

CARACTERIZACIÓN MECÁNICA POR NANOINDENTACIÓN Y
MICROINDENTACIÓN DE PELÍCULAS DE PVA-H₃PO₂-NAFION® Y DE PVA-
H₃PO₂-TiO₂

LAURA MARCELA ROJAS HERNÁNDEZ

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
SANTIAGO DE CALI
2012

CARACTERIZACIÓN MECÁNICA POR NANOINDENTACIÓN Y
MICROINDENTACIÓN DE PELÍCULAS DE PVA-H₃PO₂-NAFION® Y DE PVA-
H₃PO₂-TiO₂

LAURA MARCELA ROJAS HERNÁNDEZ

Proyecto de grado presentado como requisito para optar al título de Ingeniero
Químico

Director de Tesis: Ing. Rubén Jesús Camargo, Dr.

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
SANTIAGO DE CALI
2012

NOTA DE ACEPTACIÓN.

Como director de la Tesis **“CARACTERIZACIÓN MECÁNICA POR NANOINDENTACIÓN Y MICROINDENTACIÓN DE PELÍCULAS DE PVA-H₃PO₂-NAFION® Y DE PVA-H₃PO₂-TiO₂”** realizada por la estudiante Laura Marcela Rojas Hernandez, certifico que cumple satisfactoriamente con los requisitos para la aprobación de la tesis.

RUBEN JESUS CAMARGO AMADO
Director de Tesis

DEDICATORIA

Un hacedor de lápices tomó un lápiz justo antes de meterlo en su caja, y le dio unos consejos. -Le dijo: "Hay 5 cosas que debes saber antes que seas enviado al mundo. Siempre recuérdalas y serás el mejor lápiz del mundo."

Las 5 cosas son las siguientes:

- 1- Siempre harás cosas grandiosas, pero solo si te dejas sostener en la mano de alguien más.
- 2- Experimentarás el dolor en algunas ocasiones en que te saquen punta, pero será necesario para que seas cada vez un mejor lápiz.
- 3- Tendrás errores, pero tendrás un borrador para corregirlos todos.
- 4- La parte más importante de ti es la que llevas dentro.
- 5- En cualquier superficie que seas usado, tendrás que dejar tu marca. No importan las circunstancias o las condiciones, deberás continuar escribiendo.

El lápiz entró en su caja prometiendo recordar estas 5 cosas y con un propósito en su corazón de ser útil.

AUTOR DESCONOCIDO

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecerle, en primer lugar a Dios por permitirme culminar esta etapa de mi vida y a mi abuelo, Carlos Julio Rojas, que hoy no se encuentra entre nosotros, este es el ultimo paso que doy para graduarme lamento mucho que no estés a mi lado para acompañarme pero tengo la certeza que me ves y estas muy orgulloso.

En segundo lugar agradecerle al profesor Rubén Jesús Camargo por su colaboración, acompañamiento y paciencia en todo este proceso. Al laboratorio de Recubrimientos duros y aplicaciones industriales de la escuela de Ingeniería de Materiales y en especial al ingeniero Christian Barbosa por su apoyo, cooperación incondicional y sus valiosos aportes.

A mis compañeros y amigos que siempre han estado a mi lado, apoyándome, divirtiéndome y sobretodo dándome valiosas lecciones de vida.

Quiero agradecerle a mi alma mater UNIVALLE, donde he pasado los últimos 4 años, institución que me ha ofrecido lo mejor de sí.

Por último, pero no menos importante, a mi familia, en especial a mis padres quien siempre sin lugar a dudas me han apoyado en todo momento.

CONTENIDO

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
1. OBJETIVOS	3
1.1 OBJETIVO GENERAL	3
1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	3
2. MARCO TEÓRICO	4
2.1 ANTECEDENTES	4
2.2 MARCO CONCEPTUAL	6
2.2.1 MATERIALES	6
2.2.2 PROPIEDADES	12
2.2.3 ESCALAS DE DUREZA	15
2.2.4 INDENTACIÓN	17
3. METODOLOGÍA	20
3.1 PREPARACION DE LAS MUESTRAS	20
3.2 CARACTERIZACION MECÁNICA	20
3.3 TOMA DE IMÁGENES	22
4. REACTIVOS Y EQUIPOS	22
5. ANALISIS Y RESULTADOS	24
5.1 INDENTACIÓN DE PELICULAS DE PVA Y PVA H ₃ PO ₂	24

5.2 INDENTACIÓN DE PELICULAS DE PVA-H ₃ PO ₂ -Nafión®	34
5.3 INDENTACIÓN DE PELICULAS DE PVA-H ₃ PO ₂ -TiO ₂	55
5.4 COMPARACIÓN DE TECNICAS	71
5.5 COMPARACIÓN DE RESULTADOS	72
6. CONCLUSIONES	75
7. RECOMENDACIONES	76
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	77
ANEXOS	80
1. ESCALAS DE DUREZA ROCKWELL (WILSON®)	80
2. Resultados del IR muestra PVA y muestra PVA-H ₃ PO ₂ .	81
3. Resultados del IR para las muestras de TiO ₂ (1%, 2.5%, 5%, 7.5%, 10%)	82

LISTA DE FIGURAS

		Pág.
Figura 1	Molécula del Polivinilalcohol	6
Figura 2	Reacción del polietanoato con metanol para producir polivinilalcohol	6
Figura 3	Estructura del Nafión® (Izquierda) y el fluoropolimero (derecha).	9
Figura 4	Estructura del rutilo, TiO ₂ tetragonal.	11
Figura 5	Estructura de la anatasa.	11
Figura 6	Materiales compuestos, Clasificación	12
Figura 7	A) Indentación Vickers B) Impresión de las diagonales en la muestra.	16
Figura 8	Huella en forma piramidal producida al aplicar una carga sobre un material frágil a través de un indentador.	18
Figura 9	a) Perfil de una huella producida por un indentador (durante y después de la aplicación de la carga) (b) Curva de carga - desplazamiento producida durante el contacto, P _m : corresponde a la carga máxima, h _m : a la penetración máxima, h _f : a la profundidad final de la huella o profundidad residual, S: es la tangente a la curva de descarga (rigidez), h _c : a la profundidad de contacto lograda durante la aplicación de la carga máxima, h _s : es la altura por encima de la de contacto con respecto a la superficie de la muestra.	19
Figura 10	Curvas Carga-Desplazamiento PVA y PVA-H ₃ PO ₂	24
Figura 11	Dureza vs Carga PVA Y PVA-H ₃ PO ₂ .	26
Figura 12	A) Configuración de un polielectrólito B) Configuración polímero.	27
Figura 13	Modulo de Young vs Carga.	28

Figura 14	%Deformación vs Carga para el PVA y PVA-H ₃ PO ₂	29
Figura 15	Energía plástica/ energía elástica vs carga para la muestra de PVA	29
Figura 16	Energía plástica/ energía elástica vs carga para la muestra de PVA-H ₃ PO ₂	30
Figura 17	Energía Plástica vs Carga para el PVA y el PVA- H ₃ PO ₂	31
Figura 18	Energía Elástica vs Carga para el PVA y el PVA- H ₃ PO ₂	32
Figura 19	Superficie película de PVA (aumento 5x)	33
Figura 20	A)Indentaciones (aumento50X); B)Indentaciones (aumento 20X)	33
Figura 21	A)Superficie del PVA-H ₃ PO ₂ B)Indentaciones realizadas al PVA-H ₃ PO ₂ .	33
Figura 22	Resultados de la microindentación para PVA y el PVA-H ₃ PO ₂	34
Figura 23	Curvas carga-desplazamiento Nafión® a diferentes concentraciones.	35
Figura 24	Dureza vs Carga a diferentes concentraciones de Nafión® (10%, 20%, 30%, 40%, 50%)	39
Figura 25	Espectroscopia de infrarrojo (IR) para la muestra de Nafión® al 10%	41
Figura 26	Espectroscopia de infrarrojo (IR) para la muestra de Nafión® al 20%	41
Figura 27	Espectroscopia de infrarrojo (IR) para la muestra de Nafión® al 30%	42
Figura 28	Espectroscopia de infrarrojo (IR) para la muestra de Nafión® al 40%	42
Figura 29	Espectroscopia de infrarrojo (IR) para la muestra de Nafión® al 50%	43

Figura 30	Modulo de Young vs Carga a diferentes concentraciones de Nafión® (10%, 20%, 30%, 40%, 50%)	44
Figura 31	Energía plástica/ energía elástica vs carga para la muestra de Nafión® al 10%.	46
Figura 32	Energía plástica/ energía elástica vs carga para la muestra de Nafión® al 20%.	47
Figura 33	Energía plástica/ energía elástica vs carga para la muestra de Nafión® al 30%.	47
Figura 34	Energía plástica/ energía elástica vs carga para la muestra de Nafión® al 40%.	48
Figura 35	Energía plástica/ energía elástica vs carga para la muestra de Nafión® al 50%.	48
Figura 36	Energía Plástica vs Carga a diferentes concentraciones de Nafión® (10%, 20%, 30%, 40%, 50%)	50
Figura 37	Energía Elástica vs Carga a diferentes concentraciones de Nafión® (10%, 20%, 30%, 40%, 50%).	51
Figura 38	Superficie de la muestra de Nafión® al 10% (Aumento 5X)	52
Figura 39	Indentaciones en la muestra de Nafión® 10%(Aumento 20X).	52
Figura 40	Superficie del Nafión® 20% B)Indentaciones a la muestra de Nafión® 20%(Aumento 20x) C) Indentación a la muestra de Nafión® 20% (Aumento 50X)	53
Figura 41	A)Superficie del Nafión® 30% B)Indentaciones a la muestra de Nafión® 30%(Aumento 20x) C) Indentación a la muestra de Nafión® 30% (Aumento 50X)	53
Figura 42	A)Superficie del Nafión® al 40% B)Indentaciones a la muestra de Nafión® al 40%(Aumento 20x) C) Indentación realizada a la muestra de Nafión® al 40% (Aumento 50X).	53
Figura 43	A)Superficie del Nafión 50% B)Indentaciones a la muestra de Nafión® 50% (Aumento 20X)	54

Figura 44	Resultados de la microindentación para las muestras de Nafión® a diferentes concentraciones.	54
Figura 45	Curvas Carga-Desplazamiento a diferentes concentraciones de TiO ₂ (1%, 2.5%, 5%, 7.5%, 10%).	56
Figura 46	Dureza vs Carga a diferentes concentraciones de TiO ₂ (1%, 2.5%, 5%, 7.5%, 10%)	59
Figura 47	Modulo de Young vs Carga a diferentes concentraciones de TiO ₂ (1%, 2.5%, 5%, 7.5%, 10%).	61
Figura 48	Energía plástica/ energía elástica vs carga para la muestra de TiO ₂ al 1%	63
Figura 49	Energía plástica/ energía elástica vs carga para la muestra de TiO ₂ al 2.5%	64
Figura 50	Energía plástica/ energía elástica vs carga para la muestra de TiO ₂ al 5%	64
Figura 51	Energía plástica/ energía elástica vs carga para la muestra de TiO ₂ al 7.5%	65
Figura 52	Energía plástica/ energía elástica vs carga para la muestra de TiO ₂ al 10%.	65
Figura 53	Energía elástica vs Carga a diferentes concentraciones de TiO ₂ (1%, 2.5%, 5%, 7.5%, 10%).	66
Figura 54	Energía Plástica vs Carga a diferentes concentraciones de TiO ₂ (1%, 2.5%, 5%, 7.5%, 10%)	67
Figura 55	Superficie de la película de TiO ₂ al 1% (aumento 5x)	68
Figura 56	Indentaciones a película de TiO ₂ al 1% A) Aumento 50X B) Aumento 20X.	68
Figura 57	Superficie del TiO ₂ al 2.5% B) Indentaciones realizadas a la muestra de TiO ₂ al 2.5% (Aumento 20x) C) Indentación realizada a la muestra de TiO ₂ al 2.5% (Aumento 50X)	69
Figura 58	Superficie del TiO ₂ al 5% B) Indentaciones realizadas a la muestra de TiO ₂ al 5% (Aumento 20x) C) Indentación realizada a la muestra de TiO ₂ al 5% (Aumento 50X)	69

Figura 59	Superficie del TiO_2 al 7.5% B) Indentaciones realizadas a la muestra de TiO_2 al 7.5% (Aumento 20x) C) Indentación realizada a la muestra de TiO_2 al 7.5% (Aumento 50X)	69
Figura 60	Superficie del TiO_2 al 10% B) Indentaciones realizadas a la muestra de TiO_2 al 10% (Aumento 20x) C) Indentación realizada a la muestra de TiO_2 al 10% (Aumento 50X)	70
Figura 61	Resultados de la microindentación para TiO_2 al diferentes concentraciones.	70

LISTA DE TABLAS

		Pág.
Tabla 1	Escalas de Dureza (BRINELL – ROCKWELL – VICKERS)	17
Tabla 2	Descripción de las películas delgadas utilizadas.	22
Tabla 3	Descripción de Equipos	23
Tabla 4	Valores medios de dureza, módulo de elasticidad, Energías plásticas, elásticas y porcentaje de recuperación de las películas a diferentes cargas (P) para el PVA.	25
Tabla 5	Valores medios de dureza, módulo de elasticidad, Energías plásticas, elásticas y porcentaje de recuperación de las películas a diferentes cargas (P) para el PVA- H ₃ PO ₂	25
Tabla 6	Dureza del PVA y el PVA-H ₃ PO ₂ ensayo de microindentación	34
Tabla 7	Valores medios de dureza, módulo de elasticidad, Energías plásticas, elásticas y porcentaje de recuperación de las películas a diferentes cargas (P) para el Nafión® al 10%	36
Tabla 8	Valores medios de dureza, módulo de elasticidad, Energías plásticas, elásticas y porcentaje de recuperación de las películas a diferentes cargas (P) para el Nafión® al 20%	36
Tabla 9	Valores medios de dureza, módulo de elasticidad, Energías plásticas, elásticas y porcentaje de recuperación de las películas a diferentes cargas (P) para el Nafión® al 30%	37
Tabla 10	Valores medios de dureza, módulo de elasticidad, Energías plásticas, elásticas y porcentaje de recuperación de las películas a diferentes cargas (P) para el Nafión® al 40%	37

