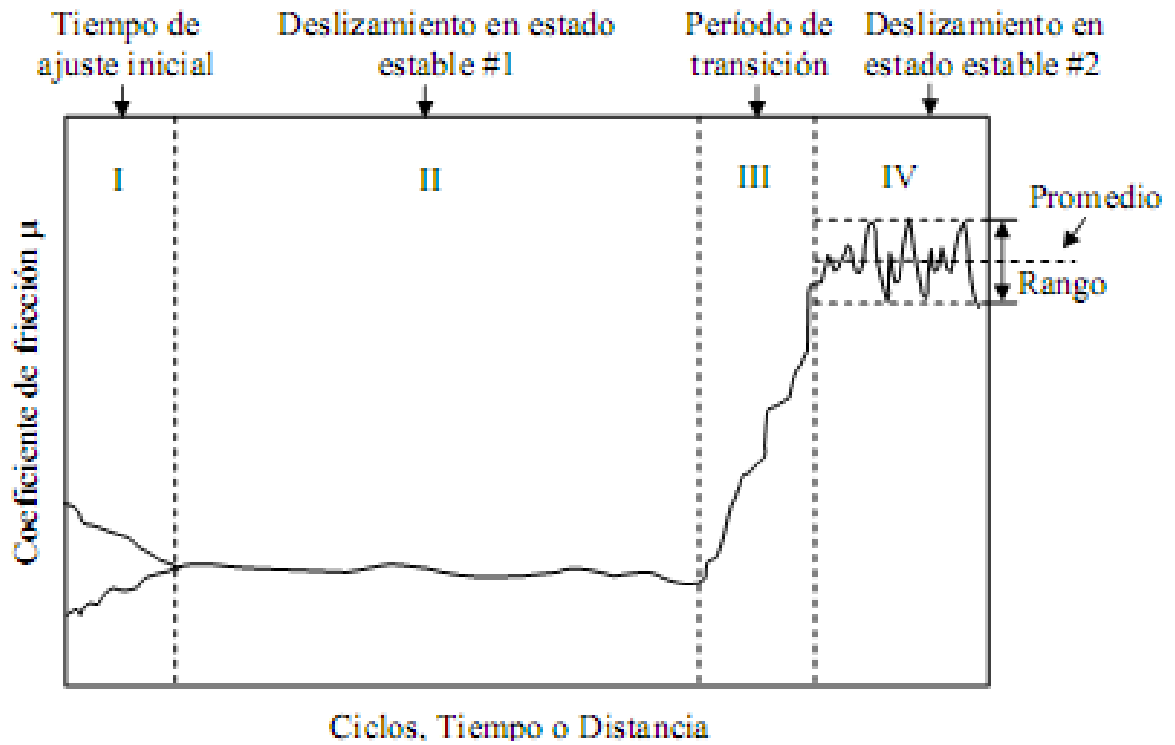


Figura 2.11: Gráfica donde se muestran los diferentes estados que ocurren durante un ensayo de fricción.

3. TECNOLOGÍA SOL-GEL

El proceso sol-gel, se conoce desde 1846, siendo ya utilizado por el químico francés Jacques Ebelman pero su uso y desarrollo se incrementa a partir de 1970.

El sol se define como una suspensión estable de partículas sólidas coloidales en un líquido [4]. Para la existencia de sol, las partículas coloidales que lo forman, más densas que el líquido que las rodea, deben ser lo suficientemente pequeñas para no precipitar, quedando suspendidas por la repulsión de fuerzas débiles, como las de Van der Waals, o por cargas superficiales que las mantiene en suspensión. Para cumplir estos requisitos, las partículas deben poseer tamaños comprendidos entre 1 y 100 nm, lo que corresponde a la existencia de 10^3 a 10^9 átomos por partícula [5].

Un gel es un sólido poroso formado por cadenas tridimensionales interconectadas que se extienden de forma termodinámicamente estable a través de un medio líquido. Cuando las cadenas sólidas están formadas por partículas coloidales de un sol, entonces se dice que el gel es coloidal. Si por el contrario, las cadenas sólidas están formadas por la unión de macromoléculas poliméricas coloidales que se unen para formar el gel, dicho gel se denomina polimérico [6].

Cuando el líquido que contiene el gel está compuesto mayoritariamente por agua, el gel se denomina *aquagel* o *hidrogel*. Si el líquido está mayoritariamente compuesto por alcohol, el gel se denomina *alcogel*. Cuando el gel pierde la mayor parte del líquido por evaporación, el sólido frágil que se obtiene se denomina *xerogel* si dicha pérdida se lleva a cabo a velocidades moderadas. Cuando la evaporación tiene lugar a altas velocidades, como es el caso de la evaporación supercrítica, se denomina *aerogel*.

Se podría resumir que el proceso sol-gel, como su propio nombre indica, supone la formación de una suspensión coloidal (sol), y la posterior transformación de ésta para formar una red tridimensional inmersa en una fase líquida continua (gel). Este gel, tras los tratamientos térmicos de secado y/o densificación, da lugar a la formación de un material oxídico, ya sea puramente inorgánico o con características híbridas, orgánico-inorgánico.

El *punto de gel* es el momento en el cual el sol pasa de ser un líquido con una determinada viscosidad, a convertirse en un sólido blando que presenta un módulo de elasticidad, aunque de valor reducido. El calentamiento consigue que el gel obtenido se transforme en un vidrio, o en un sólido amorfo para ser más preciso. Esta temperatura será siempre mucho menor que la necesaria en procesos de fusión convencionales de vidrios ó de tratamientos de polvos cerámicos.

En principio, el vidrio ó cerámico resultante puede ser obtenido en diferentes formas: Polvo, esferas, fibras, etc como vemos en la siguiente figura.

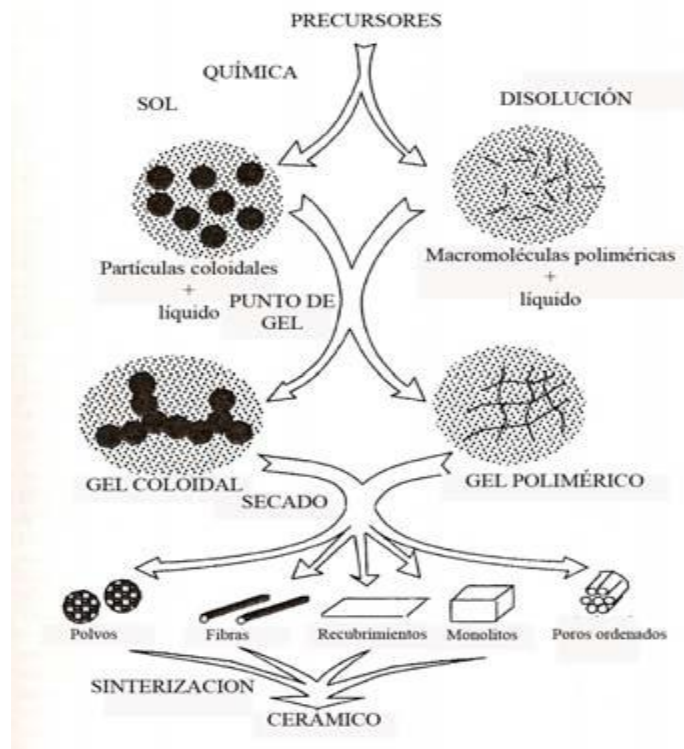


Figura 3.1: Diagrama proceso sol-gel

3.1 PROCESO SOL GEL

En este proceso se usan precursores de alcóxidos metálicos, que forman parte de los compuestos metalorgánicos y con fórmula química $M(OR)_n$, donde cada sigla corresponde:

- M :Metal o metaloide.
- R Grupo alquil como
- n :Es la valencia del átomo del metal.

En el proceso, el paso de sol a estado gel se puede dar a través de dos mecanismos:

A. *Desestabilización del sol :*

El proceso puede activarse de dos formas:

- 1.- Incremento de la temperatura, reduciéndose así la cantidad de líquido por evaporación. Esto provoca una agitación térmica que produce un mayor número de choques entre partículas y su unión superficial.

2.- Adición de un electrolito el cual modifica el pH del sol y reduce la repulsión eléctrica entre partículas

B. Hidrólisis y Policondensación de órgano metálicos:

Este mecanismo es más utilizado y consta de cuatro etapas:

1.- Homogenización de los diferentes de la solución: Agua, alcohol, y catalizadores.

2.- Reacción de hidrólisis: Esta puede darse de forma parcial o total dependiendo de la velocidad de la reacción y de la cantidad de agua presente así como de la existencia de catalizadores.

3.- Reacción de condensación: El producto de hidrólisis se une al alcóxido añadido, para formar el éter correspondiente.

4.- Calentamiento del gel que origina el óxido vítreo o cerámico, habitualmente se desarrolla en dos pasos:

4.1.- Secado a baja temperatura para eliminar los restos de agua y orgánicos.

4.2.- Tratamiento térmico a elevada temperatura para obtener el enlace químico final.

En el proceso las reacciones de hidrólisis y de condensación pueden ser catalizadas variando el pH. Esto también conlleva la formación de distintos polímeros, ya que un mismo gel dará polímeros distintos, dependiendo si es catalizado de forma ácida ó básica.

Durante el proceso de secado del gel y su conversión a vidrio, se suceden diferentes transformaciones químicas y estructurales:

- Desorción física de agua y disolventes desde las paredes de los microporos.
- Carbonización y combustión de los grupos orgánicos residuales.
- Condensación polimérica.
- Relajación volumétrica.
- Sinterización por flujo viscoso.

El grado de densificación dependerá de las tres últimas transformaciones mencionadas. Mientras que la porosidad del óxido final, depende de las condiciones en que se realice el tratamiento.

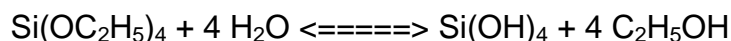
El vidrio o cerámico formado tiene la misma densidad, expansión térmica, índice refractario y características mecánicas que el material de la misma composición obtenido por fusión.

3.1.1 PROCESO QUÍMICO SOL GEL

Analizaremos el caso en el que el proceso sol-gel tiene lugar a través de los mecanismos de polimerización, dado que son los procesos que se han empleado en las etapas experimentales descritas en esta memoria.

En el caso de la preparación de soles de sílice, las reacciones de hidrólisis y polimerización son las siguientes:

1. HIDRÓLISIS:



Esta reacción de hidrólisis puede tener lugar en medio ácido o básico. Independientemente del pH del medio, la reacción de hidrólisis tiene lugar por el ataque nucleófilo de átomos de oxígeno de la molécula de agua sobre los átomos metálicos del alcóxido de partida.

Un alcóxido bien conocido es el tetraetóxido de silicio u ortosilicato de tetraetilo (TEOS por sus siglas en inglés). La fórmula química del TEOS es $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ó $\text{Si}(\text{OR})_4$ donde R corresponde al grupo alquilo C_2H_5 .

En nuestro caso, la reacción tuvo lugar en medio ácido. En condiciones de medio ácido, la reacción tiene lugar mediante un mecanismo de dos etapas:

- *1º Etapa*: Un grupo alcóxido es protonado, lo que retira carga del átomo de silicio que lo forma, haciéndolo más electrófilo, y por tanto, más susceptible al ataque del oxígeno de la molécula de agua.



- *2º Etapa*: El agua ataca al átomo de silicio, dando lugar a la formación de un estado de transición pentacoordinado [7]. Dicho estado de transición evoluciona generando un grupo alcohol, y la inversión del tetraedro de silicio con la consiguiente generación del silanol (R-SiOH).



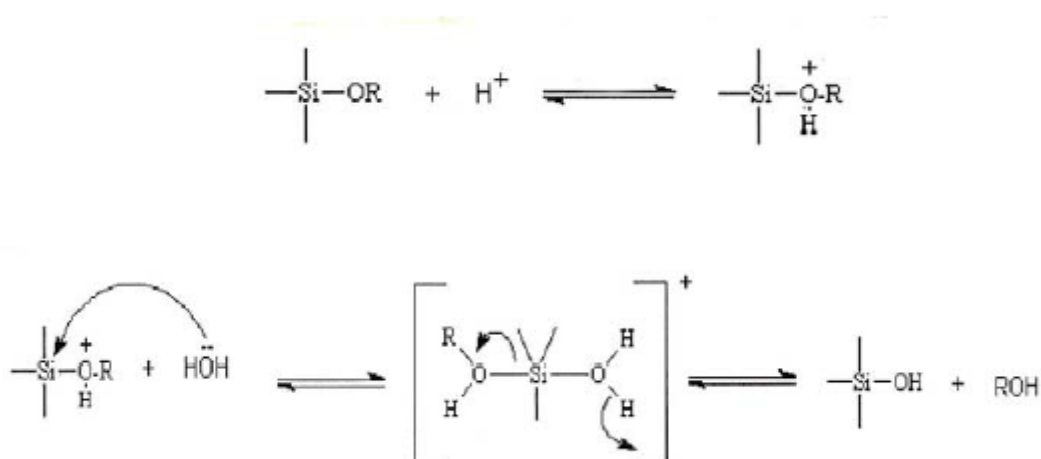


Figura 3.2: Hidrólisis del sol gel en medio ácido

Hay que tener en consideración el efecto de la relación agua/alcóxido, denominada habitualmente como R , en la reacción de hidrólisis. Influye en la velocidad de la reacción de hidrólisis, siendo ésta mayor cuanto mayor sea R . La relación estequiométrica para realizar una hidrólisis completa, cuando se parte de TEOS como precursor es de 4 moles de agua por 1 mol de TEOS. Sin embargo, teniendo en cuenta que uno de los posibles productos de la reacción de condensación es el agua, como se comentará posteriormente, la proporción de agua para completar la reacción de hidrólisis puede ser menor. Si la proporción de agua es muy pequeña, la velocidad de la reacción de hidrólisis es muy lenta, debido a la reducida concentración de uno de los reactivos. Cuando se utiliza una gran concentración de agua, el otro de los reactivos, el TEOS, se encuentra tan diluido que el tiempo necesario para llevar a cabo la reacción de hidrólisis aumentará, aumentando así el tiempo necesario para la gelificación, con lo cual hay que controlar la proporción relativa de estos dos compuestos para que la velocidad de la reacción de hidrólisis sea la adecuada. [7]

2. CONDENSACIÓN:

La reacción de condensación genera los enlaces fundamentales para la formación del óxido deseado (Me-O-Me), formándose subproductos como:

- (a): agua (cuando tiene lugar entre grupos M-OH)
- (b): alcohol (cuando tiene lugar entre un grupo M-OH y un grupo M-OR)

Como en el caso de la reacción de hidrólisis, la reacción de condensación tiene lugar mediante un mecanismo de dos etapas. En la primera se forma a elevada velocidad una especie intermedia cargada, mediante la reacción con un protón (medio ácido).

En la segunda etapa se produce el ataque, a baja velocidad, de un grupo alcóxido sin carga electrónica a la especie intermedia. [8]

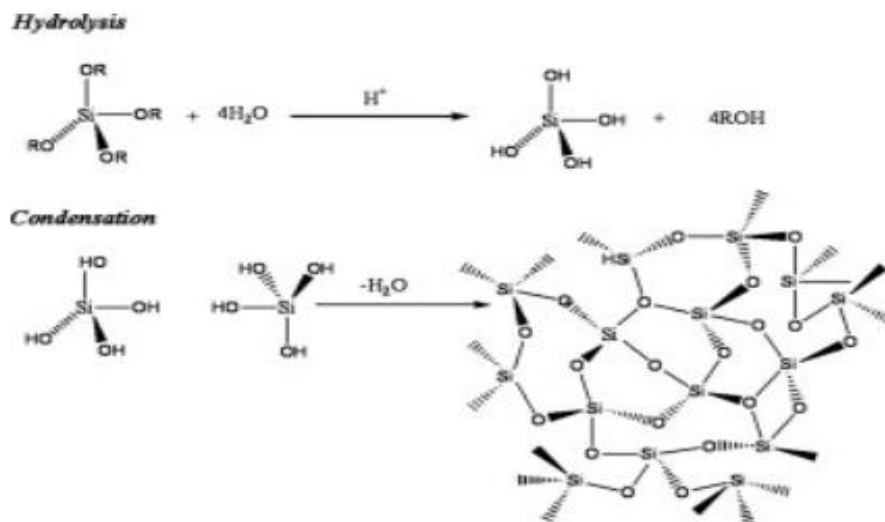
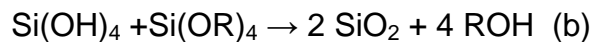
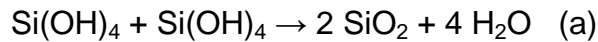


Figura 3.3: Ilustración proceso sol gel con precursor TEOS

3.1.2 NANOPARTÍCULAS DE SILICIO

A los recubrimientos sol gel, añadimos nanopartículas de silicio para poder comparar el comportamiento tribológico respecto al recubrimiento sin estas partículas.

Debido al elevado entrelazamiento entre los precursores, hay porosidad y eso hace que se puedan añadir nanopartículas de sílice para que aumente su densidad y mejore su comportamiento a fricción y al desgaste.

La incorporación de sílice coloidal puede hacer que influya mucho en las propiedades mecánicas de los recubrimientos. Se confirma por otro lado que cuanto mayor sea el contenido de orgánico en el caso de recubrimientos híbridos, más baja es la dureza y el módulo elástico de los recubrimientos. Es necesario llegar a un compromiso entre ambos componentes.

Debido a sus especiales propiedades, los nanocompuestos se usan principalmente en recubrimientos cuyas características no se pueden conseguir con medios convencionales, o bien únicamente con múltiples capas. Los nanocompuestos de sílice son los preferidos cuando se necesita alta resistencia a la abrasión y al rayado, al mismo tiempo que transparencia.

Las nanopartículas de dióxido de silicio se pueden usar en forma de compuestos líquidos en muchas matrices orgánicas en materiales de recubrimiento.

Estos productos:

- Mejoran la resistencia al rayado y a la abrasión
- Mejoran el efecto barrera
- Mejoran la total transparencia del recubrimiento
- No afectan al grado de brillo
- Reducen la contracción durante el curado
- Reducen la fatiga por tensión durante el curado
- Mejoran la adherencia sobre sustratos con grupos hidroxilo

3.2. PROCESO FORMACIÓN RECUBRIMIENTOS

Hay varios métodos para la formación de los recubrimientos como puede ser el Dip-coating, Spin-coating o el Spraying. Todas estas técnicas pretenden la generación sobre la superficie de un sustrato de una película sólida y homogénea en cuanto a su espesor, y sin agrietamiento, partiendo de un medio líquido más o menos viscoso como es la disolución sol-gel.

Por regla general, para la obtención de películas delgadas de recubrimiento, la deposición del líquido se realiza mientras éste sigue siendo sol, es decir, no se ha superado el tiempo de gelificación (T_g). De esta manera, se consigue que la adhesión entre sustrato y recubrimiento sea elevada, evitando su agrietamiento o su pérdida por desunión.

El método elegido ha sido el *Dip-coating*. En este caso la forma de aplicar la solución sol-gel, es por inmersión del material que se quiera recubrir sobre la disolución en cuestión. Este método consta de varias etapas como muestra la figura 3.4.

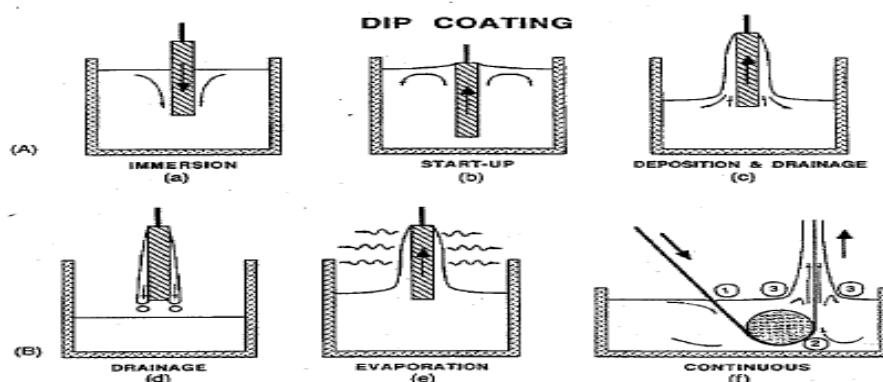


Figura 3.4: Método Dip-coating (Inmersión)

De las 6 etapas que muestra la figura 6, la (f) sólo es válida cuando se quiere realizar el recubrimiento de forma continua.

Cabe destacar que la etapa más importante es la (e), que es donde se realiza la deposición del sol gel sobre el material. En esta etapa la velocidad de extracción es un parámetro fundamental que se debe controlar, teniendo en cuenta que a mayor velocidad de extracción, mayor será el espesor de la película aplicada.

3.3 FUNCIONALIDAD Y VENTAJAS DE LA TÉCNICA SOL GEL

Este proyecto viene a relación con el desarrollo de recubrimientos Sol-Gel sobre sustratos de aluminio con propiedades diferenciadas como el anti-hielo para evitar la formación y acumulación de hielo en sistemas expuestos a climatología de frío extremo como son los países del norte de Europa.

Bajo el término hidrofóbicos, englobamos materiales que repelen agua. De manera parecida a cómo actúan los tejidos que transpiran sin dejar traspasar la humedad, estos materiales pueden ser de gran utilidad en aerogeneradores, turbinas de aeronaves, etc. que mantienen un claro contacto con agua y/o se emplean en zonas altamente húmedas y a baja temperatura, formando hielo en dichas superficies

En cuanto a las ventajas de realizar los recubrimientos vía sol gel son:

- Es un proceso de baja temperatura. Las temperaturas aplicadas no influyen sobre el sustrato ni química ni mecánicamente.
- Los reactivos de partida son económicos.
- El equipamiento requerido es más simple que los utilizados en otros métodos como PVD, CVD o pulverización pirolítica.
- Las ventajas anteriores hacen que sea un proceso económicamente rentable.
- Es un método medioambientalmente favorable, ya que no emplea ni genera reactivos perjudiciales para el medio ambiente.
- La adherencia del recubrimiento al sustrato suele ser alta debido a la formación de enlaces químicos entre ambos.
- Los recubrimientos generados son estables química y térmicamente.
- Poseen elevada resistencia al desgaste.

4. MOJABILIDAD

Se ha estudiado el comportamiento que tiene cada recubrimiento insertando gotas de agua sobre su superficie para ver qué ángulo de contacto nos proporciona en cada caso y ver qué recubrimiento es el que tiene un mejor comportamiento hidrofóbico en nuestro caso.

Lo que vamos a calcular y tener en cuenta es el ángulo de contacto. El análisis físico-químico del sistema de flotación, que contiene distintas fases, debe considerar las interacciones entre ellas utilizando las energías interfaciales por unidad de área. Según se favorece o no la adhesión de una de las fases sobre las otras existe mayor o menor mojabilidad, siendo el ángulo de contacto la traducción cuantitativa de este concepto.

La figura 4.1 indica un ambiente en el cual una gota de un fluido 2 está en contacto con un sólido 3, todo inmerso en un fluido 1. En este sistema, θ_{23} es el ángulo de contacto del fluido 2 con el sólido 3. Si este ángulo es muy pequeño, el fluido 2 moja el sólido 3. Si al contrario este ángulo es cercano o superior a los 90° , entonces es el fluido 1 el que moja el sólido 3.

