Journal of Materials Education
Universidad Autónoma del Estado de México: University of North Texas
vsm@.uaemex.mx
ISSN (Versión impresa): 0738-7989
MÉXICO

2003
Witold Brostow / Jean-Laurent Deborde / Magdalena Jaklewicz / Przemyslaw Olszynski
TRIBOLOGÍA CON ÉNFASIS EN POLÍMEROS: FRICCIÓN, RESISTENCIA AL RAYADO Y AL DESGASTE
Journal of Materials Education, año/vol. 25, número 4-6
Universidad Autónoma del Estado de México: University of North Texas
Toluca, México
pp. 119-132

Red de Revistas Científicas de América Látina y el Caribe, España y Portugal

Universidad Autónoma del Estado de México

Red ALyC LA HEMEROTECA CIENTÍFICA EN LÍNEA www.redalyc.org

Journal of Materials Education Vol. 24 (4-6): 119-132 (2003)

TRIBOLOGÍA CON ÉNFASIS EN POLÍMEROS: FRICCIÓN, RESISTENCIA AL RAYADO Y AL DESGASTE

Witold Brostow[1], Jean-Laurent Deborde[2], Magdalena Jaklewicz[3] y Przemyslaw Olszynski[4]

[1]Laboratory of Advanced Polymers and Optimized Materials (LAPOM), Department of Materials Science and Engineering, University of North Texas, Denton, TX 76203-5310, USA; *brostow@unt.edu; http://www.unt.edu/LAPOM*
[2]LAPOM; now at Lehrstuhl für Werkstoffe und Nanoelektronik, Ruhr Universität, Gebäude IC 2/144, D-44780 Bochum, Germany
[3]Department of Mechanical and Industrial Engineering, Concordia University, 1455 Blvd. de Maisonneuve West, H1441 Montreal, P.Q., Canada H3G 1M8
[4]Centre for Polymer Science and Technology, Department of Physics and Astronomy, University of Leeds, Leeds LS2 9JT, United Kingdom

RESUMEN

Se proporcionan las bases y se discute la importancia de la Tribología en Ciencia de Materiales e Ingeniería, con énfasis en la Ciencia de Polímeros e Ingeniería. Proponemos una caracterización metodológica y explicamos los métodos de determinación de la fricción estática y dinámica – que se puede ejecutar con una simple máquina de prueba mecánica. Damos un ejemplo de los resultados de fricción para un sistema combinado de polímeros termoestables + termoplásticos. Describimos los métodos clave para caracterizar la resistencia al rayado (profundidad de penetración, recuperación del rayado) - aplicable a toda clase de materiales. Damos ejemplos de pruebas de rayado que resultan de un diente humano desgastado y también para un cristal líquido polimérico sometido a campos magnéticos. Se discute una medida cuantitativa reciente de desgaste basada en rayaduras múltiples. Finalmente, se da un ejemplo pedagógico en cuanto al uso de la tribología para crear un ingenioso aparato medico: hay fricción cuando se necesita asegurar la totalidad del aparato y virtualmente no hay fricción cuando se lleva a cabo la descomposición del aparato.

Palabras clave: *fricción, resistencia al rayado, curado viscoelástico del rayado, determinación del desgaste, jeringas no re usables, tribología polimérica, nanohíbridos.*

INTRODUCCIÓN

La caracterización tribológica de materiales tiene que ver con *fricción, desgaste, resistencia al rayado, y diseño de superficies interactivas en movimiento relativo.*

La *Lubricación* es considerada en algunas ocasiones como un componente, pero se puede incluir en el diseño, particularmente aquel que tenga que ver con la fricción y el desgaste.

Consideremos la Tribología desde el punto de vista del *usuario del material*. La reposición gradual de piezas metálicas por componentes poliméricos se lleva a cabo en varias industrias, notablemente en la manufactura automotriz y aeroespacial. El uso de materiales basados en polímeros se ha incrementado en el área de la odontología. Por esto resulta evidente la necesidad de entender el comportamiento tribológico de los polímeros – qué consecuencias tiene este hecho para la Ciencia de los Polímeros e Ingeniería (PSE) y de manera general para la enseñanza de la Ciencia de Materiales e Ingeniería (MSE).

J.E. Mark ha elaborado un libro crucial que refleja el estado contemporáneo de la PSE en el mundo[1]. En el índice temático de este libro no se encuentran los contenidos de tribología, desgaste, fricción y resistencia al rayado. Esta misma situación se refleja en el libro de Goldman[2] quien discute a fondo los modos de deformación del polímero, e incluso de la gran utilidad del libro de Lucas y sus colegas[3] acerca de la caracterización de los polímeros. Por otra parte, hay un libro de Rabinowicz[4] quien ha cubierto a fondo el estado actual de la tribología; su libro tiene que ver con metales casi exclusivamente. Evidentemente, la tribología está bien desarrollada para los metales pero no para los polímeros. Al mismo tiempo, la tribología de los metales no es todavía una parte integral frecuente de la enseñanza del MSE. También existe la tribología cerámica – necesaria en el proceso mecánico industrial en el que existe información sustancial de tribología para el cortado del metal y mecanizado cerámico, es decir, desgaste de herramientas, métodos de lubricación, etcétera[5].

Hay una importante razón por la que se ha desarrollado tan poco la tribología del polímero: es difícil. Para dar un ejemplo, en polímeros reforzados con fibra de carbono, la presencia de fibras baja la resistencia al desgaste de los polímeros bien diseñados[6]. *A priori* uno esperaría el efecto contrario, o sea que las fibras mejoraran la resistencia al desgaste. Un capítulo sobre polímeros de un libro suizo colectivo sobre tribología[7] consiste en su mayor parte en valores de fricción tabulados y diagramados.

En la siguiente sección se definen los conceptos básicos, así como ejemplos de tribología y sus aplicaciones.

CONCEPTOS BÁSICOS DE TRIBOLOGÍA

A pesar de que la metalurgia ha existido por miles de años, la tribología se incluye muy escasamente en los cursos de ese tema. Por consiguiente, ahora discutimos sobre los conceptos clave de la tribología.

La ciencia de la tribología (del griego: *fricción*) se concentra en la mecánica de contacto de interfases movibles que generalmente involucra a la dispersión de energía. Por esto la caracterización de la tribología del material tiene que ver con adhesión, fricción, desgaste, lubricación, resistencia al rayado y diseño de superficies interactuantes en movimiento relativo.

Adhesión es un término relativo a la fuerza requerida para separar dos cuerpos en contacto uno del otro. La *Fricción* se puede definir como la fuerza tangencial de resistencia a un movimiento relativo de dos superficies de contacto.