Tabla 11	Valores medios de dureza, módulo de elasticidad, Energías plásticas, elásticas y porcentaje de recuperación de las películas a diferentes cargas (P) para el Nafión® al 50%	38
Tabla 12	Películas delgadas de A)Nafión® al 10% B)Nafión® al 20% C)Nafión® al 30% D)Nafión® al 40% E)Nafión® al 50%	40
Tabla 13	Dureza del las muestras de Nafión® a diferentes concentraciones.	54
Tabla 14	Valores medios de dureza, módulo de elasticidad, Energías plásticas, elásticas y porcentaje de recuperación de las películas a diferentes cargas (P) para el TiO ₂ 1%	57
Tabla 15	Valores medios de dureza, módulo de elasticidad, Energías plásticas, elásticas y porcentaje de recuperación de las películas a diferentes cargas (P) para el TiO ₂ 2.5%	57
Tabla 16	Valores medios de dureza, módulo de elasticidad, Energías plásticas, elásticas y porcentaje de recuperación de las películas a diferentes cargas (P) para el TiO ₂ 5%	58
Tabla 17	Valores medios de dureza, módulo de elasticidad, Energías plásticas, elásticas y porcentaje de recuperación de las películas a diferentes cargas (P) para el TiO ₂ 7.5%	58
Tabla 18	Valores medios de dureza, módulo de elasticidad, Energías plásticas, elásticas y porcentaje de recuperación de las películas a diferentes cargas (P) para el TiO ₂ 10%	59
Tabla 19	Modulo de elasticidad Mínimo y Máximo a diferentes concentraciones de TiO ₂ (1%, 2.5%, 5%, 7.5%, 10%).	62
Tabla 20	Dureza del las muestras de TiO ₂ a diferentes concentraciones para el ensayo de microindentación.	70
Tabla 21	Dureza y Modulo de elasticidad de las películas de PVA y PVA-H ₃ PO ₂	73
Tabla 22	Dureza y Modulo de elasticidad (MPa) de las películas Nafión y TiO ₂ a diferentes concentraciones.	73

RESUMEN

La nanoindentación y la microindentación son técnicas utilizadas para medir la dureza y el módulo de elasticidad en una amplia gama de materiales que por características morfológicas o de proceso no pueden ser medidas por medios convencionales, por tal motivo se realizó un estudio de las propiedades mecánicas (dureza, módulo de elasticidad, porcentaje de deformación, energías plástica y elástica) de películas de PVA, PVA-H₃PO₂, PVA-H₃PO₂-Nafión® con variación en la concentración de Nafión® y películas de PVA-H₃PO₂-TiO₂ con variación de la concentración de TiO₂. Este estudio arrojó que las películas de PVA-H₃PO₂-Nafión® al 50% de concentración de Nafión® presenta las mejores propiedades mecánicas en comparación con todas las muestras analizadas.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la caracterización de propiedades mecánicas de materiales es común en el área de las ciencias y la ingeniería. La indentación es una de las técnicas más utilizadas en este campo, la cual, permite conocer propiedades fundamentales, tales como los módulos de elasticidad (E) y durezas (H), energías plásticas (Ue), elásticas (Up) y porcentaje de recuperación a la deformación utilizando el método Oliver – Pharr. [1]

Recientemente, los avances en recubrimientos permiten la obtención de películas delgadas, es en éste punto donde el ensayo de indentación es útil, ya que las propiedades mecánicas de los materiales están relacionadas con el modo en que se desarrollan las deformaciones plásticas debajo del indentador, y estos modos de deformación, a su vez, están influenciados por las propiedades mecánicas del recubrimiento y del sustrato.

Para el estudio de las propiedades mecánicas, se utilizó un nanoindentador piramidal Berkovich acoplado a la cabeza de nanoindentación “IBIS” de Fischer – Cripps Labs y un marco de control de desplazamientos NANOVEA SERIES obteniendo que las películas de PVA-H₃PO₂-Nafión® al 20% y al 50% de concentración de Nafión® presentan las mejores propiedades mecánicas en comparación con las muestras de PVA, PVA-H₃PO₂ y PVA-H₃PO₂-TiO₂. Además es importante resaltar que la película polimérica de PVA presenta mejores características mecánicas que la película del polielectrólito (PVA-H₃PO₂).

También se utilizó un microindentador INDENTAMET con indentador vickers punta diamante piramidal en los cuales, se caracterizaron las propiedades mecánicas de las muestras obteniendo que se presentan valores de dureza superiores a los obtenidos por el método de nanoindentación.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

- ✓ Determinar las propiedades mecánicas de películas delgadas de PVA-H₃PO₂-NAFION® con variación en la concentración de Nafión® y películas de PVA-H₃PO₂-TiO₂ con variación de la concentración de TiO₂ mediante ensayos de nanoindentación y microindentación.

1.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

- ✓ Definir las variaciones en las propiedades mecánicas de las películas de Nafión® al mezclarlas con PVA.
- ✓ Determinar como la presencia de partículas de dióxido de Titanio afecta las propiedades mecánicas de películas de PVA.
- ✓ Hacer estudio comparativo de las propiedades mecánicas de películas de PVA-H₃PO₂-NAFION® y de películas de PVA-H₃PO₂-TiO₂.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 ANTECEDENTES

El grupo de investigación Fisicoquímica de Bio y Nano Materiales de la Universidad del Valle sintetizaron películas de Polipirrol (PPy) con presencia de la macromolécula de Co-polímero de Estireno-Butadieno (SBR) sobre acero AISI 316 como ánodo en la técnica electroquímica con tres electrodos, con el fin de caracterizar sus propiedades mecánicas a través de nanoindentación y compararlas con las propiedades del caucho vulcanizado industrialmente, así como el SBR puro. [1]

A través de la técnica de nanoindentación se determinaron las durezas de las películas con valores de 159,4MPa, 143MPa, 133,5MPa, 120MPa, 126,3MPa, 129,4MPa, 132,4MPa, para las relaciones de concentración (%p/p SBR/ Molaridad de pirrol), 40, 50, 70, 80, 100, 120, 140 respectivamente. Las películas se presentaron espesores entre 6 y 16 μm , mayores valores de módulo de dureza y de elasticidad y menores energías plásticas y elásticas comparado con el SBR puro y caucho vulcanizado industrialmente. [1]

Por otro lado, también en este grupo de investigación se estudió el efecto de agregar nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) funcionalizados y sin funcionalizar a un material nanocerámico, mediante el proceso de sol-gel. La funcionalización de los MWCNTs se realizó mediante el método de carboxilación empleando $\text{HS}_2\text{O}_4\text{-HNO}_3$ y HCl . Se obtuvieron muestras de TiO_2 cerámico con proporciones de nanotubos de 0.7%, 1.4% y 2.1% en fracción másica. Los MWCNTs dispersos fueron adicionados al sol de Titanio durante el proceso de gelación. Se realizaron estudios de Microindentación y Nanoindentación; para determinar mecánicamente los cambios en dureza y módulo de Young. [2].

Sin embargo es importante resaltar algunos resultados obtenidos en este campo, tales como:

- Se realizó nanoindentación sobre recubrimientos duros tales como TiVN y TiN sobre acero rápido HSS y acero inoxidable AISI - 316. Las muestras fueron producidas mediante la técnica de pulverización catódica. Los resultados obtenidos indican un incremento en la dureza propiamente del recubrimiento independientemente del sustrato en el cual se depositó. La carga máxima de impresión dado por el indentador es alrededor de $5,00 \times 10^{-3}$ N para un espesor del recubrimiento de $4,31 \mu\text{m}$. [3]
- Caracterización de películas de alcohol polivinílico (PVA) dopadas con nanopartículas de TiO_2 . Estos materiales fueron obtenidos a partir de suspensiones de nanopartículas de TiO_2 y PVA en solución acuosa al 10%, y estabilizadas por ultrasonido. Las películas de PVA- TiO_2 (10, 100 y 1.000 ppm de TiO_2), de aproximadamente $100 \mu\text{m}$ de espesor. Se evaluaron las propiedades mecánicas, observándose un aumento en el módulo de *Young* a medida que se incrementa la concentración de TiO_2 , a la vez que disminuye la elongación de rotura. Sin embargo, no se aprecian cambios significativos en la resistencia a la tracción. [4]
- En un experimento de nanoindentación para realizar medidas de propiedades mecánicas (dureza, H y módulo de Young, E) en superficies rígidas como cerámicos tipo Nitruro de Titanio (TiN) y Nitruro de Zirconio (ZrN) se obtuvieron resultados similares para los recubrimientos antes mencionados. El valor más alto de dureza para el TiN fue de $9.0 \pm 1 \text{ GPa}$ y para el ZrN fue de $5.9 \pm 0.60 \text{ GPa}$. y la variación del módulo de Young en función de la presión también mostró relativa estabilidad. [5]

2.2 MARCO CONCEPTUAL

2.2.1 MATERIALES

Polivinilalcohol (PVA): Es un polímero biodegradable e hidrofílico, que tiene múltiples usos en la preparación de materiales plásticos, en la industria textil y en la industria farmacéutica. En esta última se emplea como excipiente, como adhesivo, como formador de películas y como matriz. [6]

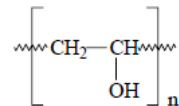


Figura 1. Molécula del Polivinilalcohol

El PVA el cual se muestra en la figura 1, posee buenas propiedades mecánicas y es muy estable durante largos períodos en diferentes condiciones de temperatura y pH. [7] Este se obtiene de la polimerización del acetato de vinilo o polietanoato, se usa la hidrólisis del polímero (en forma parcial o total).

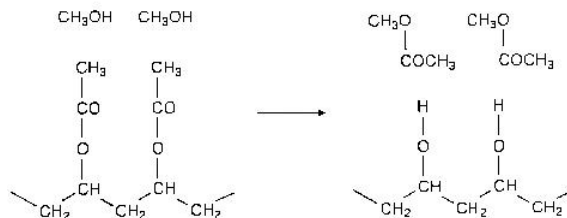


Figura 2. Reacción del polietanoato con metanol para producir polivinilalcohol

El polietanoato reacciona con metanol (ver figura 2) de tal forma que se eliminan los grupos acetato de la cadena y se sustituyen por grupos -OH, se desprende acetato de metilo. El polímero se ha transformado en polivinilalcohol. La reacción química se puede controlar de forma bastante precisa y, a su vez, controlar el número de grupos acetato que se sustituyen por -OH.

El nuevo polímero tiene una estructura muy parecida a la del polietileno. Además la presencia de los grupos -OH lo hace soluble en agua en mayor o menor extensión en función de la proporción de grupos -OH presentes en la cadena y de la temperatura. [8]

Cabe resaltar, que el PVA se presenta comercialmente en forma de emulsión, como adhesivo para materiales porosos. El polivinil alcohol tiene características resistentes a solventes orgánicos tales como aceites, lubricantes e hidrocarburos, además, posee una buena estabilidad química y es un buen aislante eléctrico.

PVA, ácido hipofosforoso (H_3PO_2): Se han estudiado muchos tipos de membranas intercambiadoras de protones (PEM) no fluorinadas, pero todas presentan un problema general y es el fuerte hinchamiento que presentan las membranas en un ambiente húmedo, lo que afecta su estabilidad mecánica. Otra clase de membranas son las combinaciones de polímero/ácido inorgánico como polibenzimidazol (PBI)/ácido fosfórico (H_3PO_4). [9] Estas membranas muestran excelentes conductividades protónicas, especialmente a altas temperaturas entre 130 y 150°C. Una de sus desventajas es que cuando están en contacto con un líquido, el ácido fosfórico se escapa de la membrana y la conductividad protónica se reduce drásticamente. [9]

Al combinar polivinil alcohol (PVA), ácido hipofosforoso (H_3PO_2) se encontró un claro ejemplo de polímero/ácido, esta combinación forma una membrana polimérica con características de electrolito catiónico (polielectrólito). Esta unión se realiza con el fin de aumentar la conductividad ya que la estructura del H_3PO_2 contiene grupos activos.[10] Este tipo de membrana surgió como alternativa al alto costo de las membranas perfluoradas como el Nafión®.

Cabe resaltar que los polielectrólitos se pueden definir como un polímero que se

disocia en especies cargadas en solución. [11] Normalmente el término polielectrólito es empleado para sistemas polímeros que consisten de macroiones, es decir, macromoléculas que portan grupos iónicos unidos covalentemente a su estructura, los cuales a su vez deben ser compensados por contraiones de cargas contrarias para garantizar la electro-neutralidad del sistema. [11]

Algunos factores que determinan el comportamiento de los polielectrólito son:

- **Naturaleza de carga eléctrica:** dependiendo del tipo de carga, los polielectrólitos pueden ser:
 - catiónicos: los cuales portan cargas positivas.
 - aniónicos: los cuales portan cargas negativas.
- **Grado de disociación:** Ahora bien, si consideramos el grado de disociación que presentan en solución los grupos ionizables, los polielectrólito se pueden clasificar en:
 - Fuertes: disociables en todo el intervalo de pH para sistemas acuosos.
 - Débiles: disociables en un intervalo restringido de pH.