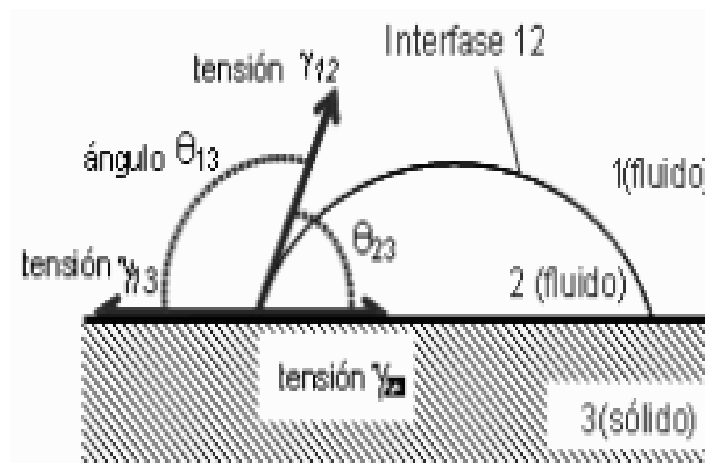


Figura 4.1: Mojabilidad y ángulo de contacto

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6

Conociendo la tensión superficial crítica de un sólido, es posible predecir la mojabilidad que tendrá una superficie:

- La mojabilidad de una superficie está determinada por los grupos químicos de la parte externa del sólido.
- Las diferencias en la mojabilidad entre superficies que poseen estructuras similares se deben al distinto empaquetamiento de los átomos. Por ejemplo, el empaquetamiento de una superficie que posea cadenas ramificadas será peor que una que posea cadenas lineales.

La rugosidad puede jugar también un papel importante debido a que si hay muy pocos puntos de contacto, es muy fácil que la gota se desplace rodando en lugar de deslizándose.

4.1 CONCEPTOS MOJABILIDAD

Para comprender de forma clara el procedimiento de fabricación para obtener el recubrimiento deseado, es necesario explicar detalladamente los siguientes conceptos:

Energía superficial de un sólido:

Es el trabajo necesario para incrementar el área de una sustancia en una unidad de superficie. Cuanto mayor sea esta energía superficial más grande será la fuerza que hace que una gota de líquido quede adherida al sólido.

Ángulo de contacto estático (θ):

Una gota de líquido que cae sobre un sólido no absorbente ha alcanzado la condición de equilibrio cuando ha terminado de expandirse. Se define el ángulo de contacto estático como el ángulo que forma la superficie del sólido con la tangente a la superficie del líquido en estado de equilibrio. Puede verse con más claridad en la siguiente ilustración:

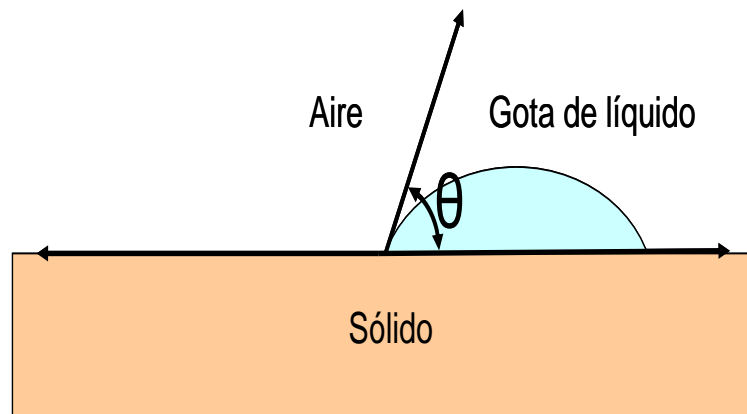


Figura 4.2: Ángulo sólido estático

Ángulo de deslizamiento (α)

Es el ángulo que hay que inclinar la superficie para que una gota de agua que estaba en estado de equilibrio sobre él comience a deslizarse. Cuanto menor sea este ángulo menos resistencia presenta la superficie al deslizamiento de las gotas de agua sobre ella. Se comprende mejor este concepto observando la ilustración:

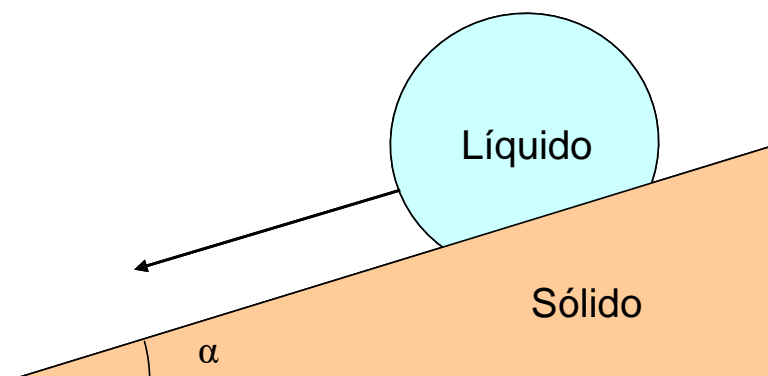


Figura 4.3: Ángulo de deslizamiento

Ángulos de contacto dinámicos

Son los ángulos de contacto medidos cuando el sistema está en movimiento controlado.

- Ángulo de avance: Es el ángulo de contacto que se observa cuando el líquido invade la zona ocupada por el gas, desplazándolo.
- Ángulo de retroceso: Es el ángulo que forma el líquido con el sólido al retirarse de su superficie.
- Histéresis del ángulo de contacto: Es la diferencia entre el ángulo dinámico de avance y el de retroceso.

5. PROCESO RECUBRIMIENTO

5.1 SUSTRATOS UTILIZADOS

El material de las probetas que van a servir de sustrato van a ser de aluminio 6061-T6. Las aleaciones de la serie 6xxx (Mg-Si) no están entre las aleaciones de aluminio más resistentes, pero éstas representan una gran parte de los productos de aluminio en el mundo (20%). En 1989, cerca del 90% del tonelaje extruido en el este de Europa fueron aleaciones de Mg-Si. Estas aleaciones presentan un dramático incremento en la resistencia que es causado por precipitados formados por tan solo 1% de peso de Mg y Si que se adiciona al aluminio. Este mejoramiento en las propiedades se da a través de un tratamiento térmico llamado endurecimiento por envejecimiento, el cual puede ser en forma natural o artificial, el tratamiento de envejecido de forma natural es el que permite que los elementos precipiten dejando la aleación a temperatura ambiente y en condiciones estables, mientras que el envejecido artificial es aquel en el cual se calienta el material a una temperatura superior a la ambiente para acelerar el proceso de formación y de distribución de precipitados, este tratamiento térmico se hace después de un solubilizado para que el proceso de envejecido se de en una forma homogénea.

La aleación de aluminio 6061 tiene como principales elementos aleantes el Mg y Si. Estudios que se han realizado indican que la relación estequiométrica Mg:Si debe ser igual 2 esto para obtener los precipitados. El incremento de precipitados hace que mejore el comportamiento mecánico del material pero puede hacer que se empeore la resistencia a la corrosión. [19]

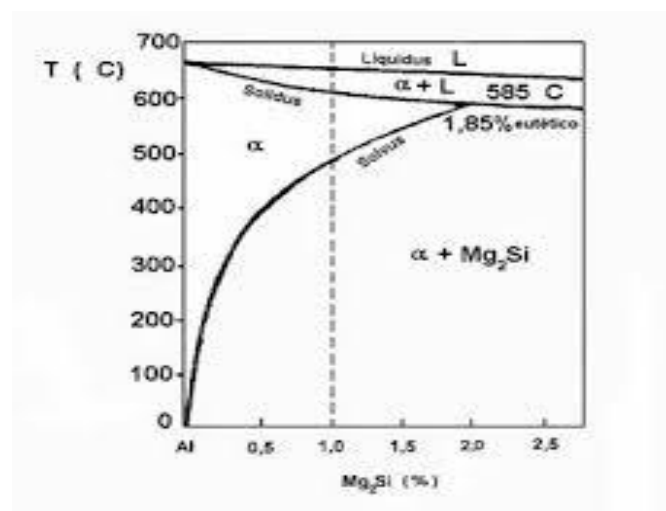


Figura 5.1: Diagrama de fases Mg-Si

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6

La proporción de aluminio debe oscilar entre el 95.85 y el 98.56 por ciento, mientras que el resto de elementos de la aleación atiende a los márgenes establecidos en la siguiente tabla, sin que existan otros elementos (distintos a los señalados en la tabla) en proporciones superiores a 0.05 de forma individual ni el 0.15 % en total:

Dureza brinell: 65

Elemento	Mínimo(%)	Máximo(%)	
Silicio	0.4	0.8	
Hierro	0	0.7	
Cobre	0.15	0.4	
Manganeso	0	0.15	
Magnesio	0.8	1.2	
Cromo	0.04	0.35	
Zinc	0	0.25	
Titanio	0	0.15	

Densidad [gr/cm ³]	2.7	Coef. De dilatación (0 a 100oC) [oC ⁻¹ x 10 ⁶]	23.6
Rango de fusión [oC]	575-650	Conductividad Térmica (0 a 100 oC) [W/m oC]	Temple T6: 167
Modulo de elasticidad [MPa]	69500	Resistividad a 20 oC [μΩcm]	Temple T6: 4.0
Coefficiente de Poisson	0.33	Calor específico (0 a 100 oC)	940

Tabla 5.1: Propiedades aluminio 6061

Es usado en todo el mundo para los moldes de inyección y soplado, construcción de estructuras de aeronaves, como las alas y el fuselaje de aviones comerciales y de uso militar; en refacciones industriales, en la construcción de yates, incluidos pequeñas embarcaciones, en piezas de automóviles, en la manufactura de latas de aluminio para el empaquetado de comida y bebidas. Es fácil de maquinar y resistente a la corrosión.

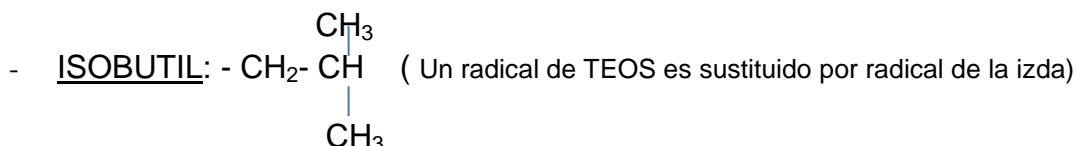
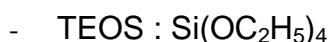
Las probetas son de dimensiones: 10 cm x 2,5 cm x 2,5 mm.



Figura 5.2: Probeta aluminio 6061-T6

5.2 PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES

Vamos a utilizar dos tipos de precursores de sílice como son el TEOS y el ISO-BUTYTRIETHOXILANE:



Para la fabricación de las soluciones se ha utilizado tetraetilortosilicato (TEOS) y ISO-BUTYTRIETHOXILANE como precursores alcóxido en medio ácido acuoso (agua acidulada al 0,1 M en HCl). Como disolvente común entre el agua y los precursores se ha empleado etanol (EtOH). Por tanto, las reacciones de hidrólisis y condensación se llevan a cabo mediante catálisis ácida. Las características de los reactivos utilizados se muestran en la tabla 5.2.

Una vez obtenidas las dos soluciones, las mezclamos para obtener una solución de combinación usando estos dos tipos de precursores.

COMPONENTE	REACTIVO	PESO MOLECULAR	DENSIDAD
Alcóxido	TEOS	208,33 g/mol	0,895 g/ml
Alcóxido	ISO-BUTIL	178,31 g/mol	0,89 g/ml
Agua	Agua	18 g/mol	1 g/ml
Alcohol	Etanol	46,7 g/mol	0,79 g/ml
Catalizador	HCl	36,46 g/mol	1,1 g/ml

Tabla 5.2: Características de los reactivos utilizados para la generación sol gel

La relación molar utilizada para el recubrimiento es la siguiente:

Reactivos	Relación molar
TEOS ó ISO-BUTIL	1
Etanol	6,25
Agua(Acidulada (0,1 M))	4

Tabla 5.3: Relaciones molares

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6

A partir de estos datos se realizan los cálculos para obtener los mL que debemos añadir de cada uno de los reactivos de manera que se cumplan las proporciones molares fijadas para realizar la solución.

Por ejemplo, la preparación del sol gel TEOS sería la siguiente:

Precursor:EtOH:H₂O → 1:6.25:4 (relaciones molares)

- 1 mol TEOS * 208,33 g/mol / 0.895 g/mL/0.99 (pureza)=235,212 mL (para tener un mol)
- 6.25 mol EtOH *46.7g/mol/0.789 g /mol/ 0.998=370,67 mL (para tener 6.25 moles)
- 4 mol H₂O *18g/mol/1 g/mL= 72 mL (para tener 4 moles)

$$VT= 235,12 + 370,67 +72=677,8 \text{ mL}$$

Para obtener la preparación de 40 ml se obtienen las siguientes cantidades:

- Vol TEOS= 235,12 x 40/677,8 = 13,88 mL
- VolEtOH= 370.67 x 40/677,8 = 21,87 mL
- Vol Agua= 72 x 40/677.8 = 4,24 mL

Preparamos también la solución con el ISO-BUTIL de la misma manera (cambiarían los mL del precursor). Luego formamos una solución con la mezcla de las dos soluciones. La combinación la hacemos cogiendo 20 mL de cada solución y echando a un mismo vaso de precipitados.

Ya posteriormente y una vez tenido la solución con los dos precursores, añadimos a esta solución un 20% de nanopartículas de silicio obteniendo el tercer tipo de solución.

La preparación del sol se realiza siguiendo la siguiente secuencia:

- 1.- Añadir en un vaso de precipitados la cantidad correspondiente del precursor.
- 2.- Posteriormente se añade el etanol y se mezcla con el agitador magnético durante 15 minutos.
- 3.- Se baja un poco la velocidad de agitación trascurrido los 5 minutos y se añade el agua acidulada gota a gota con la ayuda de una pipeta Pasteur.
- 4.- Dejar agitando la mezcla para luego comenzar la deposición.

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6

Previamente antes de recubrir la muestra, sumergiremos las probetas en NaOH para limpiarlas de todas sus impurezas y asegurar una correcta adhesión del recubrimiento

5.3 PROCESO DE RECUBRIMIENTO

El recubrimiento se realiza partiendo de la técnica sol-gel Dip-Coating, para ello se usa el aparato de la figura 5.3. Con este aparato controlaremos la velocidad de extracción.

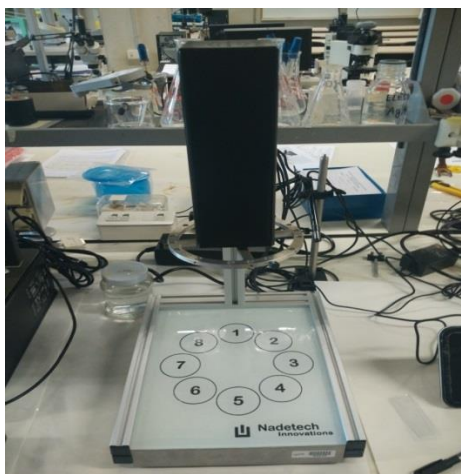


Figura 5.3: Máquina recubrimiento de inmersión rotativa

La forma de realizar el recubrimiento es colocando la muestra en una pinza que tiene el aparato y se pone debajo la solución con el sol-gel. Posteriormente se regula la velocidad, en función del ensayo que se realice y se acciona el botón de inicio de bajada de la pinza de dicho aparato. Se baja la muestra hasta que la solución la cubra casi por completo, y se mantiene durante 1 minuto. Trascurrido ese tiempo, se sube la muestra automáticamente. Una vez fuera de la solución se mantiene secándose

A continuación calentamos las muestras a 100°C durante 1 hora, que es la temperatura que fijamos para el secado en todos los casos.

Pasado ese tiempo se introduce en el horno durante dos horas a la temperatura de 250°C, tras las cuales se apagará y se dejará enfriar la muestra dentro para que así el descenso de temperatura de la muestra sea lo más gradual posible. Así se evitan tensiones producidas por el choque térmico que pueden provocar el agrietamiento del recubrimiento.

5.3.1 ESPESOR DE LA PELÍCULA

Esta variable está relacionada fundamentalmente con la velocidad de extracción del material de la disolución de sol-gel a la hora de hacer el Dip-Coating.

En general, se ha comprobado que a mayor velocidad de extracción mayor es el espesor de la película formada en el material pero un elevado espesor puede hacer que se agriete la película debido a las tensiones térmicas y disminuya el comportamiento a fricción.

Para el recubrimiento se han elegido los siguientes parámetros:

- Velocidad inmersión = 20 cm/min.
- Velocidad Extracción = 30 cm/min.

5.3.2 SECADO

En esta etapa se persigue la gelificación del sol depositado sobre el material, de forma que se introduce en una estufa un cierto tiempo a una temperatura dada. Para este proyecto la temperatura escogida es de 100°C. La razón por la que se elige esta temperatura es que existen otros estudios paralelos a este en el que se ha comprobado que esta temperatura da buenos resultados [20].

5.3.3 CURADO

Las propiedades mecánicas y químicas de los recubrimientos se ven afectadas por la temperatura y tiempo de sinterización. En general, tanto la dureza como el módulo elástico aumentan con la temperatura y el tiempo de tratamiento porque la condensación de la red es mayor y la cantidad de radicales hidróxilo y de residuos orgánicos es más baja.

Es muy importante también tener en cuenta la temperatura que queremos utilizar para que el sustrato no pierda las propiedades mecánicas de endurecimiento a las que ha sido sometido.

Teniendo en cuenta que se ha utilizado recubrimientos sol gel sobre sustratos de aluminio 6061-T6, lo más aconsejable es calentar la muestra en el horno durante dos horas a la temperatura de 250°C para que no pierda la dureza obtenida anteriormente en el tratamiento de envejecido.

6. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y TRIBOLÓGICAS

6.1 MICROSCOPIO ÓPTICO

Como microscopio óptico utilizamos un *Olympus BX60M* que dispone la UPNA Posee objetivos de 2,5, 10, 20, 50 y 100 aumentos. Con este microscopio lo que se ve es el recubrimiento antes de ser ensayado para comprobar si se ha realizado correctamente el proceso de recubrimiento y ver si tiene porosidad, disolvente, grietas o algún otro fallo que pueda afectar a los ensayos posteriores. Una vez hechos los ensayos se vuelve a utilizar este microscopio para determinar el tipo de desgaste y analizar la huella que ha dejado el pin sobre la muestra.



Figura 6.1: Microscopio óptico OLYMPUS BX60M

6.2 RUGOSIDAD

Se determina la rugosidad de los recubrimientos para ver la variación con respecto al sustrato y para comprobar su aumento al añadir nanopartículas. Para ello se ha utilizado un perfilómetro de la marca WYKO que dispone el centro AIN, el cual trae incorporado un “software” que permite realizar medidas de rugosidad superficial y de perfiles de las superficies.

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6

El interferómetro es un instrumento óptico que emplea la interferencia de las ondas de luz para medir con gran precisión longitudes de onda de la misma luz. Se utilizan dos haces de luz que recorren dos trayectorias ópticas distintas, determinadas por un sistema generalmente de espejos y prismas que finalmente convergen para formar un patrón de interferencia.



Figura 6.2: Interferómetro

Para comprobar la rugosidad se hacen 5 mediciones en zonas diferentes en cada muestra y los valores aportados por el interferómetro son la rugosidad media (R_a), rugosidad cuadrática media (R_q), la rugosidad media de 5 valores de una longitud de medición (R_z) y la profundidad total de la rugosidad (R_t).

6.3 ESPESOR

El espesor del recubrimiento es un dato que puede llegar a ser importante a la hora de realizar ensayos sobre el recubrimiento y también para saber si la técnica empleada para recubrir el sustrato ha sido óptima.

Se intenta medir el espesor mediante diferentes técnicas como el perfilómetro mecánico o el interferómetro anteriormente mencionado pero con ninguna de ellas se consigue obtener resultados.

Finalmente optamos por el ensayo de Calotest para determinar de una manera aproximada los espesores de los diferentes recubrimientos.

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6



Figura 6.3: Máquina de ensayo calotest

El ensayo consiste en frotar una bola con una carga determinada sobre la superficie haciendo un surco sobre ella y de esta manera se calcula el espesor según la fórmula indicada abajo.

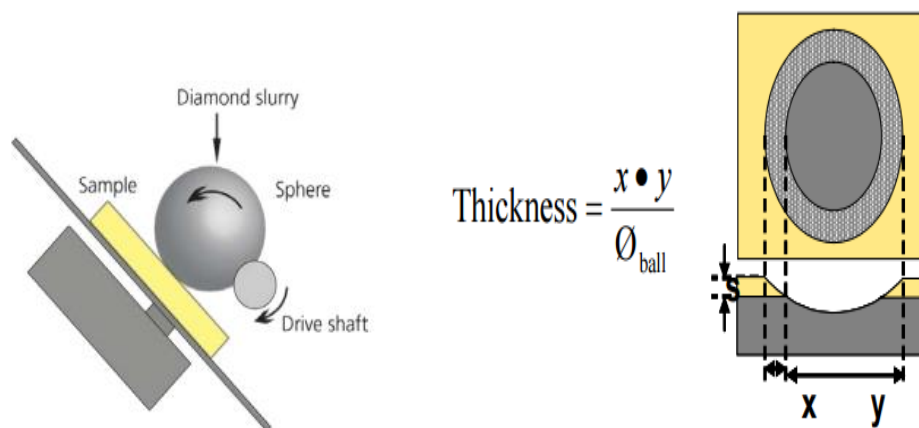


Figura 6.4: Técnica del ensayo calotest

6.2 RESISTENCIA AL RAYADO Y ADHESIÓN

6.2.1 PENCIL HARDNESS

Respecto a los equipos para comprobar la resistencia al rayado de recubrimientos hemos escogido el durómetro de lápices (también conocido como Test Wolff-Wilborn) que es el que dispone la UPNA. En el ensayo de rayado según el método Wolff-Wilborn, los lápices se desplazan sobre la superficie bajo una presión y un ángulo de fijación determinado que aseguran el mínimo error por parte del usuario. El ensayo se realiza con una presión fija de 750 g y un ángulo de 45 grados.

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6



Figura 6.5: Ensayo Pencil hardness

6.2.2 SCRATCH TEST

Para comprobar la adhesión del recubrimiento al sustrato se utiliza una máquina para ensayo de scratch test como la de imagen de abajo que dispone AIN.

El ensayo de Scratch se acepta ahora como el método primario en análisis cuantitativos de recubrimientos. El método de ensayo da una medida ingenieril cuantitativa de la fuerza de “adhesión práctica” y resistencia a daños del sistema de revestimiento-sustrato como una función de la fuerza normal aplicada.

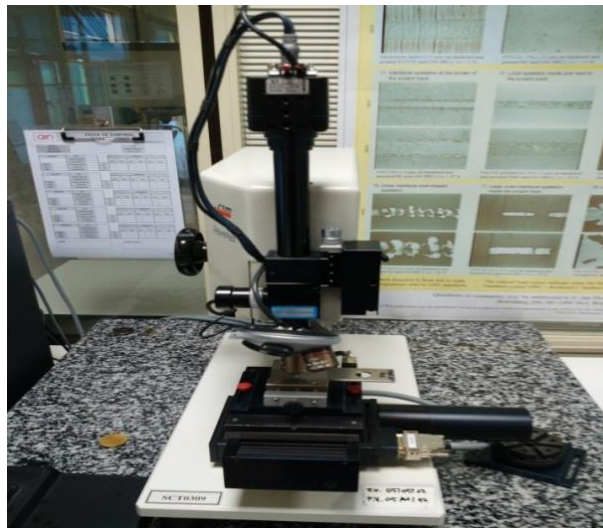


Figura 6.6: Scratch test

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6

Lo que se hace es colocar la muestra y la máquina con una punta Rockwell c de 200 μm hace un rayado y a lo largo de ese rayado se va aumentando la carga. Una vez hecho el ensayo y a través de las imágenes proyectadas en ordenador, lo que se hace es comprobar en qué zona se produce el desprendimiento del recubrimiento y a qué valor de la carga se ha producido.

Los fallos que se pueden producir son de 3 tipos:

- LC1: Grietas
- LC2: Desprendimientos en zonas puntuales del recubrimiento
- LC3: A partir del cual salta el recubrimiento y se ve el sustrato

Las condiciones del ensayo son:

- Carga máxima: 80N
- Velocidad carga: 100 N/min
- Velocidad lineal: 10 mm/min
- Longitud: 7,9 mm

6.5 TRIBOLÓGICAS

6.5.1 FRICCIÓN

La mayoría de los ensayos emplean un pin o una bola encargada de presionar contra la superficie de un disco plano (tipo “pin-on-disc” y tipo “ball” respectivamente) Los tribómetros tipo “pin-on-disc” tienen una amplia importancia en la investigación y simulación de procesos de desgaste bajo condiciones de deslizamiento. Pudiendo funcionar en condiciones de fricción seca, sin lubricante, o en condiciones de fricción límite con una capa de lubricante líquido.

