

Proyecto de fin de carrera de Ingeniería en Materiales:

**“PROPIEDADES MECÁNICAS DE COMPUESTOS
DE POLIETILENO DE ALTO PESO MOLECULAR
MODIFICADO CON BISULFURO DE
MOLIBDENO”**

Presentado por:

CHURRUCA MARÍA JOSÉ

Directora:

Dra. PATRICIA M. FRONTINI

Co-directora:

Dra. VALERIA PETTARIN

Mar del Plata, octubre de 2007.



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

RESUMEN

En este trabajo se estudia el rol de un lubricante sólido, bisulfuro de molibdeno (MoS_2), en la modificación del comportamiento tribológico, tensión-deformación y a fractura de un grado comercial de polietileno de alto peso molecular (HMWPE).

Se discute la técnica adecuada para el procesamiento de los compuestos y se refiere la preparación de materiales con diferentes proporciones de aditivo.

Se estudia el efecto del relleno en el comportamiento tribológico a través de la determinación de la resistencia al desgaste y el coeficiente de fricción. A su vez, se intenta explicar como actúan las partículas dentro del compuesto para modificar estas propiedades.

Además, se analiza la modificación en la resistencia mecánica, módulo de elasticidad y elongación a rotura mediante ensayos de tracción. Por otra parte, se determina la tenacidad a la fractura en condiciones cuasi-estáticas y dinámicas y se observa el cambio de comportamiento. Estos últimos ensayos se realizan para el HMWPE puro y para al compuesto que presenta la mejor prestación tribológica.

Se observó que el aditivo mejora la resistencia al desgaste del HMWPE, encontrándose una relación de carga que optimiza dicha propiedad. Sin embargo, las propiedades tensión-deformación y a fractura se ven claramente deterioradas.

ÍNDICE

Introducción

Polímeros en aplicaciones ingenieriles activas.....	6
La acción del relleno en la modificación de comportamiento tribológico de los polímeros.....	8
Generación de la idea del trabajo.....	12
Objetivo particular.....	12

Capítulo 1: Preparación del compuesto

1.1 Descripción de los materiales.....	13
1.2 Procesamiento del compuesto.....	13
1.2.1 Mezclado de los materiales.....	14
Diseño del molino de bolas para mezclado de polvos sólidos.....	15
Condiciones de mezclado.....	16
1.2.2 Conformado mediante la aplicación de presión y temperatura elevada.....	17
1.3 Caracterización físicoquímica de los compuestos.....	18
1.3.1 Medidas de la densidad.....	18
1.3.2 Análisis de las composiciones.....	19
1.3.3 Grado de cristalinidad	19

Capítulo 2: Comportamiento tribológico

2.1 Conceptos y definiciones de tribología.....	21
2.1.1 Resistencia al desgaste	21
Desgaste en polímeros.....	23
2.1.2 Coeficiente de fricción.....	24

2.2 Procedimiento experimental.....	25
2.2.1 Ensayo de desgaste.....	25
2.2.2 Ensayo para determinar el coeficiente de fricción.....	27
2.3 Resultados.....	29
2.3.1 Resistencia al desgaste.....	29
2.3.2 Coeficiente de fricción.....	31
2.4 Discusión.....	32

Capítulo 3: Comportamiento tensión-deformación y a fractura

3.1 Respuesta a la tracción.....	35
3.1.1 Procedimiento experimental.....	35
3.1.2 Cálculos.....	36
3.1.3 Resultados y discusión.....	37
3.2 Respuesta a la fractura.....	39
3.2.1 Fundamento de Mecánica de Fractura.....	39
3.2.2 Metodologías de la mecánica de fractura utilizadas.....	40
3.2.2.1 Factor crítico de intensidad de tensiones (K_C).....	41
3.2.2.2 Tasa de liberación de energía potencial crítica (G_C).....	42
3.2.2.3 Integral J (J_C).....	44
3.2.3 Parte experimental.....	46
3.2.3.1 Ensayos en condiciones cuasi-estáticas.....	47
3.2.3.2 Ensayos en condiciones dinámicas.....	48
3.2.4 Resultados y discusión	
3.2.4.1 Fractura en condiciones cuasi estáticas.....	48
3.2.4.1.1 Descripción del comportamiento observado.....	48

3.2.4.1.2 Análisis cuantitativo.....	50
3.2.4.2 Fractura en condiciones dinámicas.....	52
3.2.4.2.1 Descripción del comportamiento observado.....	52
3.2.4.2.2 Análisis cuantitativo.....	54
Conclusiones.....	59
Referencias.....	62

INTRODUCCIÓN

Polímeros en aplicaciones ingenieriles activas

Actualmente, los polímeros se utilizan ampliamente en componentes ingenieriles activos tales como engranajes y cojinetes (Figura a). Además, son útiles para la fabricación de elementos de máquina para la industria alimenticia y médica, que requieren medios auto-lubricados. En estas aplicaciones, sus propiedades evitan la necesidad de aceites o grasas lubricantes con sus consecuentes problemas de contaminación. También, debido a ciertas ventajas de los materiales poliméricos tales como su bajo peso, facilidad de producción, bajo costo y alta resistencia a la corrosión, se reemplazaron gradualmente algunos componentes sometidos a deslizamiento fabricados convencionalmente en metal por estos materiales (Shiao y colaboradores, 2001). Es por esto que, en los últimos años, ha crecido el interés en el estudio de las características tribológicas de los materiales poliméricos.

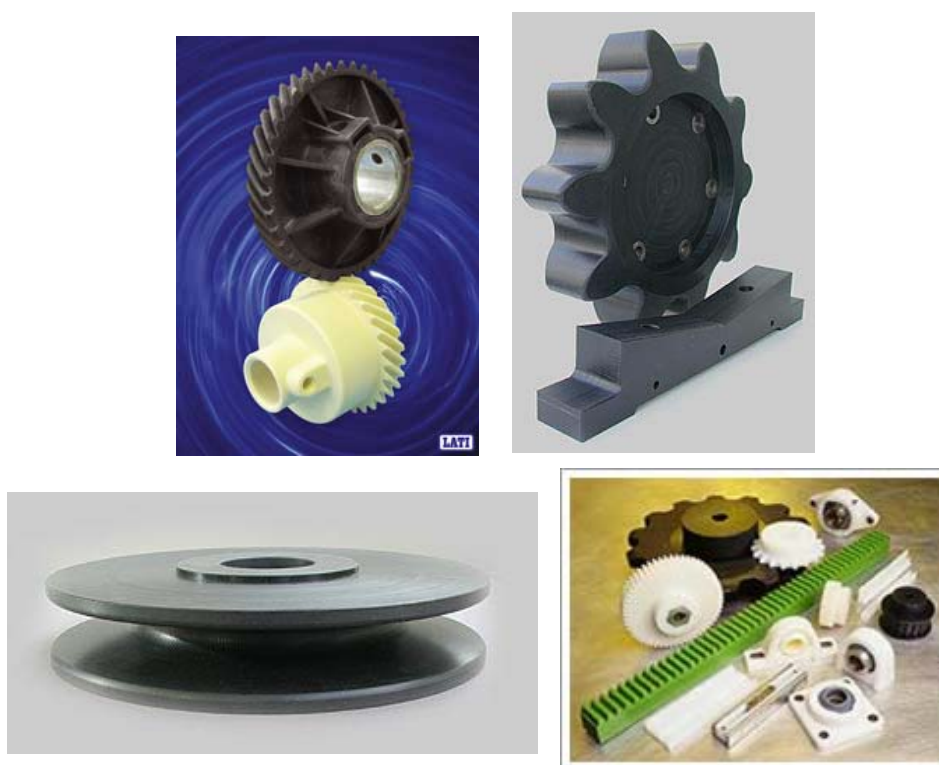


Figura a. Aplicaciones típicas de polímeros autolubricantes.

Dentro de los polímeros aptos para este tipo de aplicaciones se encuentran el politetrafluoretileno (PTFE), polietileno de alto peso molecular (HMWPE), nylon, polioximetileno (POM), polieteretercetona (PEEK), entre otros (Shiao y colaboradores, 2000). Estos polímeros exhiben un buen comportamiento tribológico porque su estructura altamente lineal permite que las moléculas superficiales se deformen y se orienten en la dirección de deslizamiento.

El polietileno de alto peso molecular (HMWPE)

El polietileno es probablemente el polímero de mayor utilización. De este polímero se hacen las bolsas de almacén, los frascos de champú, los juguetes de los niños, e incluso chalecos a prueba de balas. Tiene una estructura muy simple, la más simple de todos los polímeros comerciales. Una molécula del polietileno es una cadena larga de átomos de carbono, con dos átomos de hidrógeno unidos a cada átomo de carbono (Figura b).

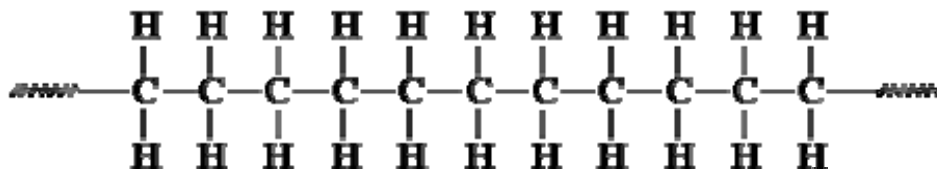


Figura b. Estructura molecular del polietileno.

El polietileno lineal se produce normalmente con pesos moleculares en el rango de 200.000 a 500.000, pero aún puede ser mayor. El polietileno con pesos moleculares de tres a seis millones se denomina polietileno de alto peso molecular, o HMWPE. La microestructura de este polímero contiene una región amorfa, con cadenas moleculares largas entrecruzadas, y una región cristalina, con cristales finos laminares o laminillas (figura c). Ambas regiones están separadas por un borde angosto que es considerado parte de la laminilla. Las moléculas

vinculantes interconectan ambas regiones al cruzar por la región amorfa de una laminilla hacia otra. Este material posee excelentes propiedades mecánicas debido a las moléculas vinculantes y los entrecruzamientos presentes en la fase amorfa (Medel y colaboradores, 2005; www.uhmwpe.org).

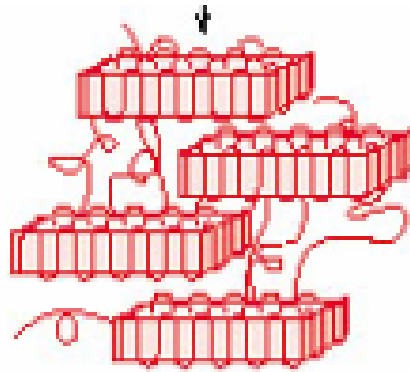


Figura c. Estructura cristalina del HMWPE.

El HMWPE es un material altamente cristalino con una excelente resistencia al impacto, aún en temperaturas bajas de -200°C , tiene muy bajo coeficiente de fricción, no absorbe agua, reduce los niveles de ruido ocasionados por impactos, presenta resistencia a la fatiga y es muy resistente a la abrasión (aproximadamente 10 veces mayor que la del acero al carbón). Tiene muy buena resistencia a medios agresivos, incluyendo a fuertes agentes oxidantes, a hidrocarburos aromáticos y halogenados, que disuelven a otros polietilenos de menor peso molecular. Sus principales aplicaciones son en partes y refacciones para maquinaria.

La acción del relleno en la modificación de comportamiento tribológico de los polímeros

A través de los años, se han utilizado varios tipos de materiales inorgánicos como aditivo para polímeros tales como polvos metálicos, minerales, óxidos, mica y lubricantes sólidos, con el fin de mejorar distintas propiedades. En particular, se ha propuesto que el

comportamiento tribológico de ciertos polímeros puede mejorarse por el agregado de lubricantes sólidos, aunque aún hay mucha incertidumbre acerca de su efectividad y la naturaleza de su acción. Los lubricantes más comúnmente utilizados como aditivo para polímeros son partículas de PTFE, MoS₂ y grafito, incluso en aplicaciones industriales (Nylatron®, Nylon MDS, Robalon, Lennite® CN-P). Éstos son incorporados para reducir el coeficiente de fricción y la velocidad de desgaste (Bahadur y Gong, 1992). Sin embargo, esta clase de partículas puede deteriorar la resistencia mecánica y reducir la energía de fractura de la matriz (Chen y colaboradores, 1989).

Si bien se sabe que el comportamiento tribológico de los polímeros y sus compuestos está muy relacionado con las características del film de transferencia que se forma sobre la contraparte, el verdadero mecanismo de acción de la carga en la reducción del desgaste, aún no se comprende bien. Las interacciones entre las matrices poliméricas, los refuerzos, y el elemento activo de la contraparte no han sido todavía comprendidas en profundidad (Guofang y colaboradores, 2004).

Lubricantes de película sólida

Los lubricantes de película sólida son lubricantes que al aplicarlos sobre las superficies metálicas forman una delgada capa de lubricante de aspecto sólido (queda como si la superficie metálica se hubiera pintado con una fina capa de pintura) que recubre el perfil de las rugosidades rellenando una parte de los valles y dando lugar a un área real de soporte de carga equivalente al 40% del área real (esta es el área que se puede medir en el mecanismo y que soporta la carga que está actuando sobre él). Estos lubricantes pertenecen al grupo de Extrema Presión y se consideran de segunda generación; su utilización es ideal en aquellos mecanismos que funcionan bajo condiciones de pare y arranque, porque en ese momento se

presentan condiciones de película límite; el lubricante de película sólida elimina esta condición e impide que se presente el desgaste adhesivo (Aguillón, 2002).

Las sustancias más utilizadas como lubricantes de película sólida son el grafito, bisulfuro de molibdeno, bisulfuro de tungsteno, sulfato de plata, talco y teflón.

Las principales características de los lubricantes de película sólida son:

- Elevado punto de fusión y alta estabilidad térmica.
- Película elástica y resistencia a la deformación plástica y por lo tanto un coeficiente de fricción bajo.
- Estructura laminar conformada por partículas sub-micrométricas, lo que permite una orientación en el sentido del movimiento del mecanismo.
- Bajo grado de dureza y solubilidad limitada.
- Gran adherencia a las superficies.
- Cualidades anti-corrosivas y buena estabilidad química.
- Recomendado para condiciones de altas temperaturas y elevadas presiones unitarias y donde es necesario evitar la corrosión por vibración.
- Soportan la presencia de gases, ácidos y disolventes.
- Aptos para lubricar aquellas superficies que deban hacer las veces de conductores de la electricidad.
- Recomendados para la lubricación de mecanismos donde es necesario evitar que el lubricante salpique ó resbale y para aquellas superficies que deben trabajar libres de borra ó de polvo (pelusa del algodón en la industria textil).

Bisulfuro de Molibdeno (MoS₂)

El bisulfuro de molibdeno, se obtiene a partir de la molibdenita, que contiene aproximadamente 0,4% de MoS₂ puro. Luego de un proceso de lavado y trituración, se

obtiene, de este material, el MoS₂ con un 99,9% de pureza. El MoS₂ tiene una estructura laminar cristalina en forma de capas, en donde entre dos laminillas de azufre se encuentra una de molibdeno; cada laminilla es tan fina que aproximadamente 1.630 de ellas superpuestas alcanzan solamente un espesor de una micra (Figura d).