En esta categoría se incluyen también los **polianfolitos**, que son materiales que pueden ionizarse parcialmente, bien sea en medio ácido o en medio básico.

- **Localización de los sitios cargados:** de acuerdo al sitio donde se ubiquen los grupos ionizables en las cadenas los polielectrólito pueden ser divididos en dos tipos extremos:
 - de tipo integral: los sitios cargados se ubican dentro de la cadena principal de la macromolécula.
 - de tipo colgante: los sitios cargados están ubicados en cadenas laterales de la cadena principal del macroión.

- **La densidad de carga**: que se define como la distancia promedio entre cargas a lo largo de la cadena de polímero, tomando en cuenta la geometría derivada de los enlaces entre las cargas.
- **La regularidad de distribución de los sitios iónicos**: por ejemplo, se esperaría la solubilidad del material si existe una unidad cargada ubicada regularmente cada diez unidades monoméricas de un polielectrólito determinado.
- **La naturaleza de los contraiones**: tienen una fuerte influencia sobre las propiedades del sistema como un todo, especialmente en solución. Por ello, no debe mirarse la participación del contraión solo como una partícula acompañante anónima que garantiza la electro-neutralidad del sistema.

Nafión®: Es un tetrafluoroetileno sulfonados base de fluoropolímero - copolímero descubierto a finales de 1960 por Walther Grot de DuPont. El Nafión® se compone de moléculas que combinan la naturaleza no adherente y resistente del teflón con las propiedades conductoras de un ácido, como un ácido de batería. Una red de pequeños canales, nanómetros de tamaño, lleva el agua o iones rápidamente a través del polímero. [12]

Es el primero de una clase de polímeros sintéticos con propiedades iónicas que se les llaman ionómeros .

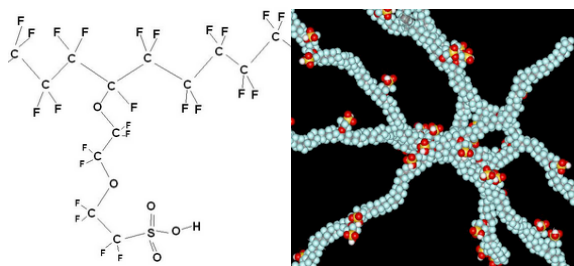


Figura 3. Estructura del Nafión® (Izquierda) y el fluoropolímero (derecha), hecho por DOW Compañía Química, también se usa en PEMFCs.

El polímero plástico de Nafión[®], el cual, se muestra en la figura 3., es universalmente usado como electrolito base para intercambio iónico de células de combustible y electrolizadores PEM (Proton Exchange Membrane). Esta es una lamina de plástico transparente capaz de transportar iones H^+ a través de la estructura del polímero y al mismo tiempo, potencia la durabilidad química con un contenido menor en iones fluoro comparado con el polímero sin estabilizar, caracterizándolo con una importante durabilidad química. Por lo tanto, la membrana actúa como un separador y electrólito sólido en una variedad de celdas electroquímicas que requieren que la membrana sea selectiva al transporte de cationes entre las uniones de la celda. El polímero es químicamente estable y duradero.

Dióxido de Titanio (TiO_2): ha sido extensamente investigado, debido a sus excepcionales propiedades fisicoquímicas que le permiten ser un material apto para una gran variedad de aplicaciones [13]. Una de las áreas que ha despertado mayor interés es el empleo de películas delgadas de TiO_2 en procesos de fotocátalisis heterogénea [14].

El Titanio es el noveno elemento más abundante de la corteza terrestre. En su forma más estable como óxido, puede encontrarse como tres formas cristalinas diferentes que son brookita, rutilo y anatasa. Desde el punto de vista coloidal únicamente son útiles las dos últimas. El rutilo es la única fase termodinámicamente estable, mientras que las otras dos son meta-estables a cualquier temperatura, pero pueden retenerse en materiales nanoestructurados. Se ha encontrado que la fase anatasa es la que resulta más eficiente en procesos fotocatalíticos [15]. Tanto el rutilo como la anatasa presentan los grupos octaédricos de átomos de oxígeno en torno a un átomo de Titanio, la forma en la que estos grupos se disponen es lo que diferencia a ambas formas cristalinas, figuras 4 y 5 respectivamente.

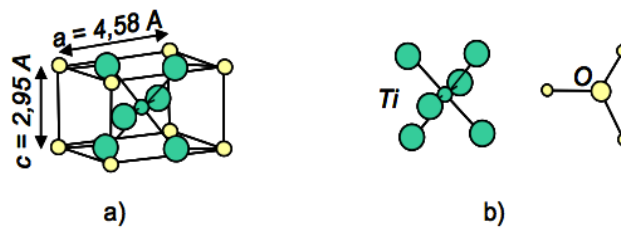


Figura 4. Estructura del rutilo, TiO_2 tetragonal. La figura 4.a detalla la celda unidad de cristalización que presenta el rutilo y la figura 4.b la disposición electrónica de los átomos de Titanio y Oxígeno que adoptan en esta forma cristalográfica. [16]

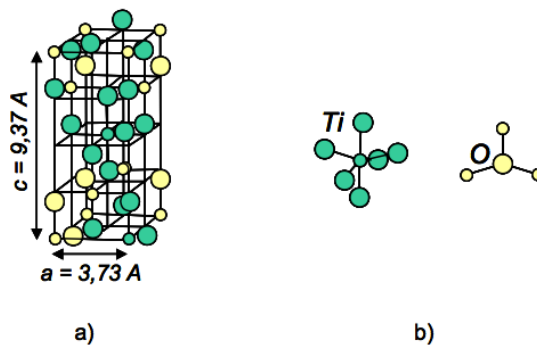


Figura 5. Estructura de la anatasa, La figura 5.a detalla la celda unidad de cristalización que presenta la anatasa y la figura 5.b la disposición electrónica de los átomos de Titanio y Oxígeno que adoptan en esta forma cristalográfica. [16]

La producción de películas delgadas de TiO_2 ha sido desarrollada por una gran variedad de técnicas de deposición, tales como sol-gel, sputtering, ablación láser, CVD, dip-coating y arcos catódicos.

Cabe resaltar que el dióxido de Titanio es un óxido metálico semiconductor con propiedades fotocatalíticas cuando se encuentra en presencia de luz ultravioleta ($\lambda \leq 400 \text{ nm}$).

2.2.2 PROPIEDADES

Materiales Compuestos: se producen cuando dos materiales se unen para dar una combinación de propiedades que no pueden ser obtenidas en los materiales originales.

Se clasifican en:

- Particulados
- Fibrosos
- Laminares

A continuación se presenta en la figura 6 una descripción más completa de la clasificación de los materiales compuestos.

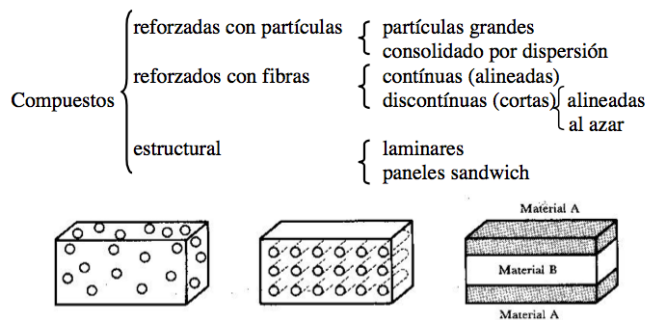


Figura 6. Materiales compuestos, Clasificación. [17]

Los compuestos particulados (que conciernen este estudio) están compuestos por partículas de un material duro y frágil dispersas discreta y uniformemente, rodeadas por una matriz más blanda y dúctil.

Tipos:

- **Endurecidos por dispersión:** Presentan las siguientes características:
 - Tamaño de partícula pequeño (d : 100 a 2500 Å)
 - Pequeño porcentaje de partícula.

- **Formados por partículas verdaderas:** Presentan las siguientes características:
 - Partículas de gran tamaño
 - Elevado porcentaje de partícula
 - Menor dureza

Regla de Mezclas: Se basa en el principio de interacción de sustancias componentes que constituyen el material, asumiendo las siguientes hipótesis:

1) En cada volumen infinitesimal de un compuesto participan un conjunto de materiales componentes. 2) Cada componente contribuye en el comportamiento del compuesto en la misma proporción que su participación volumétrica. 3) Todos los componentes poseen la misma deformación. 4) El volumen ocupado por cada componente es mucho menor que el volumen total del compuesto. 5) Distribución homogénea de todas las sustancias en cierta región del compuesto.[18]

Ciertas propiedades de un compuesto particulado dependen solo de las cantidades y propiedades relativas de los constituyentes. La regla de las mezclas se puede predecir con exactitud estas propiedades. Por ejemplo, el módulo de elasticidad (E_c), el cual está comprendido por un valor entre un máximo y un mínimo y es función de la fracción de volumen (V), como se observa a continuación: [17]

$$\text{MÁXIMO : } E_c = E_m V_m + E_f V_f \quad (1)$$

$$\text{MÍNIMO : } E_c = \frac{E_m E_f}{E_m V_f + E_f V_m} \quad (2)$$

Donde: $V_m = 1 - V_f$; m: matriz f: fase dispersa

Las propiedades mecánicas de estos materiales se pueden determinar por regla de mezclas, a continuación se presentan las más relevantes:

- **Dureza:** Resistencia de la superficie de un material a la penetración de un objeto duro. Dureza es un termino que se define con precisión, ya que depende del contexto, puede representar resistencia al rayado o penetración.[19]
- **Deformación elástica:** Deformación restaurable debido a un esfuerzo aplicado. Esta deformación se desarrolla en forma instantánea. Es decir, un material sujeto a una deformación elástica regresa a su forma original cuando se retira la fuerza o el esfuerzo. [19]
- **Deformación plástica:** Deformación permanente de un material, en este caso cuando se quita el esfuerzo, el material no regresa a su forma original.
- **Módulo de Young o Módulo de elasticidad (E):** Es la pendiente de la curva esfuerzo-deformación en su región elástica. Este módulo esta relacionado con la energía de enlace de los átomos. Una pendiente muy acentuada o abrupta en la grafica fuerza-distancia en la zona de equilibrio indica que se requieren de grandes fuerzas para separar los átomos y hacer que el material se deforme elásticamente. Por tanto, el material tiene un modulo de elasticidad alto.[20] El módulo también es una medida de la rigidez del material. Un material rígido, con un alto módulo de elasticidad, conserva su tamaño y su forma incluso al ser sometido a una carga en la región elástica.
- **Energía elástica y Energía Plástica:** Cuando un sólido resulta deformado por causa de una acción exterior, es decir sufre una deformación parte de su energía interna aumenta, este aumento de energía puede ocasionar cambios termodinámicos reversibles e irreversibles. Por tanto, la energía de deformación admite la siguiente descomposición:

$$W = W_E + W_P \quad (3)$$

Donde el primer sumando es la energía invertida en provocar sólo transformaciones reversibles comúnmente llamada energía elástica. El segundo sumando representa la energía plástica.

2.2.3 ESCALAS DE DUREZA

Durante el estudio y clasificación de los minerales hubo un momento en la historia en que se hacía pertinente usar un método que permitiera diferenciar la dureza de los minerales y rocas. De ahí nacen las siguientes escalas de dureza:

- **Método Rockwell:** El método consiste en introducir un penetrador (cono de diamante o bola de acero endurecido), sobre la pieza de trabajo, mediante la aplicación sucesiva de dos cargas según las condiciones específicas de la prueba que se esté realizando y medir la deformación o profundidad de la huella dejada por el penetrador.[21]

Se pueden utilizar diferentes escalas que provienen de la utilización de distintas combinaciones de penetradores y cargas, lo cual permite ensayar prácticamente cualquier metal o aleación. (Ver Anexo 1)

- **Método Brinell:** utiliza un penetrador de bola de acero endurecido que es aplicado sobre una superficie del material bajo prueba. Posteriormente, al retirar la fuerza aplicada a la pieza, se observa una huella producida por el penetrador, de la cuál se mide el diámetro de la impresión mediante un dispositivo óptico (proyector de imagen en la máquina de ensayo, o por medio de un microscopio).[21]
- **Método Vickers:** Este método consiste en hacer, sobre la superficie una huella con un penetrador en forma de pirámide recta de base cuadrada, con determinado ángulo en el vértice, y medir la diagonal de dicha huella después de quitar la carga. En la figura 7. Se muestra un indentador Vickers y la huella dejada por dicho ensayo.

Además, la dureza Vickers se define como el cociente de la carga de ensayo por el área de la huella, que se considera como una pirámide recta de base cuadrada y con el mismo ángulo en el vértice que el penetrador.[21]

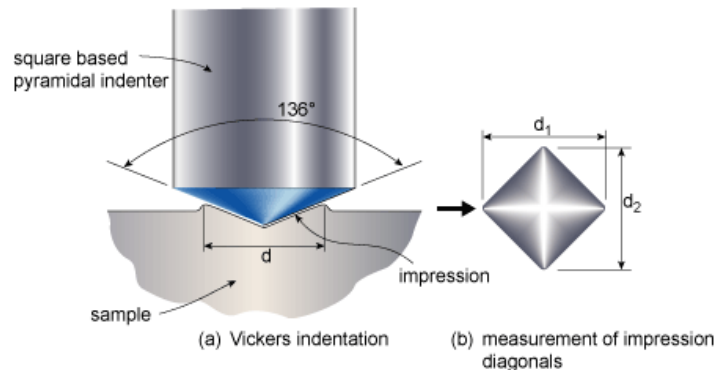


Figura 7. A) Indentación Vickers B) Impresión de las diagonales en la muestra.