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

Donde N representa la fuerza normal y μ representa la fricción. Aquí se trabaja con dos valores. En una muestra inmóvil tenemos la *fricción estática*, particularmente la fuerza requerida para crear movimiento dividido por la fuerza que presiona a la vez el cruzamiento de superficies. Esta medida es frecuentemente conocida como el coeficiente estático de fricción, aunque –como lo señala desde hace mucho tiempo Lord Kelvin[8]– la palabra "coeficiente" no transmite información. Para una muestra en movimiento tenemos la *fricción dinámica* (también llamada *fricción cinética)*, que es la fuerza requerida para sustentar movimiento en una velocidad superficial especificada dividida por la fuerza que presiona a la vez el cruzamiento de superficies. De

manera similar se usa todavía el término de coeficiente dinámico de fricción.

La relación es comúnmente referida a las primeras leyes concernientes a la fricción formuladas en 1699 por Amontons[9,4], particularmente:

a) La resistencia causada por la fricción es proporcional a la carga;
b) Esa resistencia es independiente del área aparente de contacto.

La vida útil de los componentes cuya función tribológica que demanda ambientes es controlada por *el desgaste*. Usualmente esto es cuantificado evaluando la tasa de desgaste específica.

$$u_{sp} = V_{loss} / (F \cdot D) \qquad (2)$$

donde V_{loss} representa la pérdida volumétrica de la muestra, F la fuerza aplicada y D el total de la distancia deslizable. La Eq.(2) sirve como una introducción a la materia y en la sección 6 se discute detalladamente el desgaste.

La resistencia al rayado es uno de los parámetros más importantes de servicio. Un método contemporáneo para su determinación se define en la sección 5, pero permítanos proveer una introducción cronológica a esta área. Históricamente, las pruebas de rayado se diseñaron originalmente como una medida de adhesión de finas películas duras. La prueba fue propuesta primero por Heavens en 1950[10,11] e implementada en 1960 por Benjamin y Weaver[12] quienes fueron incluso responsables de desarrollar el primer modelo del fenómeno. Sin embargo, su modelo fracasó al describir el comportamiento de recubrimientos duros. La prueba de rayado consiste en deformar la superficie por hendidura bajo la carga de un bastón duro en movimiento. La carga aplicada se puede mantener constantemente incrementada continuamente o incrementada paso a paso. La menor carga a la que el recubrimiento se daña es llamada *la carga l crítica* L_c. Uno observa que la frase "es dañada" no es cuantitativa.

En 1985, Steinmann y Hintermann[13] usaron un método de prueba de rayado que confiaba en una señal de emisión acústica (AE) para determinar las cargas críticas para el TiC depositado por deposición de vapor químico sobre varios materiales de substrato. Su método de prueba de rayado reportó información como AE *versus* gráfica de carga. Esto provee una cierta capacidad para determinar la carga crítica L_c, tanto del punto donde aparece un fuerte signo acústico, o del punto máximo resultante. Sin embargo, aquí hay una trampa; si tenemos una película delgada polimérica sobre un sustrato duro de cerámica habrá una señal acústica fuerte cuando el punto duro alcance el fondo de la película y empiece a rayar la cerámica. En este punto no es sólo "dañada" sino cortada en dos. Sin embargo, AE también tiene un rol en la determinación moderna del rayado (Sección 5).

Kody y Martin desarrollaron una metodología de prueba de rayado muy sofisticada[14] que involucra cuantitativamente a la luz dispersa desde un polímero sólido o una superficie de polímeros compuestos debido a la deformación de la superficie. La técnica primero involucra la deformación del material de una manera controlada y reproducible. La máquina utiliza un estilo cónico de diamante para introducir rayados a una pieza delgada de material montado en un estado rotativo. El resultado puede ser usado para comparar la resistencia al rayado de los materiales con diferentes composiciones y diferentes texturas.

Hemos observado el inicio en la tendencia del cambio de partes metálicas a poliméricas en diferentes industrias. La principal razón en las industrias automotrices y aeroespaciales es el ahorro de energía. La densidad de los polímeros es generalmente más baja que la de los metales. Con una cantidad determinada de combustible, un coche con más componentes a base de polímeros puede cubrir una mayor distancia que un coche más pesado con más partes metálicas. A pesar de esto, como se discutió anteriormente, no es suficiente nuestro entendimiento sobre tribología de polímeros. No es necesario mencionar que las propiedades de fricción de los plásticos difieren notoriamente de aquéllas de los metales.

Las cerámicas son ampliamente frágiles que hasta las pequeñas rayaduras posteriores a la deformación puede resultar en una fractura. Con el uso de *lubricantes* se puede proveer menor fricción, así como protección contra rayaduras y desgaste para metales y cerámicas, pero no para los polímeros; ver más información en la Sección 6.

PREPARACIÓN DE MATERIALES

Así como en otras áreas de caracterización de materiales, los experimentales deben estar preparados y caracterizados por un procedimiento predefinido. Los siguientes estándares deben ser acentuados – aunque la tribología tiene un número relativamente menor de estándares en existencia mucho menores que los mecánicos. Todos los ejemplos estudiados deben tener la misma historia térmica. Para evitar la posibilidad de degradación por humedad u otros agentes del ambiente del material deberá usarse un método apropiado de almacenamiento.

Es conveniente hacer una lista de los factores que afectan las propiedades tribológicas de los polímeros[15]: estructura y posición de macromoléculas sobre la superficie; multifacético; grado de cristalinidad; tipo de polímeros, tal como homopolímeros, bloques co-poliméricos, etc.; composición para las aleaciones; orientación de cadenas adquiridas en el proceso tal como extrusión; estructura molecular lineal, bifurcadas o vinculadas, y distribución de masa molecular, ya que las pequeñas cadenas tienden preferencialmente a las superficies.

DETERMINACIÓN DE FRICCIÓN

Mecanismo

Para la determinación de la fricción estática y dinámica hay un estándar de ASTM[16]. La prueba del mecanismo debe permitir el uso de un vehículo móvil –del cual se anexa el ejemplo del paralelepípedo–, ver Fig. 1. El estándar[16] también permite la opción contraria, llamada el uso del vehículo estacionario con un plan movible. En la opción mostrada en la Fig. 1, la muestra fija en la parte posterior del vehículo se mueve sobre la superficie del plano creando resistencia a la fricción.

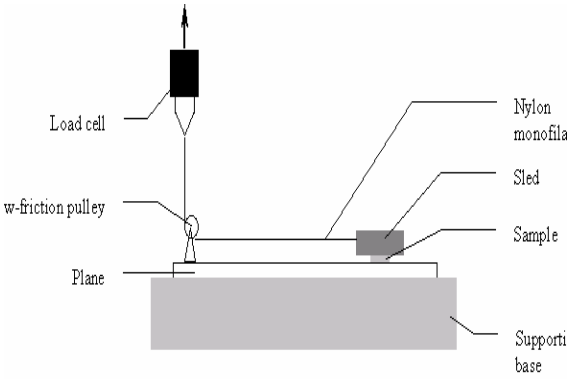


Figura 1. Armado de la prueba de fricción.