Para la realización de este trabajo, se ha utilizado un tribómetro “pin-on-disc” MT/60 proporcionado por la empresa MICROTEST.

Este tribómetro ha sido adquirido por el Laboratorio de Materiales de la Universidad Pública de Navarra y es el que nos ha permitido ensayar los recubrimientos para posteriormente comprobar su comportamiento a desgaste.

Este aparato primeramente se puso en marcha y se calibró por parte de un técnico de la empresa MICROTEST.

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6

La alimentación requerida es de 240Vac/50 Hz monofásica para todos los componentes del sistema propuesto.



Figura 6.7: Tribómetro "pin on disc" MT/60

6.5.1.1 COMPONENTES TRIBÓMETRO

El equipo del tribómetro MT/60 está formado por un disco giratorio donde se coloca la muestra a ensayar y que es cargado a través de un elemento (de otro tipo de material) tipo punzón bola por medio de un peso conocido. El sistema es controlado por medio de ordenador (velocidad regulable) y se pueden registrar y obtener diferentes parámetros: fuerza de rozamiento (a través del brazo extensiométrico), coeficiente de rozamiento, desgaste, temperatura....

El sistema comprende:

- Sistema de disco rotatorio: Con bajo nivel de vibración. Mediante sistema motorizado, sistema de reducción-transmisión y captador angular de pulsos en el eje del motor.

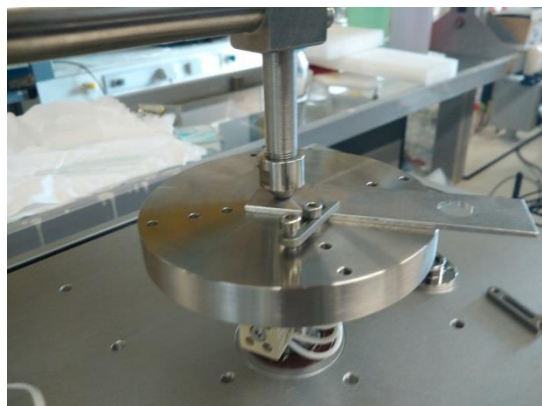


Figura 6.8: Sistema rotatorio

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6

- Aplicación fuerza vertical de masas: Máxima carga son 60 N y el mínimo son 1 N. Las masas son de 1x1N, 2x2N, 1x5N, 1x10N y 2x20N. El mismo juego de pesas forma parte del kit de calibración de manera que se disminuye la incertidumbre en la determinación de coeficientes de rozamientos del equipo.



Figura 6.9: Masas

- Regulación de velocidad de ejecución: Por medio de sistemas semicontrolados con regulador de motor y sistema de control por ordenador de Microtest adaptado al ensayo (MT4002). Velocidades de rotación entre 0,5 y 500 rpm. La medida del giro del motor y el consiguiente servocontrol se efectúa por medio de un codificador incremental acoplado al eje del motor. Resolución angular posible de menos de 1,5 mrad. El sistema de servocontrol mantiene en todo momento la velocidad seleccionada sin la necesidad de reajustar la misma durante la realización del ensayo independientemente de las solicitudes del sistema en cuanto a par motor.

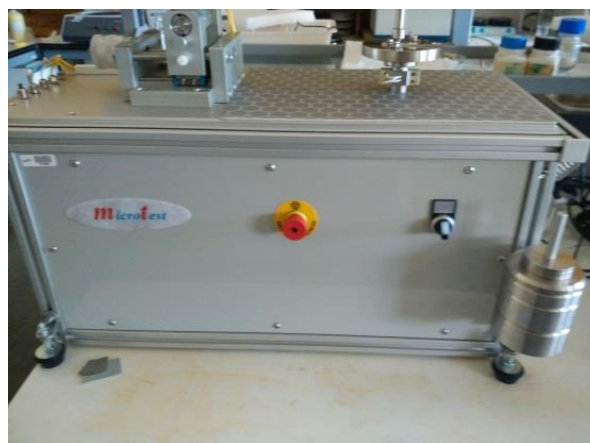


Figura 6.10: Máquina Microtest

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6

- Medida de la fuerza de rozamiento (resolución 0.01N) y coeficiente de rozamiento: Mediante transductor de fuerza tipo brazo elástico instrumentado (trabajando a flexión y prolongado respecto al modelo básico). El brazo lleva en su extremo el portabolas/punzón con la punta de contacto punzón/bola y asegura una posición estable de la misma en la traza de fricción. Acondicionamiento de señal y conexión al sistema de medida y adquisición. Fuerza de fricción máxima aconsejada: 60 N



Figura 6.11: Brazo y punzón/bola

- Elementos de sujeción de muestras: Se incluye un portabolas aplicable a brazo elástico (bolas de 6 y 4mm de diámetro) y 1 Porta-punzón para pin de 6 mm de diámetro. Las bolas son de acero de rodamiento 100Cr6



Figura 6.12: Bolas de 6 y 4 mm de diámetro

- Plato portamuestras: De 110 mm de diámetro para soportar muestras de hasta 60-80 mm de diámetro y de espesores de entre 0 y 15 mm. Sujeción de las muestras se realiza mediante “pinzas” de acero inoxidable.

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6

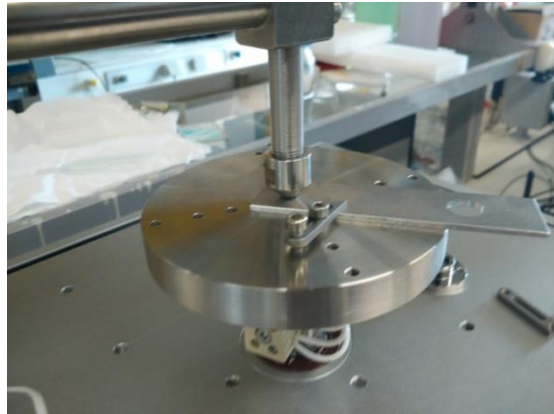


Figura 6.13: Plato portamuestras

- Kit de calibración: Se incluye conjunto para verificación/calibración de fuerza compuesto por conjunto de fijación a placa base del equipo, elementos de alineamiento y nivelación del conjunto calibrador, polea de carga, hilo de carga y elementos de amarre a masas de calibración (pesas de carga). El mismo juego de pesas del equipo se usa para kit de calibración, de manera que se minimiza la incertidumbre en la determinación de coeficientes de rozamiento del equipo. La calibración se lleva en la puesta en marcha del equipo por parte del técnico.



Figura 6.14: Kit calibración

- Mampara: Conjunto cubierta de policarbonato transparente para la zona de ensayo, desmontable (no utilizable para los ensayos de alta temperatura). El conjunto se complementa con al menos 3 pasamuros en el bastidor para entrada de mangueras o conexión de fluidos hacia la zona a controlar. Rango de temperatura: 10°C hasta 50°C.

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6



Figura 6.15: Mampara

- Micrómetro: Se usa para indicar el radio de la huella(0-50 mm y 0.005 mm)

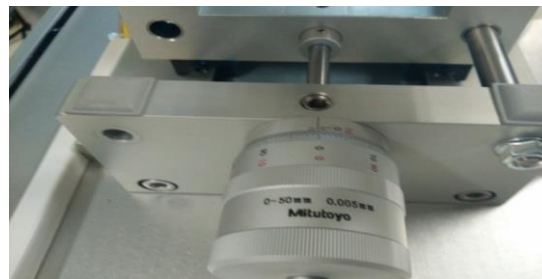


Figura 6.16: Micrómetro

A modo de resumen tendríamos la siguiente tabla:

	MT
Rango de carga vertical	60 N ⁹
Cargas verticales	1x1N, 2x2N, 1x5N, 1x10N, 1x20N ¹⁰
Rango de carga horizontal (fricción)	200 N
Resolución de carga horizontal (fricción)	0.010 N
Máxima dimensiones de la muestra	Φ 80 mm x 15 mm espesor
Velocidades de rotación	0 a 500 rpm ⁶
Φ bolas de contacto	3 y 6 mm (u otros)
Velocidad eje Z	50 mm/min
Rango palpador capacitivo	2 mm
Resolución del palpador capacitivo	0.1 μm
Dimensiones generales	800 x 700 x 530 mm
Peso aproximado	50 kg
Rango desplazamiento posicionador	50 mm
Software	MT-4002

Tabla 6.1: Características tribómetro MT/60

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6

6.5.1.2 BOLAS DE FRICCIÓN UTILIZADAS EN LOS ENSAYOS

- Bola de acero de rodamiento 100Cr6 de $\phi=6$ mm:

COMPOSICIÓN QUÍMICA					
%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr
0,95-1,10	0,35 máx	0,20-0,50	0,025 máx	0,025 máx	1,30-1,60

CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS		
DUREZA(HRC)	TENSIÓN ROTURA COMPRESIÓN (MPA)	Tª EJERCICIO (°C)
60-66	2500-2600	-60/150

Tabla 6.2: Propiedades Acero 100Cr6

- Bola de alúmina(Al_2O_3) de $\phi=6$ mm:

CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS					
DUREZA (knoop)	Dureza (Vickers)	Módulo Tracción(Gpa)	Compresión (Mpa)	Cizalla(Mpa)	Resistencia Tracción(Mpa)
2100 kgf mm ²	1500-1600 kgf mm ²	300-400	2200-2600	330	260-300

* 1kgf=9,81 N

Tabla 6.3: Propiedades Alúmina

6.5.2 DESGASTE

El cálculo del desgaste sufrido en cada muestra lo calculamos mediante el interferómetro que ya lo hemos usado anteriormente para el cálculo de las rugosidades.

Para calcular el volumen desgastado de la huella de desgaste se realizan 3 mediciones por surco y tenemos en cuenta el volumen perdido y el volumen desplazado.

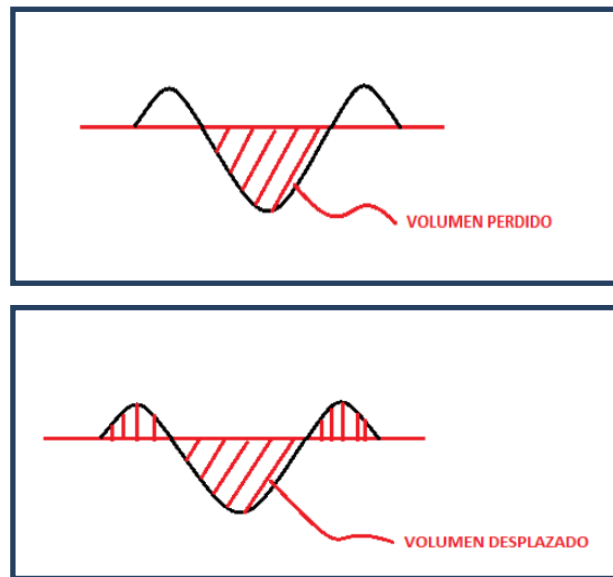


Figura 6.17: Volumen perdido y volumen desplazado

6.6 MOJABILIDAD

Como estamos hablando de recubrimientos hidrófobos, nos interesa saber el grado de mojabilidad de cada recubrimiento y compararlo con el sustrato sin recubrir. Para ello utilizamos un medidor de ángulo de contacto CAM 100 del centro ADITECH.

El medidor de ángulo de contacto es un sistema de análisis CAM 100 de la marca KVS. Está formado por un equipo de toma de imágenes conectado a un PC equipado con un software que interpreta las imágenes tomadas y realiza las operaciones de ajuste de forma y medida de ángulo. El material o la superficie a caracterizar se colocan sobre la plataforma donde se deposita una gota. En un extremo se sitúa un foco de luz mientras que en el otro se sitúa la cámara de video. La imagen obtenida corresponde a una imagen negra u oscura que corresponde con la gota con fondo blanco.



Figura 6.18: Medidor ángulo de contacto

7.MORFOLOGÍA DE LOS RECUBRIMIENTOS SOL GEL

7.1 IMÁGENES ÓPTICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS

7.1.1 SUSTRATO

En la imagen del sustrato vemos las diferentes rayas que posee la superficie debido a su mecanizado.

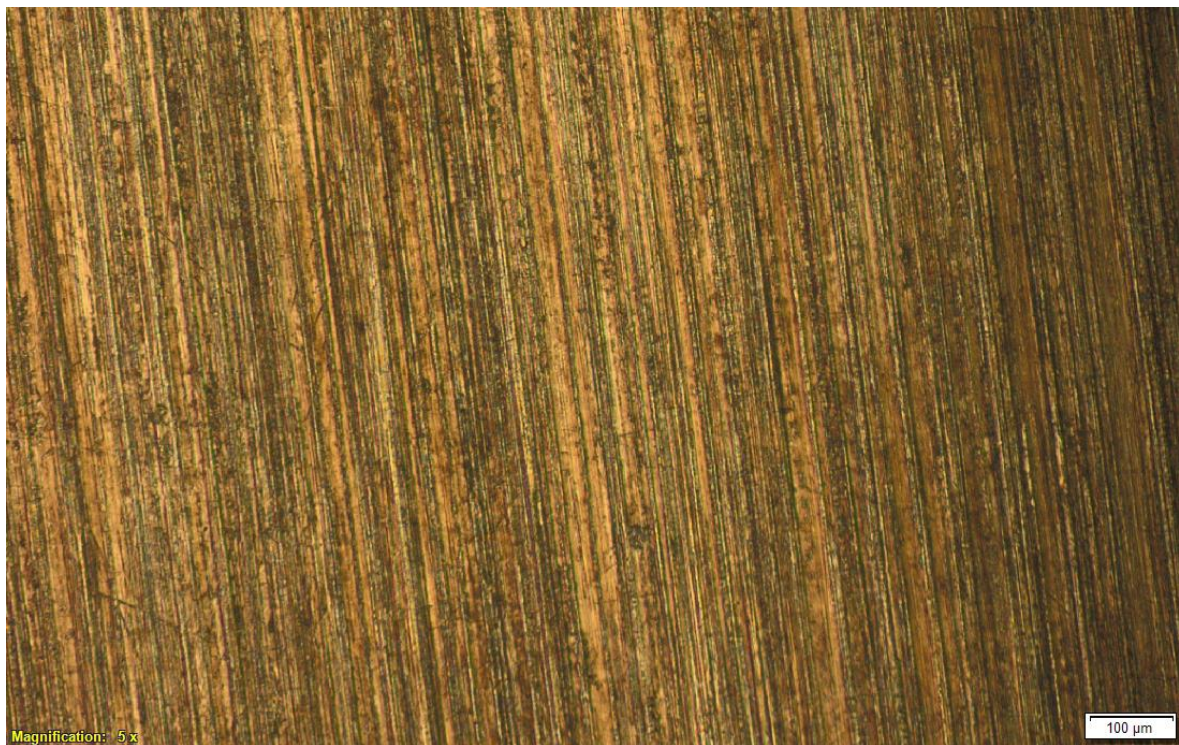


Figura 7.1: Micrografía óptica del sustrato

7.1.2 RECUBRIMIENTO CON PRECURSOR TEOS

En las imágenes podemos apreciar que aunque en alguna zona pueda haber indicios de porosidad, el recubrimiento por lo general es bastante homogéneo a lo largo del todo el sustrato de aluminio. Se aprecia las rayas del sustrato debido a su mecanizado como he comentado en la anterior imagen.

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6

No hay presencia de grietas por lo que la formación del recubrimiento ha sido óptima y nos aseguramos que el comportamiento durante los ensayos va a depender de cómo se comporte el recubrimiento en sí.

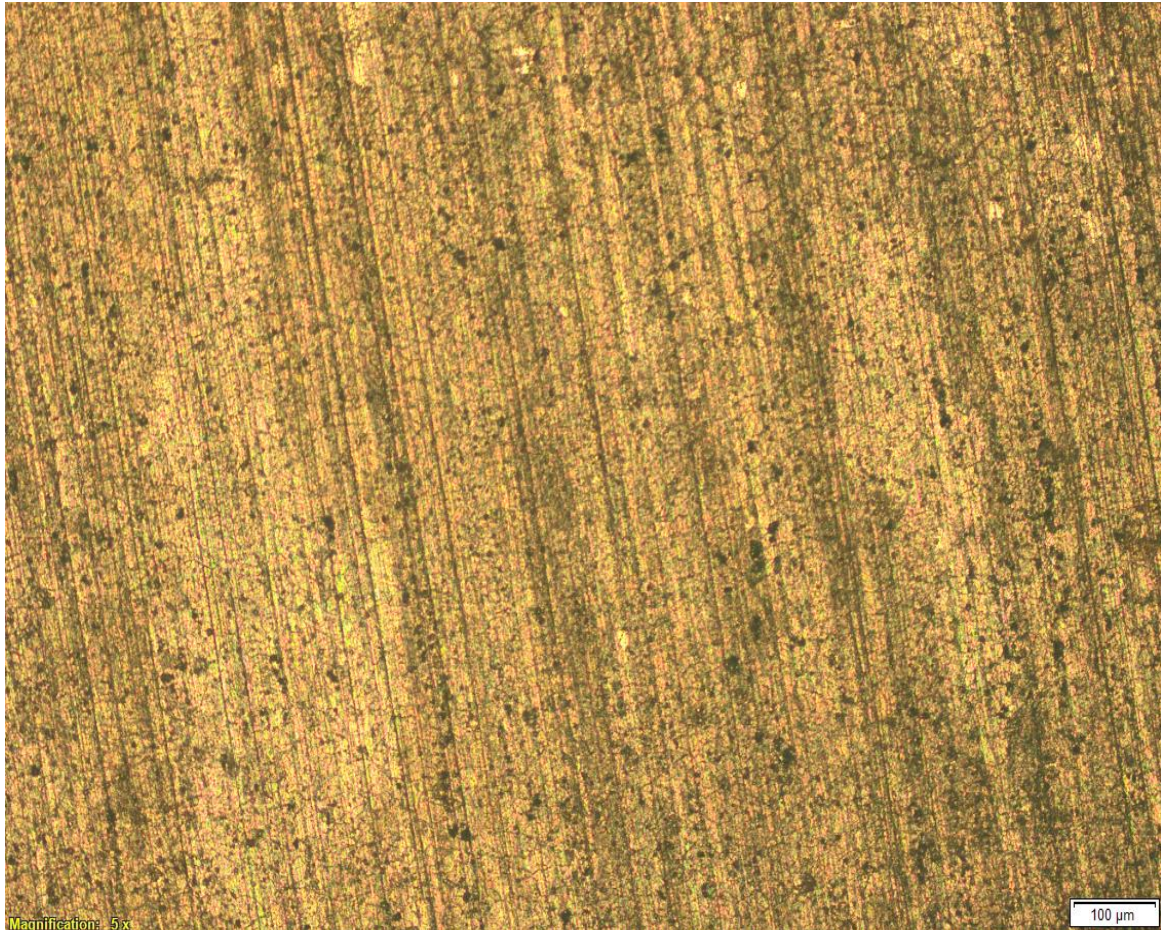


Figura 7.2: Micrografía óptica del recubrimiento usando el precursor TEOS.

7.1.3 RECUBRIMIENTO TEOS + ISOBTEOS

Comparando con las imágenes anteriores donde hemos utilizado como precursor el TEOS, visualmente el recubrimiento es muy parecido. Hay indicios de porosidad pero por lo general es bastante homogéneo. No hay presencia de grietas y por tanto consideramos la formación del recubrimiento como óptima y nos aseguramos que el comportamiento durante los ensayos va a depender de cómo se comporte el recubrimiento en sí.

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6

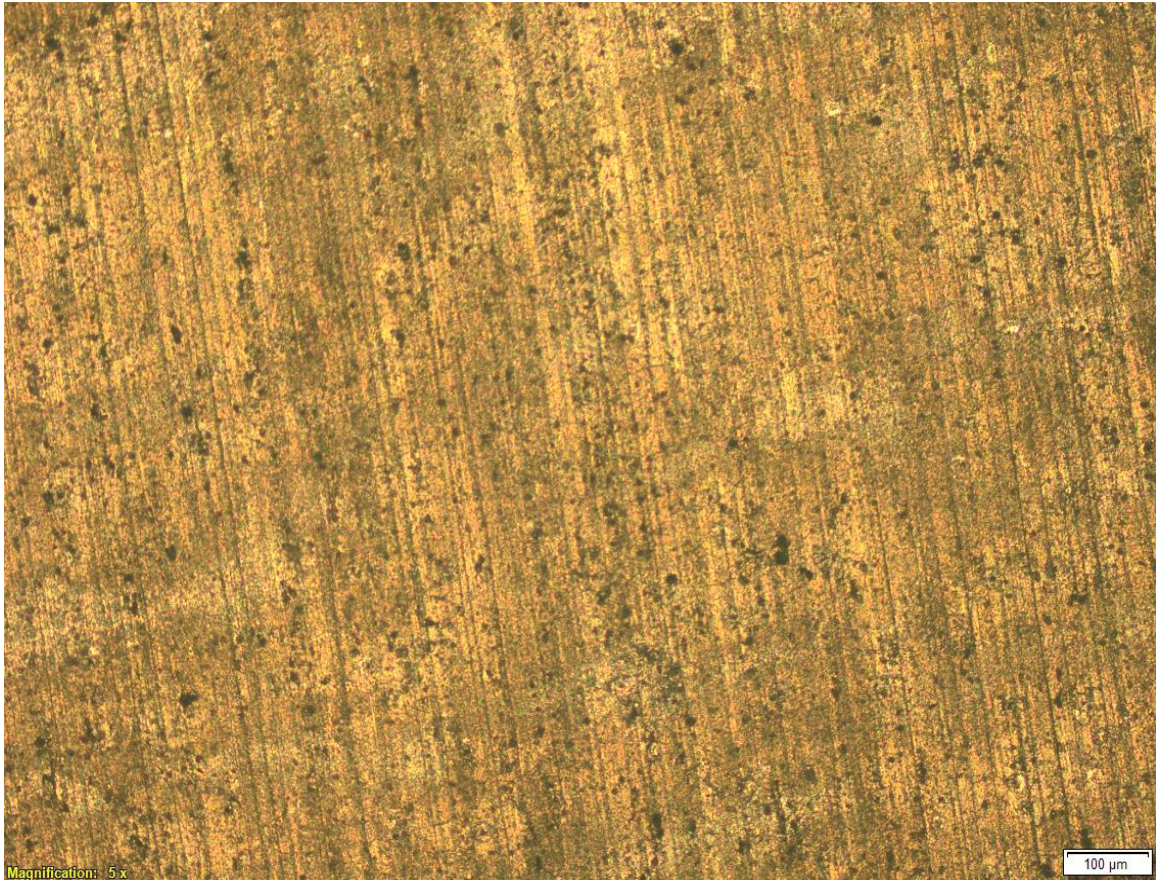


Figura 7.3: Micrografía óptica del recubrimiento usando precursor TEOS+ISOBTEOS.

7.1.4 RECUBRIMIENTO TEOS + ISOBTEOS + NANOPARTICULAS DE SILICIO

Comparando imágenes con los dos anteriores precursores, este recubrimiento se aprecia menor indicio de porosidad y no hay presencia de grietas y por lo tanto podemos decir que el proceso de formación del recubrimiento ha tenido buen comportamiento. Las nanopartículas realizan su función de disminuir la contracción durante el curado y mejoran el efecto barrera y por tanto disminuyendo la porosidad y la presencia de grietas.