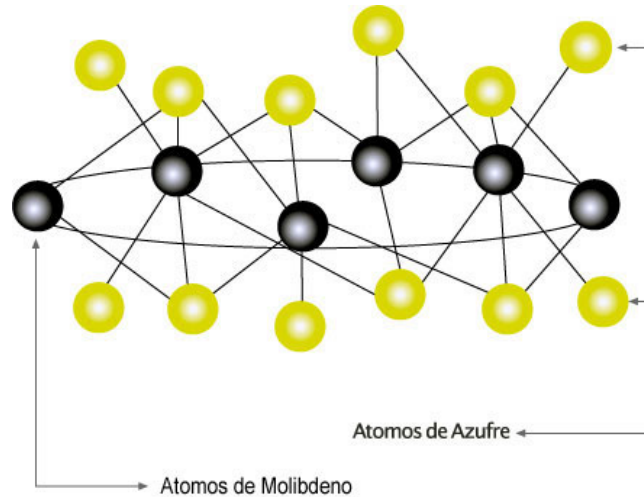


Figura d. Estructura laminar del MoS₂.

Debido a su estructura molecular, el MoS₂ resiste altas presiones y se desliza fácilmente en dirección paralela a la superficie sobre la cual es aplicado. Esta capacidad de desplazamiento interno da lugar a la superposición de las laminillas y a la formación de una extraordinaria película lubricante límite ó sólida. La explicación más aceptada de la forma como trabaja la película sólida de MoS₂, se deriva de la fuerte atracción con que los átomos de azufre son atraídos por las superficies metálicas y por la unión individual poco fuerte entre dichos átomos, lo que hace que la fricción entre dos superficies recubiertas con MoS₂ sea baja y se deslicen fácilmente.

El MoS₂ es estable en el aire hasta 370°C, por encima de esta temperatura aparece la oxidación y el producto resultante, trióxido de molibdeno, que se forma da lugar a un desgaste abrasivo severo (Aguillón, 2002).

Generación de la idea del trabajo

La motivación principal para el desarrollo de este proyecto fue el interés del Ingeniero Oscar López Queipo, Director Gerente de Molysil Argentina S.A., en generar una línea de materiales compuestos autolubricantes en base a polímeros cargados con bisulfuro de molibdeno (MoS₂). Con este fin la empresa donó *Molykote polvo Z (Dow Corning)*

A partir de esta idea se decidió modificar un grado comercial de HMWPE con MoS₂.

Objetivo

El objetivo de este trabajo es analizar el cambio en las propiedades mecánicas – convencionales, a fractura y tribológicas – del HMWPE por la aditivación con partículas de MoS₂.

Capítulo 1: PREPARACIÓN DEL COMPUESTO

1.1 DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES

En este trabajo se utilizó polietileno de alto peso molecular (HMWPE) suministrado por Repsol en forma de polvo. Es un polietileno comercial de extra alto peso molecular cuyo nombre comercial es Alcludia C-20. La densidad a 23° C es de 951 Kg./m³ y su índice de fluidez (21,6 Kg./190°C) es 2,2 g/10 min. (Nota técnica, 2001).

Las principales características del polietileno de alta densidad Alcludia C-20 son buena resistencia a la fricción y al desgaste, excelente rigidez, buena resistencia al impacto y a la corrosión.

Se utilizó como aditivo bisulfuro de molibdeno fabricado por Dow Corning Corporation bajo el nombre comercial de Molykote, Polvo Z (98,7% MoS₂) El tamaño de partícula del mismo es de 4-10 micrones y posee una densidad a 23° C de 4800 Kg/m³ (*Molykote Z, Moly-Powder, 2000*).

El Molykote Polvo Z, además de ser un polvo altamente purificado y refinado, es un lubricante utilizado en la gran mayoría de medios difíciles y extremos. Posee propiedades tales como baja de fricción y resistencia al desgaste, resistencia a la oxidación, amplio rango de temperaturas de servicio (-185° C hasta 450° C).

1.2 PROCESAMIENTO DEL COMPUESTO

La preparación del compuesto consta básicamente de dos etapas: una de mezclado de los materiales y la otra de conformado de la mezcla.

1.2.1 Mezclado de los materiales

El mezclado es una operación importante, e incluso fundamental, en el procesamiento del compuesto. Esta etapa implica la interposición de dos componentes separados, para formar un producto uniforme. El grado de mezcla es difícil de definir y evaluar para el caso de sólidos. En la práctica, se mide la utilidad de una mezcladora por las propiedades del producto mezclado que produce (McCabe y Smith, 1980).

Para la etapa de la mezcla de los materiales se plantearon dos metodologías posibles encontradas en bibliografía para este tipo de compuestos:

- *Mezcladora de masas plásticas*, tal como la mezcladora Bandbury
- *Mezcladora de polvos sólidos* (Guofang y colaboradores, 2004; Liu y colaboradores, 1999)

En primera instancia, la mezcla de los materiales se intentó llevar a cabo en una mezcladora tipo Bandbury, a alta temperatura ($T=200^{\circ}\text{C}$) – por encima de la temperatura de fusión del HMWPE – pero se encontraron problemas de capacidad y de inhomogeneidad en el producto obtenido. El producto final que se obtuvo fue observado visualmente encontrándose zonas *marmoladas*, lo cuál se atribuyó a una mala mezcla. Esto se debió a que los esfuerzos de corte alcanzados por la mezcladora eran insuficientes. Por otra parte, el problema de capacidad se refiere a la necesidad de obtener del mismo lote una determinada cantidad de material para realizar los ensayos y que sus resultados no se vean afectados por diferencias entre lotes.

Se optó entonces por realizar la mezcla en estado sólido en una mezcladora rotativa tipo *molino de bolas*. En ella, los materiales se mezclan por el denominado *efecto cascada* (Figura 1.1).

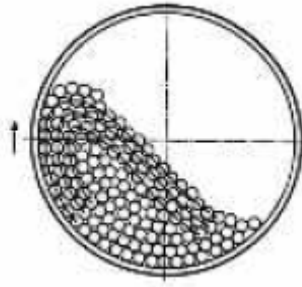


Figura 1.1. Mezclado de los materiales, *efecto cascada*.

Diseño del molino de bolas para mezclado de polvos sólidos

Los dos aspectos decisivos para obtener buenos resultados con un molino de bolas mezclador son:

- La configuración del aparato (diseño geométrico)
- La cantidad de material en el recipiente

Se adaptó la configuración del recipiente a un equipo preexistente perteneciente a la División Cerámicos del INTEMA (Figura 1.2, a). Se fabricó un recipiente de acero con tapas a rosca debido a que poseen ventajas tales como comportamiento hermético (sin pérdida de material) y manejo fácil y seguro. En ambas roscas del cilindro se colocaron juntas de goma para facilitar y asegurar el sellado.

El volumen de los recipientes de molienda se repartió de la siguiente manera: 1/3 muestra, 1/3 masa de las bolas, 1/3 volumen libre para el movimiento de las bolas (Biblioteca Técnica Virtual DirectIndustry). De cada mezcla se deseaba obtener una placa de dimensiones 10x15x20 mm (300 cm³), por lo tanto, se eligió un volumen de recipiente de 900 cm³. Según la disponibilidad en el mercado y las restricciones geométricas dadas por el cilindro de contención del recipiente, las dimensiones finales fueron las siguientes:

Diámetro=6,10 cm.; Longitud= 28 cm. (Figura 1.2, b) Se utilizaron 25 bolas de acero de 1,20 cm. cada una.

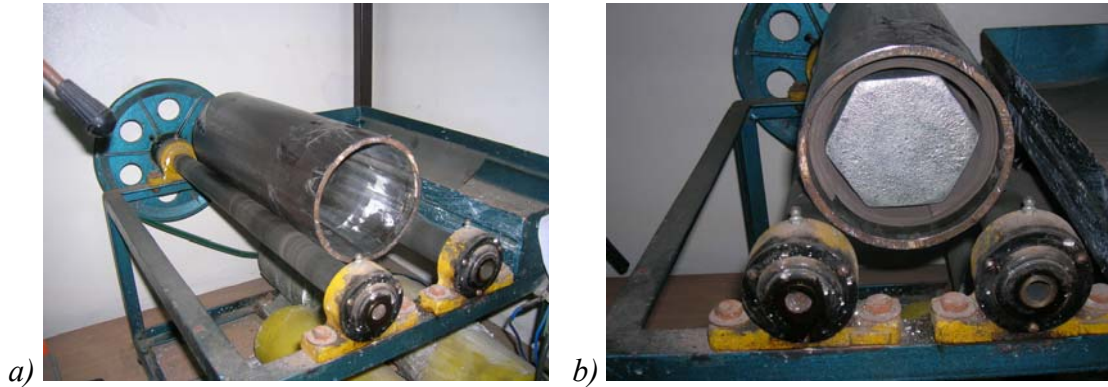


Figura 1.2 Configuración del molino de bolas: a) Equipo utilizado b) Configuración final

Condiciones de mezclado

Se prepararon cinco muestras de diferentes composiciones: HMWPE sin aditivo, HMWPE cargado con 5, 10, 20 y 30 % en peso de MoS₂. La elección del porcentaje de aditivo se hizo de acuerdo a lo recomendado en la literatura para otros polímeros utilizados también para mejorar el comportamiento tribológico (Bahadur y Gong, 1992).

Las muestras de material compuesto se mezclaron en el molino de bolas durante 4 horas a una velocidad de rotación de 60 rpm obteniéndose un muy buen rendimiento de la mezcla (baja pérdida de material y buen aspecto del producto final evaluado visualmente).

De aquí en adelante los materiales estudiados se nombran de acuerdo a un código de nomenclatura de doble secuencia (Tabla 1.1)

Tabla 1.1 Nomenclatura de materiales estudiados

Material	Nomenclatura
<i>HMWPE</i>	100/00
<i>HMWPE + 5% MoS₂</i>	95/05
<i>HMWPE + 10% MoS₂</i>	90/10
<i>HMWPE + 20% MoS₂</i>	80/20
<i>HMWPE + 30% MoS₂</i>	70/30

1.2.2 Conformado mediante la aplicación de presión y temperatura elevada

La etapa de conformado, se realizó en una prensa hidráulica (Figura 1.3) mediante la cual las muestras fueron moldeadas por sinterización bajo compresión. El procedimiento aplicado comenzó con un calentamiento del molde hasta 200°C. Luego, se colocó el material, previamente pesado, en el molde de la prensa y se lo presionó a 175 Kg/cm² con el objetivo de eliminar el aire. Una vez que la presión se mantuvo estable, se descomprimió hasta obtener la presión de moldeo de 35 Kg/cm². Se dejó en estas condiciones durante 2 horas y se comenzó a enfriar mediante una corriente de agua forzada hasta 100°C. Finalmente, la placa se enfrió dentro del equipo al aire. Este último paso requirió de muchas horas pero es de gran importancia para evitar que se originen tensiones térmicas.



Figura 1.3 Prensa hidráulica

Se moldearon dos tipos de placas: de 2 y 10 mm de espesor, a partir de las cuales se maquinaron las probetas destinadas a ensayos de tracción y fractura, respectivamente. El área de las placas fue de 197 x 147 mm.

1.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS COMPUESTOS

Los compuestos obtenidos fueron caracterizados por medio de la medida de la densidad, análisis de la composición por termogravimetría (*TGA*) y grado de cristalinidad del HMWPE en volumen libre de MoS₂ a través de calorimetría diferencial de barrido (*DSC*).

1.3.1 Medidas de la densidad

Se calculó la *densidad después del moldeo* dividiendo el peso de cada placa por el volumen de la misma (ASTM D 1895-89). El volumen de la placa está determinado por la geometría del molde de la prensa y el espesor de cada placa. Los resultados se muestran en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2 Densidad después del moldeo de las mezclas

Material	Densidad g/cm ³
100/00	0,95
95/05	1,02
90/10	1,04
80/20	1,14
70/30	1,17

1.3.2 Análisis de la composición – TGA

A partir de ensayos de termogravimetría se verificó el contenido de MoS₂ para cada mezcla (Tabla 1.3). Se realizó un calentamiento hasta T=800°C a una velocidad de 10°C/min en una atmósfera de nitrógeno (ASTM E 1131-03).

Tabla 1.3 Análisis de composición para cada mezcla

Composición nominal del material	Cantidad real de MoS₂ %
95/5	7,26
90/10	9,00
80/20	17,31
70/30	24,93

1.3.3 Grado de cristalinidad – DSC

El análisis de DSC se llevó a cabo en un equipo Perkin Elmer Pyris 1 a una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta alcanzar T=180°C (ASTM D 3417-83). La fracción cristalina del HMWPE en el compuesto se calculó como:

$$x_c = \frac{\Delta H}{(1 - \phi) \cdot \Delta H^0}$$

donde ΔH es la entalpía de fusión aparente por gramo de compuesto, ΔH^0 es el calor de fusión de un polietileno 100% cristalino tomado como 293 J/g (Wunderlich, 1980), y ϕ es la fracción en peso (medido en el TGA) de la carga en el compuesto.

Los resultados se muestran en la Tabla 1.4.

Tabla 1.4 Porcentaje de cristalinidad de HMWPE en las mezclas

Material	Cristalinidad del HMWPE %
100/00	60,03
95/05	65,28
90/10	63,74
80/20	63,89
70/30	63,29

Capítulo 2: COMPORTAMIENTO TRIBOLÓGICO

2.1 CONCEPTOS Y DEFINICIONES DE TRIBOLOGÍA

Tribología es la ciencia y tecnología que estudia las superficies en contacto que interactúan entre sí, al realizar un desplazamiento entre ellas. Este término abarca el estudio de lubricantes y los procesos de lubricación, fricción y desgaste. La interacción entre dos superficies se manifiesta mediante *disipación de energía* (coeficiente de fricción), *modificación de características básicas* (rugosidad), *alteración de propiedades físicas* (dureza) y/o *pérdida de material* (desgaste). Esta interacción es de gran importancia ya que juega un papel fundamental en los sistemas mecánicos.

2.1.1 Resistencia al desgaste

El desgaste se define como un proceso continuo de pérdida de material de la superficie de un cuerpo debido a las cargas. El desgaste resulta de la acción conjunta de todos los elementos incluidos en un sistema tribológico como el de la figura 2.1 (Zechel y colaboradores, 1995).

Se puede considerar que el desgaste es una forma de deterioro del material que produce una disminución en el espesor del componente. El desgaste se distingue del “creep” o de la deformación plástica, ya que también producen cambios dimensionales pero no producen directamente partículas de desgaste.

El comportamiento frente al desgaste en un sistema tribológico depende de las interacciones de sus elementos, que pueden presentar formas totalmente diferentes debido a

las cargas externas a las que está sometido. La cantidad y frecuencia del conjunto de cargas aplicado son factores determinantes de dichas interacciones.

Los modos de desgaste establecidos actualmente en todo tipo de materiales, según sus características más relevantes son (Grosso del, 2006):

- Desgaste por abrasión
- Desgaste por adhesión
- Desgaste oxidativo
- Desgaste por fatiga de contacto
- Otros mecanismos de desgaste (fretting, erosión)

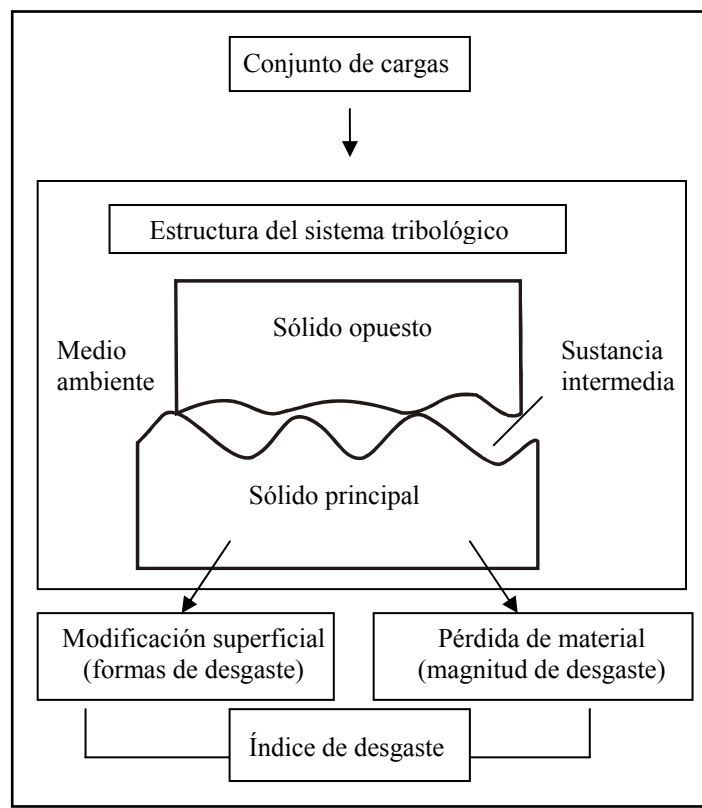


Figura 2.1 Esquema de un sistema tribológico: partes que lo componen

Desgaste en polímeros

El desgaste involucra el arranque de pequeñas partículas de material. Por lo tanto, la resistencia, la vida a fatiga y la dureza son factores importantes para determinar las características de desgaste de un polímero. El comportamiento a desgaste de un material polimérico es complejo y su proceso aún no se comprende bien.