El estándar D 1894-90 especifica la velocidad de 150 mm/minutos, la temperatura de 23°C ± 2 °C y 50% ± 5% de humedad relativa. En la práctica también usamos velocidades más bajas para alcanzar mayor exactitud en muestras relativamente más pequeñas.

La fricción estática y dinámica se puede determinar convenientemente instalando un anexo de fricción a un mecanismo de prueba mecánica universal. Aquí se utiliza una batería para medir la fuerza necesaria para deslizar la muestra sobre un plano. El mismo estándar[16] también define el *deslizamiento* a través de una declaración cuidadosa. "En un sentido, es la antitesis de fricción". El deslizamiento de las superficies de metal y cerámicas pueden ser mejoradas usando lubricantes.

Condiciones de prueba

Una cámara ambiental se debe usar en caso de que sea necesario mantener condiciones isotermales. La batería debe ser apropiada a la fuerza existente en el sistema y el vehículo debe tener el peso nominal de acuerdo con los requerimientos estándar. Debe definirse un co-espécimen, tal como el plano estacionario de aluminio para una muestra móvil sobre un vehículo. Generalmente se deben realizar por lo menos diez pruebas y sus resultados reportados deben citarse junto con la información estadística apropiada.

Ejemplo de los resultados de fricción

En nuestro trabajo, usamos una máquina de prueba universal SINTECH de MTS Systems Corp., Eden Prairie, MN, USA, para determinar las características de fricción. Las pruebas se desempeñan a una temperatura ambiente de 24^0C. Se utiliza una batería de 44.6 N (10-lb.) y un vehículo con el peso nominal de 700 g, así como un espécimen co-referente de teflón.

En esta revista ya hemos discutido con anterioridad un amplio rango de aplicaciones de termosets epóxicos[17-19]. Estamos trabajando para extender aún más este rango[20-22].

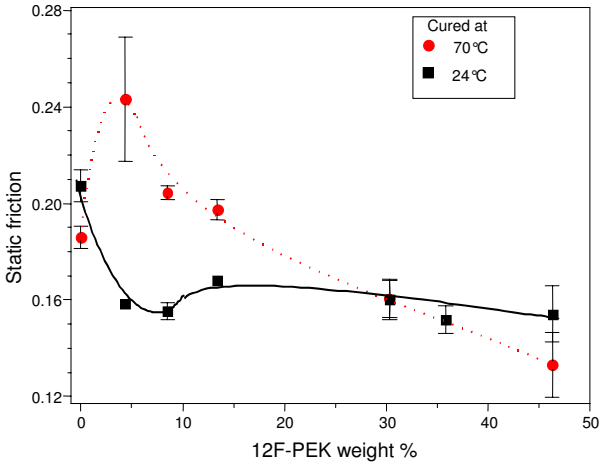


Figura 2. Fricción estática en el sistema epóxico + 12F-PEK como una función del porcentaje del peso del fluoropolímero: según Ref. 20.

La Figura 2 muestra los resultados obtenidos del cruzamiento de un epóxico comercial por un agente de curado en presencia de concentraciones variadas de un fluoropolímero (completamente poli fluorinado (arílico éter acetona), 12F-PEK)[20]. El curado se realizó a dos diferentes temperaturas. Los resultados mostrados en la Fig. 2 son promedios de 15-40 pruebas cada uno.

Vemos en la Fig. 2 que por ejemplo la adición de 2.5% de peso de fluoropolímero *incrementa* la fricción estática del material curado a 70°C pero *decrece* la fricción cuando el cruzamiento fue desempeñado a 24°C. Los resultados de la fricción reportados[20] son similares. Así, no sólo la composición, sino la *historia térmica* determinan las propiedades tribológicas. Esto es por la situación en la que hemos desarrollado una ecuación para el progreso del curado (cruzamiento) como una función de tiempo y de temperatura[23]. En el caso mostrado, el fluoropolímero "nada" a la superficie para bajar su fricción a 24°C. A 70°C el curado es más rápido; la curva de la viscosidad frente al tiempo tiene su mínimo tempranamente. Como consecuencia, las cantidades mucho más pequeñas del termoplástico 12F-PEK tienen el tiempo para alcanzar la superficie, sólo perturban la superficie del epóxico e incrementan la fricción.

DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA AL RAYADO

Mecanismo, proceso experimental y cálculo

Un método de prueba de rayado implica rayar la superficie de las muestras y medir la profundidad del surco mientras se está haciendo la rayadura. Esto se puede hacer bajo cualquier carga constante, o con el incremento progresivo de la carga, o de otro modo, bajo el incremento paulatino de la carga. Los valores resultantes son llamados la *profundidad de penetración* y los representamos por el símbolo R_p. Ya que los polímeros son materiales viscoelásticos, estos deben recobrarse o curarse después del rayado, con el fondo de la profundidad en operación y establecido en un último nivel llamado la *profundidad residual* R_h.

Después de un amplio análisis del equipo disponible, hemos elegido un Micro Probador de Rayaduras (MST) de *Instruments CSEM*, Neuchatel, Switzerland. Un esquema de este mecanismo se muestra en la Fig. 3; ésta tiene la resolución de profundidad ± 7.5 nm. Ya que la profundidad típica de rayado está en el orden de cientos de microns, la exactitud es mayor que la requerida por varias órdenes de magnitud.

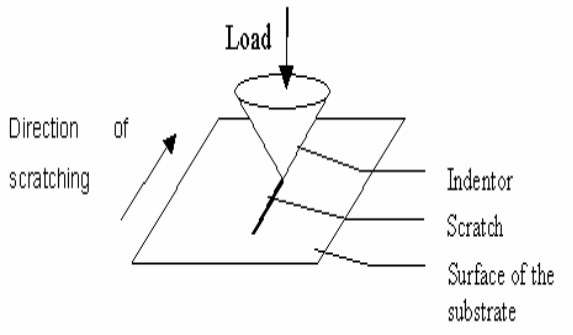


Figura 3. Construcción para la prueba de rayado

El mecanismo que se muestra en la Fig. 3 es útil para probar toda clase de materiales.