- **Método shore:** Se basa en la reacción elástica del material cuando se deja caer sobre él un material más duro. Si el material es blando absorbe la energía del choque, si el material es duro produce un rebote cuya altura se mide.

Para la medición de la dureza Shore se utilizan varias escalas: Shore A, B, C, D, 0 y 00. La escala Shore A es la más conveniente para medir la dureza de los cauchos blandos, hasta 90 grados, mientras que la escala Shore D se usa para la medición de dureza de cauchos más duros que 90 grados Shore A. Aproximadamente 40 grados Shore D corresponden a 90 Shore A. En todas las escalas se fabrican durómetros digitales y análogos, así como portátiles y de mesa, siendo estos últimos más precisos. En los durómetros portátiles la influencia del operario que mide, unida a la variabilidad de un instrumento a otro, aunque ambos se encuentren calibrados es muy alta. En Shore A, por ejemplo, es necesario admitir una variación de ± 5 puntos.

En la Tabla 1. se presenta un cuadro comparativo con las escalas de durezas antes mencionadas:

CUADRO COMPARATIVO DE DUREZAS											
BRINELL		ROCKWELL		VICKERS	SHORE	BRINELL		ROCKWELL		VICKERS	SHORE
Ø mm.	°Br	°Rb	°Rc			Ø mm.	°Br	°Rb	°Rc		
2.30	712	-	66	925	90	3.55	293	-	32	292	41
2.35	682	-	65	900	89	3.60	285	-	31	285	40
2.40	653	-	63	870	87	3.65	277	-	30	278	39
2.45	627	-	61	810	85	3.70	269	-	29	270	38
2.50	601	-	59	745	81	3.75	262	-	28	261	37
2.55	578	-	57	680	78	3.80	255	-	27	255	36
2.60	555	-	55	630	75	3.85	248	100	26	249	36
2.65	534	-	53	600	72	3.90	241	99	25	240	35
2.70	514	-	52	580	70	3.95	235	98	24	235	34
2.75	494	-	50	560	68	4.00	229	97	22	229	33
2.80	477	-	49	540	66	4.05	223	96	21	223	33
2.85	461	-	48	520	64	4.10	217	95	20	217	32
2.90	444	-	46	500	61	4.15	212	94	20	212	31
2.95	429	-	45	470	59	4.20	207	93	19	207	30
3.00	415	-	44	435	57	4.25	201	93	15	201	30
3.05	401	-	43	423	55	4.30	197	92	14	197	29
3.10	388	-	42	401	53	4.35	192	91	13	192	29
3.15	375	-	40	390	52	4.40	187	90	12	187	28
3.20	363	-	39	380	50	4.45	183	89	11	183	28
3.25	352	-	38	361	49	4.50	179	88	10	179	27
3.30	341	-	37	344	47	4.55	174	87	9	174	27
3.35	331	-	36	334	46	4.60	170	86	8	170	26
3.40	321	-	35	320	45	4.65	167	85	6	167	26
3.45	311	-	34	311	44	4.70	163	84	5	163	25
3.50	302	-	33	303	42	4.75	159	83	4	159	25

Tabla 1. Escalas de Dureza (BRINELL – ROCKWELL – VICKERS) [22]

2.2.4 INDENTACIÓN

La indentación consiste en presionar un indentador sobre una superficie dejando una impresión sobre el material como se muestra en la figura 8. Dependiendo de la carga máxima aplicada y de la geometría de la huella dejada se puede obtener el valor de la dureza que no es más que la presión de contacto media durante la carga máxima, esto equivale a definirla como la resistencia de un material a ser deformado permanentemente.

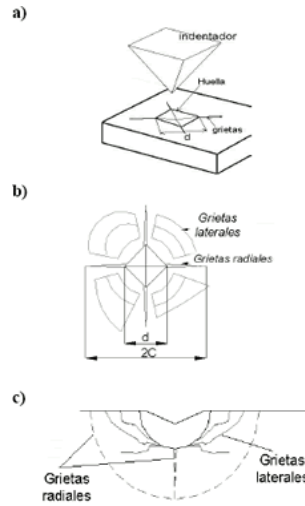


Figura 8. Huella en forma piramidal producida al aplicar una carga sobre un material frágil a través de un indentador a) Se muestran grietas radiales en los vértices de la indentación y la longitud de la diagonal “d”. b) vista en planta. c) corte a través de la diagonal.

Para cargas entre [10gr - 2Kg] el ensayo es conocido como microindentación en el cual, el área de contacto proyectada se mide después de retirado el indentador, así la dureza se calculará según la siguiente definición:

$$H = 2 \frac{P_{max}}{d^2} \quad (4)$$

Algunos equipos para la medida de esta propiedad permiten registrar la carga y los desplazamientos durante la aplicación de la carga y la descarga, lo que permite obtener otras propiedades mecánicas. El ensayo así realizado es conocido como ensayo de dureza instrumentado o nanoindentación. Las cargas utilizadas oscilan entre 1μN y 500 mN (50 gr). La resolución de estos equipos es de unos 0.2 μN en la carga y 2 nm en los desplazamientos [23].

En los ensayos de indentación instrumentada, el área de contacto es inferida a partir de los datos de carga y desplazamiento y de la geometría del indentador

empleado. La curva carga contra desplazamiento (P-h) obtenida, permite calcular la dureza, el módulo de Young, entre otras propiedades. En la Figura 9. se muestra una curva P-h típica de un ensayo de nanoindentación así como los parámetros más importantes para la obtención del área de contacto a carga máxima (figura 9a y 9b) y la medición de la dureza y el módulo de elasticidad [23].

La dureza, se puede medir directamente bajo las condiciones de la ecuación 5, donde F, es la carga máxima aplicada y A es el área proyectada de la huella de indentación.

$$H = \frac{F}{A} \quad (5)$$

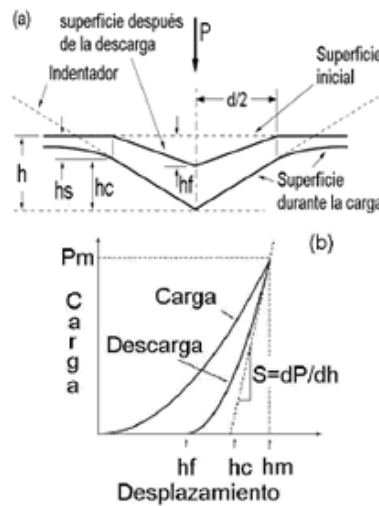


Figura 9. (a) Perfil de una huella producida por un indentador (durante y después de la aplicación de la carga) (b) Curva de carga - desplazamiento producida durante el contacto, P_m : corresponde a la carga máxima, h_m : a la penetración máxima, h_f : a la profundidad final de la huella o profundidad residual, S : es la tangente a la curva de descarga (rigidez de contacto), h_c : a la profundidad de contacto lograda durante la aplicación de la carga máxima, h_s : es la altura por encima de la de contacto con respecto a la superficie de la muestra.

3. METODOLOGÍA

Las etapas fundamentales de este proyecto son: preparación de las muestras, caracterización mecánica por nanoindentación y microindentación, y toma de imágenes, las cuales se describen a continuación:

3.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las películas fueron proporcionadas por el grupo de investigación Fisicoquímica de Bio y Nano Materiales de la Universidad del Valle.

Para realizar las pruebas de indentación fue necesario someter las películas a un tratamiento superficial previo para mejorar la visibilidad de la huella dejada por el indentador. Las muestras se fijaron en probetas de vidrio, posteriormente se limpiaron con acetona para eliminar grasa, polvo etc. y finalmente con un paño fueron pulidas, para lograr una superficie lisa y brillante para proceder a la realización de la prueba.

3.2. CARACTERIZACION MECÁNICA

NANOINDENTACIÓN: Para el estudio de las propiedades mecánicas de las películas delgadas por nanoindentación se utilizó un nanoindentador piramidal Berkovich acoplado a la cabeza de nanoindentación “IBIS” de Fischer – Cripps Labs, el cual, se encuentra en el laboratorio de Recubrimientos duros y aplicaciones industriales de la escuela de Ingeniería de Materiales de la Universidad del Valle.

El proceso comienza al encender tanto el equipo como el computador que se encuentra conectado al mismo para registrar los datos. Se levanta la cabeza de indentación y se monta la muestra en el equipo, y se busca el área a indentar, seguido se baja la cabeza de indentación y se corre el programa “IBIS” en el cual se busca la superficie a indentar para poder correr la programación.

Se aplicaron unas cargas preestablecidas (1.99mN, 7.97mN, 13.9mN, 19.9mN, 31.9mN, 37.8mN, 43.9mN, 49.8mN, 55.7mN) en donde el indentador entra en contacto con las muestras, aplicando dicha carga y midiendo la profundidad de penetración. El área de contacto a carga máxima es determinado por la profundidad de la impresión y el ángulo radio del indentador. La dureza se halla dividiendo la carga por el área de contacto. La pendiente de la curva de descarga provee la medida del modulo elástico.

Cabe anotar, que se tomaron 101 repeticiones por carga a cada muestra.

MICROINDENTACIÓN: La prueba microindentación o microdureza es un método empleado para medir la dureza de un material en una escala microscópica.

El ensayo comienza programando el equipo para que el indentador aplique una carga de 10 gramos con un tiempo de sostenimiento de la misma de 15 s. Luego se coloca la muestra en el equipo y por medio del microscopio monocular se busca una área que este limpia y sin porosidades que permita obtener una buena indentación. En este lugar se ubica el centro del microscopio posterior a esto se gira la torreta para ubicar el indentador y se ejecuta el ensayo.

Finalmente se encuentra el objetivo indentado por medio del lente el cual se ajusta por medio de unas barras de medición que tiene el microscopio. Se registran los extremos de las diagonales de la indentación con lo que el sistema toma automáticamente los resultados de la medición de esas distancias y entrega el resultado en dureza Vickers. El valor de dureza obtenido es un indicador de las propiedades del material y del comportamiento del mismo.

Es importante resaltar que se realizaron 5 repeticiones, para obtener una medición de dureza estadística.

3.3 TOMA DE IMÁGENES

Se realizaron varias secciones de toma de imágenes con un Microscopio OLYMPUS GX41 de muestra invertida con aumento de 50X del laboratorio de metalografía de postgrado de la escuela de ingeniería de materiales de la Universidad del Valle y una cámara OLYMPUS HD y 3D SZ-10 de 14 Megapíxeles.

Se tomaron varias imágenes por muestra para evidenciar las huellas de la indentación, observar la superficie, la distribución de las partículas y porosidad de las muestras.

4. REACTIVOS Y EQUIPOS

Las muestras utilizadas se obtuvieron a partir de poli(alcohol de vinilo) (PVA) granular (Aldrich) hidrolizado 98%-99%, con peso molecular promedio entre 85000-146000, ácido hipofosforoso (H_3PO_2) en solución acuosa al 50 % (Aldrich), dióxido de Titanio (TiO_2) con tamaño inferior a $5\mu\text{m}$ (Aldrich-CAS 13463-67-7) y Nafión® como precursores químicos.

Muestra	Composición
PVA	poli(alcohol de vinilo)
PVA- H_3PO_2	poli(alcohol de vinilo) + ácido hipofosforoso
Nafión 10%	poli(alcohol de vinilo) + ácido hipofosforoso+ 10%Nafión®
Nafión 20%	poli(alcohol de vinilo) + ácido hipofosforoso+ 20%Nafión®
Nafión 30%	poli(alcohol de vinilo) + ácido hipofosforoso+ 30%Nafión®
Nafión 40%	poli(alcohol de vinilo) + ácido hipofosforoso+ 40%Nafión®
Nafión 50%	poli(alcohol de vinilo) + ácido hipofosforoso+ 50%Nafión®
TiO_2 1%	poli(alcohol de vinilo) + ácido hipofosforoso+ 1% TiO_2
TiO_2 2,5%	poli(alcohol de vinilo) + ácido hipofosforoso+ 2,5% TiO_2
TiO_2 5%	poli(alcohol de vinilo) + ácido hipofosforoso+ 5% TiO_2
TiO_2 7,5%	poli(alcohol de vinilo) + ácido hipofosforoso+ 7,5% TiO_2
TiO_2 10%	poli(alcohol de vinilo) + ácido hipofosforoso+ 10% TiO_2

Tabla 2. Descripción de las películas delgadas utilizadas.

En la Tabla 2., la cual se presento con anterioridad se encuentran las especificaciones de las muestras utilizadas las cuales presentan un espesor 0.01mm.

Los equipos utilizados durante este proyecto de grado se muestran a continuación en la Tabla 3.

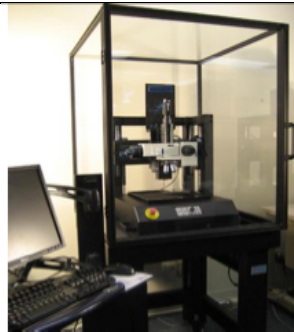
Equipo	Descripción	Imagen
Nanoindentador NANOVEA SERIES	Nanoindentador piramidal Berkovich acoplado a la cabeza de nanoindentación "IBIS" de Fischer – Cripps Labs y un marco de control de desplazamientos NANOVEA SERIES.	
Microindentador INDENTAMET.	Microindentador INDENTAMET, Indentador Vickers de punta diamante piramidal.	
Microscopio OLYMPUS	Microscopio OLYMPUS GX41 de muestra invertida con aumentos hasta de 50X.	