Los mecanismos de desgaste más comúnmente encontrados en polímeros son:

Desgaste abrasivo: Se producen rayas en el sólido principal o micro-virutas procedentes del mismo debido a las rugosidades del sólido opuesto, o producidas por partículas sólidas de la sustancia intermedia. Las partículas sólidas actúan como lijas y ocasionan la pérdida del material en la superficie (Zechel y colaboradores, 1995).

Se distinguen tres micro-mecanismos diferentes para modificar la superficie plana de un material cuando es sometido a un proceso de abrasión (Kato, 1992; Kayaba y colaboradores, 1986):

1. Corte (“*cutting*”), que produce remoción del material en forma de viruta que se separa de la parte que abrasiona. Es el que produce la mayor remoción.
2. Cuña (“*wedge*”), que remueve material de la superficie acumulándolo en el frente de la parte que abrasiona. Remueve menos material.
3. Surcado (“*ploughing*”), que desplaza material hacia los costados y debajo del surco, sin provocar desprendimiento del mismo. Prácticamente no elimina material de la superficie.

Desgaste adhesivo: La adhesión está presente en muchas situaciones, dependiendo de la solubilidad mutua de los materiales en contacto, pero es más importante en casos donde las

superficies que deslizan no son muy rugosas y la diferencia entre la dureza de ambos es muy pequeña. El fenómeno de adhesión provoca una transferencia de material de una superficie a otra.

2.1.2 Coefficiente de fricción

En sentido general, el rozamiento se define como la resistencia mecánica al movimiento relativo de dos superficies. En consecuencia, el movimiento de deslizamiento está siempre unido a la pérdida de energía mecánica, pérdida que se materializa en el calentamiento de los elementos implicados (Zechel y colaboradores, 1995).

Se define al coeficiente de fricción como la relación entre la fuerza de fricción (F_R) y la fuerza, usualmente gravitacional, que actúa perpendicular a las dos superficies en contacto (F_N). Este coeficiente es una medida de la dificultad relativa con la que una superficie se deslizará sobre otra. El *coeficiente de fricción estático* (μ_s) está relacionado con la medida de la fuerza para comenzar el movimiento relativo de una superficie contra otra. El *coeficiente de fricción cinético* (μ_k) está relacionado con la medida de la fuerza para sostener el movimiento (Figura 2.2).

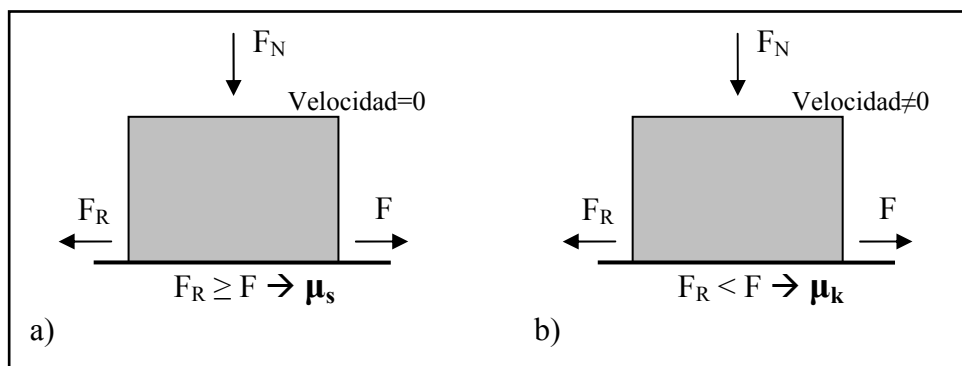


Figura 2.2. Tipos de rozamiento: a) Rozamiento estático, b) Rozamiento cinético

La fricción en los materiales poliméricos tiene un origen viscoelástico bajo ciertas condiciones. Los parámetros de fricción en la etapa inicial y después de la formación de la película de transferencia se asocian con las propiedades reológicas del polímero, y sus cambios dependen de las condiciones de ensayo.

2.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se determinó la resistencia al desgaste y el coeficiente de fricción para todo el intervalo de composiciones nominales estudiadas en este trabajo: 100/00, 95/05, 90/10, 80/20 y 70/30.

2.2.1 Ensayo de desgaste

Para los ensayos de desgaste se prepararon probetas rectangulares de 25 x 50 mm, a partir de placas moldeadas de 10 mm de espesor (figura 2.3).

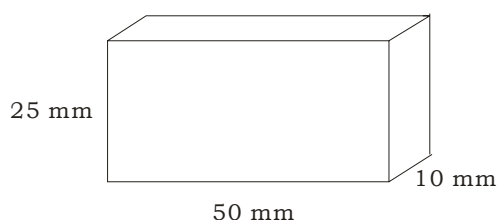


Figura 2.3 Geometría de probetas utilizadas en los ensayos de desgaste

Para la caracterización al desgaste de los materiales se utilizó un equipo de medición de abrasión (ASTM G 65-91) que emplea un sistema de *rueda de goma - arena seca* perteneciente a la División Metalurgia del INTEMA. El ensayo involucra la abrasión de las muestras con arena de composición y tamaño controlado que se introduce entre las probetas y la rueda giratoria como se muestra en la figura 2.4.



Figura 2.4 Equipo utilizado en los ensayos de abrasión

Para realizar los ensayos se siguió el procedimiento B recomendado por la norma ASTM G 65-91. Las probetas se presionaron contra la rueda con una fuerza de 130 N. El flujo de arena se mantuvo controlado a una velocidad de 300 g/min aproximadamente durante la abrasión de la superficie de las muestras. El diámetro de la rueda utilizada fue de 218 mm y la velocidad de rotación de la misma fue de 200 rpm, obteniéndose una abrasión lineal de 1370 m al ensayar durante 10 min cada probeta.

La resistencia al desgaste se cuantificó como el volumen del material perdido en el ensayo de abrasión de la siguiente manera:

$$VL = \frac{W}{\rho}$$

donde VL representa la pérdida de volumen, W es la pérdida de masa y ρ la densidad de cada mezcla determinada según lo descrito en el Capítulo 1.

Se analizaron las superficies ensayadas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para estudiar cambios en el mecanismo de daño originado por el agregado de las partículas de MoS_2 .

2.2.2 Ensayo para determinar el coeficiente de fricción

Para los ensayos de determinación del coeficiente de fricción se maquinaron por corte probetas cuadradas de 63 mm de lado, a partir de placas moldeadas de 10 mm de espesor (Figura 2.5).

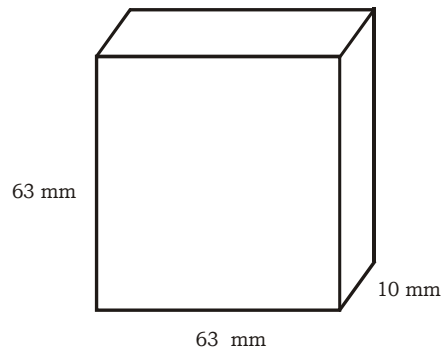


Figura 2.5 Geometría de probetas utilizadas en los ensayos de coeficiente de fricción

Los ensayos para determinar el coeficiente de fricción se realizaron con la configuración que se muestra en la figura 2.6 (ASTM D 1894 – 93). Se utilizó una máquina de ensayos universal INSTRON 4467 provista de una celda de carga de 100 N.

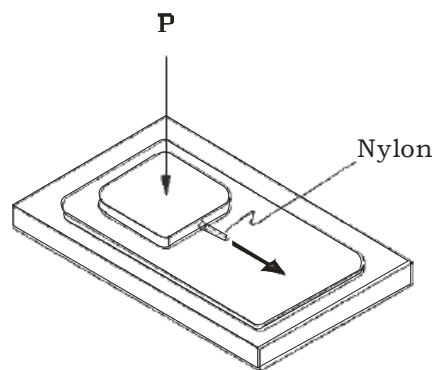


Figura 2.6 Configuración del ensayo utilizado, norma ASTM D 1894 -93

Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente a una velocidad de travesa de 150 mm/min con un peso (P) de 250 g, según lo recomendado en la norma.

Las probetas fueron preparadas superficialmente de manera de obtener para todas las composiciones un valor de rugosidad bajo y similar. Para ello, se pulieron las superficies a ensayar con un set de lijas # 500, 1200, 2000 y luego, con una suspensión de Al_2O_3 de tamaño de partícula de $1\ \mu\text{m}$. Finalmente, las muestras fueron lavadas en agua utilizando un equipo de ultrasonido, secadas y conservadas en vacío hasta el momento de ensayarlas de manera de evitar cualquier contaminación superficial y posterior alteración de los resultados (Cura, 2007).

Se utilizó como contraparte una lámina de vidrio. Ésta fue previamente lavada con detergente, luego con solución sulfocrómica y finalmente en agua.

Un registro típico obtenido del ensayo empleado para determinar el coeficiente de fricción, se muestra en la figura 2.7. El valor del coeficiente de fricción cinético se calculó como $\mu_k = \frac{F}{P^*}$, donde F es el valor promedio de la fuerza de fricción durante el deslizamiento y P^* es el valor de la carga normal ($P^* = P + P_{\text{carrito}}$, siendo $P_{\text{carrito}} = 59,47\ \text{g}$).

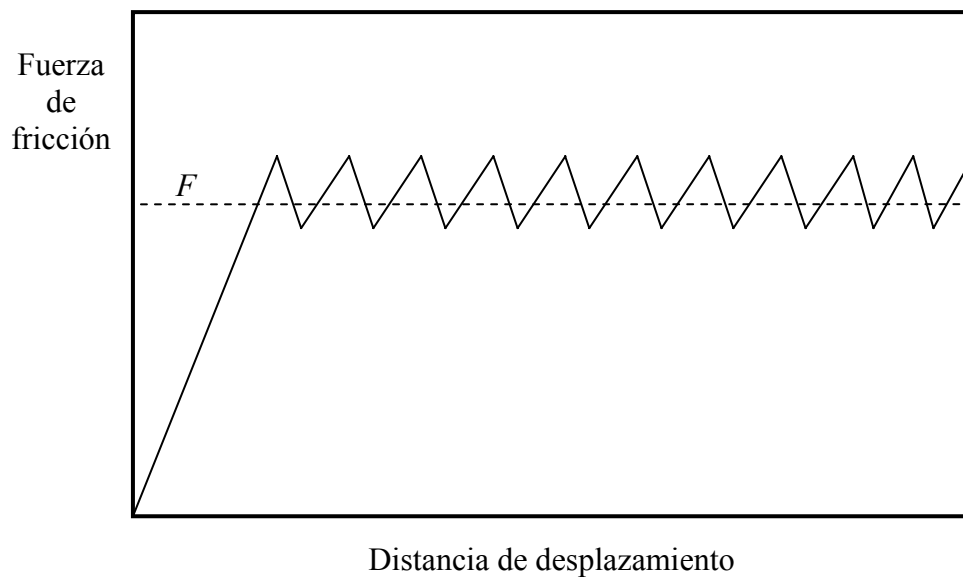


Figura 2.7 Comportamiento típico, curva fuerza de fricción vs distancia de desplazamiento

2.3 RESULTADOS

2.3.1 Resistencia al desgaste

La figura 2.8 muestra la pérdida de volumen durante el ensayo de abrasión en función del porcentaje en peso de MoS_2 adicionado. En la figura 2.9 se observan las fotografías obtenidas por SEM de las superficies abradidas.

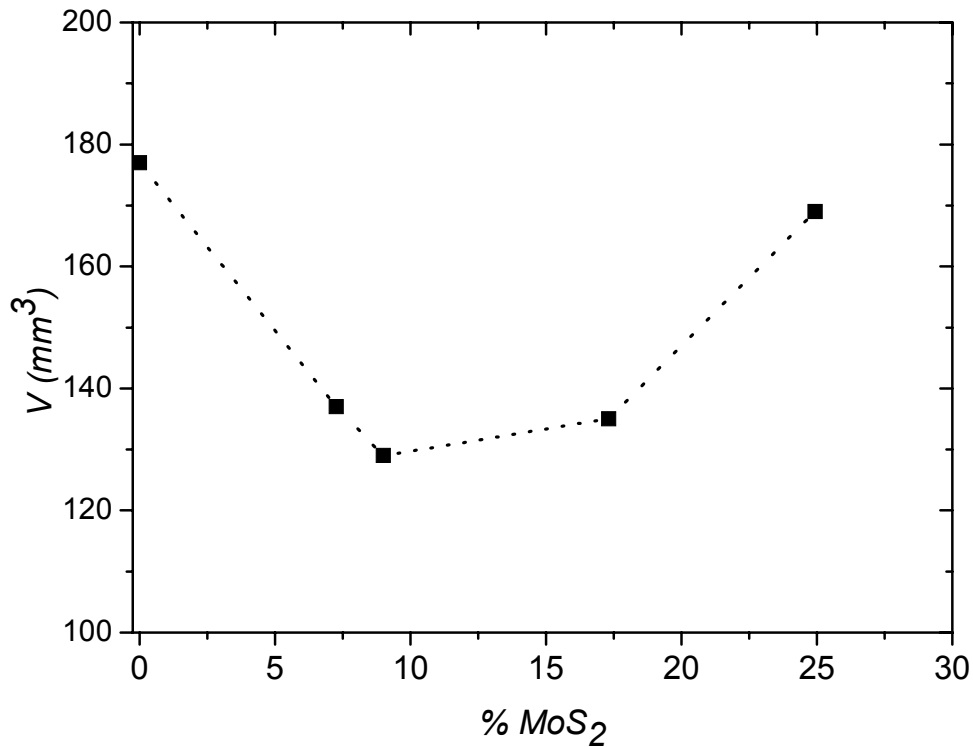


Figura 2.8 Resistencia al desgaste representada como el volumen del material perdido

La resistencia al desgaste de los compuestos de HMWPE se incrementó con el contenido de partículas de MoS_2 para porcentajes menores al 10% en peso aproximadamente. Luego, para contenidos de partículas mayores al 20% de MoS_2 , la resistencia al desgaste de los compuestos decreció con el agregado de partículas. Así, se

encuentra un mínimo desgaste para el compuesto 90/10. Este comportamiento – caracterizado por un aumento de la resistencia al desgaste con el agregado de aditivo hasta un máximo definido para un determinado contenido de partículas y una disminución de dicha resistencia con el posterior agregado de aditivos – es muy común y se reporta en la bibliografía para el mismo tipo de aditivo (Bahadur y Gong, 1992).