En el proceso experimental, una punta de diamante genera una rayadura controlada sobre la superficie de la muestra. Se debe definir el tipo de hendidura. Cada recorrido incluye un pre-barrido; éste sirve para la caracterización de la tipología de la muestra antes de que se haga el rayado. El pre-barrido implica la aplicación de una pequeña fuerza constante; indicamos las coordinadas verticales determinadas como R_0. Después sigue la medida del barrido (determinación R_p), el cual es de hecho la determinación de la actual coordinada vertical a un punto dado después de substraer R_0 de él. La determinación de la cuantificación de barrido secundaria (post-barrido) da R_h por una sustracción similar de R_0. Un número mínimo de rayaduras debe definirse para cada muestra bajo carga constante; los resultados reportados deben estar dados en promedios. La velocidad de rayado debe elegirse, así como la longitud del barrido. El tiempo en que el post-barrido se desempeña debe establecerse. En nuestra experiencia son suficientes tres minutos para la recuperación viscoelástica de los materiales con los que tenemos que ver, pero determinamos R_h después de cinco minutos. El aparato que usamos mide también la fuerza de fricción tangencial, provee un signo acústico y la capacidad de observar la muestra bajo un microscopio óptico. El Micro Probador de Rayado es controlado desde una computadora personal y el software recolecta y expone los resultados. La señal acústica también se genera. Como se discutió anteriormente, ésta provee particularmente una señal prominente cuando el cortador encuentra una fase diferente.

La comparación de dos profundidades debe proveer *la cantidad de regeneración o recuperación* que ha experimentado la superficie después del rayado – que por consiguiente hemos definido[22] como

$$\Delta R = R_p - R_h \qquad (3)$$

Los polímeros frecuentemente se regeneran bien, la profundidad residual es mucho menor que la penetración de profundidad inicial, resultando en valores ΔR relativamente altos. El porcentaje recuperado se puede calcular[22] como

$$\phi = (\Delta R/R_p) \cdot 100\ \% \qquad (4)$$

Ejemplos de los resultados de la prueba de rayado

Hemos obtenido resultados de la prueba de rayado para la misma serie de composiciones de epóxico + 12F-PEK[22] de lo cual la fricción resulta como se muestra en la Fig. 2. Incluso tenemos resultados para un epóxico termoestable llamado BLOX[24, 25] del que su resistencia al rayado fue mejorada por adición a otros termoplásticos[26]. Sin embargo, para exhibir la generalidad de la técnica, se muestra en la Fig. 4 la profundidad de penetración para un molar humano extraído de un voluntario[27]. Las mediciones se hicieron con el Micro Probador de Rayado a una carga constante de 5 N, la longitud de ranura = 2 mm, la velocidad de rayado 5.3 mm/minuto; se utilizó una punta de diamante de radio de 200 μm.

El objetivo de este estudio en lo particular fue determinar los efectos de los recubrimientos nanohíbridos sobre la resistencia al rayado. Los *Nanohíbridos* están formados por cualquier reacción química entre los componentes inorgánicos y orgánicos o cualquiera de los componentes combinados al nivel de nanoescala, de manera que las partículas de los componentes (por ejemplo, inorgánico) en una matriz del otro material no sean mayores a 100 nm de diametro[28]. Los Nanohíbridos son muy diferentes de los compuestos heterogéneos (HCs); son materiales en los que sus componentes de diferentes tipos están combinados todos juntos a nivel macroscópico [29]. Los plásticos de fibras reforzadas son HCs típicas.

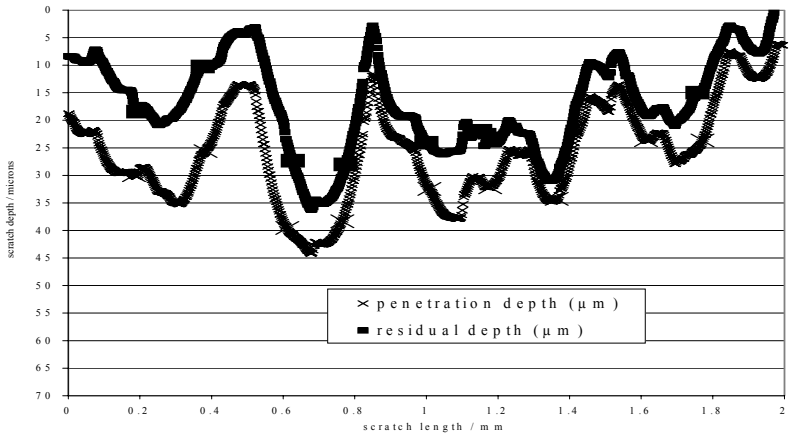


Figura 4. Profundidad de penetración de R_p y recuperación de profundidad R_h de un diente humano como una función de ubicación a lo largo de la ruta del rayado; según Ref. 27.

Para tener una referencia de los resultados del uso de recubrimientos nanohíbridos, hemos iniciado con dientes "descubiertos" rayados perpendicularmente a la dirección del crecimiento. Como un resultado incidental, hemos encontrado lo irregular que son las superficies "lisas" del diente. En la Fig. 4 se muestra un ejemplo de los resultados al aplicar el probador de nanorayado a un diente descubierto. La figura muestra un importante resultado. La superficie del hueso exhibe visco elasticidad en el comportamiento tribológico[27] – similar al de los materiales poliméricos, pero diferente a los metales y cerámicas. También hemos investigado un número de superficies metálicas y cerámicas óxidas inorgánicas (sin publicación de resultados), pero sólo hemos encontrado insignificantes cantidades de recuperación viscoelástica.

Un hueso (incluyendo un diente) es un nanocompuesto de hidroxiapatita y una matriz orgánica, con colágeno como el principal componente más reciente[30, 31]. La cantidad de regeneración ΔR como se define en la Eq. (3) y como se ve en la Fig. 4 es significativa. Thompson y sus colaboradores[32] explicaron la viscoelasticidad del hueso en pruebas mecánicas en términos de reformación de huesos sacrificatorios. Los resultados de la *l tribológica* reportados[27] están al menos de acuerdo con esta explicación.

Ya que en lo general la orientación del material afecta las propiedades, esto debe aplicar también a las propiedades tribológicas. Por ejemplo, los cristales de polímero líquido (PLCs) tienen un rango mucho más amplio de temperatura que los polímeros diseñados (EPs), mejores propiedades mecánicas, baja expansividad térmica, resistencia a la radiación ultravioleta y otras ventajas[33,34]. Típicamente, la orientación se introduce compartiendo campos en el proceso, tal como moldeado por inyección o extrusión.

Sin embargo, también podemos introducir la orientación por imposición de un campo magnético[33, 35].