Tabla 3. Descripción de Equipos utilizados para este proyecto de Grado.

5. ANALISIS Y RESULTADOS

5.1 INDENTACIÓN DE PELICULAS DE PVA Y PVA H_3PO_2

NANOINDENTACIÓN

Se obtuvo a través del análisis de curvas carga-desplazamiento para las muestras de PVA y PVA H_3PO_2 como se observa en la Figura 10., con las cuales se identificaron propiedades fundamentales, tales como, los módulos de elasticidad (E) y dureza (H), esto se logró utilizando el método Oliver – Pharr, además, la medición de áreas bajo la curva se determinaron las energías plásticas (U_e), elásticas (U_p) y porcentaje de recuperación a la deformación.

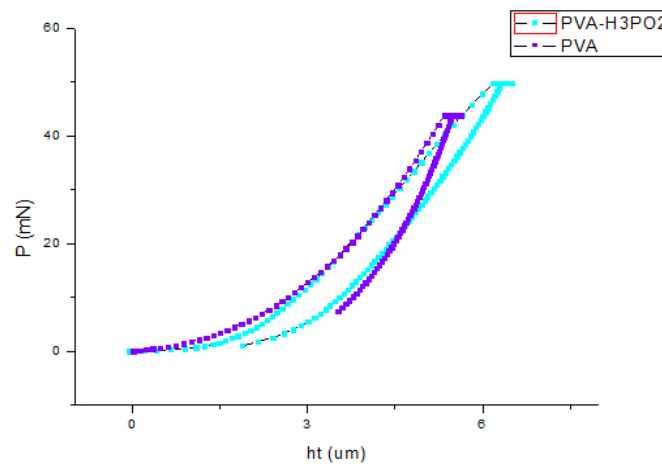


Figura 10. Curvas Carga-Desplazamiento PVA y PVA- H_3PO_2

En la figura anterior se muestra que la película de PVA tiene mayor pendiente de descarga, lo que indica un alto módulo de elasticidad con respecto a la curva del PVA- H_3PO_2 , así mismo, menores profundidades de penetración indican mayor dureza, este hecho es dilucidado a partir de la Ecuación 4, de la teoría de Oliver et al.[24]

$$H = 2 \frac{P_{max}}{d^2} \quad (4)$$

Los resultados del análisis de las curvas carga-desplazamiento tanto para el PVA y el PVA-H₃PO₂, para las cargas determinadas (1.99mN, 7.97mN, 13.9mN, 19.9mN, 25.9mN 31.9mN, 37.8mN, 43.9mN, 49.8mN, 55.7mN) se muestran a continuación en la Tabla 4 y 5.

PVA					
%deformación	H (MPa)	E (MPa)	Up (nJ)	Ue (nJ)	P (mN)
21,23	136,13	1670	0,579	0,420	1,99
25,29	155,55	1294	3,434	4,153	7,97
24,91	132,09	1197	7,200	9,483	13,9
25,15	129,02	1145	11,222	16,783	19,9
24,85	112,32	1020	16,887	25,712	25,9
24,22	123,17	1179	20,928	32,985	31,9
25,17	152,22	1363	24,644	39,255	37,8
24,26	137,60	1292	32,709	49,609	43,8
23,52	129,18	1289	38,718	58,172	49,8
14,34	94,74	1755	80,785	52,014	55,7

Tabla 4. Valores medios de dureza, módulo de elasticidad, Energías plásticas, elásticas y porcentaje de recuperación de las películas a diferentes cargas (P) para el PVA.

PVA-H ₃ PO ₂					
%deformación	H (MPa)	E (MPa)	Up (nJ)	Ue (nJ)	P (mN)
15,96	66,38	843,50	0,803	0,448	1,99
36,45	91,77	452,10	3,214	6,817	7,97
38,59	82,85	384,64	8,713	18,945	13,9
29,82	47,15	332,27	20,690	33,581	19,9
29,25	44,70	322,00	30,754	46,390	25,9
29,92	51,02	364,09	31,372	62,372	31,9
30,29	47,96	326,64	44,172	83,054	37,8
24,77	35,99	344,89	56,811	98,155	43,8
32,80	78,74	459,90	44,730	114,630	49,8
27,42	46,33	404,43	101,828	127,285	55,7

Tabla 5. Valores medios de dureza, módulo de elasticidad, Energías plásticas, elásticas y porcentaje de recuperación de las películas a diferentes cargas (P) para el PVA- H₃PO₂

La dureza de las películas depende directamente de la estructura molecular y el peso molecular que presenta el polímero y el polielectrólito al representarlos gráficamente los valores de dureza versus carga de las muestras se puede determinar su comportamiento a medida que aumenta la carga.

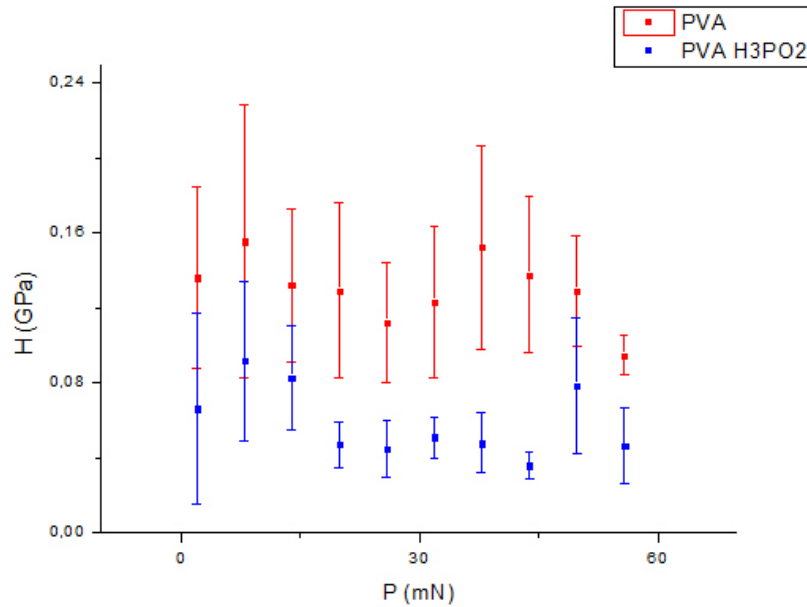


Figura 11. Dureza vs Carga PVA Y PVA-H₃PO₂.

En la Figura 11. se puede observar que tanto el PVA como la película de PVA-H₃PO₂ a medida que aumenta la carga se presenta un comportamiento sinusoidal, además se evidencia que la dureza del polímero (PVA) es mayor en comparación con la del polielectrólito (PVA-H₃PO₂), este comportamiento se debe a las diferencias en la estructura molecular de dichos materiales, mientras que en la película de polímero las cadenas moleculares se encuentran desorganizadas y enmarañadas, en el polielectrólito el ácido se agrega para dar características eléctricas, hace que las cadenas moleculares que lo conforman se ubiquen espacialmente de una manera lineal organizada, como se observa en la Figura 12.

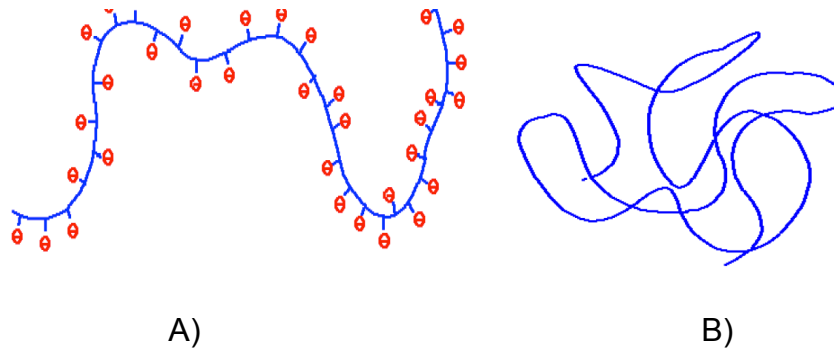


Figura 12. A) Configuración de un polielectrólito B) Configuración polímero. [25]

Cuando las cadenas poliméricas se encuentran pobladas con cargas negativas, un proceso que produce una repulsión entre sí, el polímero no puede enrollarse y la cadena se estira formando casi una línea recta. [25] además cuando las cadenas poliméricas entran en contacto con el ácido se cortan disminuyendo el peso molecular, es decir, los polímeros mas rígidos tienen cadenas largas, con un mayor peso molecular.

Otra propiedad importante es el módulo de elasticidad o módulo de Young (E), es la constante que relaciona el esfuerzo con la deformación. Es la pendiente a bajas deformaciones en la curva carga-desplazamiento. Este termino esta relacionado con la rigidez, la cual se relaciona con la “dificultad” que se tiene para deformar una muestra; en nuestro caso un material rígido se refiere a uno con alto Módulo de Elasticidad. A continuación en la Figura 13. Se representa como se comporta la rigidez a medida que aumenta la carga de indentación.

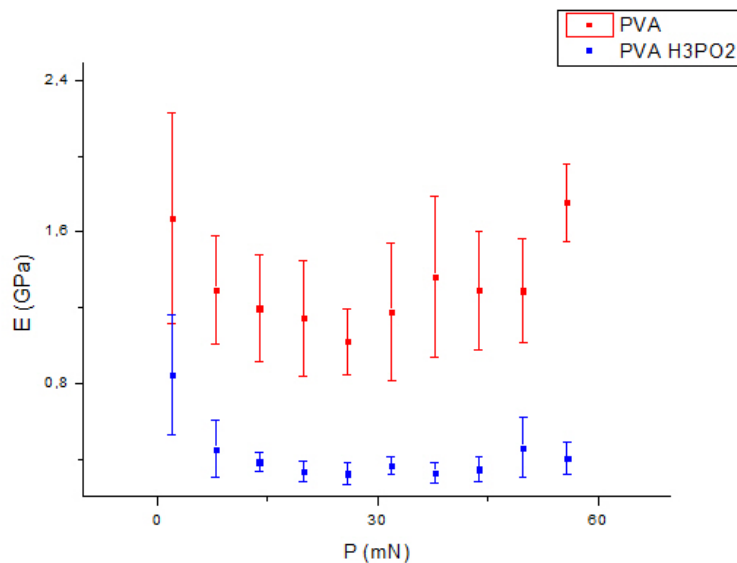


Figura 13. Módulo de Young vs Carga.

En la grafica anterior se evidencia que tiene una mayor rigidez la película de PVA sin importar la carga a la que este sometida. También se observa un comportamiento decreciente hasta un punto el cual podríamos llamar punto de estabilización, en donde cambia la tendencia de decreciente a lineal. Este punto esta presente en ambas curvas cerca de los 30 mN de carga.

Ya que la rigidez indica cuan difícil es deformar una muestra el porcentaje de deformación del polímero debería ser menor que el del polielectrólito, lo que se corrobora a continuación en la Figura 14.

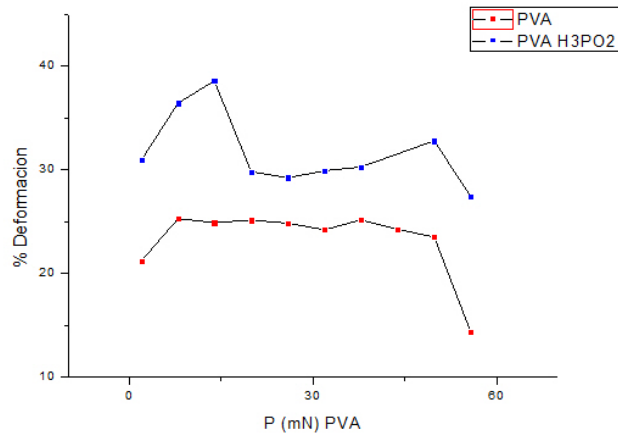


Figura 14. %Deformación vs Carga para las muestras de PVA y PVA-H₃PO₂

Antes de realizar una comparación entre el PVA y del PVA- H₃PO₂ para cada energía es importante observar el comportamiento de la energía elástica y la energía plástica al aumentar la carga para cada muestra. Por lo tanto en la Figura 15 y 16 Se observa el comportamiento de la energía plástica/ energía elástica vs carga.