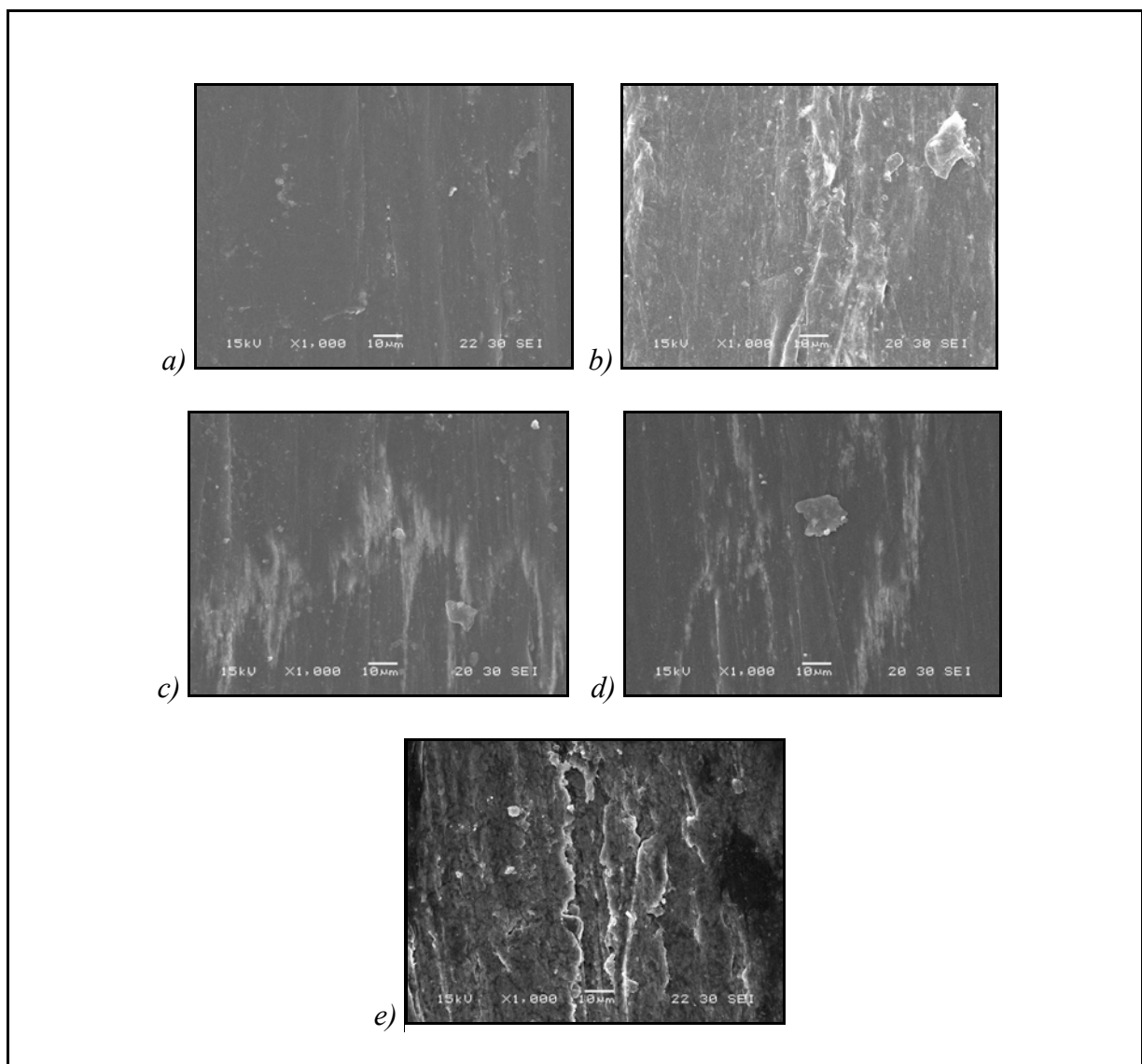


Figura 2.9 SEM a) 100/00, b) 95/05, c) 90/10 d) 80/20 e) 70/30

Sobre la superficie abrasada de la matriz polimérica dúctil (100/00) se observa por SEM una gran deformación plástica con varios surcos paralelos a la dirección de desgaste

(figura 2.8, a). Excepto por estos surcos, la superficie del 100/00 es relativamente lisa. Para los materiales compuestos (95/05, 90/10, 80/20 y 70/30) se ven claramente efectos de rayado y deformación plástica. Las superficies muestran rayas profundas, acanalados, y algunas partículas de desgaste (*debris*) generadas por el mecanismo de corte (*micro-cutting*). Se observa también que los surcos y el corte se encuentran siempre acompañados por deformación plástica. En el 70/30, a estos mecanismos de desgaste se suman el “*cracking*” y la fractura y separación de partículas de la matriz (figura 2.8, e). Para proporciones moderadas de relleno (90/10 y 80/20) se observa que la aditivación reduce la formación de surcos profundos, encontrándose una deformación por abrasión más difusa (figura 2.8, c y d).

2.3.2 Coeficiente de fricción

En la figura 2.10 se observa el valor del coeficiente de fricción en función del contenido de MoS₂. Se puede decir que no existe relación entre dicho coeficiente y la relación de aditivo bajo las condiciones de ensayo planteadas.

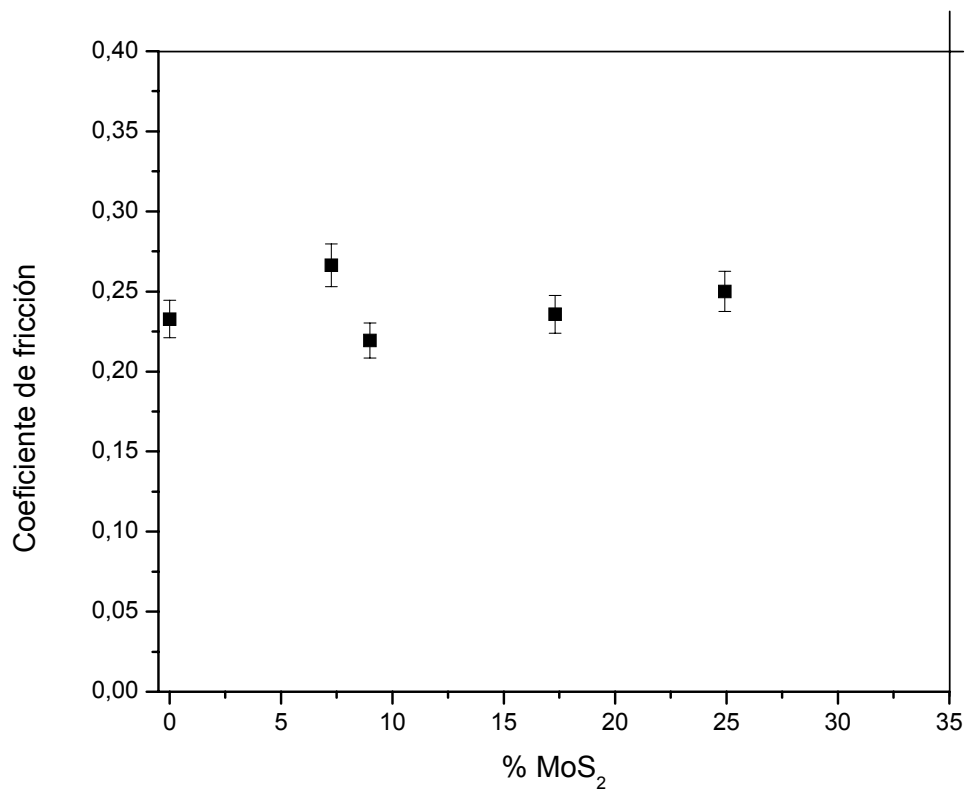


Figura 2.10. Coeficiente de fricción en función del contenido de MoS₂

2.4 DISCUSIÓN

Para estudiar el efecto del aditivo sobre las propiedades tribológicas del material, se investigaron materiales comerciales ya existentes en el mercado. Se encontraron materiales compuestos similares a los que se presentan en este trabajo como el *Robalon* de Leripa que es un compuesto de polietileno de ultra alto peso molecular con bisulfuro de molibdeno (Röchling, Leripa Papertech). Los fabricantes de productos comerciales, atribuyen la mejora en la prestación tribológica al efecto del MoS₂ que actúa como agente nucleante aumentando la cristalinidad de la matriz. El aumento de la cristalinidad, permitiría alcanzar niveles de dureza superficiales más elevados (www.plastunivers.com).

Sin embargo se observa que este incremento en la cristalinidad encuentra un máximo para bajos contenidos de aditivo (95/05) (Capítulo 1) y que el posterior agregado de

partículas no redundan en un mayor aumento de la cristalinidad, manteniéndose ésta constante para el rango de composiciones estudiado.

Por otra parte, en el ámbito científico se plantea que los lubricantes sólidos mejoran, de alguna manera, el film de transferencia que se forma sobre la contra-parte (Bahadur y Sunkara, 2004). Aparecen diferentes hipótesis sobre cómo afectan las partículas en el film promoviendo:

- Una película de transferencia de baja resistencia al corte sobre el sustrato (Bahadur y Gong, 1992)
- Un incremento de la adhesión entre el film de transferencia y el sustrato (Briscoe y colaboradores, 1974; Bahadur y Tabor, 1985)
- Un desarrollo de un film de transferencia coherente y continuo (Biswas y Vijayan, 1992)

La obtención de una superficie abrasada lisa en el HMWPE sin modificación (Figura 2.9, a) puede deberse al efecto de calentamiento por fricción que promueve un aumento de la temperatura ablandando la superficie del polímero (Unal y Mimaroglu, 2003; Unal y colaboradores, 2004). De la figura 2.9, c) se puede inferir que el agregado de 10% de partículas mejora el film de transferencia disminuyendo el esfuerzo de corte necesario para deslizar, evitando el ablandamiento térmico de la matriz polimérica al disminuir la generación de calor por fricción en la interfaz (Bahadur y Gong, 1992).

Los resultados indican que existe una proporción óptima de lubricante sólido, 10% en peso de MoS₂, para la cuál se encuentra un mínimo en el desgaste. Para comprender este hecho es necesario recordar que el polímero, en un compuesto cargado, se puede separar en dos partes:

- Una parte está adsorbida sobre la superficie de las partículas
- Otra parte llena los espacios entre las partículas

Cuando la proporción de aditivo es poco, el número de partículas en contacto con la contra-cara es también bajo. Esto significa que el comportamiento tribológico del compuesto depende principalmente de las propiedades de la matriz polimérica. Cuando las capas de polímero adsorbidas están en contacto mutuo y los espacios intersticiales están completamente llenos con polímero, se obtiene un *estado de empaquetamiento crítico*. En este caso, las propiedades del aditivo afectan significativamente el comportamiento tribológico. Si la relación aditivo/polímero es muy grande, la mayoría de las partículas quedan desprovistas de la capa de polímero sobre su superficie. Las propiedades mecánicas, entre las que se incluyen las propiedades tribológicas, de tales compuestos serán menores debido a la pobre unión carga-polímero y a una porosidad excesiva (Bahadur y Gong, 1992).

En resumen, el agregado de partículas de MoS₂ incrementa la resistencia al desgaste del HMWPE. Se atribuye que las partículas mejoran el film de transferencia que el HMWPE forma sobre la contraparte. La existencia de un porcentaje crítico se debe a la pobre unión refuerzo-polímero y la falta de continuidad de la matriz a altos porcentajes de partículas. Por otra parte, se encontró también que las partículas actúan como agente nucleante, produciéndose un aumento en la cristalinidad de la matriz hasta un límite independiente de la cantidad de aditivo. Por lo tanto, no se pudo aislar el efecto de la cristalinidad en el desgaste, al no poderse comprobar si este aumento de cristalinidad efectivamente promueve una mejora en las propiedades al desgaste del HMWPE.

Por otro lado, la técnica de medición utilizada para el coeficiente de fricción no fue sensible. Esto puede deberse a que el film de transferencia no se formó en el ensayo – insuficiente recorrido de deslizamiento – con lo cual no se observó la mejora en esta propiedad.

Capítulo 3: COMPORTAMIENTO TENSIÓN-DEFORMACIÓN Y A FRACTURA

En esta sección del trabajo se estudia la influencia del agregado de partículas de MoS_2 sobre el comportamiento tensión-deformación y a fractura de la matriz polimérica HMWPE.

Se elige estudiar esta influencia en el material 90/10, ya que este compuesto fue el que presentó la mejor prestación en la resistencia al desgaste.

3.1. RESPUESTA A LA TRACCIÓN

El ensayo de tracción uniaxial es el método de ensayo experimental más ampliamente utilizado en la caracterización de propiedades mecánicas de los materiales. Este tipo de sollicitación puede obtenerse imponiendo a una probeta un alargamiento en la dirección de su eje principal a una velocidad de desplazamiento de los extremos constante. Del registro completo del ensayo se puede obtener información acerca de las propiedades elásticas del material, el carácter y extensión de la deformación plástica y la resistencia a la fluencia.

3.1.1 Procedimiento experimental

A partir de placas moldeadas de 2 mm de espesor (B), se maquinaron probetas en forma de huesito con la geometría que se muestra en la figura 3.1. Las medidas fueron de 5 mm de ancho en la sección calibrada (W), mientras que la longitud de dicha sección (G) fue de 25 mm.

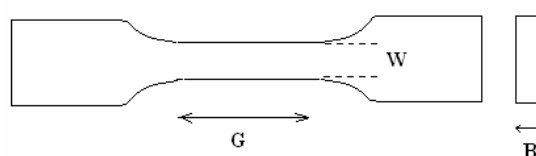


Figura 3.1. Geometría de la probeta para el ensayo de tracción

Los ensayos se realizaron en una máquina de ensayos universal INSTRON 4467 a temperatura ambiente y a una velocidad de travesa de 10 mm/min (ASTM D 638 - 03).

Por medio de los ensayos de tracción uniaxial se obtuvieron los valores de la tensión de fluencia (σ_y), el módulo de Young (E) y la elongación última (ϵ_b) para el 100/00 y el compuesto 90/10.

Para obtener mayor precisión en el cálculo del módulo de Young, se utilizó un extensómetro dinámico con una carrera de 5 mm. La longitud inicial entre los extremos calibrados (*pins*) del extensómetro (L) fue de 12,7 mm.

Se ensayaron tres probetas de cada material.

3.1.2 Cálculos

A partir de los registros carga-desplazamiento obtenidos, se graficaron las curvas tensión nominal (σ_n)- elongación (ϵ) como sigue:

$$\sigma_n = \frac{P}{B \cdot W}$$
$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$$

siendo P la carga, ΔL el desplazamiento y L_0 la longitud entre las mordazas.