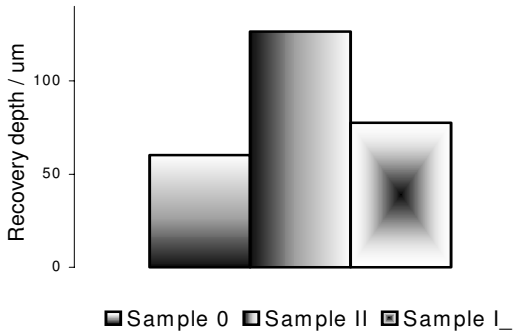


Figura 5. Recuperación de profundidad R_h de un polímero de cristal líquido (ver texto) como una función de imposición (o de otra manera) de un campo magnético y dirección de la prueba de rayado con respecto a la orientación del campo; según Ref. 36.

En la Fig. 5, basada en los resultados reportados[36], comparamos las determinaciones de recuperación ΔR definida por la Eq. (3) para un polímero de cristal líquido (PET/0.6PHB, un co-polímero de poli (etileno tereftalato) y ácido p-hidroxi benzoico, la fracción molecular más

reciente = 0.6. Vemos el resultado para una muestra no subordinada a un campo magnético (izquierda), subordinada al campo y rayada a lo largo de la dirección del campo (centro) y subordinada al campo y perpendicularmente rayada a la dirección del campo (derecha). El alineamiento se logró a 280°C (la temperatura de fusión de PET/0.6PHB = 200°C) bajo la exposición del campo Tesla 1.8 para 30 minutos.

Vemos que la muestra rayada a lo largo de la dirección de orientación muestra la mayor cantidad de recuperación ΔR, la muestra que no fue expuesta al campo se quedó, y la muestra orientada en el campo pero con prueba de rayado perpendicular a la dirección del campo tiene un valor intermedio. Para explicar estos resultados, véase la Fig. 6[36].

En la parte de *a* de esta Figura vemos islas relativamente pequeñas y circulares ricas en LC. Las islas ofrecen relativamente poca resistencia al rayado del diamante, por lo tanto, relativamente fuerte penetración de profundidad R_p.

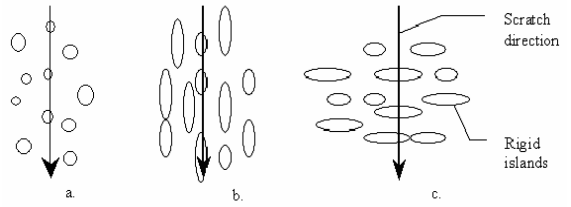


Figura 6. Morfología del polímero de cristal líquido con y sin imposición de campo magnético y dirección de rayado con respecto a la orientación del campo; según Ref. 36.

Al mismo tiempo, pequeñas islas tienen relativamente menor capacidad de recuperación al rayado – como se ve en la Fig. 5a. En la Fig. 6b vemos que el campo magnético ha creado islas más grandes. Por lo tanto, en la Fig. 5b hay mayor resistencia contra el movimiento del cortador de diamante que es reflejado en poca penetración de profundidad R_p[36] y alta recuperación. El caso de la Fig. 6c es intermedio. Las islas son más grandes que las de la Fig. 6a, por lo tanto más resistencia al cortador (poca profundidad de penetración R_p[36]) y mayor recuperación (Fig. 6c) comparado con la muestra no expuesta al campo magnético. Al mismo tiempo, la fracción de la trayectoria del cortador que va a través de la isla es menor en el caso b, por lo que resulta intermedio.

DESGASTE

El desgaste se puede definir como la pérdida no deseada del material sólido de superficies sólidas debido a la interacción mecánica[4,37]; ver también la anterior Eq.(2). La definición implica que el desgaste puede ser determinado simplemente desde el volumen (o de otra manera desde el peso) de los deshechos, también llamados partículas desgastadas, las cuales se separan de la muestra durante la prueba. Cualquier cantidad se puede concentrar (en el sentido termodinámico, que es independiente de la masa) dividiendo los deshechos del peso o los deshechos del volumen por contacto de la superficie de la muestra. Es interesante que no hayamos encontrado en la literatura discusiones de las deficiencias del método de deshechos – mientras que en nuestra opinión no se pueden proveer resultados confiables. La cantidad de deshechos depende de la velocidad relativa de las dos superficies en contacto. Una parte de la energía de movimiento es convertida en calor en la superficie deslizable o de rodamiento. A más alta velocidad se genera más calor. Así, los experimentos son cualquier cosa menos isotérmicos. Ya que los materiales basados en polímeros son viscoelásticos, la temperatura tiene grandes efectos. Hemos encontrado que las propiedades de fricción, así como la resistencia al rayado están relacionadas con la tensión de la superficie del sólido del polímero,[38] el cual es también dependiente de la temperatura. De acuerdo con las capacidades de calor, la misma velocidad relativa producirá diferente incremento de temperatura en diferentes polímeros; incluso con la velocidad constante durante los experimentos, los resultados no serán del todo significativos. Aún más, se consideran dos polímeros con una gran diferencia en su temperatura T_g de transición de vidrio. El calor generado durante la prueba puede mover un material por encima de su T_g, mientras la otra se mantiene en su estado vidrioso. La comparación de la cantidad de deshechos en este caso será aún menos significativa.

Para apreciar la importancia económica del desgaste, permítanos citar del libro de Rabinowicz[4]: "A finales de los 60 el Gobierno Británico fue persuadido por el Reporte Jost (1966) que sobrevino mucha pérdida de recursos (estimada en 515 millones de libras esterlinas por año) debido a la ignorancia del fenómeno de interacción de superficie metálica, y fue lanzado un programa coherente de educación e investigación para remediar esta situación. El término "tribológico" se acuñó para describir este programa y, el uso de éste se ha esparcido ampliamente. Al tiempo en que el Reporte Jost apareció se sintió ampliamente que éste exageró los ahorros que podían resultar del mejoramiento de la experiencia tribológica. Ahora es claro que, al contrario, el Reporte Jost subestimó en gran medida la importancia financiera de la tribología. El reporte puso poca atención al desgaste, que parece (desde el punto de vista económico) el fenómeno tribológico más significativo".

Posteriormente, Rabinowicz discute en su libro los métodos de caracterización del desgaste[4]. Mientras describe el método de deshecho, provee más espacio a un método de resistencia eléctrica. No es necesario decir que la determinación de resistencia eléctrica es muy útil y exacta para metales –pero no lo es en general. También sugiere medir el ancho de las rayaduras, pero enfatiza que este método "parece que ha sido usado sólo de manera cualitativa". Parece que ninguno de los métodos existentes de determinación del desgaste ha recibido una gran aceptación.

De manera similar a la fricción, el desgaste es mucho mejor entendido para los metales que para los polímeros[4,39,40]. Un libro de 840 páginas en pruebas de polímeros aún no tiene la palabra "desgaste" en su índice temático[41], aunque el desgaste de superficie sea importante en la industria[42], así como en aplicaciones médicas de polímeros[43].