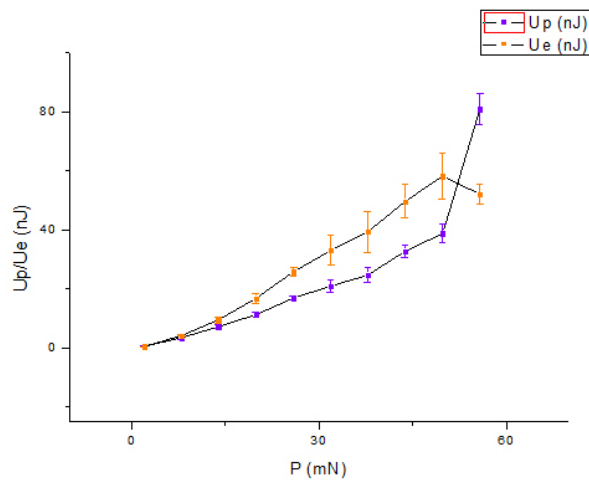


Figura 15. energía plástica/ energía elástica vs carga para la muestra de PVA

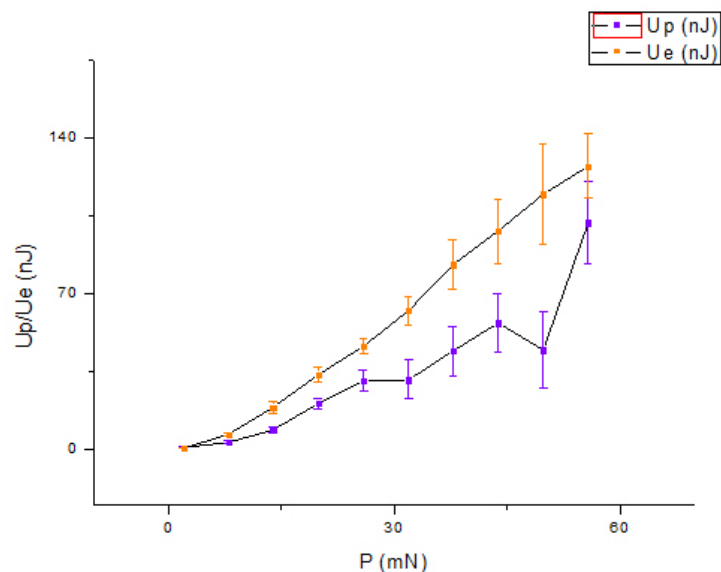


Figura 16. energía plástica/ energía elástica vs carga para la muestra de PVA-H₃PO₂

En la figura 16 se observa que la energía elástica es mayor que la energía plástica del sistema lo que indica que la muestra se recupera de la indentación con facilidad y que el porcentaje de deformación es pequeño, se evidencia también que cerca de los 50mN de carga se presenta una caída significativa de la energía plástica la cual es la responsable de aumentar la deformación en la muestra.

Además se observa en la figura 15 un comportamiento de aumento hasta el ultimo punto de la figura donde la energía plástica aumenta y la energía elástica disminuye, es decir, que cerca de los 60mN de carga la película presenta un porcentaje de deformación mayor y se recupera con menos facilidad de la carga aplicada.

Ya que la energía elástica es mayor en casi todas las cargas a las que se realizó la indentación nos indica un comportamiento típico de un polímero, elástico, con gran facilidad de recuperación a la carga aplicada.

Es también importante comparar el comportamiento de la energía plástica del PVA y el PVA- H_3PO_2 vs Carga (ver Figura 17), para saber que muestra presenta mayor deformación.

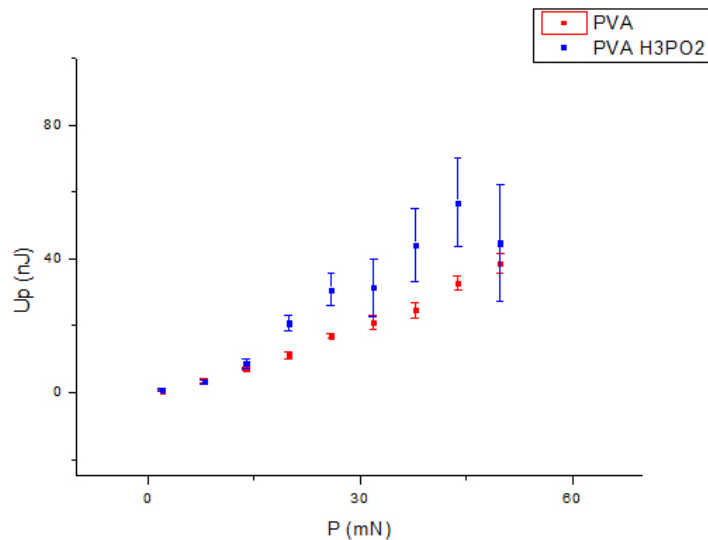


Figura 17. Energía Plástica vs Carga para el PVA y el PVA- H_3PO_2

Al comparar la energía plástica del PVA y la del PVA- H_3PO_2 para cada indentación se distingue que aumentar la carga aumenta la energía plástica, sin embargo en el ultimo punto de la curva se evidencia una caída en la energía plástica para la muestra de PVA mientras que en el polielectrolito se evidencia una tendencia al aumento.

La energía plástica esta muy relacionada con el porcentaje de deformación debido a que esta energía nos da una medida de cuanta energía no se recuperó después de la indentación es decir aquella que genera cambios termodinámicos irreversibles como la deformación que se presentan en la muestra, mientras que el porcentaje de deformación es la medida cuantitativa de dicho cambio, es decir cuanto se deformó la muestra después de la indentación. Cabe anotar que entre U_p y el %deformación se presente un comportamiento proporcional.

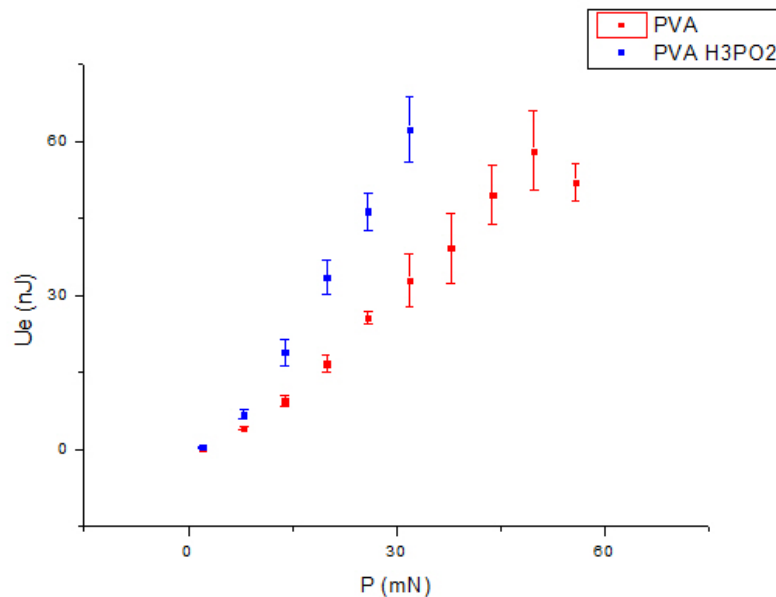


Figura 18. Energía Elástica vs Carga para el PVA y el PVA- H_3PO_2

La energía elástica (ver figura 18) muestra un comportamiento en el cual se evidencia a mayor carga, mayor energía elástica, lo que indica que las películas se recuperan en un gran porcentaje de la indentación, presentando un comportamiento típico de un polímero, la energía elástica de deformación es aquella que ocasiona cambios termodinámicos reversibles en la muestra, por lo tanto al presentarse un aumento de esta energía la película tiene tendencia a no deformarse y recuperarse en gran medida de la indentación.

MICROINDENTACIÓN

La prueba de microindentación comienza con la búsqueda de una superficie limpia y sin porosidades en la cual realizar la indentación, esto se realizó por medio del microscopio monocular del indentador el cual arrojó la siguiente superficie:

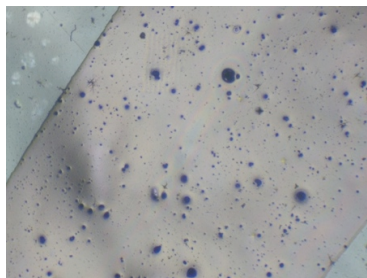


Figura 19. Superficie película de PVA (aumento 5x)

Ubicada la superficie se procede a realizar varios ensayos en donde se registran los extremos de las diagonales de la indentación (ver figura 20).

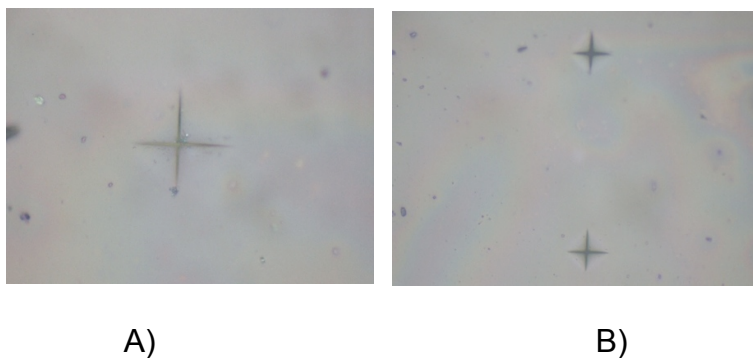


Figura 20. A) Indentaciones(aumento 50X); B) Indentaciones(aumento 20X)

Este mismo procedimiento se realizó para la muestra de PVA-H₃PO₂, que mostró los siguientes resultados:

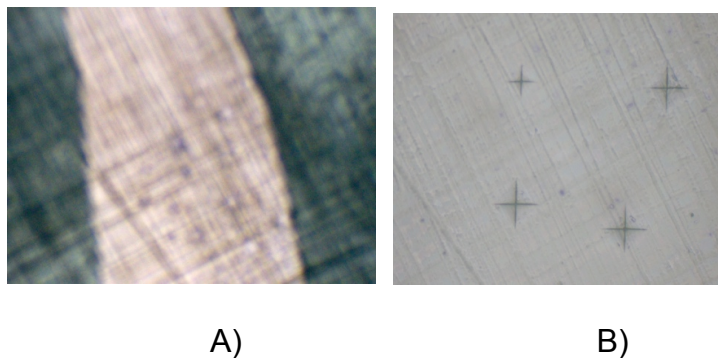


Figura 21. A)Superficie del PVA-H₃PO₂ B)Indentaciones realizadas al PVA-H₃PO₂.

Con los valores de los extremos de las diagonales de la indentación el sistema entrega el resultado en dureza Vickers como se aprecia en la tabla 6 y la Figura 22.

	H (Vickers)	P (gr)	H(Mpa)
PVA	9,85	10	93,94
PVA-H ₃ PO ₂	2,75	10	26,97

Tabla 6. Dureza del PVA y el PVA-H₃PO₂ ensayo de microindentación.

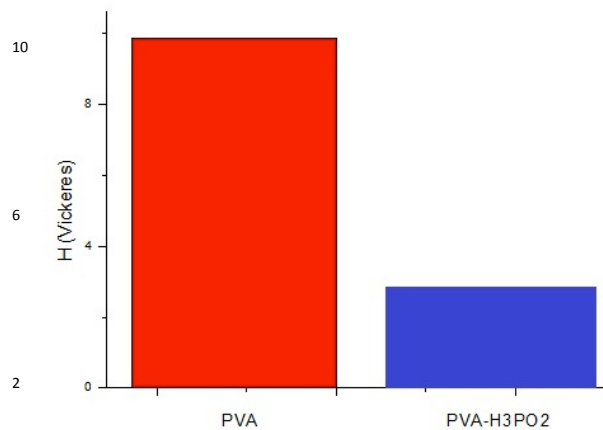


Figura 22. Resultados de la microindentación para PVA y el PVA- H₃PO₂

Como se observa en el grafico anterior la muestra de PVA es el material que presenta mayor oposición a la penetración del indentador en comparación con la muestra de PVA- H₃PO₂ debido a que presenta un valor de dureza superior. Se puede decir que al parecer el hecho de obtener conducción en el polímero reduce la dureza y el modulo de elasticidad, es decir sacrificio de propiedades mecánicas por propiedades eléctricas.

5.2 INDENTACIÓN DE PELÍCULAS DE PVA-H₃PO₂-NAFIÓN®

NANOINDENTACIÓN

En la figura 23. Se muestran las curvas carga-desplazamiento con las que se realizo un análisis para las muestras de Nafión® a diferentes concentraciones

(10%, 20%, 30%, 40%, 50%), identificando las propiedades fundamentales como son la dureza (H) y el módulo de elasticidad (E), esto se logró utilizando el método Oliver – Pharr. También se midió el método de área bajo la curva para determinar las energías plásticas (U_e), elásticas (U_p) y porcentaje de recuperación a la deformación.

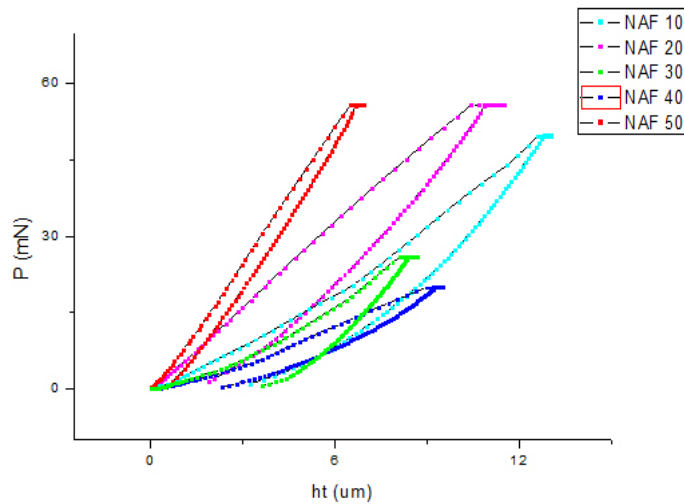


Figura 23. Curvas carga-desplazamiento Nafión a diferentes concentraciones.

En la figura anterior se muestra las tendencias de las curvas carga desplazamiento, la curva de Nafión 50% tiene mayor pendiente de descarga, lo que indica un alto módulo de elasticidad en comparación con las curvas restantes. Así mismo la curva Nafión 40% muestra menor área bajo la curva lo que implica menor almacenamiento de energía frente a la carga mecánica.

Se observa además, en las 3 primeras curvas, Nafión 10%, Nafión 20%, Nafión 30% una tendencia al aumento en la pendiente de descarga, luego se presenta una caída ostensible en la curva de Nafión al 40% y por último, un repunte en la curva de Nafión al 50%.