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6

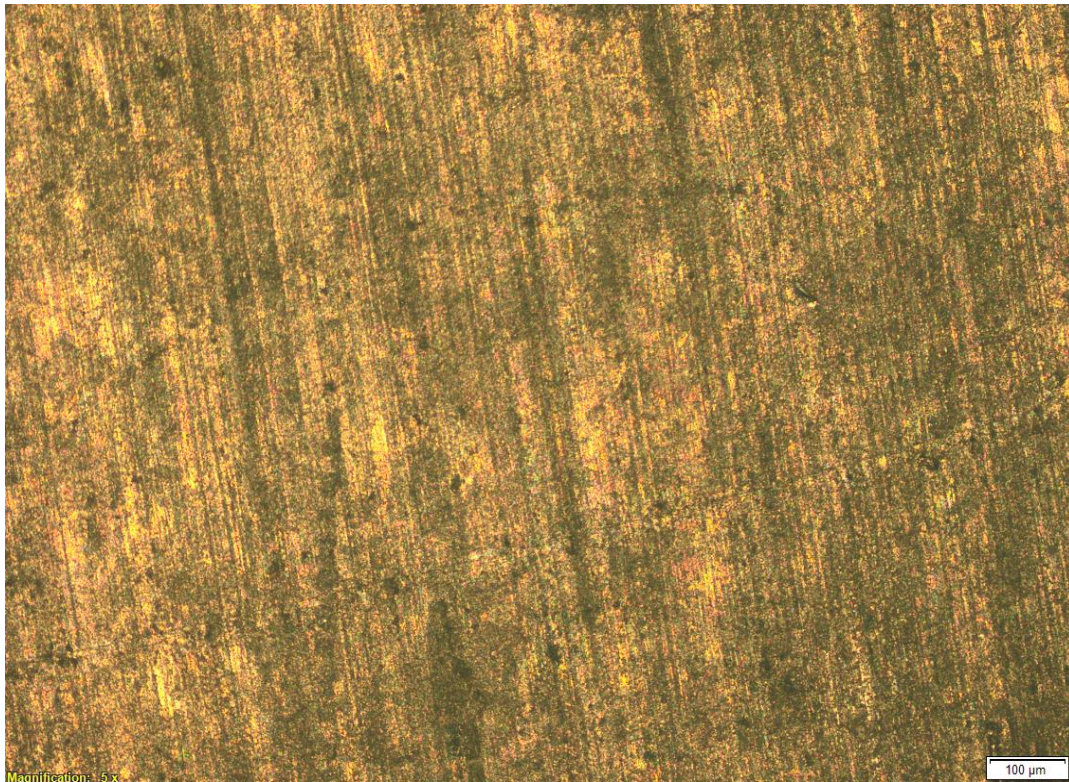


Figura 7.4: Micrografía óptica del recubrimiento usando precursor TEOS+ISOBTEOS+nanopartículas de SiO₂

7.2 ENSAYO DE RUGOSIDAD

Mediante un interferómetro se comprueba la rugosidad de cada recubrimiento. Para ello, se realizan 5 mediciones en cada muestra y se calcula la media de las mediciones para cada recubrimiento.

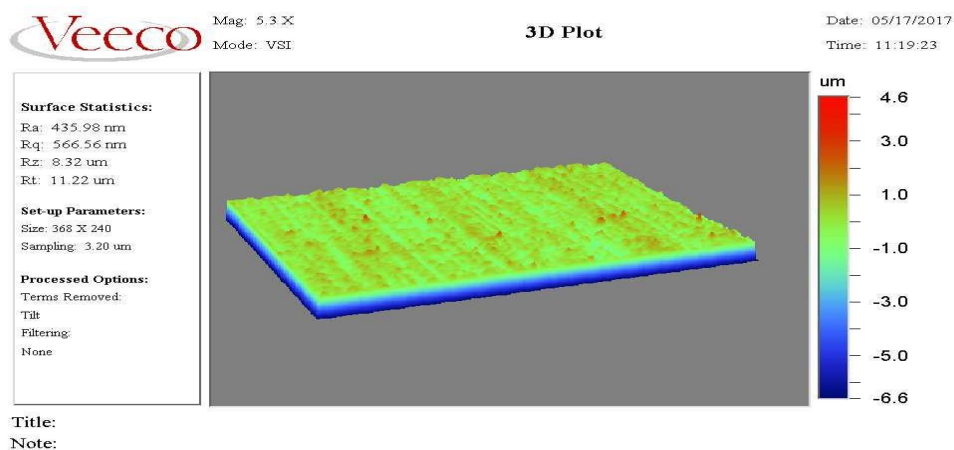


Figura 7.5: Ensayo rugosidad TEOS

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6

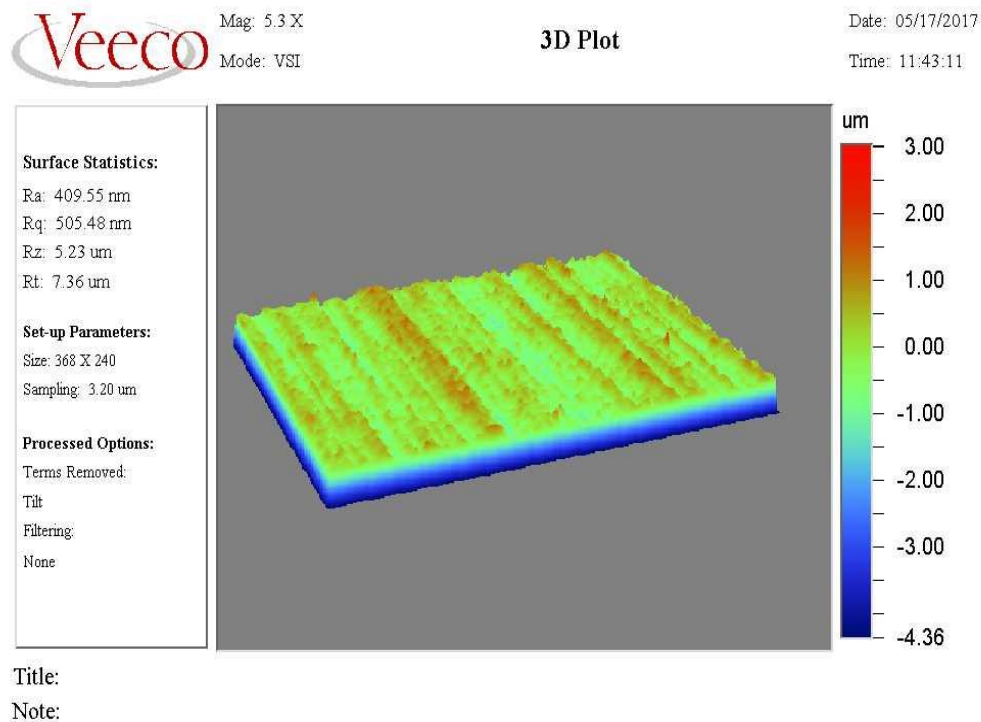


Figura 7.6: Ensayo rugosidad TEOS+ISOBTEOS

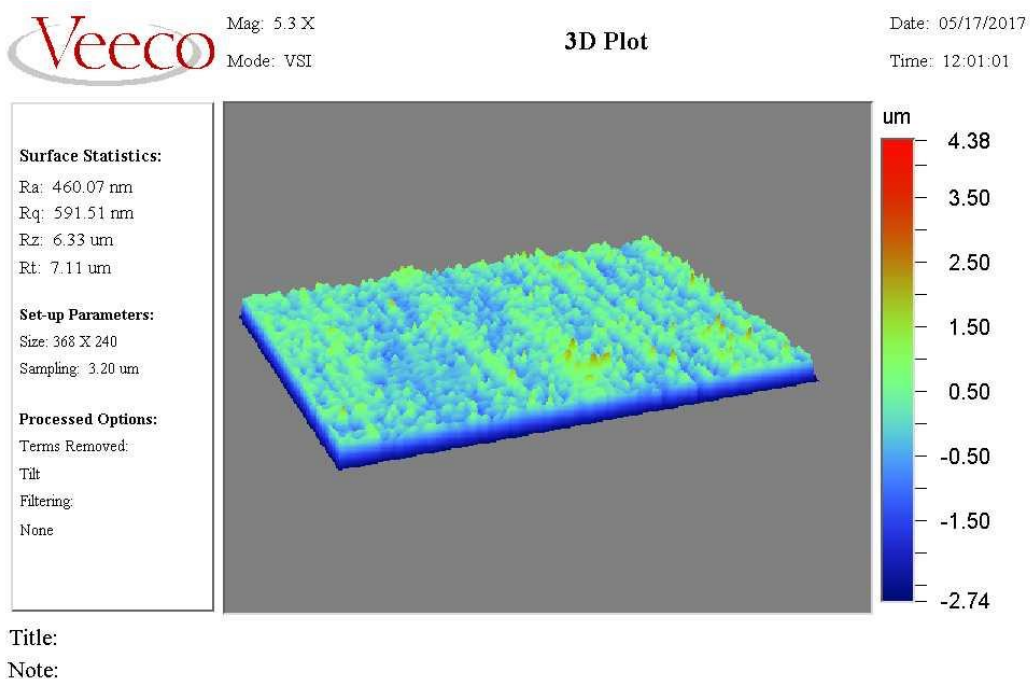


Figura 7.7: Ensayo rugosidad TEOS+ISOBTEOS+NANOPARTÍCULAS

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6

Los valores que obtenemos los tenemos en la siguiente tabla:

	Ra(nm)	Rq(nm)	Rz(μm)	Rt(μm)
SUSTRATO	279	413	3,84	7,16
TEOS	434	558	7,32	9,77
TEOS+ISOBTEOS	435	536	5,82	7,77
TEOS+ISOBTEOS+ NANOPARTÍCULAS	470	612	6,78	9,27

Tabla 7.1: Valores de rugosidad

Con esta tabla tenemos una idea de la rugosidad de los recubrimientos con respecto al sustrato sin recubrir y vemos que los tres tipos de recubrimientos tienen mayor rugosidad que la del sustrato. Si tenemos en cuenta el valor Ra , los ensayos nos indican que al añadir nanopartículas de silicio lo que nos hace es aumentar claramente la rugosidad del recubrimiento con respecto a los otros dos recubrimientos como se puede apreciar en las imágenes.

7.3 ESPESOR (ENSAYO CALOTEST)

El surco que se realiza sobre la muestra se hace de tal manera que llegue al sustrato y se pueda calcular de una manera aproximada el espesor del recubrimiento ensayado, por tanto, la carga y el tiempo de aplicación dependerán en cada caso del recubrimiento ensayado.

Una vez realizados los surcos sobre los recubrimientos y hecho el cálculo del espesor mediante la fórmula anteriormente indicada, los resultados obtenidos son los siguientes:

	PROFUNDIDAD (μm)
TEOS	≈1,6
TEOS+ISOBTEOS	≈1,9
T+ISOB+NANO	≈2,5

Tabla 7.2: Valores de espesores recubrimientos

8. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS SOL GEL

8.1 ENSAYO DE RAYADO (PENCIL HARDNESS)

Se realiza la prueba de resistencia a rayado mediante el equipo de ensayo pencil hardness que hay en el laboratorio.

Es un ensayo subjetivo donde a través de imágenes ópticas se comprueba qué dureza de lápiz ha conseguido rayar el recubrimiento y mediante la siguiente escala se obtiene entre qué dureza puede estar el recubrimiento ensayado.



Figura 8.1: Escala de dureza del ensayo pencil hardness

Esta es la tabla resumen del ensayo realizado:

	DUREZA(RAYADO RECUBRIMIENTO)
TEOS	3H
TEOS+ISOBTEOS	3H
TEOS+ISOBTEOS+nanopartículas	5H

Tabla 8.1: Resistencia al rayado recubrimientos

Para el recubrimiento TEOS, se considera que sus resistencia al rayado es media ya que a partir de la dureza 3H comienza ser rayado el recubrimiento. Con la dureza 5H se ve que las rayas son ya evidentes.

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y
TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE
ALUMINIO 6061-T6

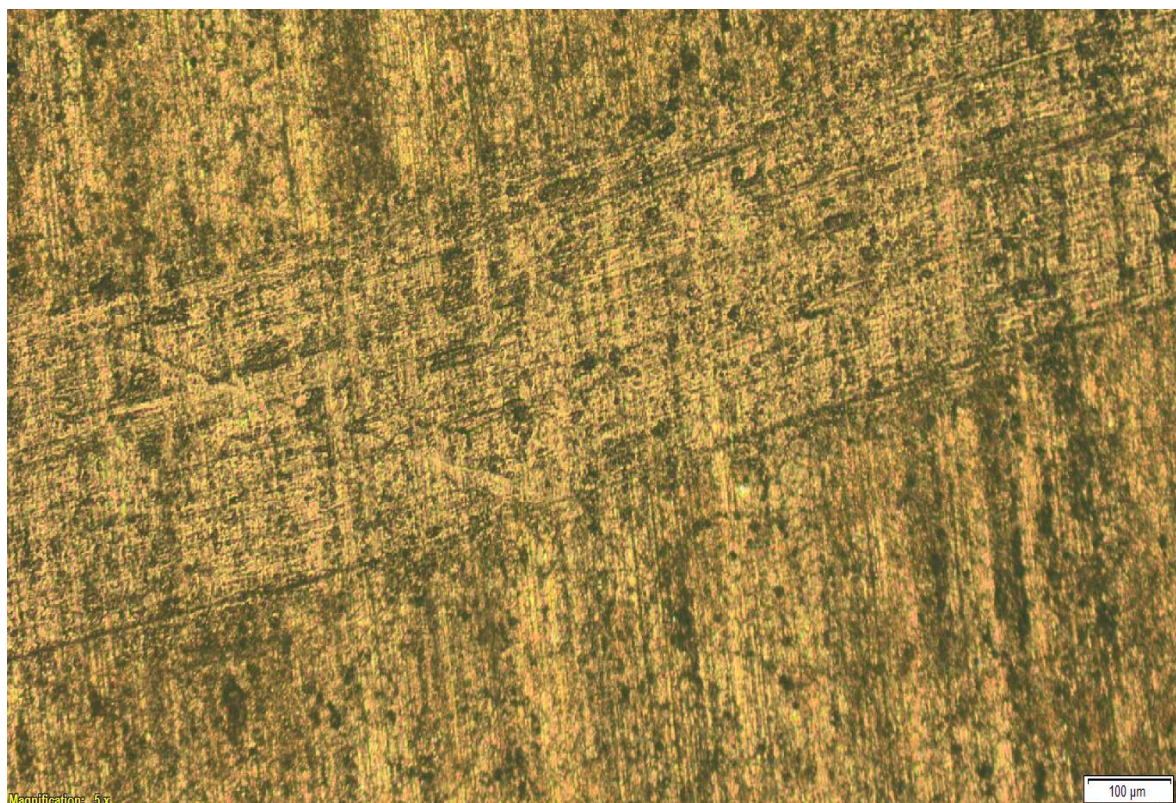
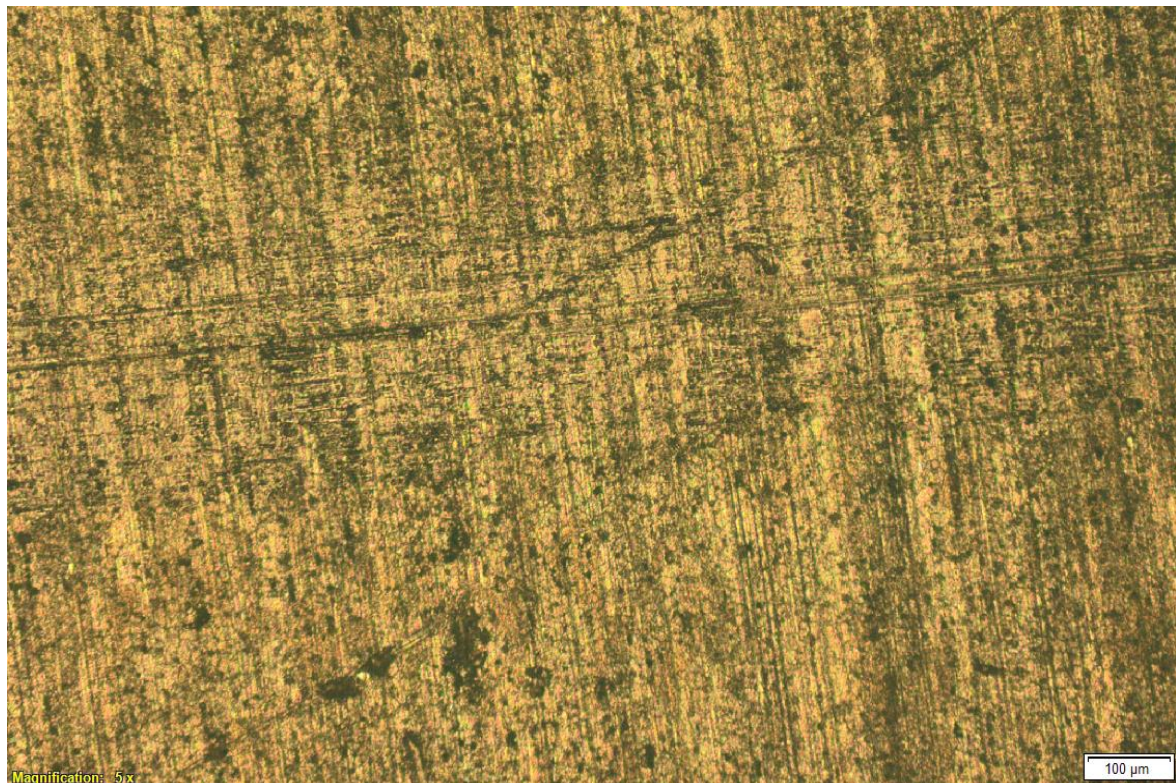


Figura 8.2: Ensayo pencil hardness TEOS. Dureza 3H y 5H

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6

Para el recubrimiento TEOS+ISOBTEOS el comportamiento es parecido al TEOS y se considera una dureza media ya que a partir de la dureza 3H comienza ser rayado el recubrimiento. Con la dureza 5H se ve que las rayas son ya evidentes.

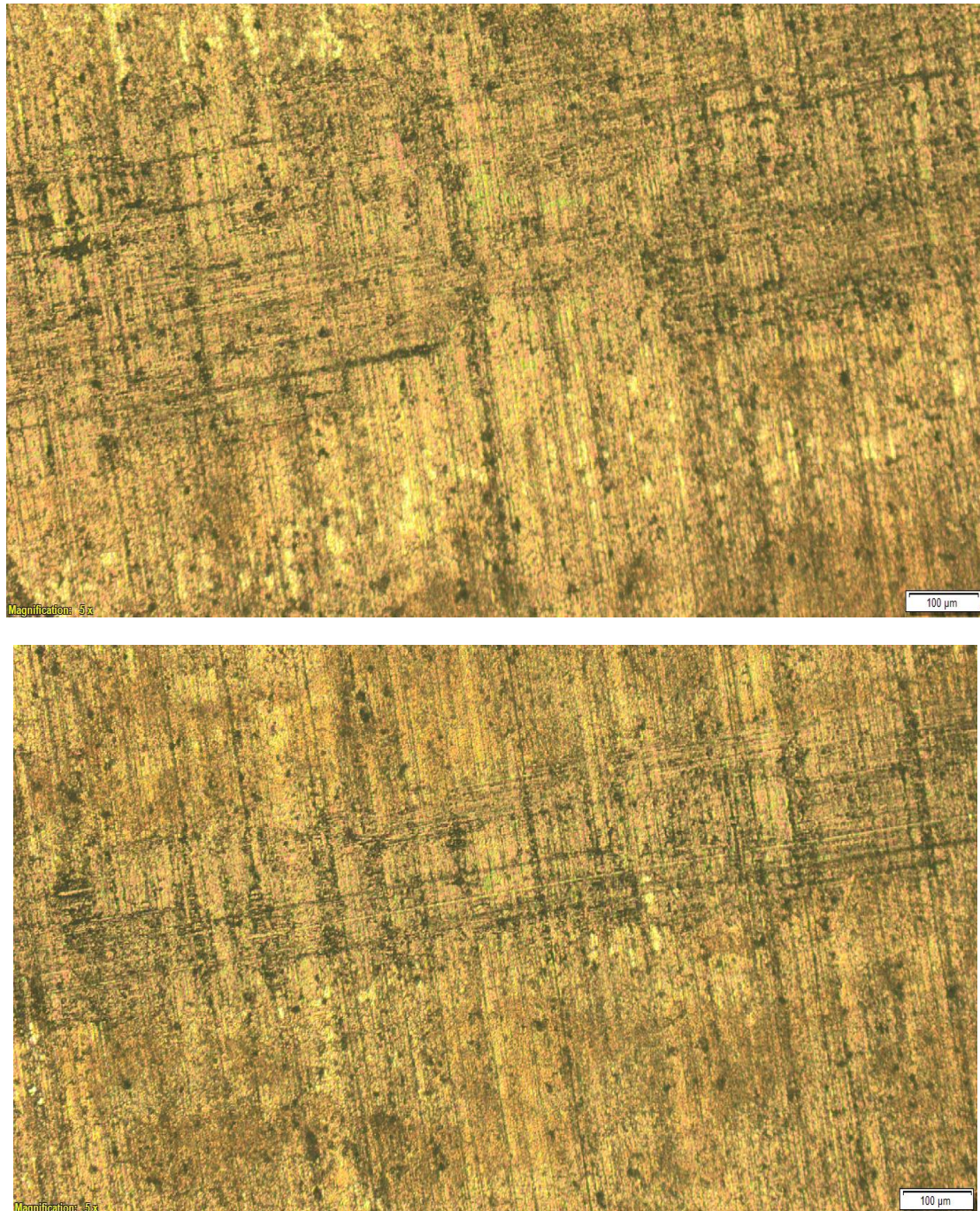
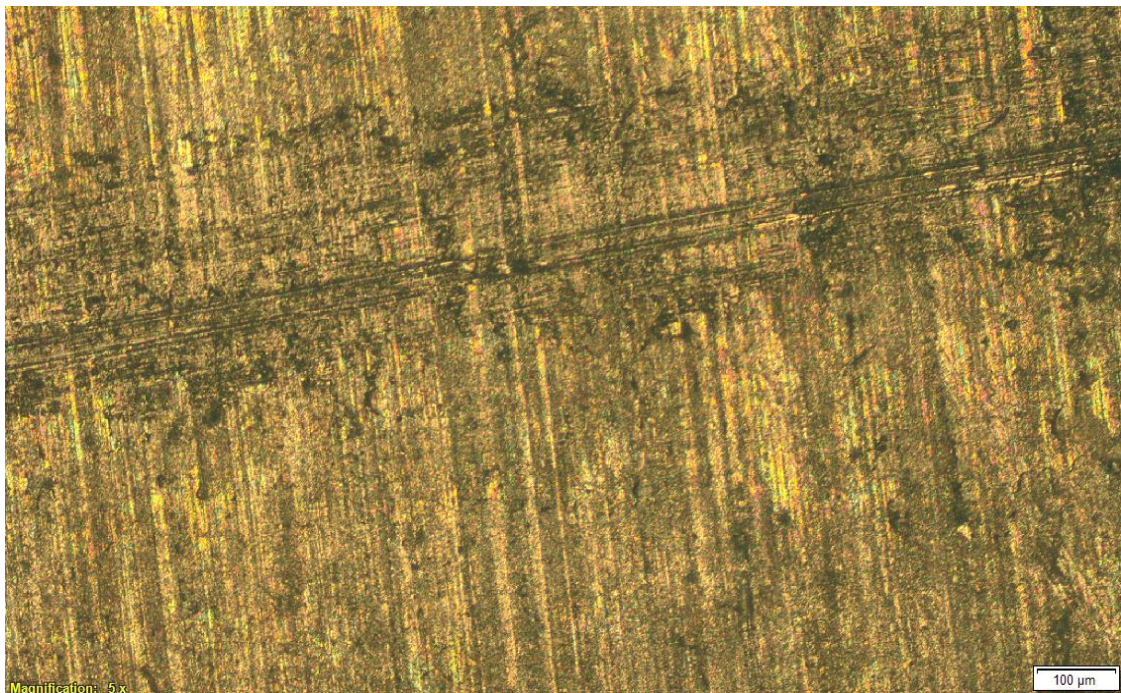
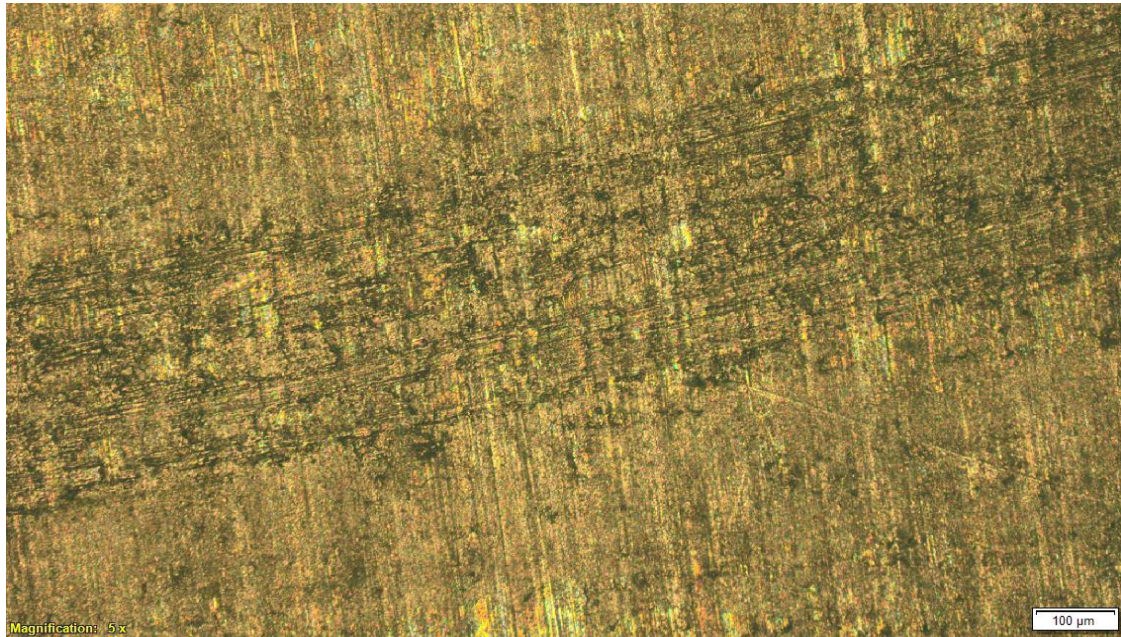


Figura 8.3: Ensayo pencil hardness ISOBTEOS+TEOS. Dureza 3H y 5H

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6

Para el recubrimiento TEOS+ISOBTEOS+nanopartículas, vemos como el recubrimiento empieza a ser rayado a partir de la dureza 5H y con la dureza 7H las rayas son ya más evidentes. Consideramos que es un recubrimiento medio-duro y que el añadir partículas mejora la resistencia al rayado del recubrimiento con respecto a los recubrimientos anteriores.