Luego de obtener las curvas, se identificaron los valores de σ_y y ϵ_b (Figura 3.2). Para determinar el módulo elástico E , la elongación se calcula como $\epsilon = \Delta L / L$, donde L es la longitud entre los pins del extensómetro. El valor de E , se obtuvo como la pendiente de la recta tangente a la curva que pasa por el origen, como se muestra en la ampliación A de la figura 3.2

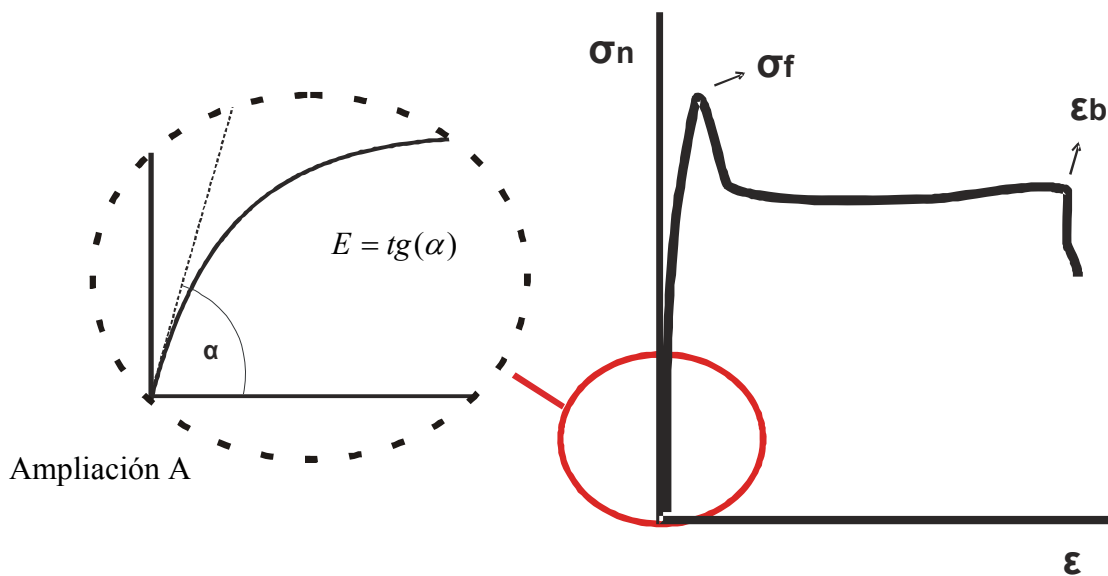


Figura 3.2. Identificación de σ_y y ϵ_b en la curva tensión-elongación, *Ampliación A*: Método de obtención de E.

3.1.3 Resultados y discusión

En la figura 3.3 se observan las curvas σ_n vs ϵ para el 100/00 (figura 3.3, a) y para el 90/10 (figura 3.3, b), y en la tabla 3.1 se muestran los resultados de los ensayos de tracción.

Una de las características importantes que se deben tener en cuenta para poder explicar los resultados es la *calidad de la interfaz*, es decir, la resistencia y rigidez de la interfacial (Noh y Lee, 1999). Se puede decir que las partículas no son capaces de soportar carga externa, por lo que la resistencia del compuesto no supera la de la matriz polimérica pura. Esto implica una interacción pobre entre matriz-partícula (Zhang y colaboradores, 1993). Por el mismo motivo, no se observa un aumento en el módulo elástico. Además, se observó una reducción en la elongación a rotura con el agregado de partículas, es decir una pérdida muy importante en la capacidad de elongación. Teniendo en cuenta la rigidez del relleno, la mayor parte de la deformación proviene del polímero. La deformación real que experimenta

la matriz es mucho mayor que la deformación medida en la probeta, resultando en una elongación a rotura a menor deformación total. Por otra parte, el aditivo puede restringir la deformación del polímero e inducir fisuras (Fu y Lauke, 1998).

Se puede decir, por lo tanto, que las propiedades a baja deformación no sufren alteraciones importantes pero sí la elongación a rotura.

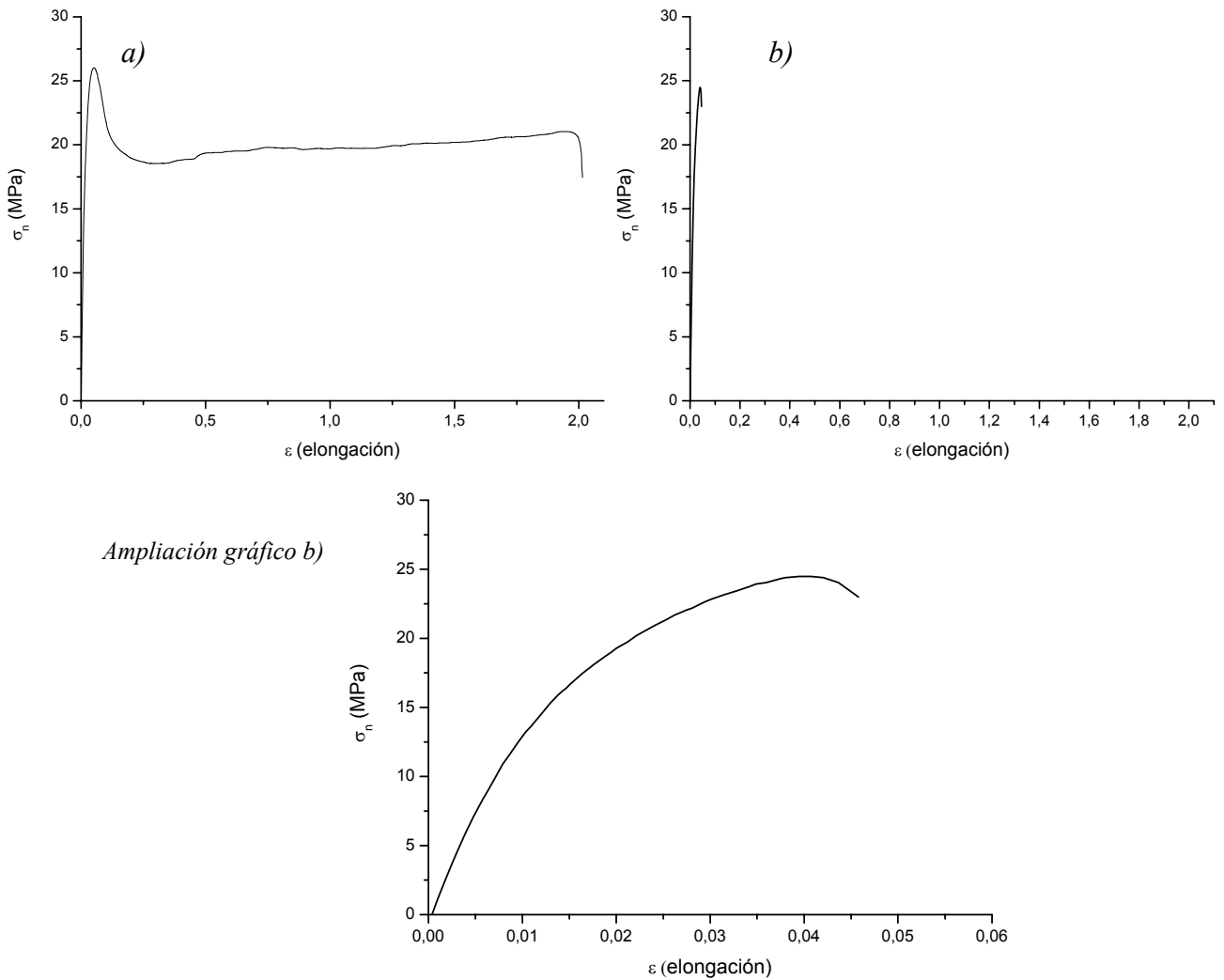


Figura 3.3 Curvas tensión-elongación a) 100/00, b) 90/10

Tabla 3.1. Propiedades mecánicas en condiciones cuasi-estáticas

<i>Material</i>	<i>Tensión de fluencia</i> MPa	<i>Módulo de Young</i> MPa	<i>Elongación última</i> ^(*) mm/mm
100/00	26	1504	> 1,90
90/10	23	1493	0,04

(*) En el ensayo del 100/00, el cálculo de la elongación última se realizó teniendo en cuenta la longitud entre mordazas (L_0), con lo cuál el valor obtenido es algo menor al real. Para el compuesto, se determinó este parámetro a partir de los datos del extensómetro, obteniéndose un valor exacto.

3.2. RESPUESTA A LA FRACTURA

3.2.1 Fundamentos de Mecánica de Fractura

El objeto de la mecánica de fractura es determinar la respuesta de un material en presencia de una fisura aguda bajo un dado estado de sollicitación. Esta teoría aporta metodologías que permiten evaluar la tenacidad a la fractura de un material. Los métodos adoptados para evaluarla están condicionados por el tipo de comportamiento exhibido. Si se tiene en cuenta el tamaño de la zona que contiene fluencia (l), se puede dividir la fractura en tres clases, como se muestra en la figura 3.4 (Williams, 1984).

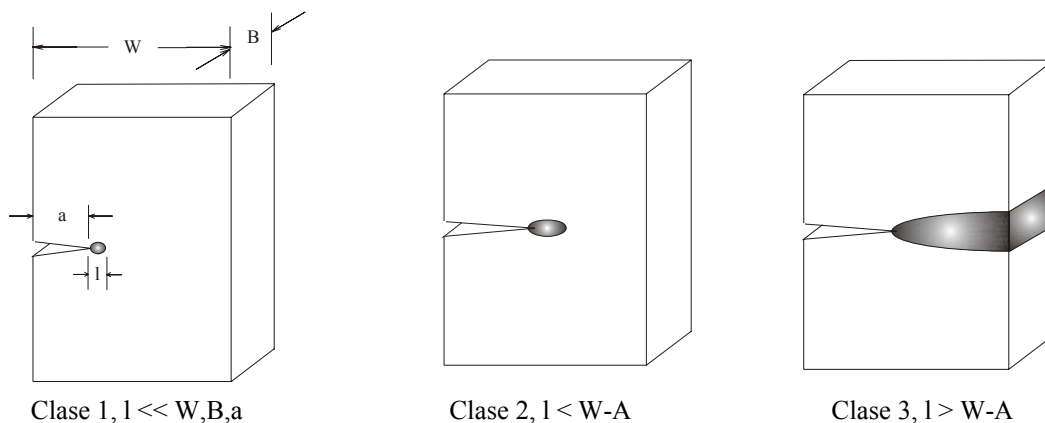


Figura 3.4. Tipos de fractura

En la *clase 1*, la deformación no lineal está confinada a una pequeña región alrededor del vértice de la fisura. En estos casos, se caracteriza la resistencia al crecimiento de la fisura de los materiales a través de la Mecánica de Fractura Lineal Elástica (MFLE). Esta teoría se aplica para evaluar el comportamiento a la fractura de materiales lineales elásticos que generalmente exhiben fractura frágil. Los criterios de la MFLE se basan o bien en el campo tensional generado en el vértice de una fisura (factor de intensidad de tensiones, K_c) o en la liberación de energía durante el crecimiento de la fisura (tasa de liberación de energía o energía de fractura, G_c).

Por otra parte, la *clase 2* corresponde a situaciones en donde la región plástica en la punta de la fisura no es pequeña comparada con las dimensiones físicas del componente. La MFLE pierde validez y se deben utilizar otros conceptos alternativos para determinar el parámetro de fractura que describa la respuesta del material. Los parámetros elasto-plásticos más utilizados son la Integral J y el CTOD que se basan en la Mecánica de Fractura Elástica No Lineal (MFENL). Esta teoría se utiliza en materiales dúctiles que presentan una propagación inicial estable de la fisura.

Por último, la *clase 3* representa a los casos en donde todo el ligamento fluye. Se evalúa la resistencia del material a la iniciación de la propagación de la fisura por medio del Trabajo Esencial de Fractura (EWF), que pertenece a la Mecánica de Fractura Pos- Fluencia.

3.2.2 Metodologías de la mecánica de fractura utilizadas

En el análisis de la tenacidad, se emplearon diferentes metodologías de la mecánica de fractura, dependiendo del modo de comportamiento exhibido por los materiales en las distintas condiciones de sollicitación. Los modos de comportamiento se identificaron

visualmente a través del aspecto de la superficie de fractura y de la forma de los registros carga- desplazamiento obtenidos.

A continuación se presentan las metodologías basadas en la mecánica de fractura utilizadas en el proyecto.

3.2.2.1. Factor crítico de intensidad de tensiones (K_{IC})

Cuando el comportamiento del material es frágil, con una caída rápida de la carga en el registro carga-desplazamiento, de modo que la zona plástica desarrollada resulta muy pequeña comparada con las dimensiones en el plano de la fisura, se selecciona este parámetro para caracterizar la tenacidad.

En condiciones cuasi-estáticas y para geometría de probetas del tipo *single-edge notched bend*, SE(B), el factor de intensidad de tensiones se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$K_{IC} = \left(P_Q \cdot B \cdot W^{1/2} \right) \cdot f\left(\frac{a}{W}\right)$$

siendo a longitud de entalla, B y W espesor y ancho de probeta respectivamente. La longitud de fisura debe ser seleccionada tal que $0,45 < a/W < 0,55$ (ASTM D 5045 - 93). La función $f(a/W)$ está dada por:

$$f\left(\frac{a}{W}\right) = 6 \cdot \left(\frac{a}{W}\right)^{1/2} \cdot \frac{\left[1,99 - \frac{a}{W} \cdot \left(1 - \frac{a}{W}\right) \cdot \left(2,15 - 3,93 \cdot \frac{a}{W} + 2,7 \cdot \left(\frac{a}{W}\right)^2 \right) \right]}{\left(1 + 2 \cdot \frac{a}{W}\right) \cdot \left(1 - \frac{a}{W}\right)^{3/2}}$$

El valor de la carga P_Q no es necesariamente el valor de carga máxima del registro carga-desplazamiento. El método de determinación se encuentra descrito en la norma ASTM D 5045 -93.

3.2.2.2. Tasa de liberación de energía potencial crítica (G_C)

Cuando la fractura ocurre de manera inestable, la velocidad de propagación de fisura es muy alta y el comportamiento del material es tal que se obtienen registros lineales de carga-desplazamiento, el parámetro adecuado para caracterizar la tenacidad es el valor crítico de la tasa de relajación de energía liberada en la fractura, G_C , que se define como:

$$G_c = \frac{U}{C} \frac{dC}{dA}$$

donde C es la cedencia o “compliance” de la probeta, U es la energía absorbida por la probeta, y A es el área del ligamento remanente: $B.(W-a)$. El largo inicial de la fisura para configuraciones de probetas SE (B) varía en el intervalo de $0,20 < a/W < 0,70$ (ISO/FDIS 17281:2002).

Se define el factor $C/(dC/d(a/W)) = \phi$, como un factor geométrico que depende de la longitud de fisura. Este factor se ha tabulado para diferentes relaciones S/W y a/W (Plati y Williams, 1975). La energía de fractura medida, U , se relaciona entonces con G_C por medio de la siguiente expresión (Plati y Williams, 1975):

$$U = G_{IC}.B.W.\phi + U_k$$

siendo U_k la pérdida de energía cinética. El valor de G_{IC} se determina a partir de la pendiente de la recta que se obtiene graficando U vs $B.W.\phi$ (Figura 3.5).

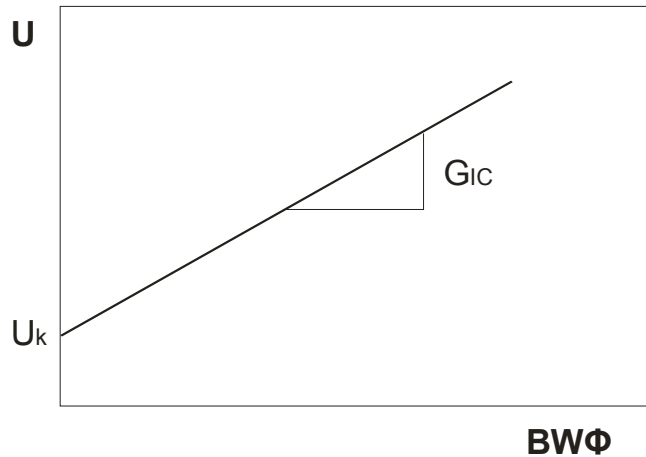


Figura 3.5. Determinación de G_{Ic} a partir del gráfico U vs $BW\Phi$

En el caso de materiales tenaces ensayados en los tamaños convencionales, la presencia de una zona plástica puede influenciar los resultados y a veces son necesarias correcciones. Cuando los efectos de plasticidad son importantes, la fractura ocurre con algo de deformación plástica en el vértice de la fisura y la mecánica de fractura Lineal Elástica no puede aplicarse directamente ya que la zona plástica desarrollada invalida las suposiciones del modelo lineal elástico.