Los resultados del análisis de las curvas carga-desplazamiento tanto para el Nafión® a diferentes concentraciones (10%, 20%, 30%, 40%, 50%) para las cargas determinadas (1.99mN, 7.97mN, 13.9mN, 19.9mN, 25.9mN 31.9mN, 37.8mN, 43.9mN, 49.8mN, 55.7mN) se muestran a continuación en las Tablas 7, 8, 9, 10 y 11.

NAFION 10%					
P (mN)	%deformacion	H (MPa)	E (MPa)	Up (nJ)	Ue (nJ)
1,99	32,26	63,13	354,00	0,903	1,050
7,96	21,49	22,63	222,17	8,630	8,596
13,9	29,98	61,58	305,33	11,326	20,483
19,9	27,97	44,29	250,14	22,228	37,828
25,9	26,56	24,09	206,43	31,942	55,142
31,9	27,04	25,38	204,60	45,860	77,920
37,8	25,97	26,49	233,43	45,757	90,942
43,8	26,33	27,42	237,00	53,560	113,600
49,8	31,17	36,92	249,00	56,200	153,600
55,77	24,87	22,00	206,00	123,250	173,750

Tabla 7. Valores medios de dureza, módulo de elasticidad, Energías plásticas, elásticas y porcentaje de recuperación de las películas a diferentes cargas (P) para el Nafión al 10%

NAFION 20%					
P (mN)	% deformacion	H (MPa)	E (GPa)	Up (nJ)	Ue (nJ)
1,99	41,40	523,67	2,535	0,223	0,412
7,96	48,21	292,33	0,989	1,944	6,077
13,90	56,60	306,60	0,697	3,782	19,420
19,90	54,08	153,67	0,402	9,501	41,683
25,90	54,04	125,48	0,331	17,900	71,475
31,90	51,58	75,37	0,217	27,900	109,75
37,80	50,09	73,63	0,210	35,333	146,000
43,80	46,11	56,67	0,195	56,871	176,142
49,80	50,62	77,02	0,228	30,000	200,200
55,80	49,33	69,99	0,219	79,375	257,375

Tabla 8. Valores medios de dureza, módulo de elasticidad, Energías plásticas, elásticas y porcentaje de recuperación de las películas a diferentes cargas (P) para el Nafión al 20%

NAFION 30%					
P (mN)	%deformacion	H (MPa)	E (MPa)	Up (nJ)	Ue (nJ)
1,99	51,76	289,50	673,75	0,527	0,827
7,96	46,66	127,23	339,37	4,457	11,465
13,90	36,89	48,81	231,13	9,857	25,637
19,90	29,64	20,92	148,18	27,850	48,483
25,90	34,89	25,18	139,25	36,225	80,900
31,90	34,46	27,98	155,83	36,900	99,650
37,80	39,43	44,07	201,50	38,400	128,333
43,80	41,00	39,13	164,66	43,057	177,428
49,80	34,30	22,62	127,75	83,025	220,500
55,80	29,25	22,70	169,50	103,050	204,000

Tabla 9. Valores medios de dureza, módulo de elasticidad, Energías plásticas, elásticas y porcentaje de recuperación de las películas a diferentes cargas (P) para el Nafión al 30%

NAFION 40%					
P (mN)	deformacion	H (MPa)	E (MPa)	Up (nJ)	Ue (nJ)
1,99	27,22	42,30	328,75	0,985	0,891
7,96	39,66	35,49	155,10	6,908	13,670
13,90	36,76	24,34	124,60	14,092	32,710
19,90	36,97	19,09	98,08	31,300	64,120
25,90	38,10	20,34	102,32	33,272	94,827
31,90	41,82	23,52	98,50	43,022	140,000
37,80	39,15	19,97	92,77	61,060	180,900
43,80	38,37	18,33	89,48	73,445	224,272
49,80	42,57	23,36	96,69	63,845	278,545
55,80	34,00	15,26	90,16	167,727	306,090

Tabla 10. Valores medios de dureza, módulo de elasticidad, Energías plásticas, elásticas y porcentaje de recuperación de las películas a diferentes cargas (P) para el Nafión al 40%

NAFION 50%					
P (mN)	% deformacion	H (MPa)	E (GPa)	Up (nJ)	Ue (nJ)
1,99	43,66	78,73	3,561	0,192	0,337
7,96	54,78	666,14	1,678	1,089	4,811
13,90	59,48	478,33	1,003	1,986	15,566
19,90	64,94	477,00	0,794	3,783	33,166
25,90	63,24	365,25	0,648	6,670	52,325
31,90	68,72	488,00	0,678	5,076	78,200
37,80	63,11	274,00	0,485	11,487	107,000
43,80	65,80	318,00	0,511	12,400	134,000
49,80	59,14	223,25	0,449	22,600	158,500
55,76	56,27	240,96	0,505	39,900	173,454

Tabla 11. Valores medios de dureza, módulo de elasticidad, Energías plásticas, elásticas y porcentaje de recuperación de las películas a diferentes cargas (P) para el Nafión al 50%.

Existen tres aspectos fundamentales por los cuales los polímeros actúan de modo distinto a las moléculas pequeñas. Estos son: enredo de cadena, adición de fuerzas intermoleculares y escala de tiempo en que se mueven. Las cadenas de un polímero en el estado sólido se encuentran tan enrolladas entre sí, esto es lo que hace tan fuertes a muchos polímeros en materiales como plásticos, pinturas, etc.[26]

En la figura 24, la cual se presenta a continuación se observa la dureza de una mezcla de dos polielectrólitos, el Nafión® y el PVA- H_3PO_2 con diferentes concentraciones de Nafión®.

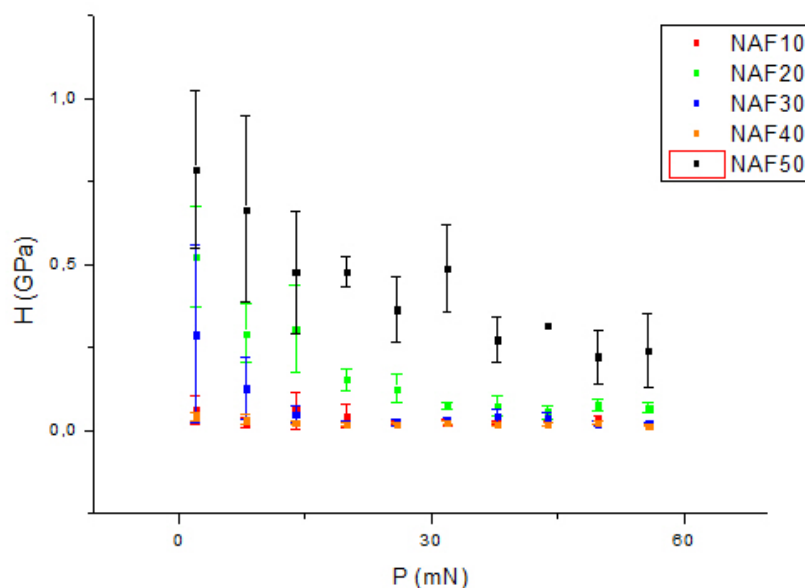


Figura 24. Dureza vs Carga a diferentes concentraciones de Nafión® (10%, 20%, 30%, 40%, 50%)

En la figura anterior se observa que a medida que aumenta la carga disminuye la dureza hasta un punto cercano a los 30 mN donde la dureza se estabiliza, es decir no hay un aumento en la dureza. Este comportamiento se presenta debido a que dependiendo de la carga aplicada y la geometría de la huella dejada se obtiene el valor de dureza, esto equivale a definirla como la resistencia de un material a ser deformado permanentemente, lo que explica con claridad porque a medida que aumenta la carga la dureza disminuye.

Por otro lado la muestra de Nafión al 50% presenta mayor dureza en comparación a las demás muestras, mientras que la muestra de Nafión al 40% es la que presenta menor dureza presenta junto con la de Nafión al 10%, este comportamiento se puede presentar por varias causas, principalmente porque se presenta un límite de solubilidad entre los dos polielectrólitos, este comportamiento se puede evidenciar en las imágenes siguientes:

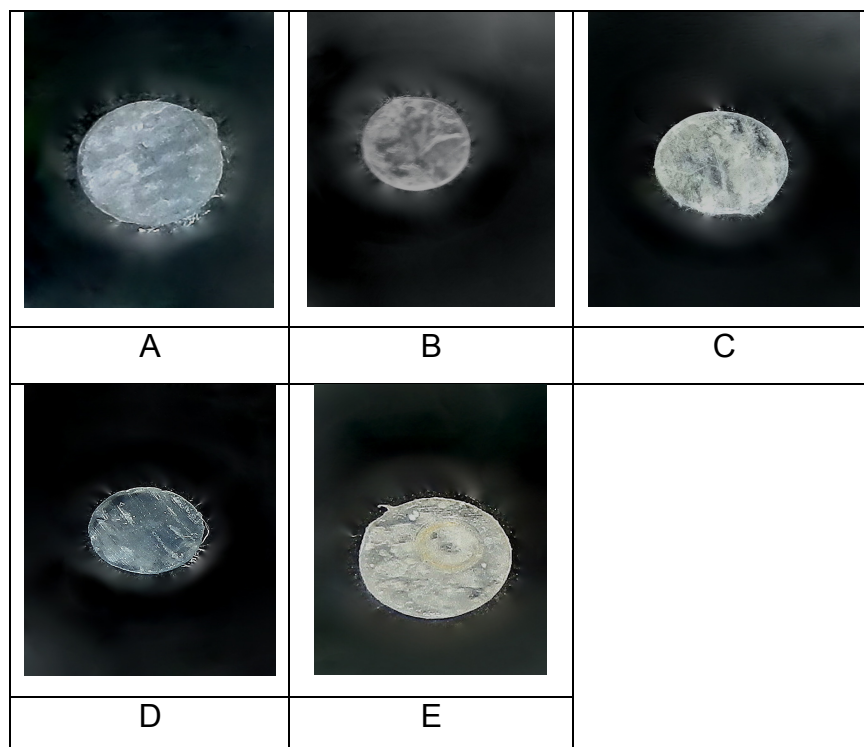


Tabla 12 . Películas delgadas de A)Nafión al 10% B)Nafión al 20% C)Nafión al 30% D)Nafión al 40% E)Nafión al 50%

Como se observa en Tabla 12. , las películas presentan partes blancas y partes transparentes, lo que indica que se presentan varias fases que pudiera producir, por ejemplo, pérdida de brillo, formación defectuosa de la película u otros efectos parecidos.

También se realizó un estudio de espectroscopia de infrarrojo (IR), el cual se muestra en las figuras 25, 26, 27, 28 y 29.