*Figura 8.4: Ensayo pencil hardness TEOS+ISOBTEOS+nanopartículas.
Dureza 5H y 7H*

8.2 ENSAYO SCRATCH TEST

Como anteriormente he indicado las condiciones del ensayo fueron:

- Carga máxima: 80 N
- Velocidad carga: 100 N/min
- Velocidad lineal: 10 mm/min
- Longitud: 7,9 mm

Una vez hecho el ensayo a las tres muestras, el resultado lo vemos en la siguiente tabla. En la tabla se indica el tipo de fallo y a la carga en la cual ha tenido lugar:

	TEOS	TEOS+ISOBTEOS	TEOS+ISOBTEOS+ NANOPARTÍCULAS
LC1	–	–	–
LC2	–	–	4,47 N
LC3	4,33 N	6,34 N	9,77 N

Tabla 8.2: Valores del ensayo Scratch test

Con el recubrimiento TEOS, lo que se produce a la carga de 4,33 N es un desprendimiento del recubrimiento.

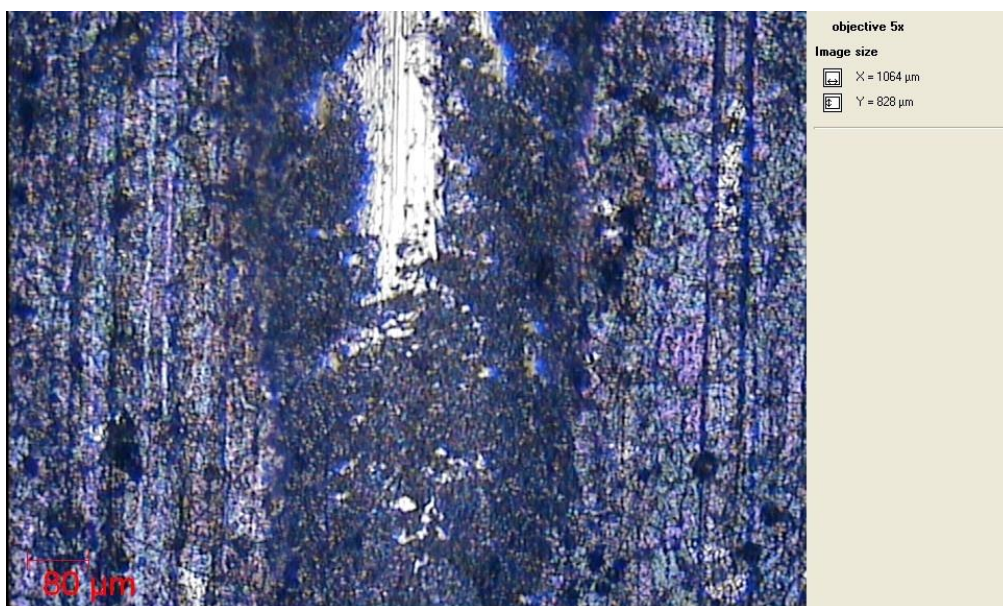


Figura 8.5: Ensayo Scratch test TEOS – LC3

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6

Con el recubrimiento TEOS+ ISOBTEOS, se produce también un desprendimiento del recubrimiento a una carga de 6,34 N, una carga ligeramente mayor a la anterior.

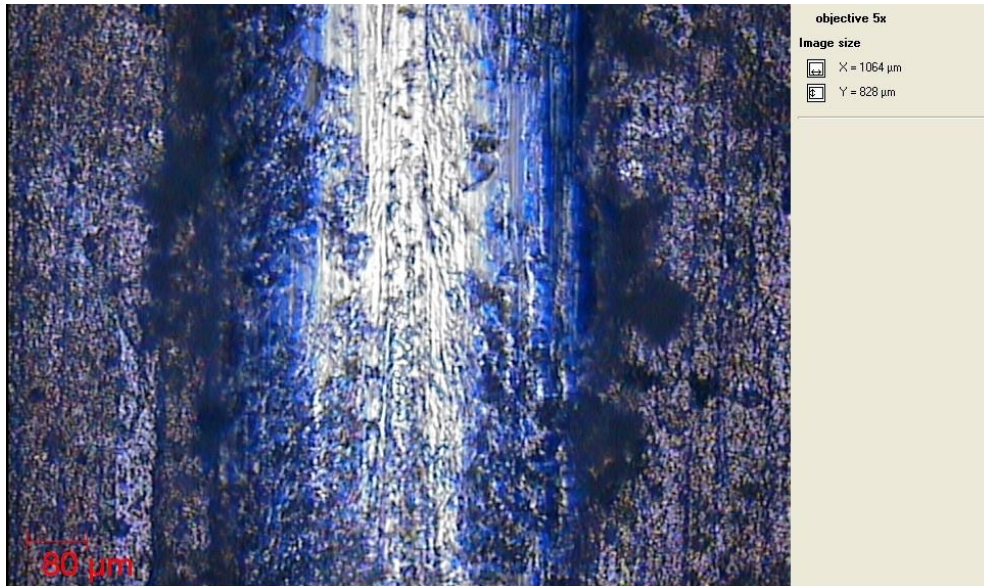


Figura 8.6: Ensayo Scratch test TEOS+ISOBTEOS – LC3

En la tercera muestra, que es la que dispone de nanopartículas de silicio, hemos tenido dos tipos de fallo. A una carga de 4,47 N, se ha producido un fallo LC2 ya que se ha desprendido el recubrimiento en una zona concreta y a 9,77 N se ha produce el desprendimiento total del recubrimiento.



Figura 8.7: Ensayo Scratch test TEOS+ISOBTEOS+NANO – LC2

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6

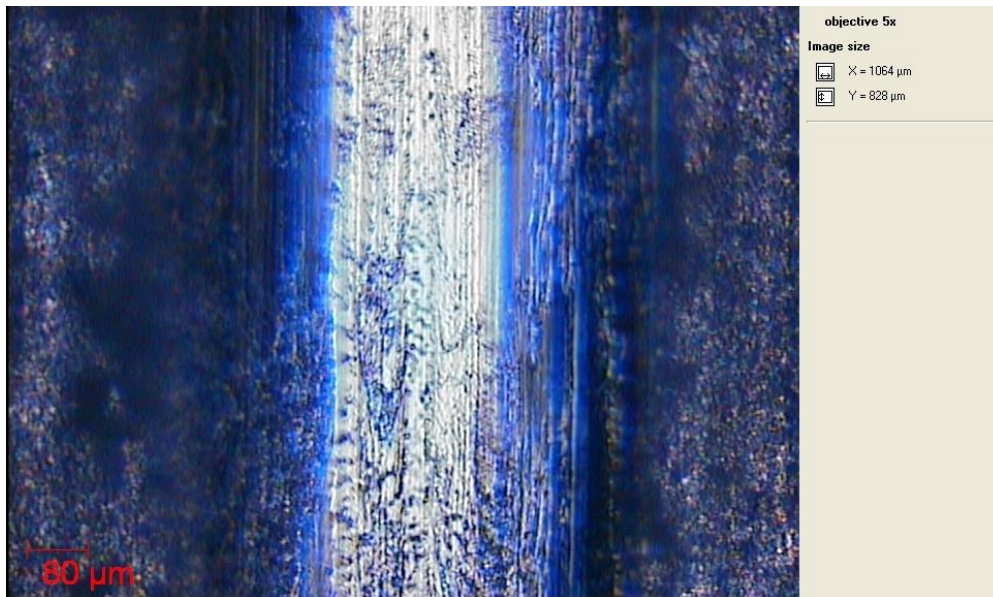


Figura 8.8: Ensayo Scratch test TEOS+ISOBTEOS+NANO – LC3

Dentro de las limitaciones para aguantar cargas altas, debido también al poco espesor de los recubrimientos que ha sido calculado anteriormente con el ensayo calotest, diremos que el recubrimiento con nanopartículas es el que mejor comportamiento ha mostrado en cuanto a adhesión de los tres tipos de recubrimientos ya que la carga final que aguanta antes del desprendimiento es algo más del doble que por ejemplo en el TEOS, debido al aumento de adherencia al sustrato y el aumento de resistencia al rayado que proporciona este tipo de nanopartículas.

8.3 COEFICIENTE DE FRICCIÓN

8.3.1 CONDICIONES DE LOS ENSAYOS

Los ensayos se realizaron utilizando los siguientes parámetros:

Ensayo estándar:

- Contracuerpo (pin): bola de acero 100Cr6 de 6 mm de diámetro.
- Carga normal: 3N
- Radio de giro: 5 mm
- Velocidad de giro: 60 rpm
- Distancia recorrida: 50 m.

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6

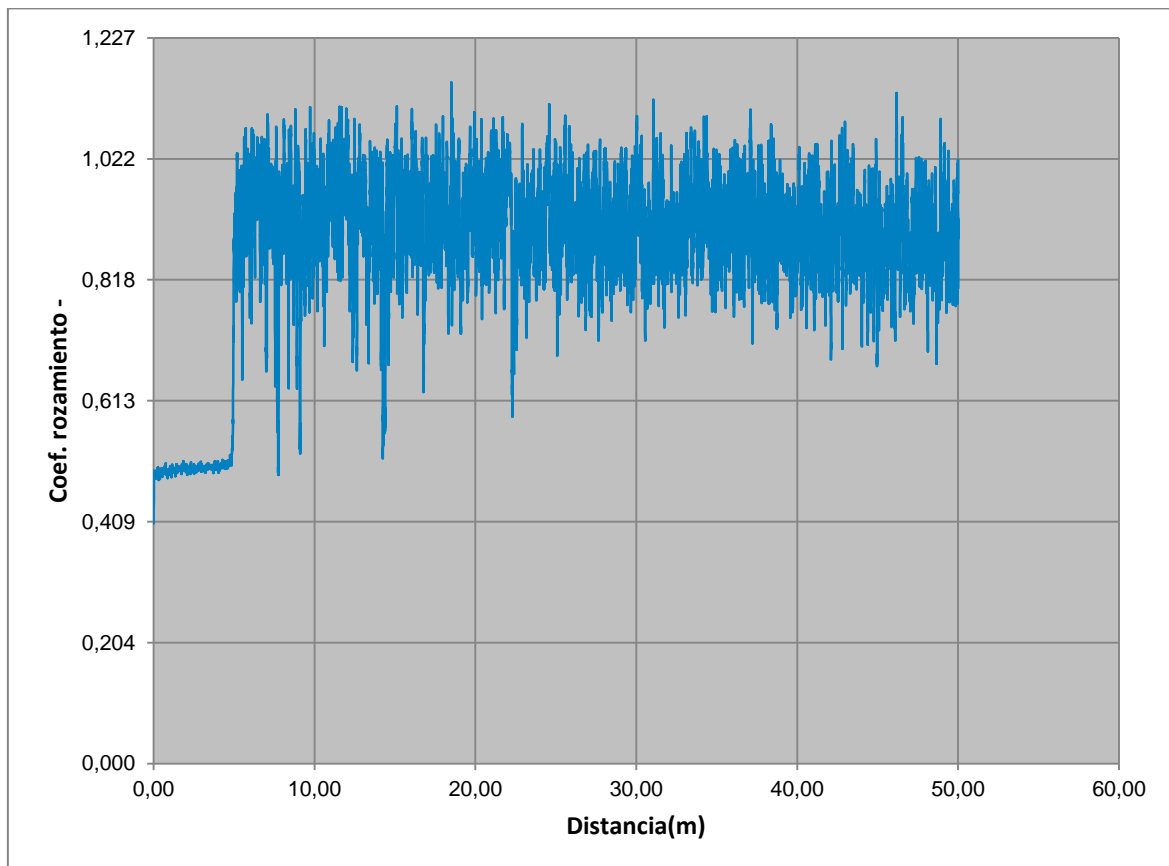
Ensayo centrádonos recubrimiento:

- Contracuerpo (pin): bola de alúmina 6 mm de diámetro.
- Carga normal: 1N
- Radio de giro: 5 mm
- Velocidad de giro: 95 rpm
- Distancia recorrida: Hasta que se llega al sustrato (depende de cada recubrimiento).

8.3.2 ENSAYO ESTÁNDAR

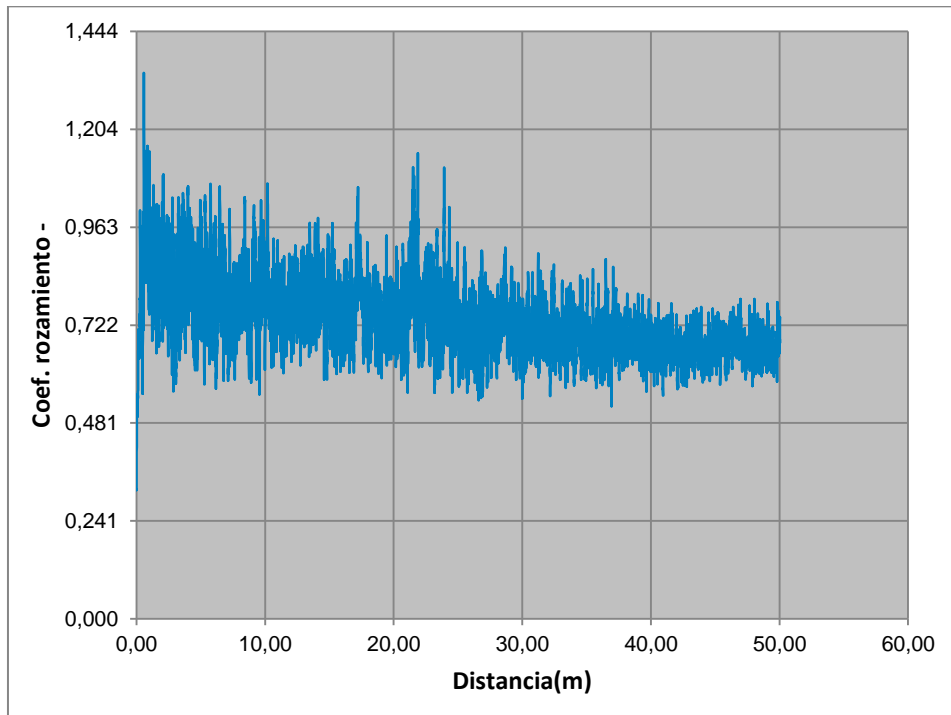
Una vez realizado el ensayo, obtenemos las siguientes gráficas donde se representa el coeficiente de fricción con respecto a la distancia.

a)

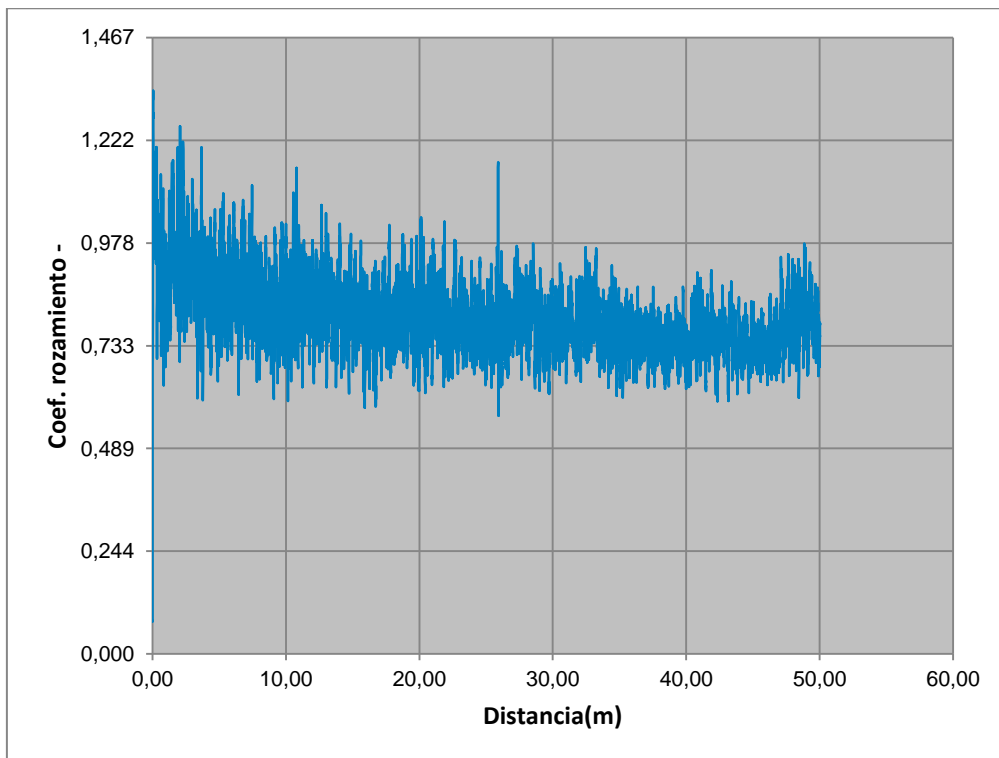


DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6

b)



c)



DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6

d)

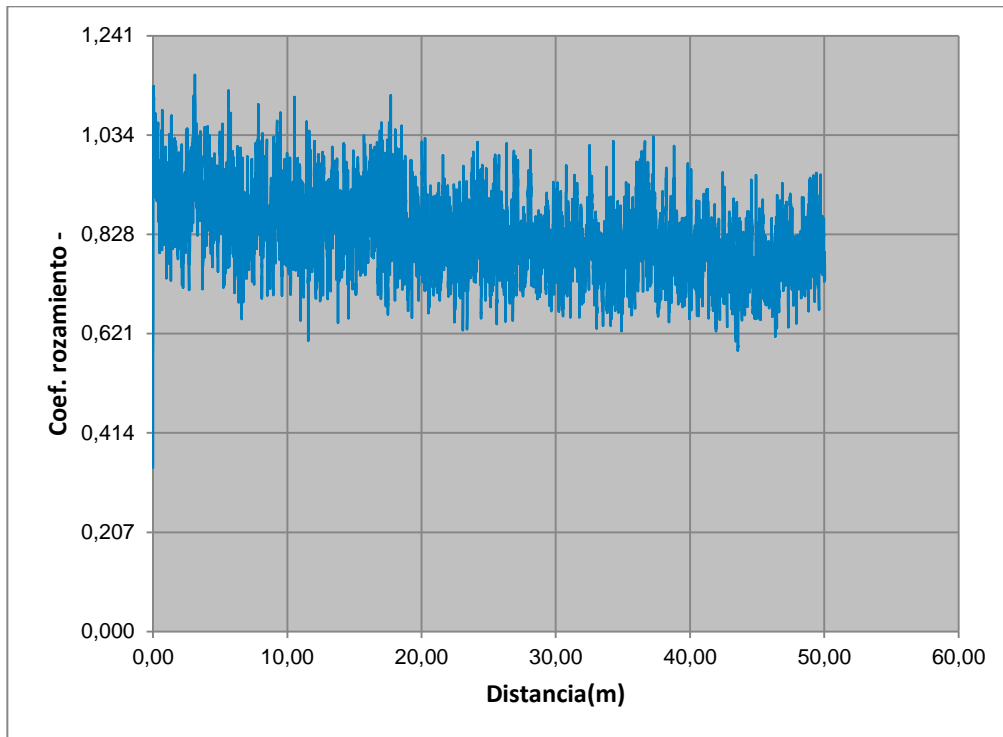


Figura 8.9: Gráficas de coeficiente de fricción (estándar): a) SUSTRATO, b) TEOS, c) TEOS+ISOBTEOS y d) TEOS+ISOBTEOS+nanopartículas

Se realiza los ensayos sobre el sustrato y sobre cada uno de los recubrimientos. En las cuatro gráficas vemos como siguen un comportamiento similar, con un aumento del coeficiente de fricción al principio debido al aumento de asperezas entre pin y superficie y luego vemos cómo se va estabilizando una vez que ha llegado al sustrato.

Para tomar como referencia, realizamos el mismo ensayo sobre el sustrato sin recubrir y nos da un valor de coeficiente de fricción de 0,87.

En el recubrimiento TEOS se observa como al principio hay un aumento de fricción debido al aumento de asperezas entre pin y la superficie llegando a 0,97 como valor máximo. Pasado un tiempo el coeficiente de fricción se estabiliza debido a la adhesión del recubrimiento y la disminución de rugosidad en la huella de desgaste. El valor que tenemos es 0,73 para el ensayo con TEOS. Este es el valor que nos interesa y el que tomamos en cuenta a la hora de hacer el ensayo de fricción. De los 4 ensayos realizados en estas condiciones, es el que menor coeficiente de fricción tiene.

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6

Con precursor TEOS+ISOBTEOS tenemos la forma de la gráfica igual que en el recubrimiento anterior. El coeficiente de fricción nos da un valor medio 0,80.