Platti y Williams propusieron un modelo para extender la teoría MFLE teniendo en cuenta las desviaciones de la idealidad. El modelo consiste en utilizar una longitud efectiva inicial de fisura a_f :

$$a_f = a + r_p$$

donde a es la longitud original de la fisura y r_p es la longitud de la zona plástica desarrollada (Platti y Williams, 1975). La validez de este método radica en que el tamaño de la zona plástica debe ser menor que la longitud inicial de fisura y las otras dimensiones en el plano de la fisura. En el caso de plasticidad confinada, a_f reemplaza a la verdadera longitud inicial, a , y G_{Ic} se calcula siguiendo el procedimiento normal propuesto por el Método Lineal Elástico.

3.2.2.3 Integral J (J_C)

El concepto de la Integral J fue desarrollado por Rice (Rice, 1968) con el objeto de proveer un método para evaluar la tenacidad a la fractura de materiales cuando la región plástica en el vértice de la fisura no es pequeña comparada con las dimensiones físicas del componente. La Integral J es una integral curvilínea independiente del camino que describe las tensiones, deformaciones y desplazamientos a lo largo de cualquier camino alrededor de una fisura. Matemáticamente, J puede considerarse como una tasa de liberación de energía no lineal, lo cual es equivalente a G en el caso lineal elástico. La evaluación de la tenacidad a la fractura de un material por medio de la Integral J puede realizarse a través de la forma generalizada (Begley y Landes, 1972):

$$J = -\frac{1}{B} \cdot \frac{dU}{da}$$

donde U es la energía potencial total del cuerpo cargado, B es el espesor de la probeta y a es la longitud de la fisura.

El proceso de definir la condición de iniciación involucra la medida de una curva de resistencia J-R. Para realizar esta medida el método multimuestra es ampliamente aceptado (Hale, 2000). Este método consiste en cargar una serie de probetas idénticas hasta valores de desplazamiento subcríticos, provocando de ese modo distintas propagaciones de fisura, Δa .

Las probetas, luego de descargadas, son rotas a baja temperatura y alta velocidad. Esto se hace para revelar el crecimiento de la fisura en la superficie. Frecuentemente, no es sencillo determinar el crecimiento, ya que otros rasgos como zonas plásticas pueden ser confundidos con éste.

El valor de J para cada probeta se determina a partir del registro carga-desplazamiento utilizando la siguiente expresión:

$$J = \frac{\eta \cdot U}{B \cdot (W - a)}$$

siendo U el área bajo la curva carga-desplazamiento y η un factor de calibración que depende de la geometría de ensayo. Para el caso de probetas ensayadas en flexión con relaciones de entallas $a/W = 0.5$, el factor de calibración es $\eta=2$.

Las curvas J-R se construyen graficando el valor de la integral J como función de la propagación de la fisura, Δa . La figura 3.6 muestra un esquema que representa el método.

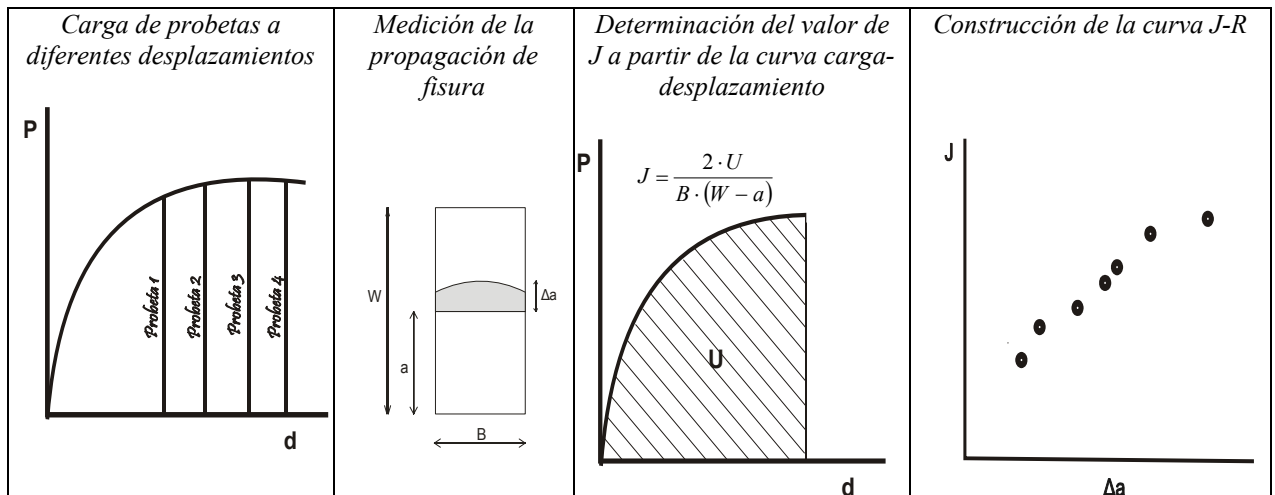


Figura 3.6. Método multimuestra

El valor de J crítico (J_{Ic}), se determina como la intersección de la línea que ajusta los puntos de extensión de fisura y la línea de arromamiento del vértice de fisura (blunting line), como se ve en la figura 3.7.

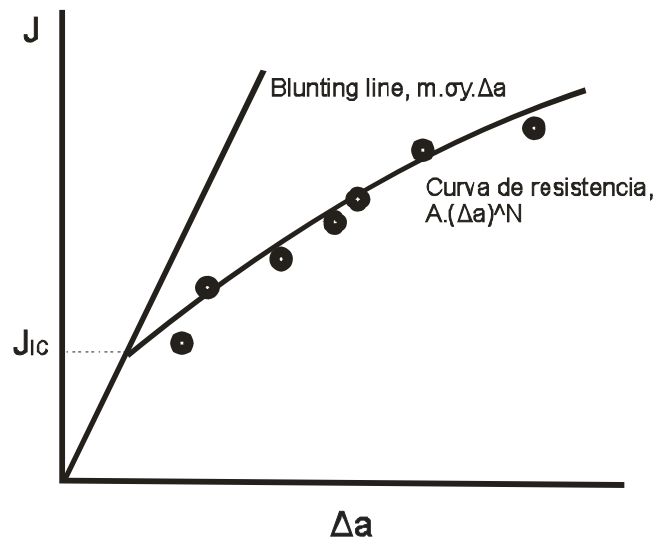


Figura 3.7. Determinación de J_{1c}

La denominada *blunting line* representa el comportamiento del material a medida que el vértice de la fisura se redondea formando una zona de estiramiento (*stretch zone*), previo a la propagación real de la fisura. La expresión analítica de la línea de arromamiento es de la siguiente forma:

$$J = m \cdot \sigma_y \cdot \Delta a$$

donde σ_y es la tensión de fluencia.

3.2.3. Parte experimental

Para los ensayos de fractura se prepararon probetas de tipo SE(B), como se muestra en la figura 3.8. Las probetas fueron maquinadas a partir de placas moldeadas de 10 mm de espesor. Se introdujeron entallas agudas con una entalladora CEAST Notchvis 6816, con el fin de determinar el parámetro de fractura del material en Modo I de apertura. En función del parámetro de tenacidad seleccionado para cada caso, se utilizaron diferentes relaciones a/W .

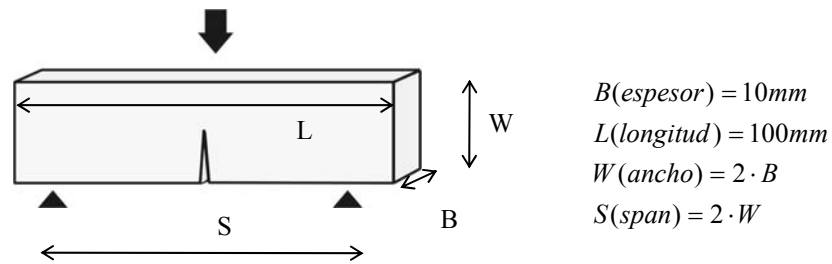


Figura 3.8. Geometría de probetas

Tanto la longitud inicial de la fisura (a_0) como la longitud final de la misma (a_f) cuando correspondía, se midieron directamente sobre la superficie de fractura utilizando un proyector de perfiles con una amplificación de 20X.

Algunas muestras de las superficies fracturadas se analizaron por SEM a fin de evidenciar los distintos mecanismos de propagación de la fisura.

Los ensayos de fractura se realizaron a distintas velocidades de deformación: condiciones cuasi-estáticas y dinámicas.

3.2.3.1 Ensayos en condiciones cuasi-estáticas

Los ensayos de fractura en condiciones cuasi-estáticas se llevaron a cabo en una máquina de ensayos universal INSTRON 4467 a temperatura ambiente a una velocidad de travesa de 10 mm/min.

Para el caso de las probetas de 100/00 fue necesario practicarles canales laterales (*side grooves*), hasta una profundidad de 1 mm y 0,25 mm de radio en el fondo del canal. Estos canales aseguran un estado tensional triaxial mientras que promueven un crecimiento plano del frente de fisura, facilitando luego la lectura del crecimiento de la misma.

3.2.3.2 Ensayos en condiciones dinámicas

Los ensayos de fractura bajo condiciones de sollicitación dinámica, se realizaron en un equipo de ensayos de impacto instrumentado tipo “falling weight” Fractovis CEAST 6789 a temperatura ambiente a una velocidad de impacto de 1 m/s.

Los valores de energía de los ensayos de impacto instrumentado se corrigieron descontando la energía debido a la indentación del percusor sobre las probetas. La corrección se estimó a partir de un ensayo separado sobre una probeta sin entalla (ISO/FDIS 17281:2002). La velocidad de ensayo utilizada para la indentación fue de 0,5 m/s utilizando la mínima masa dada por el percusor.

3.2.4. Resultados y discusión

3.2.4.1. Fractura en condiciones cuasi-estáticas

3.2.4.1.1. Descripción del comportamiento observado

En la figura 3.9 se muestran curvas típicas de los registros carga-desplazamiento obtenidas en los ensayos de fractura. En la figura 3.10 se observa el detalle de la superficie analizada por SEM.

Las probetas SE(B) del 100/00 y 90/10 se comportaron de manera muy diferente cuando se ensayaron en condiciones cuasi-estáticas. En condiciones estáticas de carga, el 100/00 exhibió un comportamiento dúctil, con gran deformación plástica en la superficie de fractura (figura 3.10, a), y no linealidad en el registro carga-desplazamiento. Una vez

alcanzada la carga máxima, la propagación de la fisura fue aparentemente estable. El crecimiento estable de la fisura se puede observar por SEM como una zona rugosa (figura 3.10, c).

En cambio, el patrón exhibido por el 90/10 fue distinto. El comportamiento encontrado fue semi-frágil. La carga máxima alcanzada fue menor que para el 100/00 y sobre la superficie de fractura no se encontraron evidencias de deformación plástica (Figura 3.10, b).

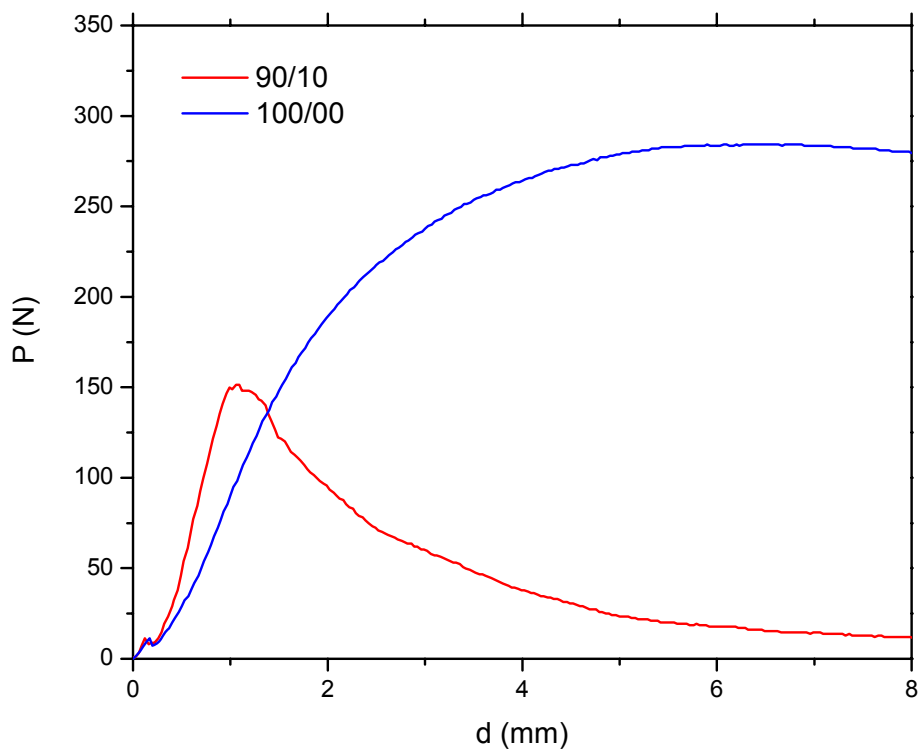


Figura 3.9. Registros carga-desplazamiento típicos en condiciones cuasi-estáticas

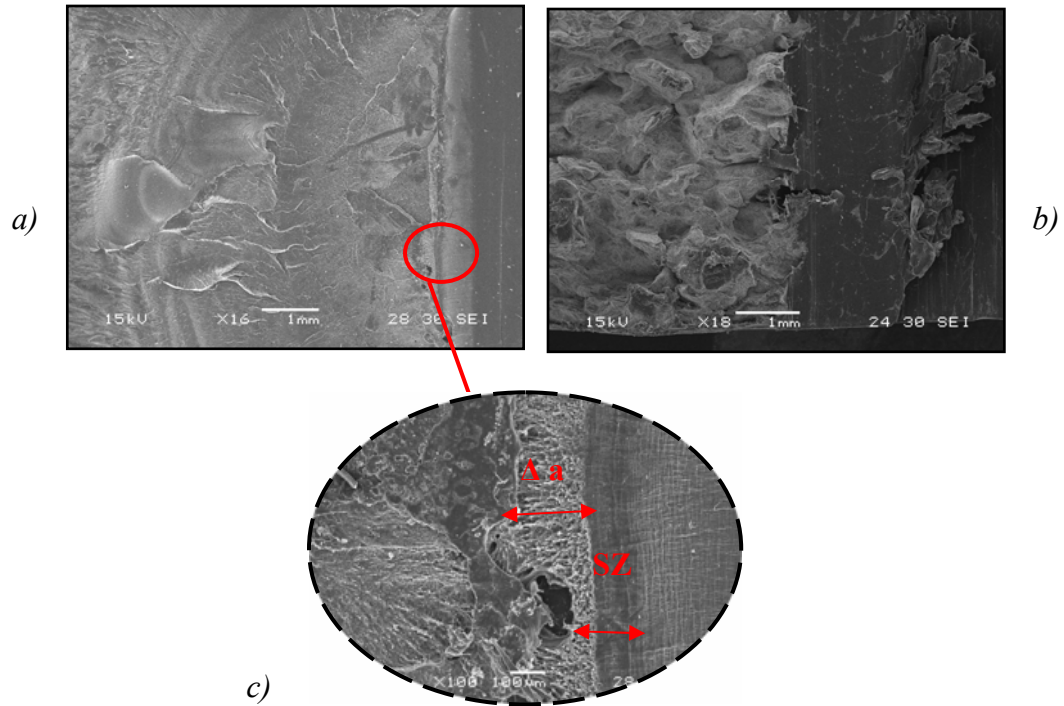


Figura 3.10 SEM de la superficies de fractura en condiciones cuasi-estáticas (a) 100/00 16X, (b) 90/10 18X, (c) 100/00 100X

3.2.4.1.2. Análisis cuantitativo

Tanto la no linealidad de los registros como la plasticidad desarrollada en las probetas de 100/00 son importantes y, consecuentemente dejan de tener validez los métodos basados en la MFLE. Por este motivo, se evaluó la tenacidad a partir de la curva resistente $J-\Delta a$.