En general, la capacidad de conexión de los átomos hace dudosa la aplicación directa de la tribología del metal a los polímeros. Goldman y sus colaboradores han mostrado lo importante que son los enredos para las propiedades mecánicas de los polímeros[44]. Podía sorprender si un estadio análogo no aplicaba a las propiedades tribológicas. En años recientes se han hecho numerosos intentos para conectar *dureza* con desgaste. Los resultados tampoco son muy satisfactorios o incluso contradicen otros resultados de líneas similares. Hay por lo menos dos razones para esto. Primero, existe un gran número de pruebas de dureza[37]; el material A será más duro que el material B en la prueba X, pero más suave que el material B en la prueba Y. Segundo, cuando se desempeña sólo una clase de prueba, podemos encontrar que el material C es más duro que el D, y al mismo tiempo hay menos desgaste en C; tal caso confirmaría la idea de la proporcionalidad de algunos tipos entre dureza y desgaste. Sin embargo, también podemos tener el material E más duro que el material F, pero F sufre menos desgaste porque E es quebradizo.

Así, ni el PSE ni el MSE como un todo provee un único y confiable procedimiento para la determinación del desgaste. Por consiguiente, hemos desarrollado un método que esperamos sirva como una medida de desgaste; éste involucra el uso de prueba de micro rayado en el modo de determinación de rayado múltiple[45].

La Fig. 7 muestra los resultados experimentalmente. Exhibimos la profundidad residual R_h como una función del número de rayados hechos para teflón (politetrafluoroetileno, PTFE)[45]. La profundidad ha sido determinada a 2.5 mm desde el origen, esto es en la mitad del rango del rayado (en todos los recorridos el rango completo fue de 5 mm). Los resultados en la fuerza más baja de 2.5 N muestra una considerable rayadura; estamos claramente debajo del nivel de la fuerza a la que se pueden obtener resultados confiables. Sin embargo, para los valores más altos de fuerza vemos que cada curva de profundidad residual alcanza una asíntota.

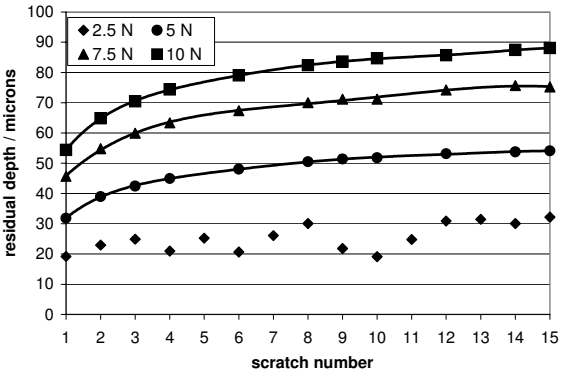


Figura 7. Determinación del desgaste por múltiples rayados: profundidad residual R_h para Teflón como una función del número de rayaduras en cuatro fuerzas diferentes; según Ref. 45.

Los resultados mostrados en la Fig. 7 son de alguna manera reminicentes de la *fatiga*[37]: la carga mecánica a un nivel relativamente bajo pero en múltiples ocasiones eventualmente induce a la fractura. En la figura vemos que las pruebas consecutivas de rayado producen gradualmente disminución de la profundidad del fondo del rayado, conduciendo eventualmente a una profundidad que no cambia con el número de rayaduras realizadas.

Suponemos que un fenómeno semejante se da para trabajar el endurecimiento de metales; el fondo de la "cuenca" del rayado después de diferentes recorridos representa un material de alta cohesión. Así, podemos definir[45] una medida de desgaste W(L) para un cortador geométrico y carga L como

$$W(L) = \lim_{n\to\infty} R_h(L) \qquad (4)$$

donde n es el número de pruebas de rayado desempeñadas. Como se ve en la Fig. 7, 15 pruebas parecen ser suficientes, aunque se han hecho más de 15 pruebas para ver si pueden ocurrir más cambios[45]. Actualmente detuvimos las pruebas cuando la cantidad $[R_h(n+1)–R_h(n)]/R_h(n)$ equivale a menos de 1%.

Hay también al menos una opción más a lo largo de estas líneas: el establecimiento de una asíntota para grandes cargas, esto es

$$W = \lim_{l\to\infty} W(L) \qquad (5)$$

Así, si tal asíntota existe, la cantidad definida por la Eq.(5) podría ser independiente tanto de n como de L. Veremos si nuestras sugerencias contenidas en las Eqs. (4) y (5) tienen mayor aceptación.

Los resultados presentados en la Fig. 7 confirman también los hechos de la tribología conocidos para cada cuestión: el teflón tiene baja fricción pero muy baja resistencia al rayado. Vemos que la profundidad residual asintótica R_h para la carga de 10 N es ≈ 88 micrones. El valor correspondiente para el polipropileno es ≈ 43 micrones[45], que es menos de la mitad de profundidad que para el PTFE.

Tome dos materiales viscoelásticos, uno con más alta dinámica de fricción que otro. Se espera incluso que el material con mayor fricción exhibirá mayor desgaste. También recordamos las conexiones entre ambas clases de fricción, resistencia al rayado y a la energía superficial de los polímeros sólidos que hemos encontrado para sistemas + fluoropolímero[38]. Aún más, ya que la recuperación del rayado es viscoelástica, la determinación de las propiedades viscoelásticas es claramente válida. Como se ha demostrado elocuentemente por Menard[46], el análisis dinámico de la mecánica es la mejor forma para determinar las propiedades viscoelásticas. El módulo de almacenamiento E' y la pérdida de los módulos E" se pueden medir como una función de la frecuencia ν de la fuerza sinusoidal impuesta sobre un material y también de temperatura. E' representa el sólido elástico como un constituyente de la respuesta del material viscoelástico mientras que E" representa el líquido viscoso como una respuesta. En vista de los resultados acumulados, intentamos perseguir conexiones entre W(L), W (ver otra vez las Eqs.(4) y (5)), E', E", fricción dinámica y estática y también energía superficial de los materiales basados en polímeros. El uso de superficies ahuladas para sistemas de transporte que manejan materiales abrasivos se pueden explicar en esos términos. El estado elástico es caracterizado por un bajo almacenamiento del módulo E'. El hule transportador se adapta fácilmente a las formas de las piezas conductoras, así que las piezas son

transportadas sólo con poco movimiento con respecto a la ubicación de descenso original.