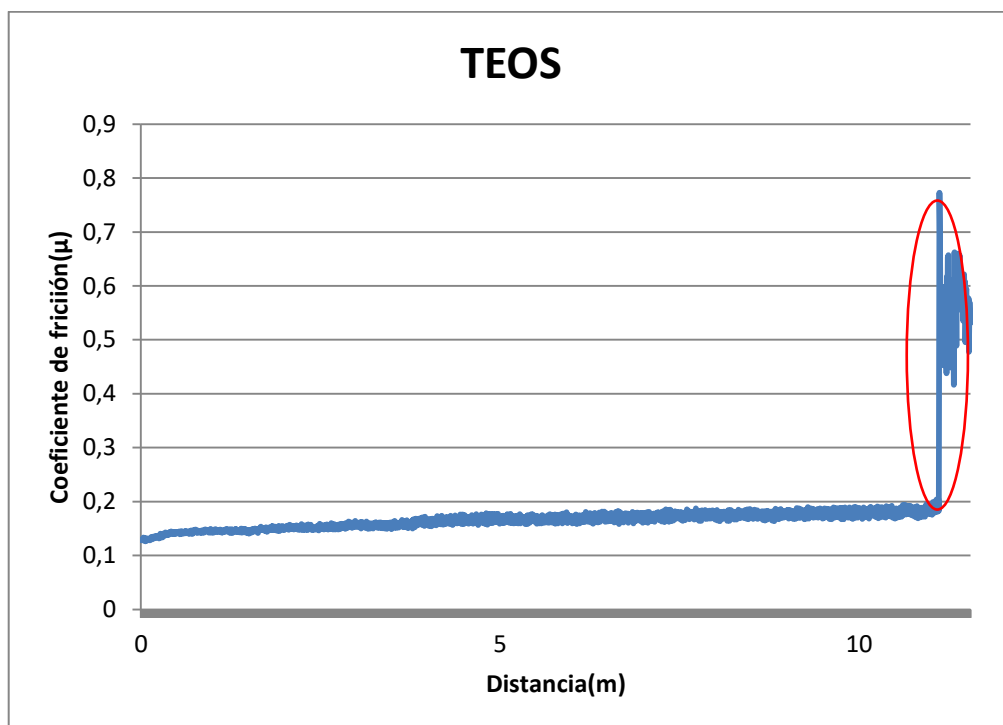
Con precursor TEOS+ISOBTEOS+nanopartículas el coeficiente de fricción que obtenemos es el mayor de los tres tipos de recubrimientos, obteniendo como valor 0,83. El que tengamos en este recubrimiento el valor máximo es por el aumento de rugosidad debido al añadir nanopartículas, al aumento de la dureza del recubrimiento y que las nanopartículas actúan en el ensayo como partículas abrasivas

Los tres coeficientes de fricción son parecidos al del sustrato debido a que el recubrimiento se desprende rápidamente y la mayor parte del ensayo se realiza sobre el sustrato.

8.3.3 ENSAYO PROPIO RECUBRIMIENTO

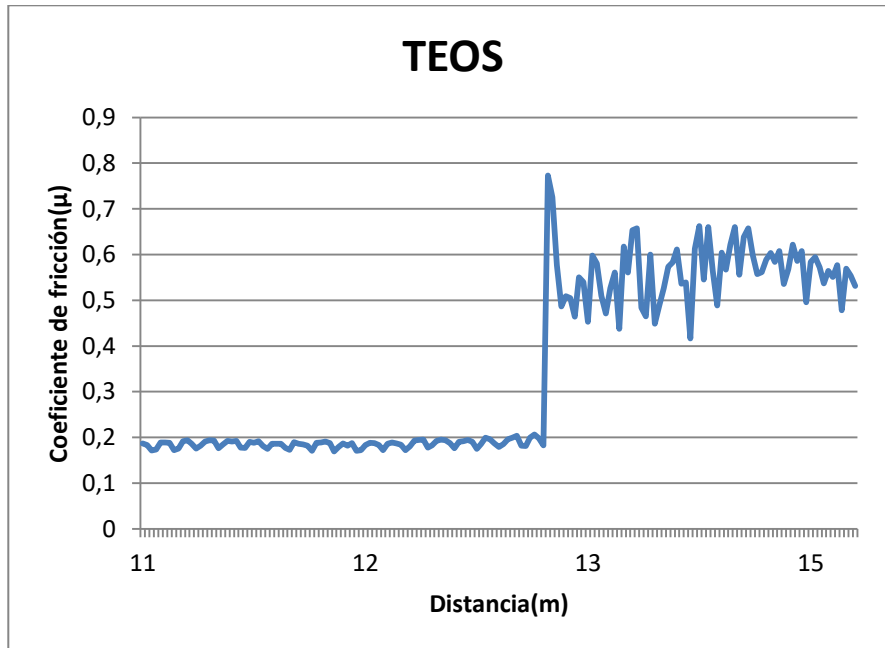
Una vez realizados los ensayos anteriores, se decide hacer un ensayo donde nos centremos en inicio del proceso de desgaste del recubrimiento hasta su rotura, es decir, hasta que vemos que llega al sustrato.

a)

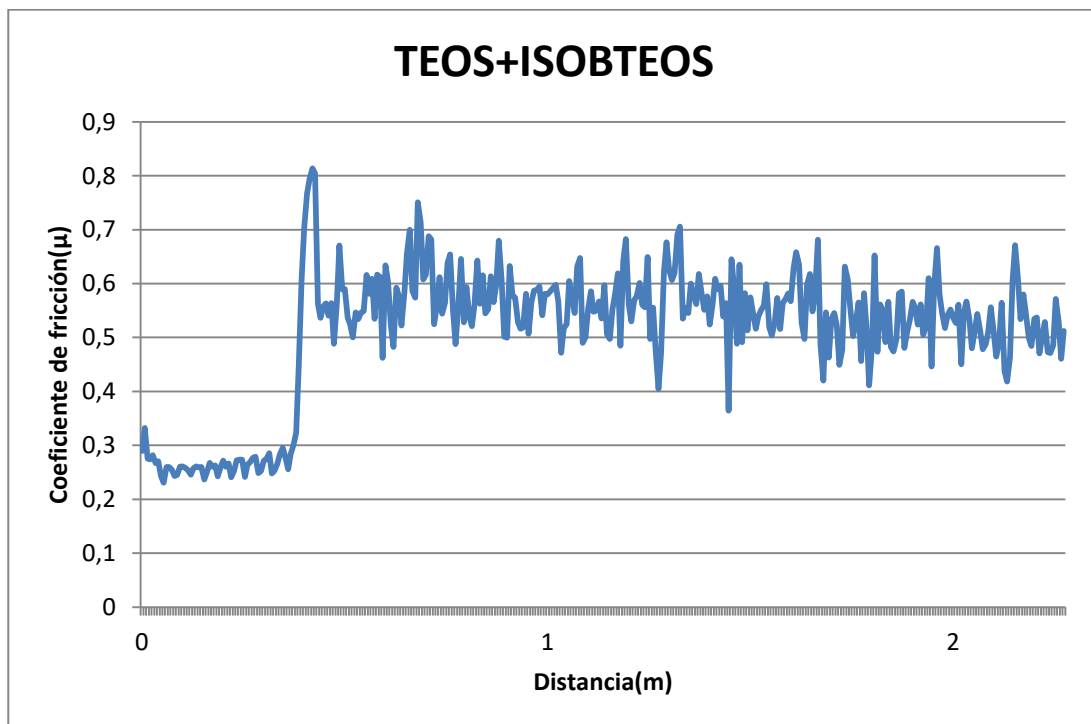


DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6

*Detalle (Gráfica arriba):



b)



c)

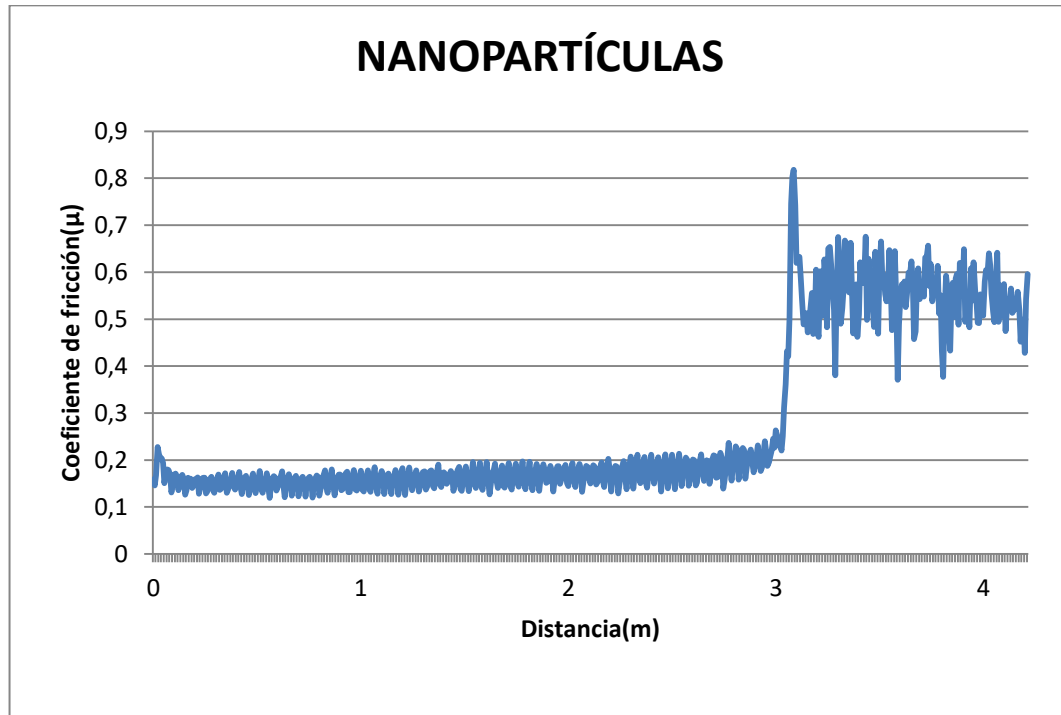


Figura 8.10: Gráfica coeficiente de fricción (recubrimiento): a) TEOS, b) TEOS+ISOBTEOS y c) TEOS+ISOBTEOS+nanopartículas

El primer ensayo que realizamos es el TEOS y es con bastante diferencia el que mejor comportamiento tiene debido a que en igualdad de condiciones, es el ensayo donde más distancia se ha recorrido. El ensayo nos da un coeficiente de fricción antes de llegar al sustrato de $\mu=0,17$

El segundo ensayo se hace sobre el TEOS+ISOBTEOS y como vemos la distancia recorrida antes de llegar al sustrato es considerablemente menor y se debe a que es el que mayor coeficiente de fricción posee. El ensayo nos da un coeficiente de fricción antes de llegar al sustrato de $\mu=0,26$

Por último realizamos un ensayo sobre el recubrimiento con nanopartículas y aunque su comportamiento en cuanto a distancia recorrida esté bastante lejos del TEOS, sí que se aprecia mejor comportamiento que el TEOS+ISOBTEOS. El ensayo nos da un valor de recubrimiento antes de llegar al sustrato de $\mu=0,17$. El coeficiente de fricción se asemeja al TEOS con lo que se considera que tiene buen comportamiento a fricción pero el problema puede residir en que las nanopartículas actúen como debris y desgaste antes el recubrimiento.

8.4 DESGASTE

Una vez obtenidos los coeficientes de fricción, nos interesa calcular el desgaste que ha sufrido cada una de las muestras durante los ensayos realizados en el tribómetro.

Vamos a tener en cuenta el ensayo estándar, ya que es donde más desgaste se ha producido y donde las condiciones del ensayo eran iguales para los cuatro tipos de ensayos y de esta manera poder compararlos.

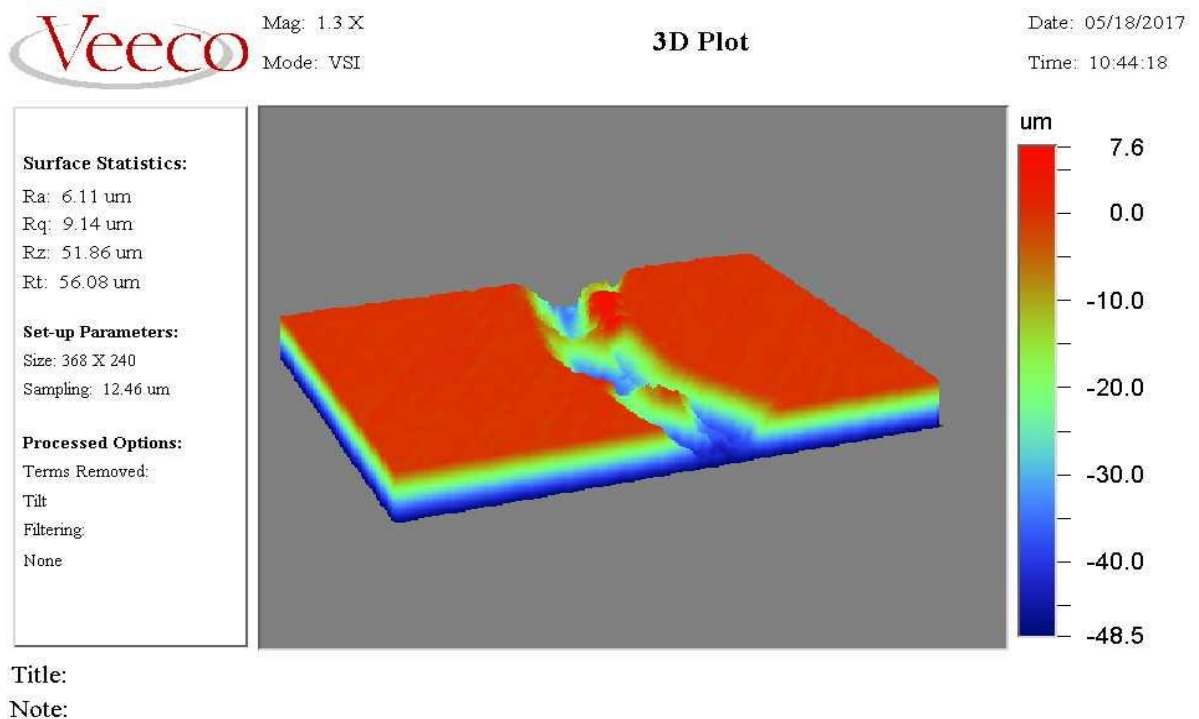
8.4.1 COEFICIENTE DE DESGASTE K

Una vez hecho el ensayo, con el interferómetro se toman datos de la huella de desgaste para calcular el desgaste producido en la muestra.

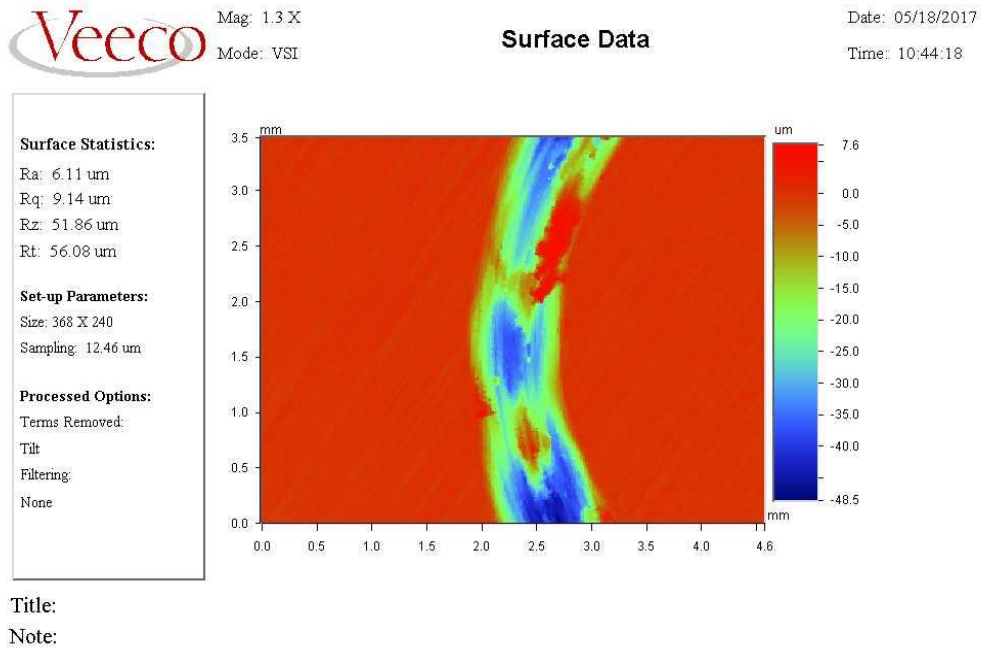
Como he indicado anteriormente, se toman datos del volumen perdido y el volumen desplazado y se calcula la media de los valores para cada recubrimiento .

El programa nos da imágenes del surco en 2D y 3D:

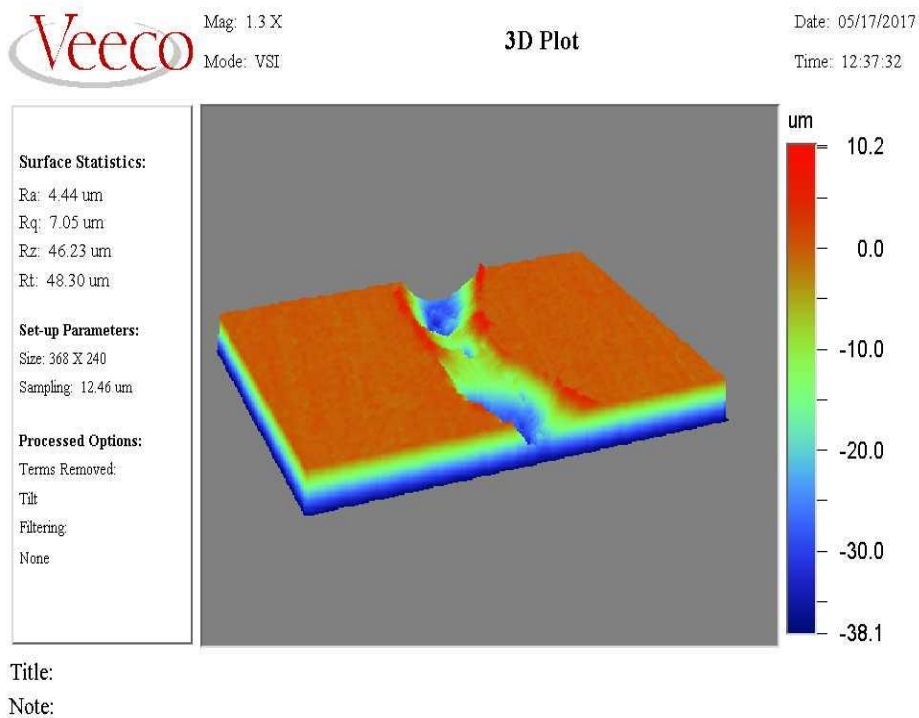
a)



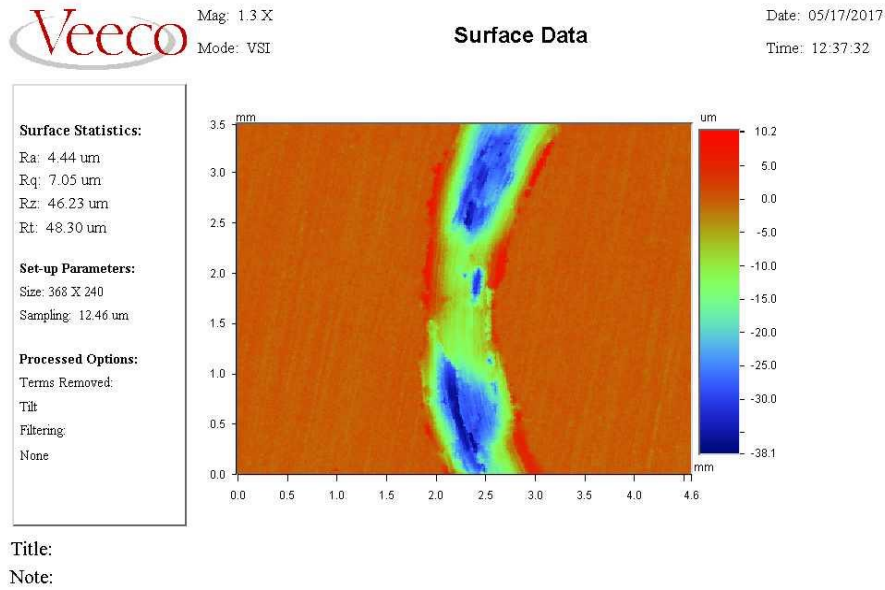
DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6



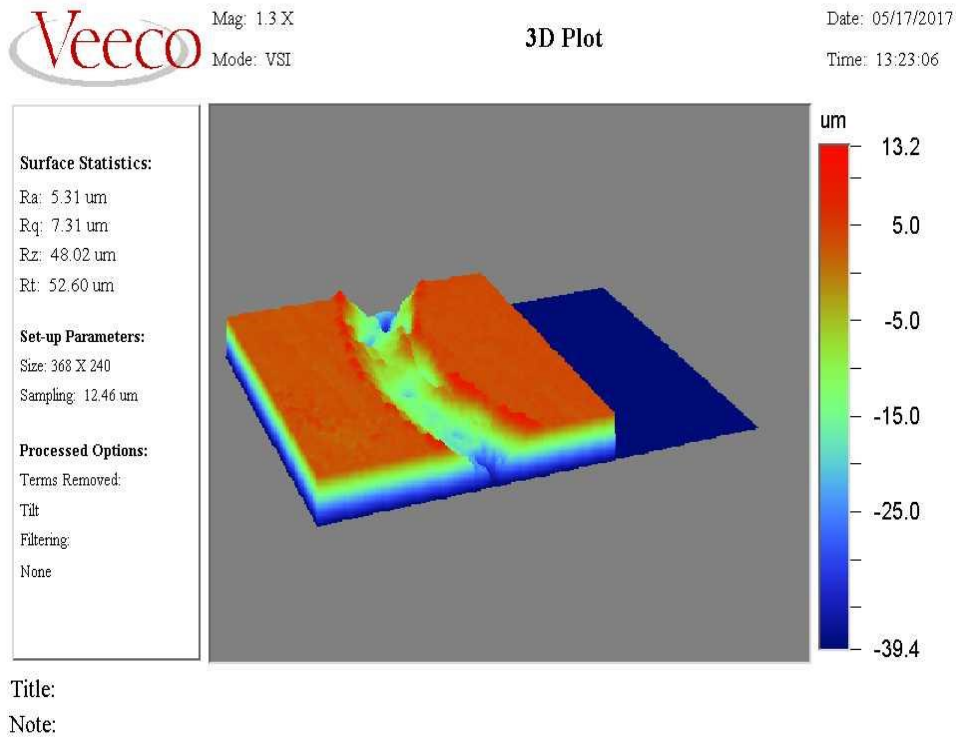
b)



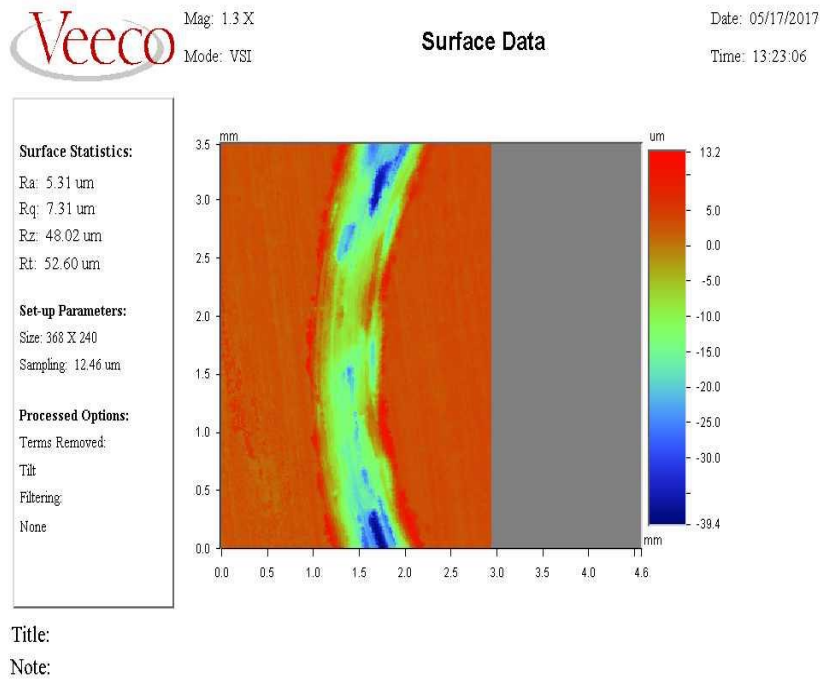
DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6