Para el caso del compuesto 90/10, de acuerdo con el comportamiento observado, se determinó la tenacidad a partir del factor de intensidad de tensiones K_{IC} .

La curva $J-\Delta a$ obtenida para el HMWPE se muestra en la figura 3.11. La línea de arromamiento utilizada sigue la forma $J = 4\sigma_y \Delta a$ (Pascaud y colaboradores, 1997),

mientras que los puntos se ajustaron a una ley de la potencia simple $J = 53,53 \cdot \Delta a^{0,55}$, obteniéndose la intersección de ambas en 24 N/mm.

Las mediciones de extensión de fisura (Δa) se tomaron incluyendo la zona de estiramiento o *strech zone* (Figura 3.10, c), dado que no era posible distinguirla en el proyector de perfiles.

Los resultados se muestran en la tabla 3.2. Para comparar la tenacidad de los dos materiales, se realizó una analogía entre parámetros que indica que $K_{IC} = \sqrt{E \cdot J_{IC}}$ (Carpinteri y colaboradores, 1986).

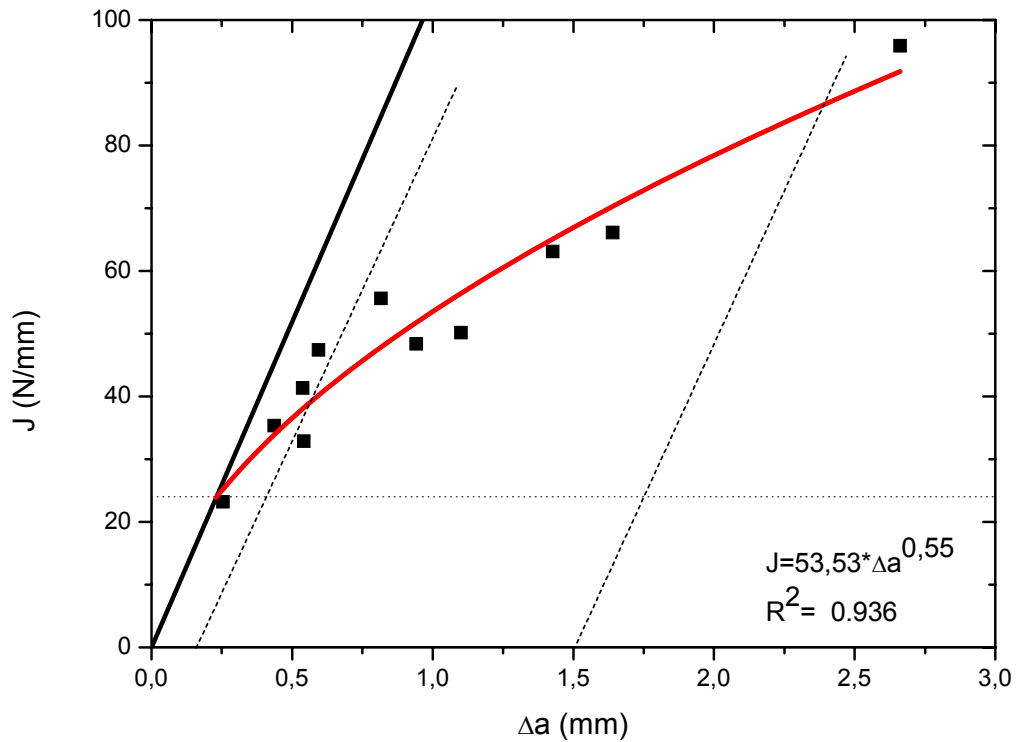


Figura 3.11. Curva resistente J- Δa para el HMWPE

Tabla 3.2. Resultados de la tenacidad de los materiales en condiciones cuasi-estáticas

<i>Condiciones cuasi-estáticas</i>	
K_{IC} (MPa. m ^{1/2})	
100/00	6,01
90/10	1,98

Se encuentra que el agregado de partículas de MoS₂ no solo induce un cambio en el comportamiento de fisura de estable a inestable, sino que además reduce en tres veces el valor de la tenacidad del HMWPE en condiciones cuasi-estáticas.

3.2.4.2. Fractura en condiciones dinámicas

3.2.4.2.1. Descripción del comportamiento observado

Registros típicos carga-desplazamiento obtenidos en un modo de sollicitación severo, como es el caso de los ensayos dinámicos a alta velocidad de deformación, se muestran en la figura 3.12. En la figura 3.13 se presentan las micrografías obtenidas por el SEM de las superficies fracturadas.

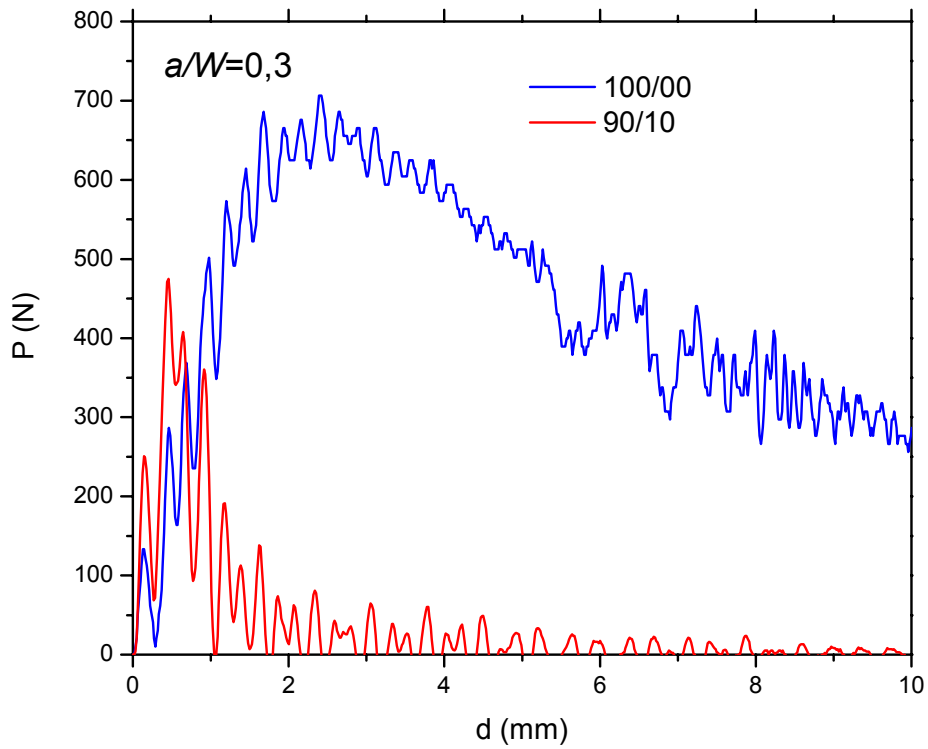


Figura 3.12. Registros carga-desplazamiento típicos en condiciones dinámicas de sollicitación

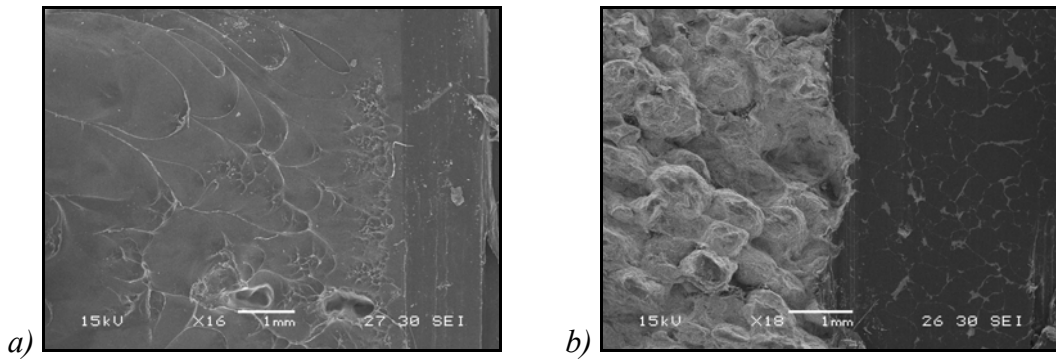


Figura 3.13. SEM de las superficies de fractura en condiciones dinámicas (a) 100/00 16X, (b) 90/10 18X

Se encontraron cambios en el comportamiento similares a los hallados en condiciones estáticas. El 100/00 se comportó de manera semi-dúctil, con evidencias de deformación plástica en la superficie de fractura (figura 3.13, a).

La fractura de las probetas correspondientes al compuesto 90/10 fue frágil. La carga cayó a cero instantáneamente después de alcanzar su máximo valor a desplazamientos

relativamente cortos. La superficie de fractura desarrollada (figura 3.13, b), fue similar a la del ensayo en condiciones cuasi-estáticas, presentando una estructura globular.

3.2.4.2.2. Análisis cuantitativo

El parámetro de fractura adecuado para evaluar la tenacidad en condiciones dinámicas fue la tasa de liberación de energía G_{IC} . Para el caso del 90/10 se aplicó el procedimiento convencional que sigue la MFLE, mientras que para el caso del 100/00 fue necesario recurrir a una corrección del método por presencia de una zona plástica sustancial desarrollada frente al vértice de fisura. Inicialmente se utilizó el procedimiento de corrección que considera una longitud efectiva de fisura, a_f . Este procedimiento no resultó efectivo ya que no se encontró un valor de radio plástico que arrojara valores de pérdida de energía cinética positivos (ordenada al origen de las rectas U vs $BW\Phi$), como lo predice el sentido físico. En la figura 3.14 se muestra, a modo de ejemplo, el cálculo realizado para un valor de $r_p=1,5$ mm.

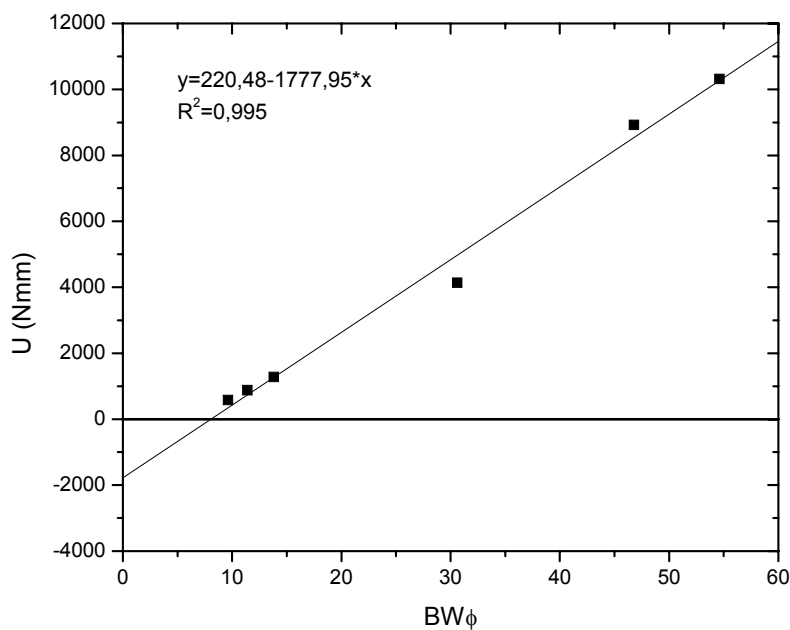
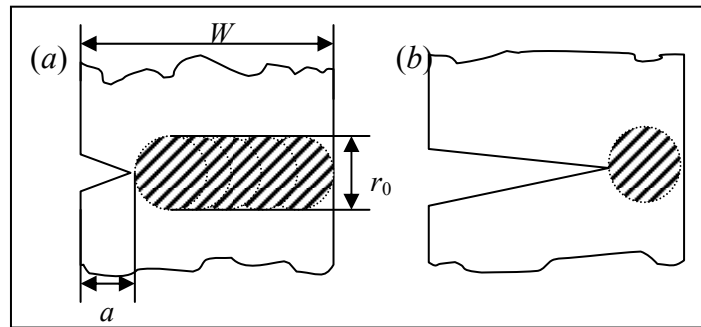
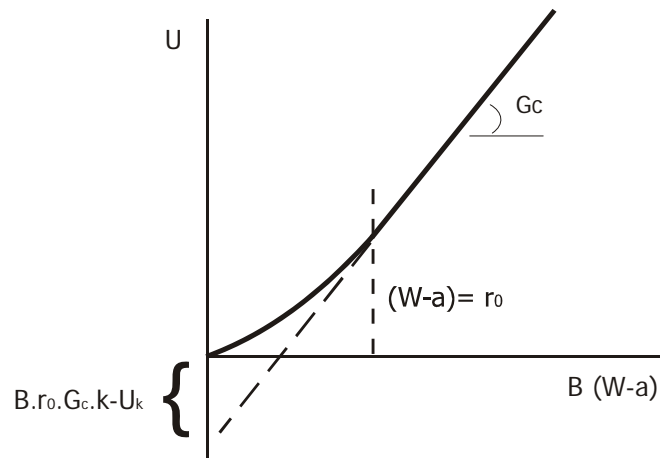


Figura 3.14 Recta obtenida aplicando la corrección del radio plástico

Por lo tanto, se recurrió a una corrección propuesta por Williams (Williams, 1984) que considera el desarrollo de una zona plástica en el vértice de fisura que avanza con el avance de fisura (figura 3.15, a).



(a) Área de ligamento grande, $(W-a) > r_0$ (b) Área de ligamento pequeña, $(W-a) < r_0$



(c) Gráfico Energía-Área de ligamento

Figura 3.15. Propagación estable de fisura con desarrollo de zona plástica

Se encuentra entonces una correlación lineal al graficar la energía consumida en función del área del ligamento remanente, es decir:

$$U = B(W - a)G_{IC} - Br_0G_Ck$$

con r_0 el radio de la zona plástica y k un factor de forma de esta zona (para una zona circular $k=\pi/4=0,78$). A ligamentos cortos se encuentra una desviación de la recta debido a que el radio de la zona plástica no se encuentra completamente desarrollado (figura 3.15, b). Del gráfico U vs $B(W-a)$ se determinó G_{IC} como la pendiente de la recta que se obtiene al linealizar los puntos de ligamentos grandes. También se determinaron los valores de r_0 y k de la ordenada al origen. (figura 3.15, c).