La interrogante final del desgaste es por supuesto: ¿cómo podemos disminuirlo? Al principio de este artículo mencionamos los resultados reportados[6]; el refuerzo de la fibra de carbón ha incrementado el desgaste de los deshechos volumétricos de polietereteracetona (PEEK). Sin embargo, el comportamiento del PEEK + fibras de carbón no es necesariamente universal. Los métodos para incrementar la adhesión entre el reforzamiento de fibras y la matriz de polímeros se ha estado desarrollando, tal como el tratamiento de plasma oxigenado de fibras de carbón desarrollado por Springer y sus colaboradores[47]. El mismo grupo ha desarrollado métodos de modificación de fibras naturales de henequén de coco por desencerado, tratamiento alcalino e injertos de metil metacrilato[48]. Aún más, para un polímero de cristal líquido Chen y Springer han mostrado que el arreglo molecular de las unidades de LC en un panal PLC (con unidades LC dentro de cadenas) sobre la superficie del polímero depende de las N_2 absorbidas o de las moléculas de CO_2[49]. Así, se puede hacer una lista de opciones disponibles para disminuir el desgaste [50]:

a) lubricantes externos. Este método es por supuesto más usado en metales, pero en polímeros es limitado sólo en los casos donde el lubricante no causa dilatación del polímero;
b) lubricantes internos. Los hemos usado para dar mayor ventaja al LAPOM (resultados sin publicar);
c) se logró el reforzamiento de la fibra – proveyendo una buena adhesión de las fibras al polímero[47];
d) reforzamiento de la modificación de la fibra[48];
e) modificación química de polímeros – incluyendo termoestables[21];
f) modificación física por mezclado[20, 22] sobre las bases de vínculos entre la prueba de rayado y desgaste; ver otra vez las Eqs. (4) y (5). A lo largo de estas líneas, han sido también investigados el poli (fluoruro de vinilideno) + polietileno de peso molecular ultra alto + sistemas de carbón negro desarrollados por Mirony y Narkis[51]. También se ha encontrado el incremento de la resistencia al rayado de los polímeros con la presencia de carbón negro e incluso por irradiación γ resultando en una relación intervinculada[52];
g) modificación del campo magnético[36]; ver otra vez la Fig. 5;
7.h)El uso de recubrimientos de protección – tales como nanohíbridos, los cuales incrementan la resistencia al rayado de los dientes humanos[27].

LA FRICCIÓN COMO UNA VENTAJA

Anteriormente hemos descrito algunas maneras de aminorar la fricción de las superficies. Para tener un panorama general de la situación, permítanos describir un caso en el que la existencia de fricción es usada ventajosamente para construir un dispositivo altamente original.

El problema fue el desarrollo de una jeringa hipodérmica desechable. Muchas enfermedades de contacto se difunden comúnmente por el contacto de fluidos corporales de una persona infectada. El reuso y compartir jeringas hipodérmicas es una manera típica de que tal contacto ocurra; el problema es particularmente agudo entre los usuarios de drogas. Así se constituye la mayor causa de propagación del SIDA: ocurre cuando se inserta una aguja usada de un paciente infectado[53]. Esto afecta al personal medico, empleados sanitarios, otros en la cadena de eliminación de jeringas, y a través de todas estas rutas a la población en general. Así, el problema no está limitado a los usuarios de drogas.

El problema fue resuelto con una serie de pacientes improvisados por Thomas J. Shaw[53, 54]. Esencialmente, el mismo principio se usa con una inyección dental[55]. En el exterior, la jeringa es muy similar a las tradicionales, el medicamento es distribuido a través de una aguja al cuerpo del paciente. Sin embargo, en este diseño en particular el émbolo se deprime en una menor dosis con un diámetro más pequeño en el momento en el que el medicamento es distribuido. La discriminación de la dosis contiene una vertiente comprimida.

La depresión adicional requiere algo más que la fuerza de un pulgar contra la fricción, pero libera el contenido que empuja la agarradera de la aguja de polímero y la parte trasera de la aguja. De esta manera la fricción es el aliado del proceso de la inyección, previniendo prematuras invalidaciones de la aguja antes de que la medicación haya sido distribuida por completo. Retractándose, la aguja rompe el vacío con la piel, así que la sangre y fluidos corporales no deseados no se extraen del paciente mientras la aguja es removida. Además, cuando se retracta, la agarradera de la aguja y la aguja no están en contacto sustancial con el sello de la jeringa, prácticamente no hay fricción a vencer, la aguja se mueve al revés y "deposita" al interior el ahora compartimiento central vacío ocupado anteriormente por el líquido del medicamento. Ya que la vertiente estaba originalmente fuera de la parte central, no había contacto entre el material vertiente y el medicamento a ser inyectado.

Los detalles se pueden encontrar en las patentes referidas, y también hay otras relacionadas con catéteres y sistemas de recopilación de fluidos de pacientes. Ciertamente, la jeringa es totalmente desechable. En este ejemplo, la Tribología Polimérica juega un doble rol de una manera ingeniosa y original: hay fricción cuando se necesita asegurar la integridad de un dispositivo y virtualmente no hay fricción cuando toma lugar la descomposición planeada del dispositivo.

A pesar de que queda mucho por hacer, los resultados examinados anteriormente muestran que la originalidad es el principal factor en la creación de materiales y componentes con propiedades tribológicas mejoradas para nuevas y extensas aplicaciones. La enseñanza –incluyendo Tribología Polimérica– parece un muy buen camino para atraer a más ingenieros y científicos a esta importante área.

AGRADECIMIENTOS

El trabajo conducido en el LAPOM que hace referencia a lo anterior ha sido apoyado en parte por la fundación Robert A. Welch, Houston (beca B-1203) y por el Programa de Investigación Avanzada del Estado de Texas, Austin (proyecto # 003594-0075-1999). Algunas muestras fueron suministradas por la Dow Chemical Co., Freeport, TX. Se recibieron comentarios útiles al manuscrito por parte de árbitros y por varios colegas, en particular por: Terry Glass, Dow Chemical Co., Freeport, TX; Agustín de la Isla, Facultad de Medicina, Universidad Autónoma del Estado de Querétaro, Querétaro; Profr. Jürgen Springer, Químico Macromolecular, Universidad Técnica de Berlín; y Profr. Aglaia Vasilikou-Dova, Departamento de Física, Universidad de Atenas.

REFERENCIAS

1. J.E. Mark, editor, *Physical Properties of Polymers Handbook,* ED. Instituto Americano de Física, Woodbury, NY (1996).
2. A.Y. Goldman, *Prediction of Deformation Properties of Polymeric and Composite Materials,* Sociedad Americana de Química, Washington, DC (1994).
3. E. F. Lucas, B.G. Soares y E. Monteiro, *Caracterização de Polimeros,* e-papers, Rio de Janeiro (2001).
4. E. Rabinowicz, *Friction and Wear of Materials,* 2a. ed., Wiley, Nueva York (1995).
5. S. Kalpakjian, *Manufacturing Processes and Engineering Materials,* 2a. ed., Addison-Wesley, Reading, MA (1991).
6. B.D. Fallon y N. Eiss Jr., p.121 en *Friction and Wear Technology for Advanced Composite Materials,* P.K. Rohatgi, ed., ASM International, Materials Parks, OH (1994).
7. G. Zambelli y L. Vincent, editores, *Matériaux et contacts: une approche tribologique,* Ed. polytechniques universitaires romandes, Lausanne (1998).
8. Lord Kelvin, *Mathematical and Physical Papers* **3**, 347 (1890).
9. G. Amontons, Mém. Acad. Royale A 275 (1699).
10. O.S. Heavens, *J. Physique et Radium* **11**, 355 (1950).