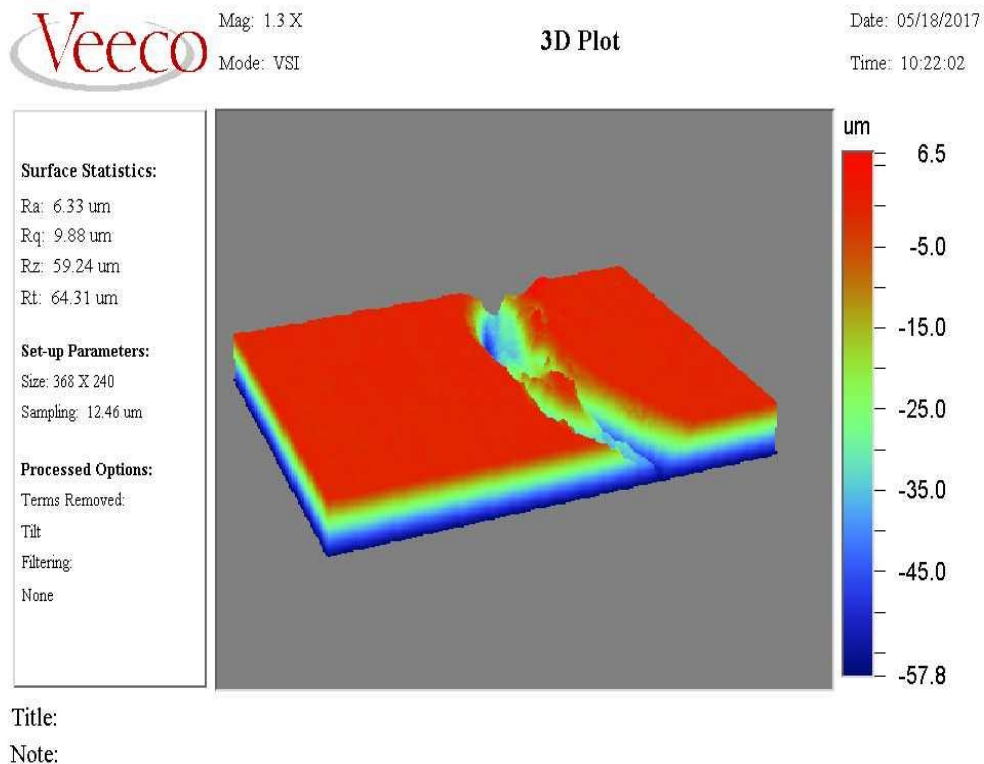
c)



DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6



d)



DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6

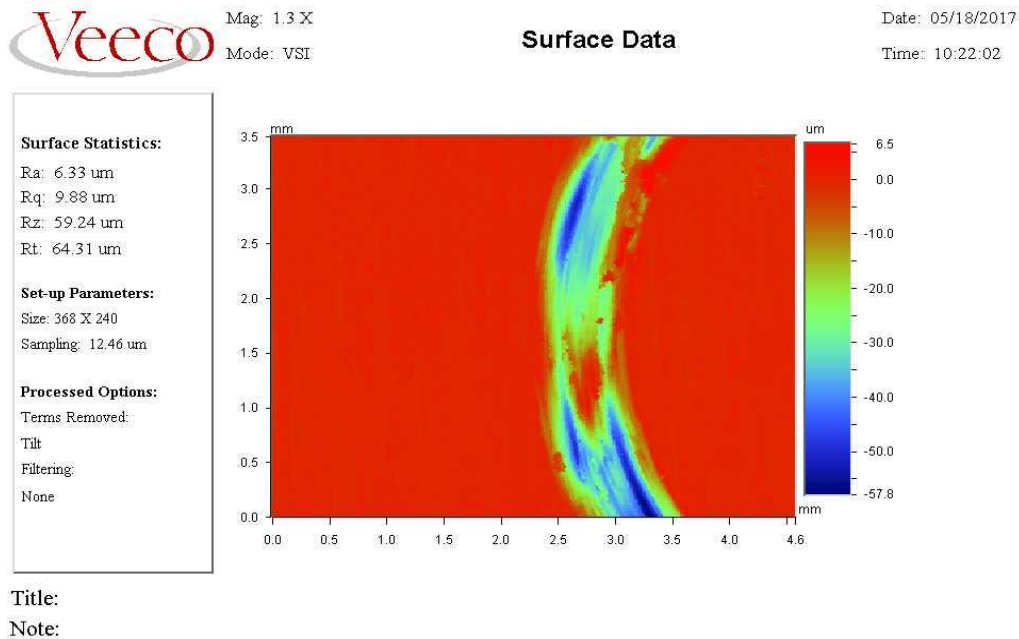


Figura 8.11: Surcos ensayo tribómetro; a)SUSTRATO, b)TEOS, c)TEOS+ISOBTEOS y d)TEOS+ISOBTEOS+nanopartículas

El software nos da los siguientes valores de volumen perdido y desplazado:

	ANCHO PISTA(μm)	VOLUMEN PERDIDO(μm^3)	VOLUMEN DESPLAZADO(μm^3)
SUSTRATO	825	$6,03 \cdot 10^7$	$6,40 \cdot 10^7$
TEOS	862	$3,66 \cdot 10^7$	$4,31 \cdot 10^7$
TEOS+ISOBTEOS	737	$4,08 \cdot 10^7$	$4,53 \cdot 10^7$
TEOS+ISOBTEOS+NANOPARTÍCULAS	812	$5,16 \cdot 10^7$	$5,54 \cdot 10^7$

Tabla 8.3: Valores volumen perdido y desplazado y ancho pista durante ensayo pin-on- disc

**DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y
TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE
ALUMINIO 6061-T6**

Para calcular la tasa de desgaste, vamos a utilizar la siguiente expresión:

$$K = \frac{\text{Vol desplazado}}{Q \cdot S \cdot L}$$

Donde Q es la carga aplicada en el ensayo de tribómetro, $S = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot n$ (r es radio de giro y n es el nº de ciclos) y $L = 3,491$ mm según nos indica el programa.

	COEF. ROZAMIENTO	K(m³/N*m)
SUSTRATO	0,87	$1,222 \cdot 10^{-10}$
TEOS	0,73	$8,231 \cdot 10^{-11}$
TEOS+ISOBTEOS	0,80	$8,658 \cdot 10^{-11}$
TEOS+ISOBTEOS+ NANOPARTÍCULAS	0,83	$1,058 \cdot 10^{-10}$

Tabla 8.4: Valores medios de los principales parámetros obtenidos de los ensayos de desgaste pin-on-disc de los distintos sistemas ensayados

Los valores de coeficientes de fricción son bastantes semejantes en los ensayos realizado. Esto se debe a que el recubrimiento ha aguantado poco durante el ensayo y principalmente el ensayo se ha realizado sobre el sustrato y por ello han salido coeficientes de desgaste tan elevados.

Los valores de la tabla de abajo, indican que los 3 tipos tienen mejor comportamiento al sustrato sin recubrir y esto se pueda deber a que partes del recubrimiento que se quedan sobre la huella de desgaste o sobre la bola y actúan cómo lubricante.

El recubrimiento que posee nanopartículas es el que mayor desgaste sufre debido a que las nanopartículas se desprenden generando un debris mucho más abrasivo y desgastando de esta forma más las muestras. En cuanto a los otros dos tipos de recubrimientos, el recubrimiento con precursor TEOS tiene el un ligero mejor comportamiento a desgaste debido a que es el que menor coeficiente de fricción tiene.

8.4.2 ANÁLISIS HUELLA DE DESGASTE

Una vez hechos los ensayos en tribómetro, se estudia la huella de desgaste que ha dejado el pin sobre la muestra y se comprueba qué tipo de desgaste ha tenido lugar durante el ensayo.

En el ensayo realizado a 50 metros, en los tres ensayos se ha llegado claramente al sustrato. En las imágenes que vemos abajo vemos como se ha producido un desgaste por adhesión haciendo que se produzca delaminación en el material y provocando la rotura de diferentes capas. En los bordes de la huella, se ve cómo se produce la rotura del recubrimiento y hay zonas donde la huella no llega a ser uniforme en cuanto a anchura. También se ven líneas de abrasión con lo que quiere decir que se ha producido desgaste por abrasión entre dos cuerpos.



DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y
TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE
ALUMINIO 6061-T6

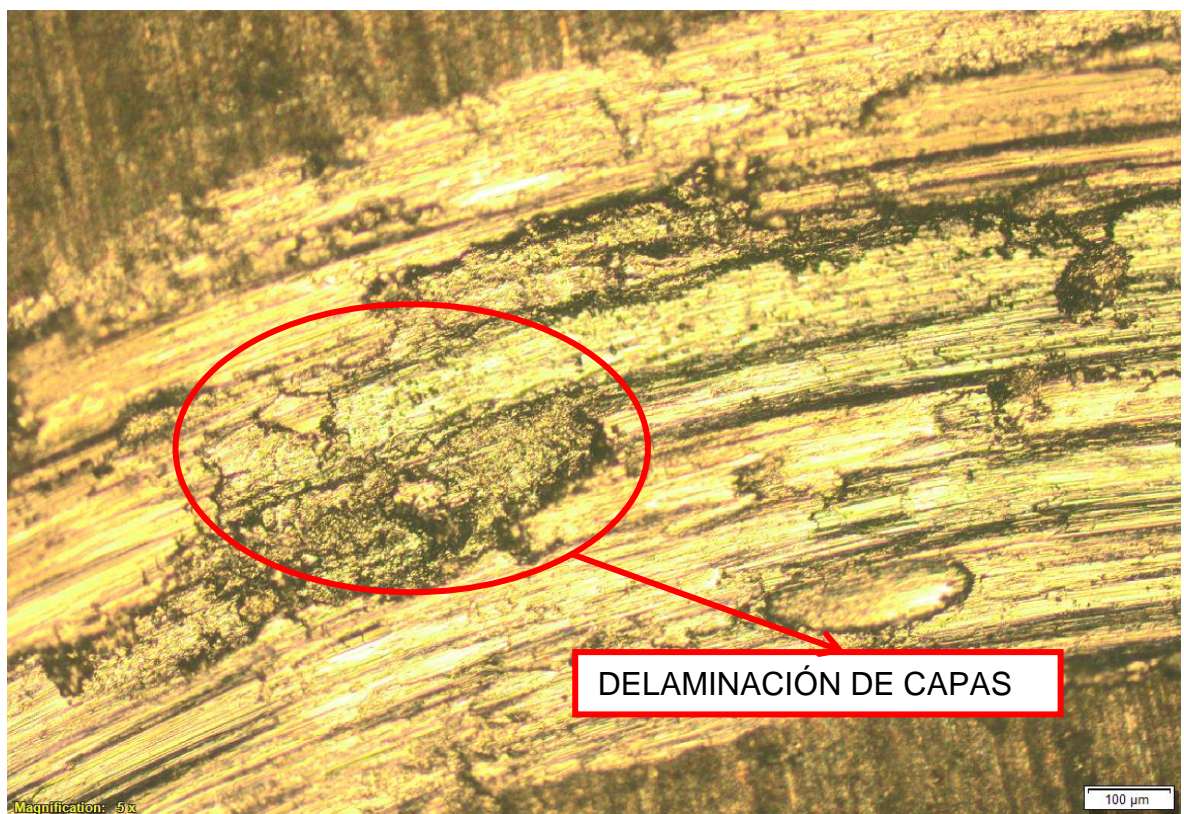
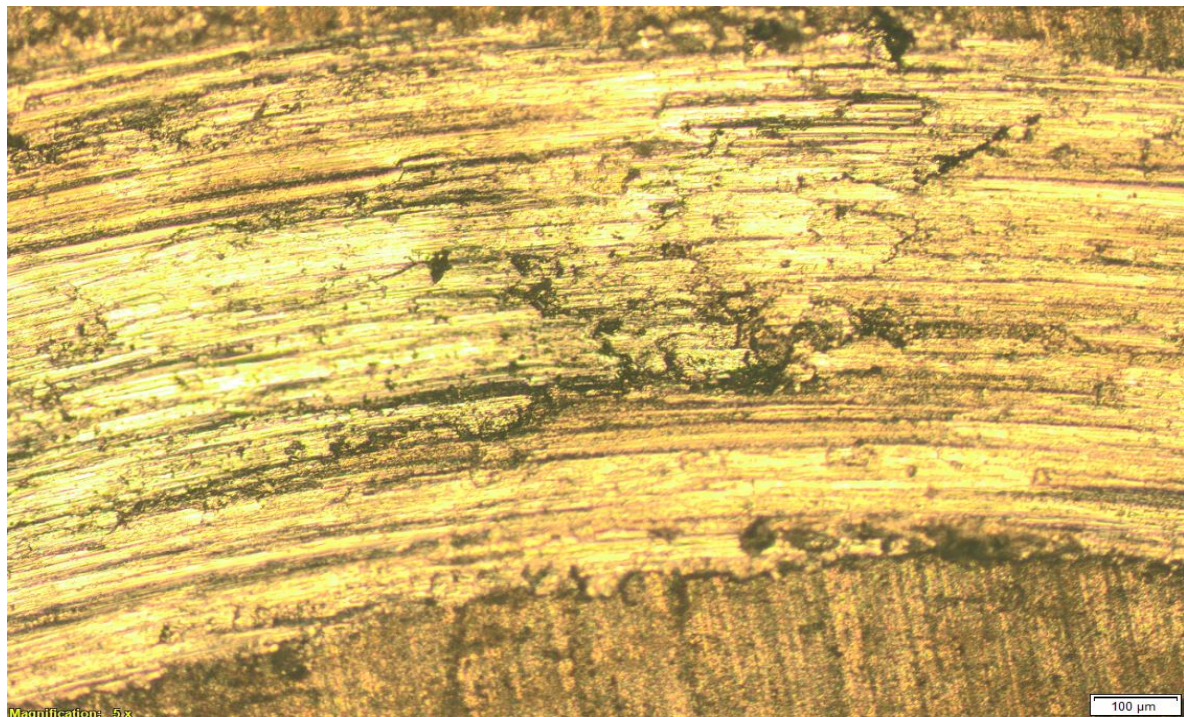
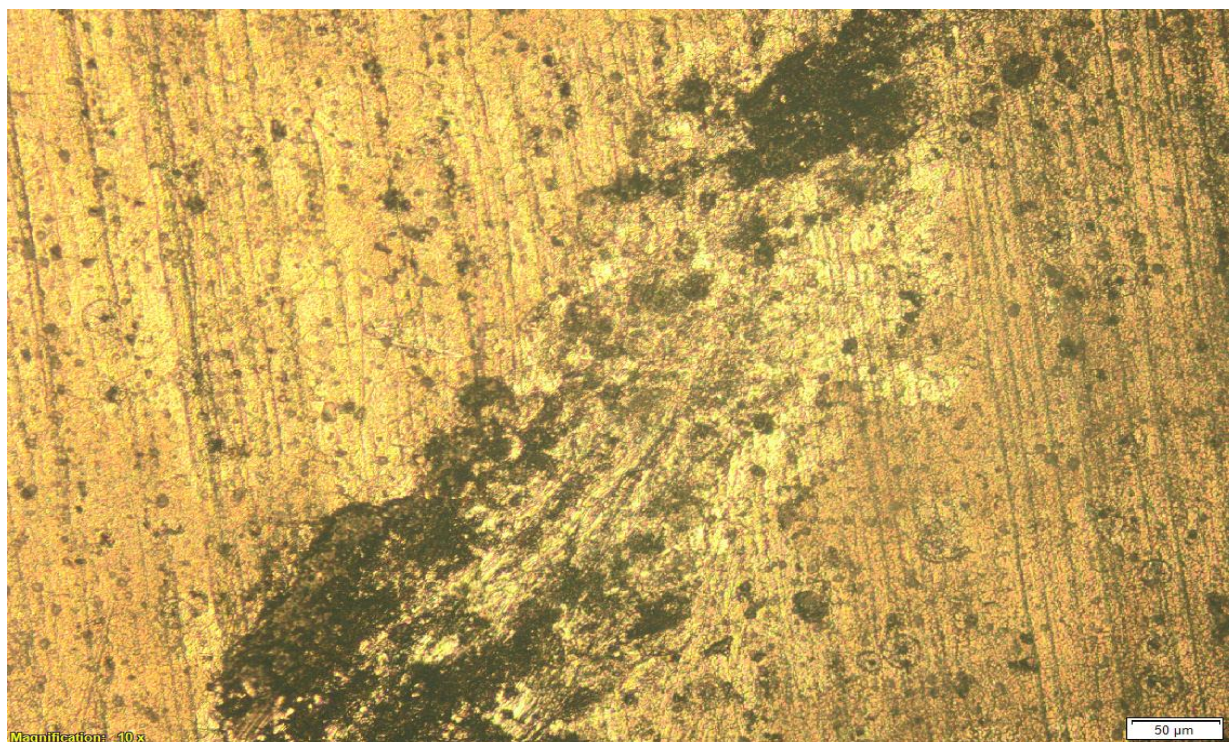
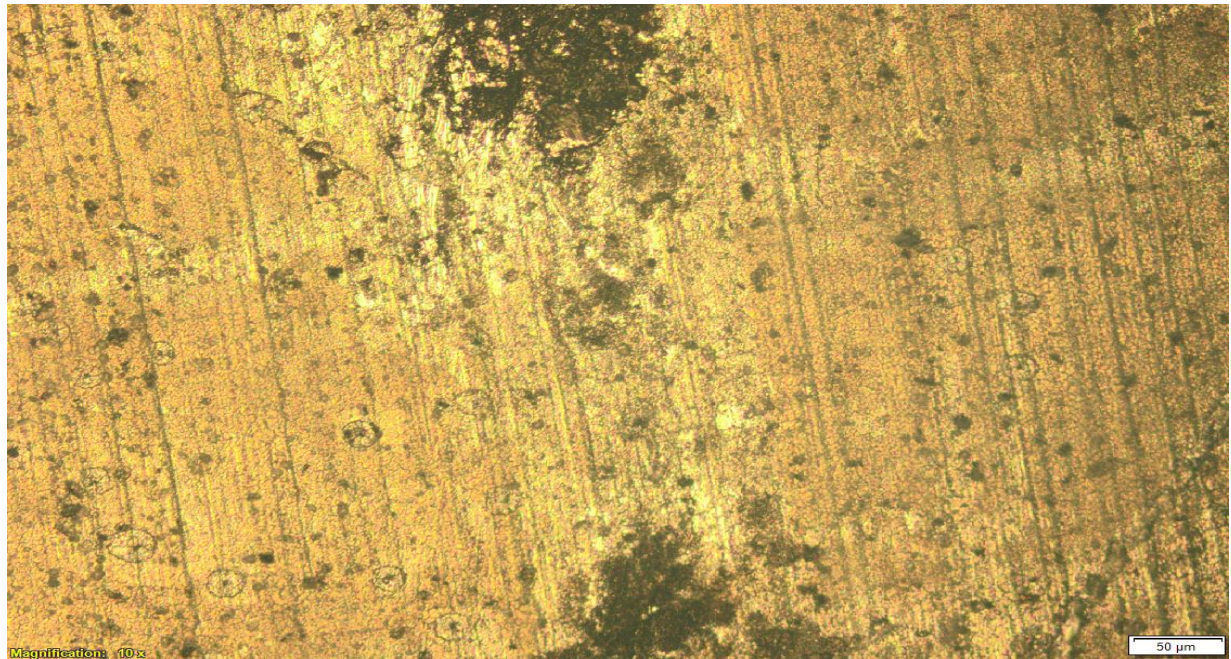


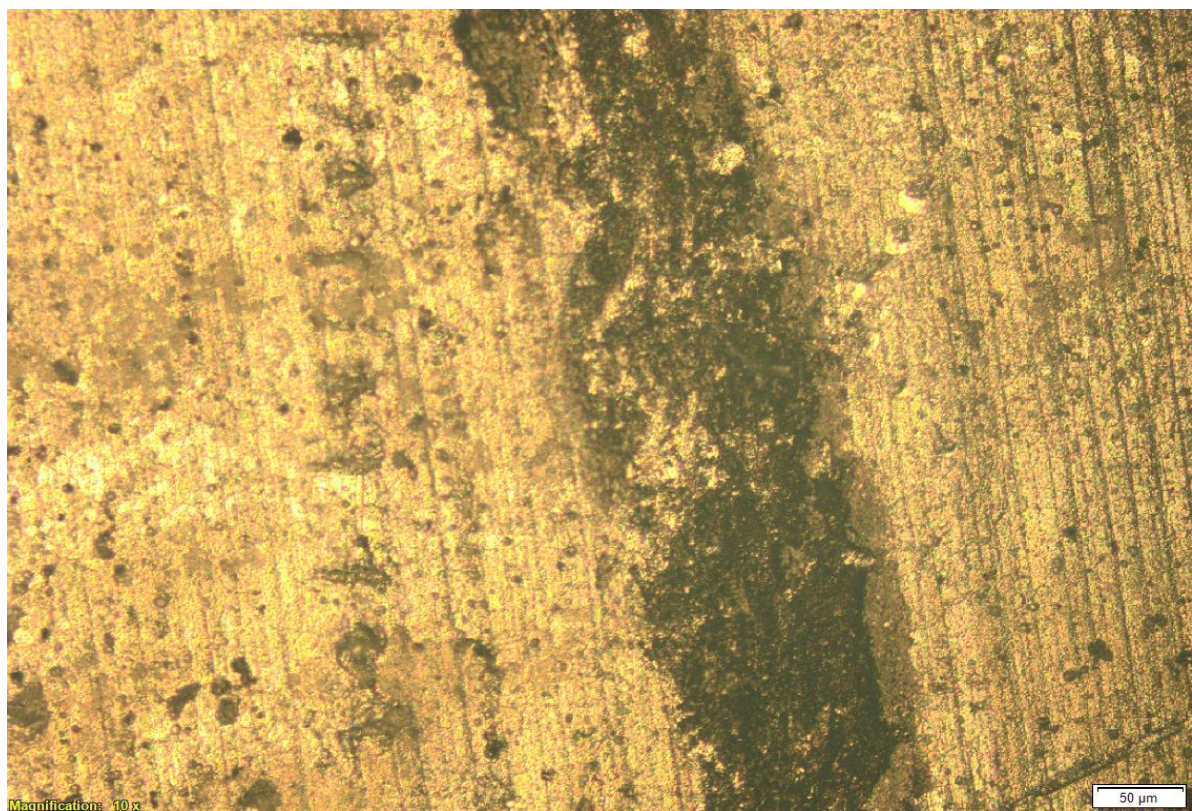
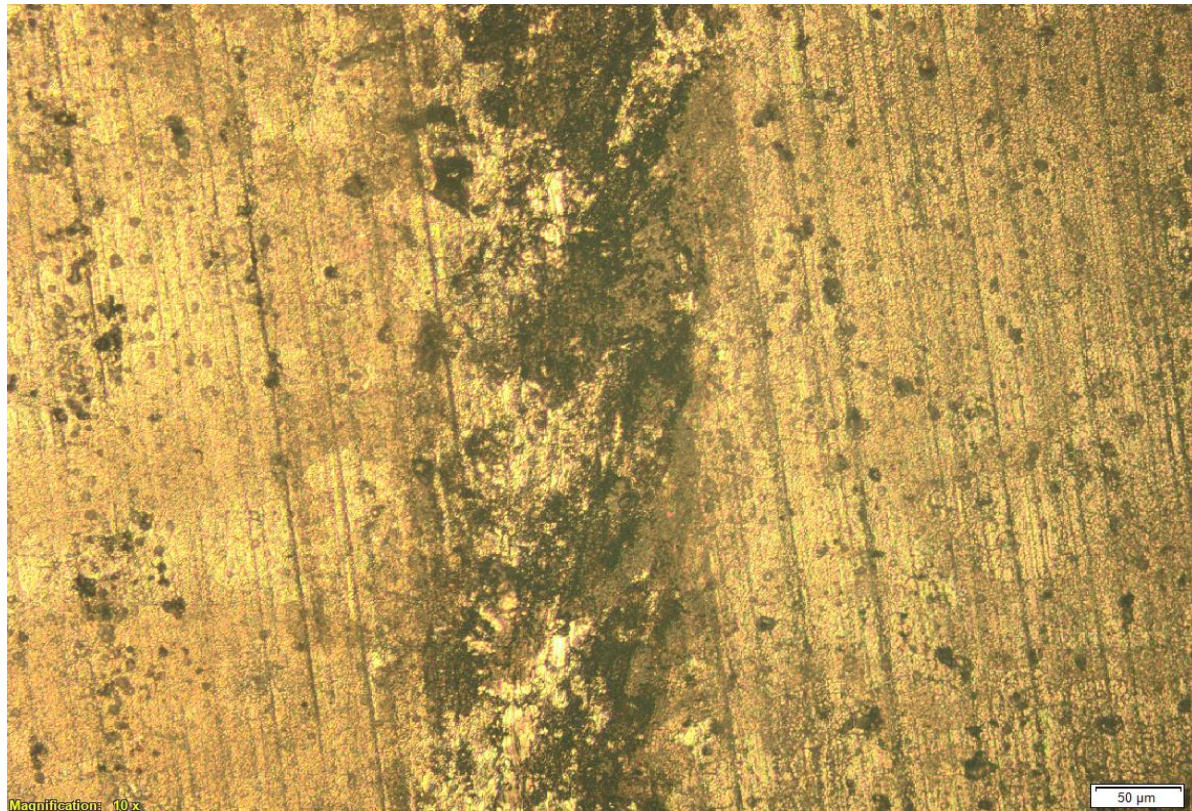
Figura 8.12: Huellas de desgaste (ensayo estándar)

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6

En los ensayos propios del recubrimiento, el desgaste logicamente fue menor como se demuestra en las siguientes imágenes. También incluyo imágenes de cómo se va produciendo el desgaste durante el ensayo.



DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y
TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE
ALUMINIO 6061-T6



DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y
TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE
ALUMINIO 6061-T6

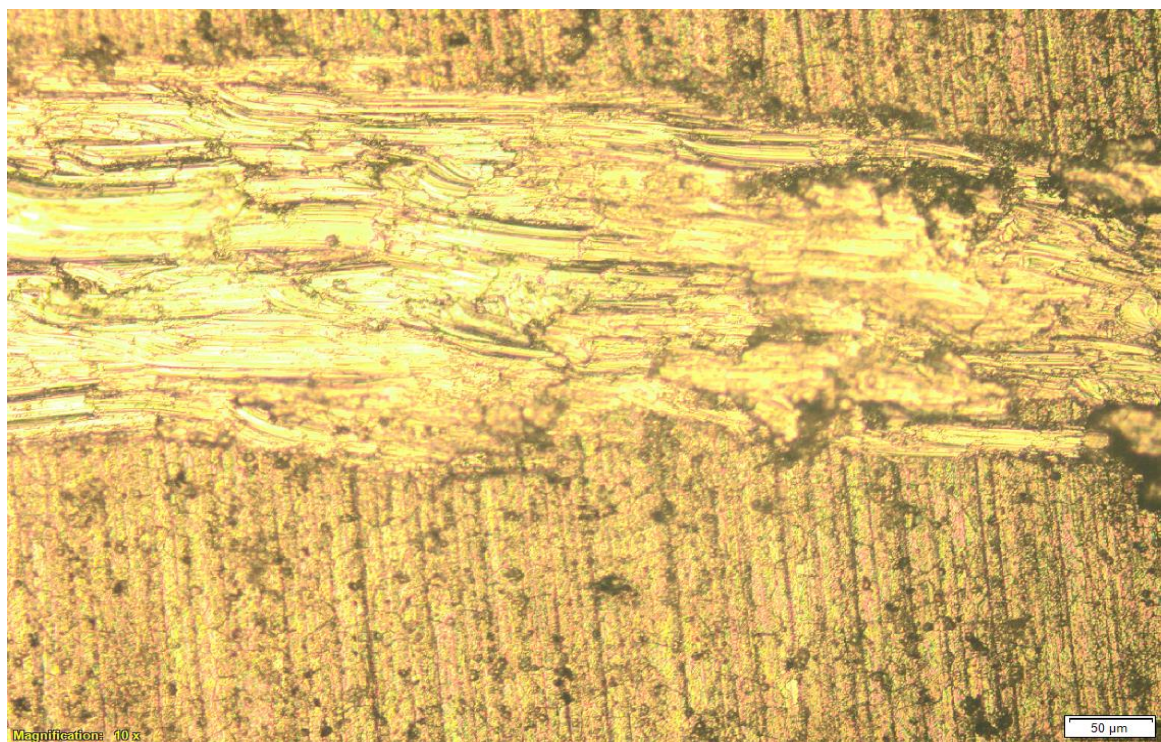
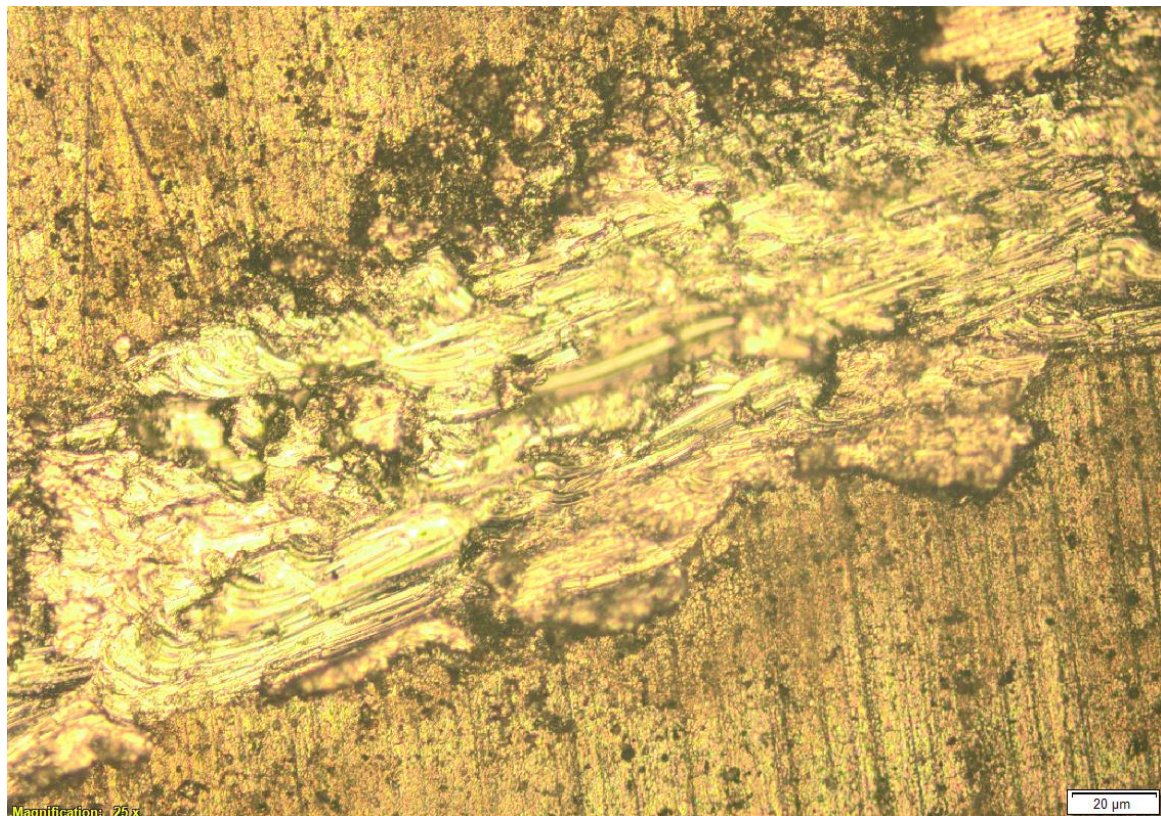


Figura 8.13: Huellas de desgaste (centrándonos recubrimiento)

8.5 MOJABILIDAD

Para el ensayo lo que se hizo es colocar 5 gotas sobre cada recubrimiento y a través de las imágenes y los valores que nos proporciona el programa, se hace una media del ángulo obtenido.

Cualquiera de los tres recubrimientos mejora el comportamiento del sustrato sin recubrir ya que el valor que obtenemos al realizar el ensayo sobre el sustrato es de un ángulo medio de $\theta = 50,14^\circ$.

GOTA 1
GOTA 2
GOTA 3
GOTA 4
GOTA 5
MEDIA: 50,14°
DESVIACIÓN ESTÁNDAR: 8,26°

Tabla 8.5: Valores ensayo mojabilidad SUSTRATO

Para el recubrimiento TEOS tuvimos el peor comportamiento en cuanto a hidrofobicidad respecto a los otros recubrimientos. La media del ángulo obtenido es $\theta = 69,6^\circ$

GOTA 1
GOTA 2
GOTA 3
GOTA 4
GOTA 5
MEDIA: 69,6°
DESVIACIÓN ESTÁNDAR: 2,26°

Tabla 8.6: Valores ensayo mojabilidad TEOS

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y
TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE
ALUMINIO 6061-T6

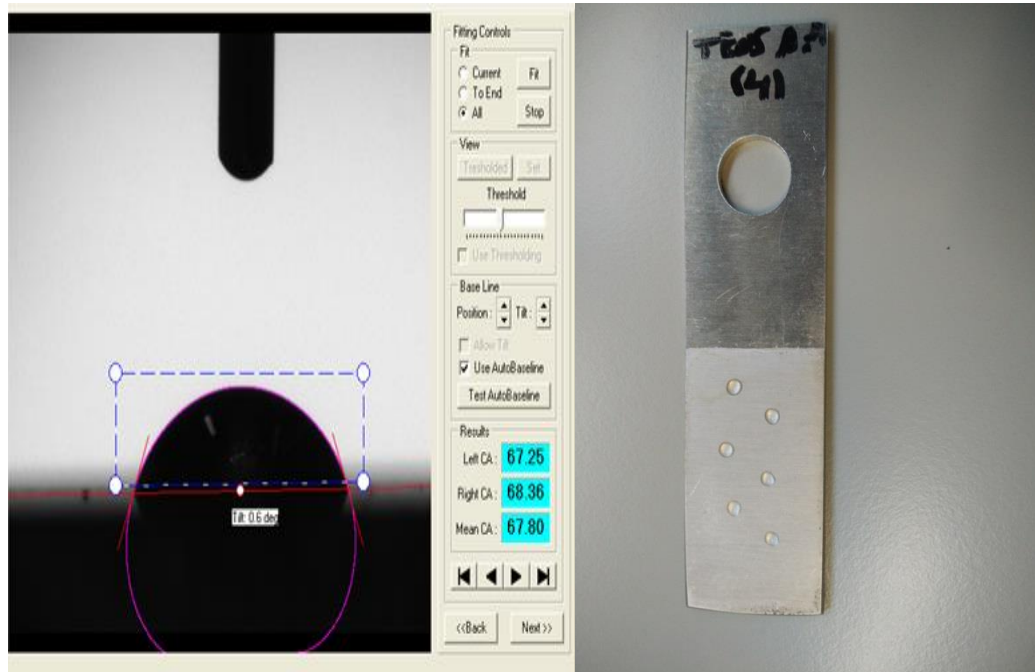


Figura 8.14: Ensayo mojabilidad TEOS

Para el recubrimiento TEOS + ISOBTEOS tuvimos un mejor comportamiento en cuanto a hidrofobicidad con respecto al TEOS. La media del ángulo obtenido es $\theta = 116^\circ$

GOTA 1
GOTA 2
GOTA 3
GOTA 4
GOTA 5
MEDIA: 116°
DESVIACIÓN ESTÁNDAR: 3,58°

Tabla 8.7: Valores ensayo mojabilidad TEOS+ISOBTEOS

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6

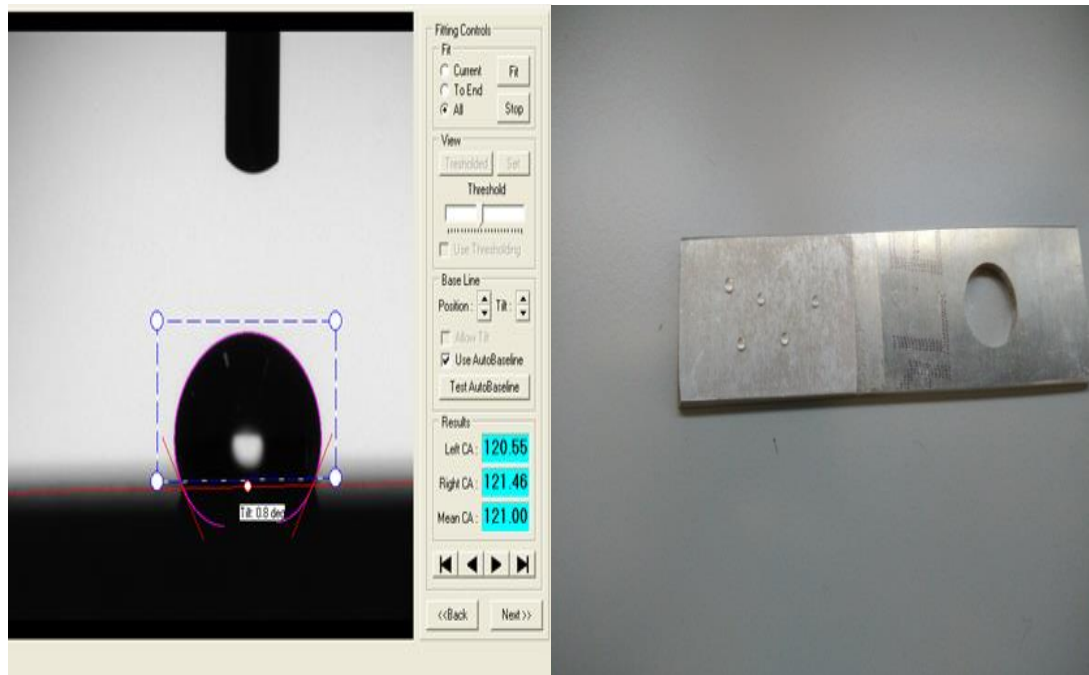


Figura 8.15: Ensayo mojabilidad TEOS+ISOBTEOS

El recubrimiento TEOS + ISOBTEOS + nanopartículas es el que mejor comportamiento ha tenido. La media del ángulo obtenido es $\theta = 130,87^\circ$. Es un comportamiento bastante bueno y queda claro que el añadir nanopartículas mejora claramente el comportamiento hidrófobo.

GOTA 1
GOTA 2
GOTA 3
GOTA 4
GOTA 5
MEDIA: 130,87°
DESVIACIÓN ESTÁNDAR: 3,77°

Tabla 8.8: Valores ensayo mojabilidad TEOS+ISOBTEOS+nanopartículas

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6

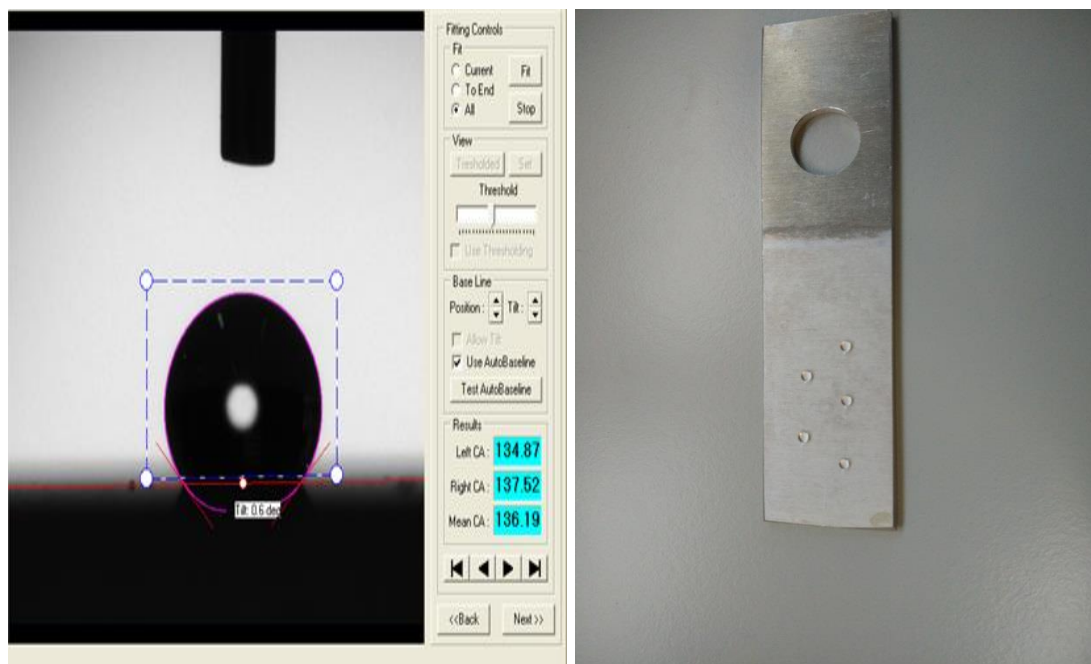


Figura 8.16: Ensayo mojabilidad TEOS+ISOBTEOS+nanopartículas

9. CONCLUSIONES

En este proyecto se ha querido estudiar el comportamiento mecánico, tribológico e hidrofílico de tres tipos de recubrimientos sol gel sobre sustratos de aluminio 6061-T6. Para la formación de los recubrimientos se utilizan tres tipos de precursores diferentes; TEOS, TEOS+ISO-BUTYTRIETHOXILANE y TEOS+ISO-BUTYTRIETHOXILANE+nanopartículas de silicio.

Las principales conclusiones son las siguientes:

- Ópticamente no hay grandes diferencias y la formación del recubrimiento en los tres casos ha sido óptima. El recubrimiento con nanopartículas se ve más homogéneo ya que las nanopartículas realizan su función de disminución de la contracción durante el curado y mejoran el efecto barrera.
- Cada recubrimiento tiene un espesor diferente siendo el recubrimiento con nanopartículas el de mayor espesor ($\approx 2,5 \mu\text{m}$).
- Los valores de rugosidad indican que las nanopartículas de silicio hacen que sea el recubrimiento con mayor rugosidad y en cuanto a los otros dos recubrimientos, sus valores R_a indican que su rugosidad es semejante.
- Las nanopartículas hacen que mejore la resistencia al rayado en el ensayo Pencil hardness llegando a un valor de 5H.
- Los ensayos de adherencia (scratch test) indican que a cargas bajas, estando sus valores entre 4,3 N y 9,8 N, se produce el desprendimiento del recubrimiento. El mejor valor de adherencia se da en el recubrimiento con nanopartículas.
- Durante los ensayos de tribómetro, los mecanismos tipo abrasivo y adhesión ocasionan el deterioro total del recubrimiento y la exposición del sustrato a bajas distancias recorridas, resultando altos coeficientes de desgaste y limitando el rango de aplicación de los recubrimientos en condiciones abrasivas o de alta exigencia mecánica.
- En el ensayo de bola de acero el recubrimiento se deteriora rápidamente y se estabiliza en el sustrato dando un valor aproximado de $\mu=0,8$ que sería el coeficiente de fricción entre bola de acero rodamiento y el sustrato.

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO 6061-T6

- En los ensayos propios del recubrimiento realizados con bola de alúmina, el TEOS es el que mejor comportamiento ha tenido en base a mayor distancia recorrida antes de llegar al sustrato y un coeficiente de fricción semejante al de nanopartículas ($\mu=0,17$). El TEOS+ISOBTEOS es el que menor distancia recorre y mayor coeficiente de fricción tiene ($\mu=0,26$).
- En estos ensayos centrados en el recubrimiento, una vez llegado al sustrato y estabilizarse tendríamos un valor aproximado de $\mu=0,6$ que sería el coeficiente de fricción entre alúmina y el sustrato.
- El ensayo de mojabilidad , las nanopartículas confieren al recubrimiento una mejora en cuanto a hidrofobicidad siendo el recubrimiento con mejor comportamiento y se comprueba que la rugosidad juega un papel importante ya que es el recubrimiento que mayor rugosidad tiene.

10. REFERENCIAS

1. S. Frankenstein, A.M. Tuthill, "Ice Adhesion to Locks and Dams: Past Work; Future Directions?" J. Cold Reg. Eng. 2002, 16, pp.83-96.
2. F. Wang et al., "A Facile Superhydrophobic Surface for Mitigating Ice Accretion" Properties and Applications of Dielectric Materials 2009, pp.150-153.
3. "Tribología,fricción, desgaste y lubricación".Universidad de Cuautitlán. Felipe Díaz del Castillo,2007.
4. P.C. Hiemenz, "*Principles of Colloid and Surface Chemistry*", Marel Dekker,1977, New York.
5. J. Livage, J. Lemerle, Ann. Rev. Mater. Sci. 12 (1982) 103.
6. J.P Flory,"Principles of Polymer Chemistry", Crnell University Press, 1979, Ithaca,New York.
7. C.J. Brinker, J. Non-Cryst. Solids 100 (1988) 31.
8. C.A Milea, C.Bogatu, A.Duta, "The influence of parameters in silica sol-gel process";University of Brasov,2011.
9. Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing. Brinker C and Scherer,G,1990.
- 10.J. Puetz, G. Gasparro, M.A. Aegerter, Thin Solid Folms 442 (2003) 40.
- 11.L. Chu, M. I. Tejedor-Tejedor and M. A. Anderson, "Particulate sol-gel route for microporous silica gels," Microporous Materials, vol. 8, pp. 207-213,1997.
- 12.H. Boonstra and C. A. M. Mulder, "Effect of hydrolytic polycondensation of tetraethoxysilane on specific surface area of SiO₂ gels," J. Non Cryst. Solids, vol. 105, pp. 201-206, 1988.
- 13.J. D. Mackenzie, "Sol-gel research – Achievements since 1981 and prospects for the future," J. Sol Gel Sci. Technol., vol. 26, pp. 23-27, 2003.
- 14.T. Sasaki and K. Kamitani, "Preparation of thick and hard coating films via sol-gel process with a low temperature treatment," J. Sol Gel Sci. Technol., vol. 46, pp. 180-189, 2008.
- 15.M. Nabavi, S. Doeuff, C. Sanchez and J. Livage, "Chemical modification of metal alkoxides by solvents: A wayto control sol-gel chemistry," Non Cryst. Solids, vol. 121, pp. 31-34, 1990.
- 16.B. S. Shukla and G. P. Johari, "Effect of ethanol on the density and morphology of monolithic SiO₂ glass prepared by the sol-gel method," Non Cryst.Solids, vol.101, pp. 263-270, 1988.

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y
TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS SOL GEL SOBRE SUSTRATOS DE
ALUMINIO 6061-T6

17. V. Matějec, K. Rose, M. Hayer, M. Pospíšilová and M. Chomát, "Development of organically modified polysiloxanes for coating optical fibers and their sensitivity to gases and solvents," *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 39, pp. 438-442, 1997.
18. J. Estella, J. C. Echeverría, M. Laguna and J. J. Garrido, "Effects of aging and drying conditions on the structural and textural properties of silica gels," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 102, pp. 274-282, 2007.
19. "Caracterización de precipitados en la aleación de aluminio 6061 por medio de microscopía de fuerza atómica". Maribel de la Garza Garza; 1999.
20. "Comportamiento frente a corrosión y desgaste de recubrimiento de sílice sol gel sobre material compuesto Al-SiC". Jesús López Galisteo; 2007
21. <http://www.aluminiosymetalesunicornio.com.mx/6061.html>
22. "Nanocompuesto de sílice". Evonik industries
23. "Review on sol gel coatings: Process, Techniques and Optical Applications". S.M Attia, Jue Wang, Jun Shen and Jianhua MA, 2002.
24. Evaluación tribológica de recubrimientos híbridos tipo sol-gel SiTiZr (10/20/70 y 10/70/20). Juan Pablo Vega Triana; Adriana Castro Vargas; Biviana Parada Albarracín; Enrique Vera López; Yaneth Pineda, 2012.
25. Castro Martín M.Y. Recubrimientos protectores obtenidos por deposición electroforética (EPD) a partir de suspensiones sol-gel, Madrid, España: Universidad Autónoma de Madrid; 2003
26. Alvarado Rivera J. Procesamiento y caracterización de recubrimientos híbridos cerámico-polímero (sitio en internet). Centro de investigación y de estudios avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Querétaro. Disponible: <http://qro.cinvestav.mx/~ceramics/hibridos.htm>.
27. Propiedades mecánicas de películas híbridas sobre acero inoxidable 304. Jorge H. Bautista-Ruiz, William Aperador, Arnoldo E. Delgado; 2011.