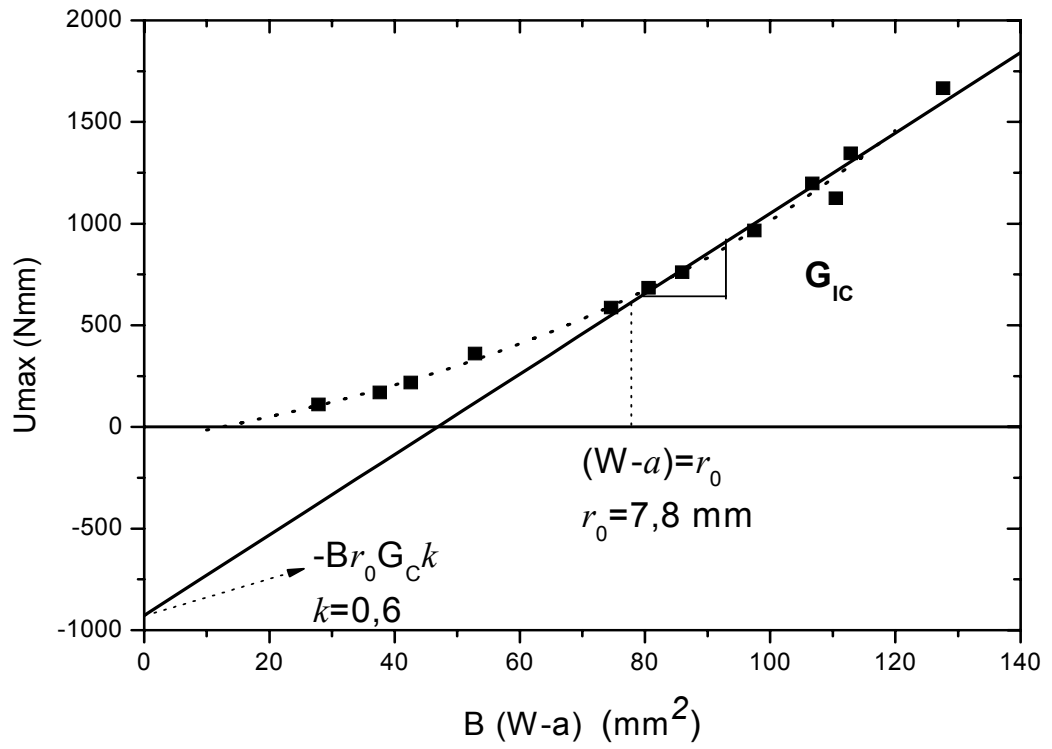
Los valores de energía (U) se obtuvieron directamente por integración del área bajo la curva carga-desplazamiento hasta la carga máxima alcanzada por cada probeta. Estos valores de energía se corrigieron descontando la energía de indentación hasta el mismo valor de carga. En la figura 3.16 se muestra la relación U vs $B(W-a)$ para el 100/00 y U vs $BW\Phi$ para el caso del compuesto 90/10. En la figura 3.16, b) se puede ver el *efecto de rebote*. Esto es una evidencia de la variación cíclica en U esperada de los análisis dinámicos ampliamente conocida (Williams, 1984).

En la Tabla 3.3 se muestran los parámetros de fractura determinados para el 100/00 y el compuesto 90/10.

Tabla 3.3. Resultados de la tenacidad de los materiales bajo impacto

<i>Condiciones dinámicas</i>	
G_{IC} (N/mm)	
100/00	19,80
90/10	1,85

(a)



(b)

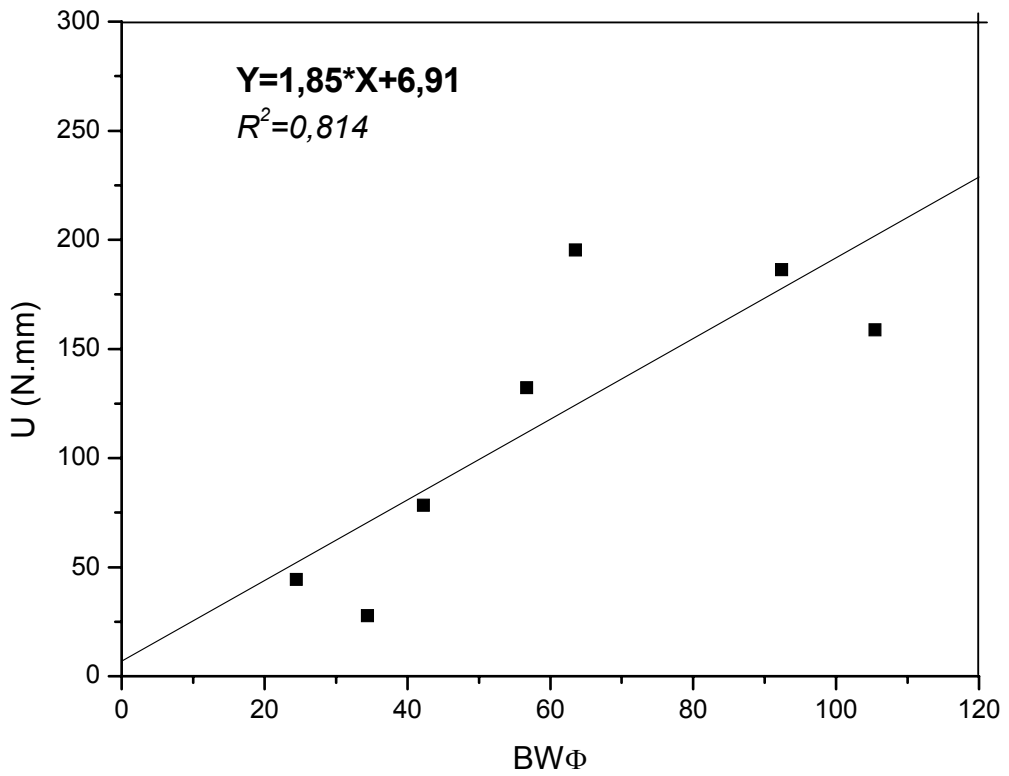


Figura 3.16. Determinación de G_{IC} (a) HMWPE, (b) mezcla con 10% de MoS_2

Al igual que en condiciones cuasi-estáticas, se encontró que el agregado de partículas disminuye el valor de la tenacidad, en este caso en un orden de magnitud, y cambia el comportamiento de semi-dúctil a frágil.

CONCLUSIONES

De la evaluación integral del comportamiento de las propiedades mecánicas del HMWPE comercial modificado con partículas de MoS₂ surgen las siguientes conclusiones:

- El mezclado de HMWPE y MoS₂ en estado fundido del polímero no resultó adecuado, produciendo mezclas con inhomogeneidades a nivel macroscópico.
- Se desarrolló una técnica adecuada para el mezclado de los materiales consistente en la utilización de una mezcladora de polvos sólidos tipo molino de bolas con posterior conformado por presión y temperatura elevada de las mezclas de polvos sólidos, que permitió la preparación eficiente de compuestos modificando el HMWPE con MoS₂ en proporciones que van entre 5 y 30 %.
- La modificación del HMWPE con partículas de MoS₂ alteró el **comportamiento al desgaste** del HMWPE puro.
- Se obtuvo la mayor resistencia al desgaste para porcentajes moderados de partículas, cercanos al 10 %, reduciendo la formación de surcos generados por el mecanismo de corte. El incremento en la resistencia al desgaste se atribuyó a la mejora del film de transferencia que se forma sobre la contraparte. El efecto del aumento de la cristalinidad del HMWPE sobre el desgaste no pudo ser determinado biunívocamente con los ensayos realizados en este trabajo.
- Para mayores relaciones de aditivo (porcentajes mayores a 20) los mecanismos de acción de las partículas de MoS₂ dejaron de ser efectivos, provocándose el arranque del material por el mecanismo de “*cracking*”. Este desprendimiento del material, promovido por la pobre interfaz matriz-partícula, aumentó nuevamente la velocidad de desgaste.

- El **coeficiente de fricción** medido mediante el procedimiento recomendado por la norma ASTM D 1894 – 93, no mostró una relación con el contenido de MoS₂ en el compuesto. El valor del coeficiente de fricción cinético de los materiales se encuentra alrededor de 0,24.
- El lubricante sólido provocó un cambio en el **comportamiento tensión-deformación** en el compuesto con 10 % de MoS₂ indicando mayor fragilidad.
- La propiedad que sufrió la alteración más importante en la respuesta a la tracción fue la elongación última que disminuyó en un 98% con la presencia de MoS₂, indicando una pobre adherencia matriz-partícula. Por otra parte, las propiedades a baja deformación no sufrieron cambios importantes.
- La presencia de MoS₂ promovió también un cambio en el **comportamiento a fractura** en condiciones estáticas y dinámicas, disminuyendo fuertemente la tenacidad en ambos casos. La tenacidad a fractura en condiciones cuasi-estáticas se redujo en un 65 % por la aditivación de MoS₂ alterando la conducta del material pasando de dúctil a frágil. En condiciones dinámicas el mecanismo de propagación cambió de semi-dúctil a frágil y la tenacidad se redujo en un orden de magnitud.

Para la utilización de este material compuesto autolubricante deberían tenerse en cuenta varios factores. Entre ellos, la aplicación en servicio del material, lo que indicaría el modo de falla más probable y una vida útil del componente determinada. La elección de la cantidad óptima de lubricante sólido dependerá del grado de compromiso de las propiedades mecánicas, es decir, en cuánto se tolerará una disminución en la tenacidad para beneficiar el desgaste del material.

En base a los resultados de este trabajo se prevén en un futuro cercano las siguientes determinaciones:

- Medición del coeficiente de fricción por otros métodos no disponibles en la facultad de Ingeniería de la UNMDP, de manera de observar el efecto del film de transferencia sobre la contraparte: pin on disk (a realizarse en University of Technology Kaiserslautern, Alemania) y microindentación (a realizarse en el Politecnico di Milano, Italia)
- Estudio del efecto de la cristalinidad del HMWPE sobre el desgaste
- Resistencia al micro-rayado de los materiales compuestos (a realizarse en el Politecnico di Milano, Italia)

REFERENCIAS

- Aguillón A. P., “Lubricantes compuestos y de película sólida”, UdeA (2002), Medellín-Colombia
- ASTM D 638 - 03: “Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics”.
- ASTM D 1894 – 93: “Standard Test Method for Static and Kinetic Coefficients of Friction of Plastic Film and Sheeting”.
- ASTM D 1895-89: “Standard Test Method for Apparent Density, Bulk Factor, and Pourability of Plastic Materials”.
- ASTM D 3417-83: “Standard Test Method for Heats of Fusion and Crystallization by DSC”.
- ASTM D 5045 – 93: “Standard Test Method for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials”.
- ASTM E 1131-03: “Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry”.
- ASTM G 65-91: “Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus”.
- Bahadur S. and Gong D., “The action of fillers in the modification of the tribological behavior of polymers”; *Wear*, Vol. 158 (1992), p. 41-58.
- Bahadur S. and Sunkara C., “Effect of transfer film structure, composition and bonding on the tribological behavior of polyphenylene sulfide filled with nano particles of TiO₂, ZnO, CuO and SiC”; *Wear*, Vol. 258 (2004), p. 1411-1421
- Bahadur S. and Tabor D., *ACS Symp. Ser.* (1985), Vol. 287, p. 253-268.
- Begley J. A. and Landes J. D., “The J-Integral as a Fracture Criterion” *ASTM STP* 514 (1972), p. 1-20.

- Biblioteca Técnica Virtual de DirectIndustry, *Retsch: Solution in Milling & Sieving*.
- Biswas S. K. and K. Vijayan, “Friction and wear of PTFE – a review”; *Wear* (1992), Vol. 158, p. 193-211.
- Briscoe B. J., Pogosian A. K. and Tabor D., *Wear* (1974), Vol. 27, p. 19-34.
- Carpinteri, A., Marega, C. and Savadori, A., “Size effects and ductile-brittle transition of polypropylene”; *J. Mater. Sci.*, Vol. 21 (1986).
- Chen L.-S., Y.-W. Mai and B. Cotterell, “Impact Fracture Energy of Mineral-Filled Polypropylene”; *Polymer Engineering and Science*, Vol. 29 (1989), p. 505-512.
- Cura J., “Determinación de las propiedades tribológicas y nanomecánicas de polietileno de ultra alto peso molecular irradiado con iones pesados”, Universidad Nacional de Mar del Plata (2007).
- Fu S.-Y. and Lauke B., “Characterization of tensile behaviour of hybrid short glass fibre/calcite particle/ABS composites”; *Composites Part A*, Vol. 29A (1998), p. 575-583.
- Grosso del M. F., “Efecto de la irradiación iónica en el polietileno de las prótesis articulares de cadena”, Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología “Prof. Jorge A. Sabato” (2006).
- Guofang G., Huayong Y., Xin F., “Tribological properties of kaolin filled UHMWPE composites in unlubricated sliding”; *Wear*, Vol. 256 (2004), p.88-94.
- Hale G., “A testing protocol for conducting J-Crack growth resistance curve tests on plastics”, *ESIS* (2000).
- ISO/FDIS 17281:2002: “Plastics – Determination of fracture toughness (G_{IC} and K_{IC}) at moderately high loading rates (1 m/s)”.

- Kato K., “Micro-mechanisms of wear- wear modes”; *Wear*, Vol. 153 (1992), p. 77-95.
- Kayaba T., Kato K. and Hokkirigawa K., “Analysis of the abrasive wear mechanism by successive observations of wear processes in a scanning electron microscope”, *Wear* (1986); 110: 419-30.
- Liu C., Ren L., Arnell R.D. and Tong J., “Abrasive wear behaviour of particle reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene composites”; *Wear*, Vol. 225-229 (1999), p. 199-204.
- McCabe W. L. and Smith J. C., “Operaciones básicas de ingeniería química”; Vol. 2 (1980), Cap. 27, p. 883-900
- Medel F.J., García-Álvarez F., Gómez-Barrenac E. and J.A. Puértolas, “Microstructure changes of extruded ultra high molecular weight polyethylene after gamma irradiation and shelf-aging”; *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 88 (2005), p. 435-443
- Molykote Z, Moly-powder; Product Information: High performance lubricants (2000) Dow Corning.
- Noh MW, Lee DC., “Synthesis and characterization of PS-clay nanocomposites by emulsion polymerization”; *Polym. Bull.*, Vol 42 (1999), p. 619-626
- Nota técnica, Repsol YPF; Alcludia C-20 Polietileno AD (2001).
- Pascaud R. S., Evans W. T., McCullagh P. J. J. and Fitzpatrick D., “Critical Assessment of Methods for Evaluating JIC for Medical Grade Ultra High Molecular Weight Polyethylene”; *Polymer Engineering and Science*, Vol. 37 (1997), p. 11-17.
- Plati E. and Williams J. G., *Polym Eng. Sci.*, 15, 69 (1975).

- Rice J. R., “A path Independent Integral and the Aproximate Analysis of Strain Concentration by Notches and Cracks”; Journal of Applied Mechanics, Vol. 35 (1968), p. 379-386.
- Röchling, Leripa Papertech, Robalon Products: <http://www.leripa.at/products>.
- Shiao S. J., Fu W. S. and Tuo C. L., “Polymer-Based Self-Lubricating Material”; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 80 (2001), p. 1514-1519.
- Tong J., Ma Y. and Jiang M., “Effect of the wallastonite fiber modification on the sliding wear behaviour of the UHMWPE composites”; Wear, Vol. 225 (2003), p. 734-741.
- Unal H. and Mimaroglu A., “Friction and wear behaviour of unfilled engineering thermoplastics”; Materials and Design, Vol. 24 (2003), p. 183-187.
- Unal H., Sen U. and Mimaroglu A., “Abrasive wear behaviour of polymeric materiales”; Materiales and Design, Vol. 26 (2005), p. 705-710.
- Williams J. G., “Fracture mechanics of polymers”; Ed. Ellis Horwood (1984), Ch 5 p. 93-121 and Ch 8 p. 237-290
- Wunderlich B., “Macromolecular Physics”; New York Academic Press, Vol. 3 (1980).
- Zhang M, Zeng H, Zhang L, Lin G, Li RKY., “Fracture characteristics of discontinuos carbon fibre-reinforced PPS and PES-C composites”; Polym Polym Compos, Vol. 1 (1993), p. 357-365
- Zechel R., Ebenslander H., Trautmann H., Schütz M., Clerici V., Läßle W., Meixner R., Holinski R. and Lonsky P., “Molykote”; Ed. Molykote and Krafft S.A. (1995), p. 6-42.