11. I.L. Singer, *Mater. Res. Soc. Bull.* **24** (12), 52 (1999).
12. P. Benjamin y C. Weaver, *Proc. Royal Soc.* A **254**, 163 (1960).
13. P.A. Steinmann y H.E. Hintermann, *J. Vac. Sci. and Technol.* A **3**, 2394 (1985).
14. R.S. Kody y D.C. Martin, *Polymer Eng. and Sci.* **36**, 298 (1996).
15. J. Springer, private communication (to W.B.) de la Universidad técnica de Berlín, septiembre de 2002.
16. ASTM Standard D 1894 – 90, Sociedad Americana para la Prueba de Materiales, West Conshohocken, PA 2002; la segunda parte del número indica el año de adopción original o, en el caso de revisión, el año de la última revisión.
17. B. Bilyeu, W. Brostow y K.P. Menard, *J. Mater. Ed.* **21**, 281 (1999).
18. B. Bilyeu, W. Brostow y K.P. Menard, *J. Mater. Ed.* **22**, 107 (2000).
19. B. Bilyeu, W. Brostow y K.P. Menard, *J. Mater. Ed.* **23**, 189 (2001).
20. W. Brostow, P.E. Cassidy, H.E. Hagg, M. Jaklewicz y P.E. Montemartini, *Polymer* **42**, 7971 (2001).
21. M. Bratychak, W. Brostow y V. Donchak, *Mater. Res. Innovat.* **5**, 250 (2002).
22. W. Brostow, B. Bujard, P.E. Cassidy, H.E. Hagg y P.E. Montemartini, *Mater. Res. Innovat.* **6**, 7 (2002).
23. W. Brostow y N.M. Glass, *Mater. Res. Innovat.* **7**, 125 (2003).
24. T. Glass, H. Pham y M. Winkler, *Proc. Ann. Tech. Conf. Soc. Plast. Engrs.* **46**, 1813 (2000).
25. J.E. White, H.C. Silvis, M.S. Winkler, T.W. Glass y D.E. Kirpatrick, *Adv. Mater.* **12**, 1791 (2000).
26. W. Brostow, B. Bujard, P.E. Cassidy y S. Venumbaka, *Internat. J. Polym, Mater.* **52**, por publicarse (2004).
27. A. de la Isla, W. Brostow, B. Bujard, M. Estevez, R. R. Rodriguez, S. Vargas y V.M. Castaño, *Mater. Res. Innovat.* **7**, 110 (2003).
28. W. Brostow, V.M. Castaño, A. Huanosta, M. de Icaza, M.E. Nicho y J.M. Saniger, *Mater. Res. Innovat.* **3**, 85 (1999).
29. W. Brostow, T.S. Dziemianowicz, J. Romanski y W. Werber, *Polymer Sci. and Eng.* **28**, 785 (1988).
30. J. Vincent, *Structural Biomaterials*, Ed. Princeton University (1990).
31. Saenz, E. Rivera, W. Brostow y V.M. Castaño, *J. Mater. Ed.* **21**, 267 (1999).
32. J.B. Thompson *et al*., *Nature* **414**, 773 (2001).
33. W. Brostow, Ch. 33 en *Physical Properties of Polymers Handbook,* J.E. Mark, ed. Instituto Americano de Física, Woodbury, NY (1996).
34. W. Brostow, editor, *Mechanical and Thermophysical Properties of Polymer Liquid Crystals,* Chapman and Hall, London (1998).
35. W. Brostow, M. Jaklewicz, S. Mehta y P. Montemartini, *Mater. Res. Innovat.* **5**, 261 (2002).
36. W. Brostow y M. Jaklewicz, *J. Mater. Res*. **19**, 1038 (2004).
37. W. Brostow, Robert E. Krieger, Malabar, FL (1985); W. Brostow, *Einstieg in die moderne Werkstoffwissenschaft,* Hanser, München – Wien (1985).
38. W. Brostow, P.E. Cassidy, J. Macossay, D. Pietkiewicz y S. Venumbaka, *Polymer Internat.* **52**, 1498 (2003).
39. J. von Stebut, F. Lapostolle, M. Busca y H. Vallen, *Surface and Coatings Technol.* **116-119**, 160 (1999).
40. G. H. Michler, *Kunststoff–Mikromechanik: Morphologie, Deformations- und Bruch-mechanismen,* Hanser, München – Wien (1992).
41. R. Brown, editor, *Handbook of Polymer Testing,* Marcel Dekker, NuevaYork – Basel (1999).
42. F. Garbassi y E. Occhiello, Ch. 16 in *Performance of Plastics,* W. Brostow ed., Hanser, Munich – Cincinnati (2000).
43. M. Deng y S.W. Shalaby, Ch. 23 in *Performance of Plastics,* W. Brostow ed., Hanser, Munich – Cincinnati (2000).
44. A.Y. Goldman y K. Venkatashan, *Proc. Ann. Tech. Conf. Soc. Plast. Engrs.* **60**, 1363 (2002).
45. W. Brostow, G. Damarla, J. Howe y D. Pietkiewicz, *e-Polymers* no. 025 (2004).

46. K. P. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis – A Practical Introduction,* Ed. CRC, Boca Raton – Londres. (1999).
47. Bismarck, D. Richter, C. Wuertz, M.E. Kumru, B. Song y J. Springer, *J. Adhesion* **73**, 19 (2000).
48. Bismarck, A.K. Mohanty, I. Aranberri Askargorta, S. Czapla, M. Misra, G. Hinrichsen y J. Springer, *Green Chem.* **3**, 100 (2001).
49. G.-H. Chen y J. Springer, *Macromol. Chem. and Phys.* **201**, 1552 (2000).
50. W. Brostow, Materialoznavstvo, Lvivska Politechnika, Lviv, to be published (2004).
51. I. Mironi y M. Narkis, *Polymer Eng. and Sci.* **41**, 205 (2001).
52. W. Brostow, I. Mironi-Harpaz, M. Narkis y D. Pietkiewicz, in preparation.
53. US Patent # 5,120,310 (1992).
54. US Patent # 5,578,011 (1996).
55. US Patent # 6,221,055 B1 (2001).