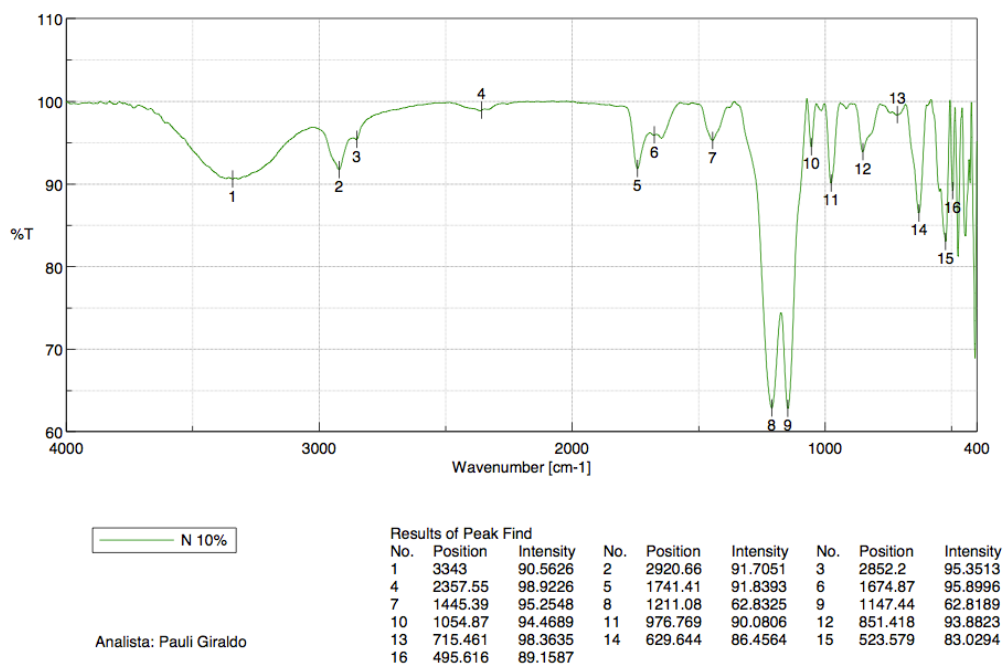


Figura 25. espectroscopia de infrarrojo (IR) para la muestra de Nafión al 10%

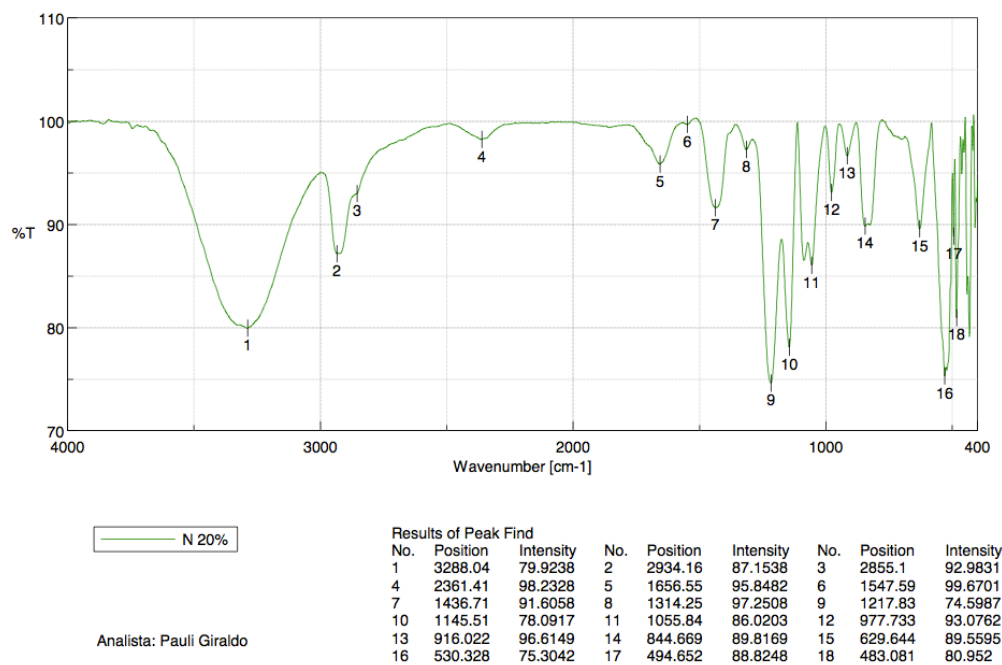


Figura 26. espectroscopia de infrarrojo (IR) para la muestra de Nafión al 20%

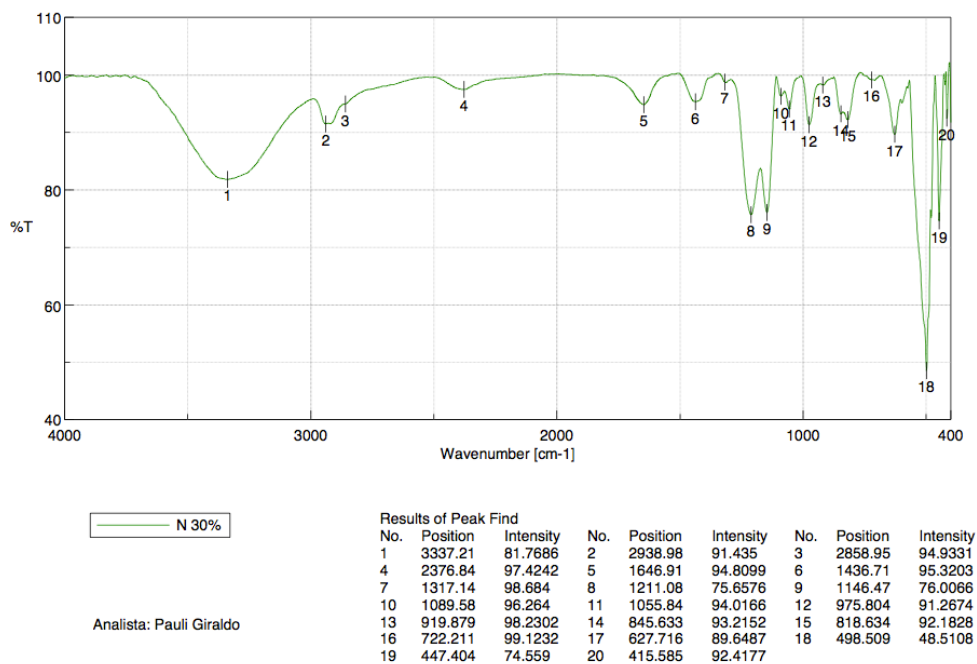


Figura 27. espectroscopia de infrarrojo (IR) para la muestra de Nafión al 30%

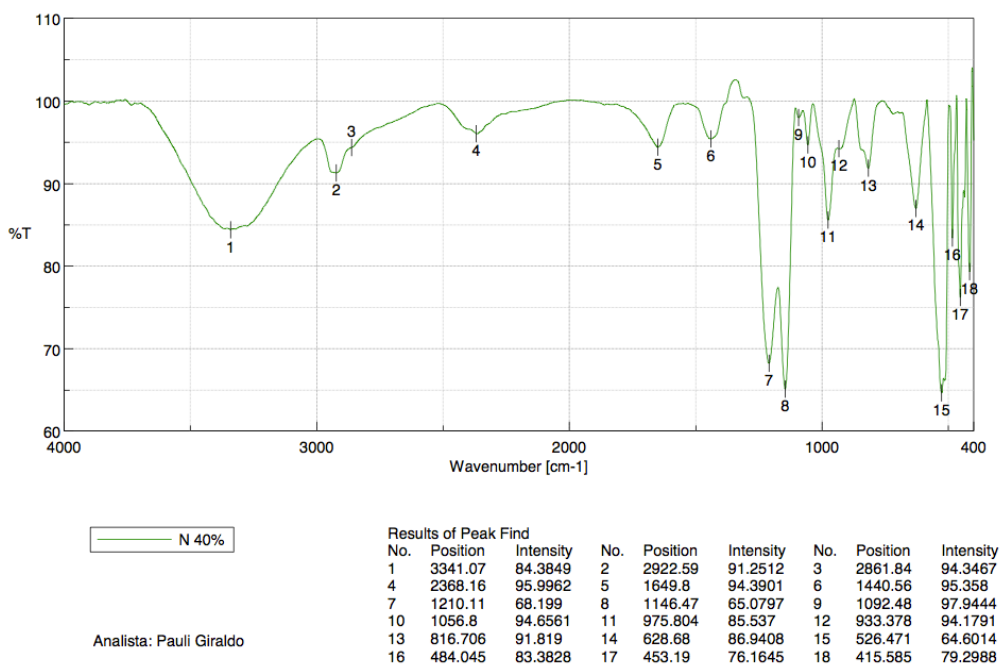


Figura 28. espectroscopia de infrarrojo (IR) para la muestra de Nafión al 40%

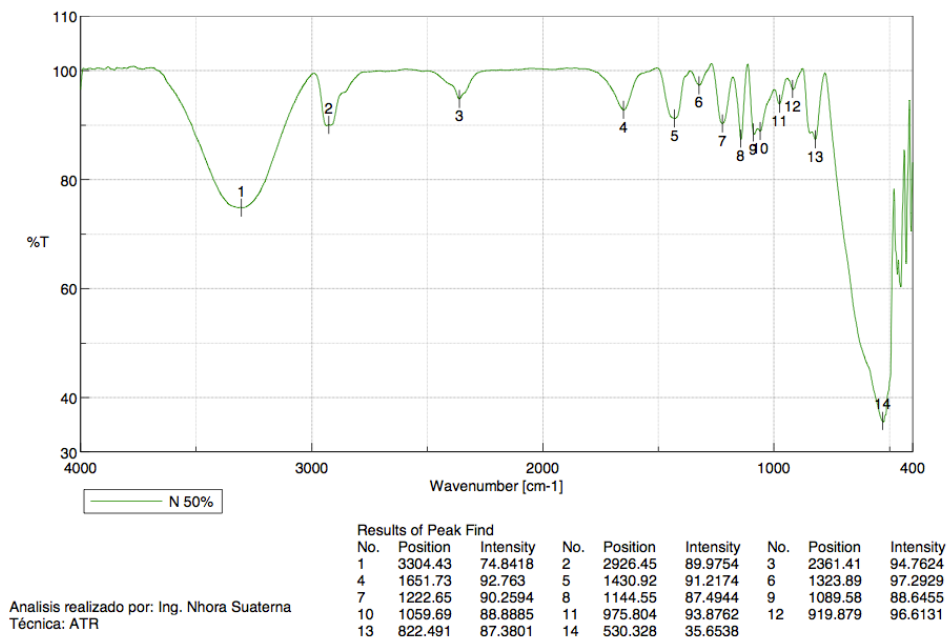


Figura 29. espectroscopia de infrarrojo (IR) para la muestra de Nafión al 50%

El espectro infrarrojo de las películas de polialcohol vinílico-Nafión son muy similares al del polialcohol vinílico (ver anexo 2) y no muestran ningún desplazamiento de las bandas de los enlaces O-H ó C-OH del polialcohol vinílico. Los espectros muestran una banda ancha (curva 1) entre 3288.04 cm^{-1} y 3341.07 cm^{-1} correspondiente a los grupos O-H del alcohol. Los picos entre $2938.98\text{--}2920.56\text{ cm}^{-1}$ corresponden a los grupos CH y CH₂. También se presentan curvas entre $1250\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$ las cuales son características de enlaces C-O. Así mismo, las bandas características de Nafión® (entre 981 y 969 cm^{-1} – C-O-C estiramiento).

Los datos infrarrojos muestra claramente que las interacciones no se están produciendo entre Nafión® y el PVA en el proceso de prensado térmico. Bandas representativos de Nafión® (1140 , 1200 cm^{-1} - CF₂ simétrica y asimétrica estiramiento) y PVA (banda ancha centrado a 3300 cm^{-1} -OH estiramiento del

grupo hidroxilo) se muestran en la mezcla sin cambiar. Los espectros de confirmar la hipótesis de una mezcla de fases separadas.

Cabe esperar que las mezclas formadas por polímeros en los que uno de los componentes contiene grupos donadores y el otro, grupos aceptores de protones, tiendan a ser miscibles por la formación de enlaces de hidrógeno.[27]

Para continuar con el análisis seguimos con el módulo de elasticidad o módulo de Young (E), el cual es la pendiente a bajas deformaciones en la curva carga-desplazamiento. A continuación en la Figura 30 se representa como se comporta la rigidez a medida que aumenta la carga de indentación, cabe recordar que el modulo de Young esta relacionado con la rigidez, indica cuan “difícil” es deformar la muestra.

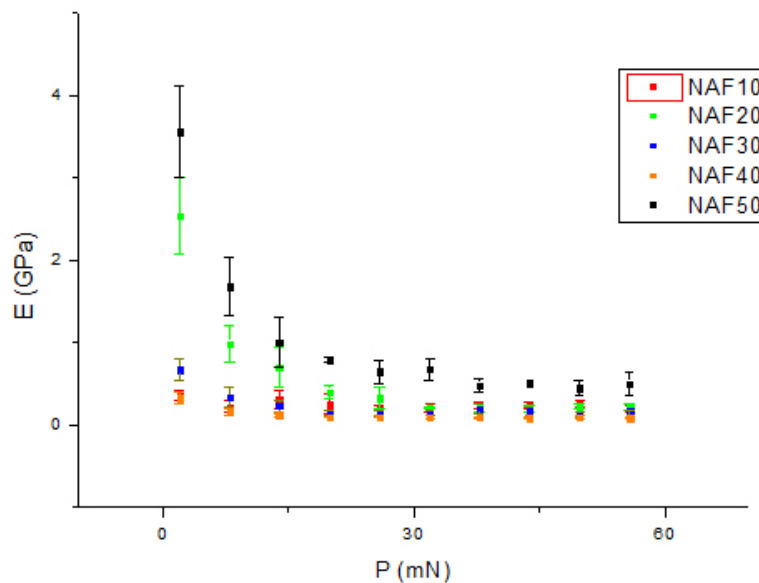


Figura 30. Módulo de Young vs Carga a diferentes concentraciones de Nafión (10%, 20%, 30%, 40%, 50%)

Al analizar la grafica Módulo de Young vs Carga a diferentes concentraciones de Nafión® se evidencia un comportamiento descendiente hasta un punto cerca de los 20 mN de carga donde se estabiliza y presenta un comportamiento casi lineal, es decir, para cargas por encima de los 20 mN el modulo de elasticidad permanece constante.

Además se observa que la muestra de Nafión al 50% presenta un alto módulo de elasticidad mientras que la muestra de Nafión al 40% presenta menor valor, cabe resaltar que se presento este mismo comportamiento en las curvas de dureza, lo que comprueba en cierto modo la teoría de que se presentan fases en la película polimérica.

Antes de continuar con el análisis se debe señalar que los polímeros, en general se pueden separar en 2 clases: amorfos y cristalinos. Los primeros se caracterizan por no tener un ordenamiento molecular, por lo que no presenta un proceso de fusión, y los segundos caracterizados por tener un orden definido, por lo cual presenta fusión. Sin embargo, no existen los polímeros 100% cristalinos, y siempre se presentará una fase amorfa en unión con la fase cristalina, por lo que en vez de polímeros cristalinos se hablará de polímeros semicristalinos. El comportamiento mecánico dependerá si se esta hablando de un polímero amorfo o uno semicristalino. [28]

Los polímeros semicristalinos a temperaturas por debajo de la Tg (temperatura de transición vítrea) tienden a hacer polímeros frágiles, con baja resistencia. Esta fragilidad puede venir por deformación impuesta sobre la fase amorfa de parte de los cristales, o por la presencia de huecos producidos durante el proceso de cristalización, o desde la concentración de tensión producida por lo mismos cristales. Un aumento en la cristalinidad implicará un aumento en el módulo de Young, pero traerá consigo una disminución en la deformación a la ruptura.[28]

Por lo tanto, la variación en el comportamiento del módulo de elasticidad no solo se debe a las fases presentes en las películas poliméricas sino también a su conformación estructural y que tan cristalino es el polímero que conforma la película.

Para continuar con el análisis se estudiara el comportamiento de la energía plástica vs la elástica a diferentes cargas antes de realizar una comparación de ellas para cada muestra de Nafión® a diferentes concentraciones. Por lo tanto en la Figura 31, 32, 33, 34 y 35. Se observa la energía plástica/ energía elástica vs carga.

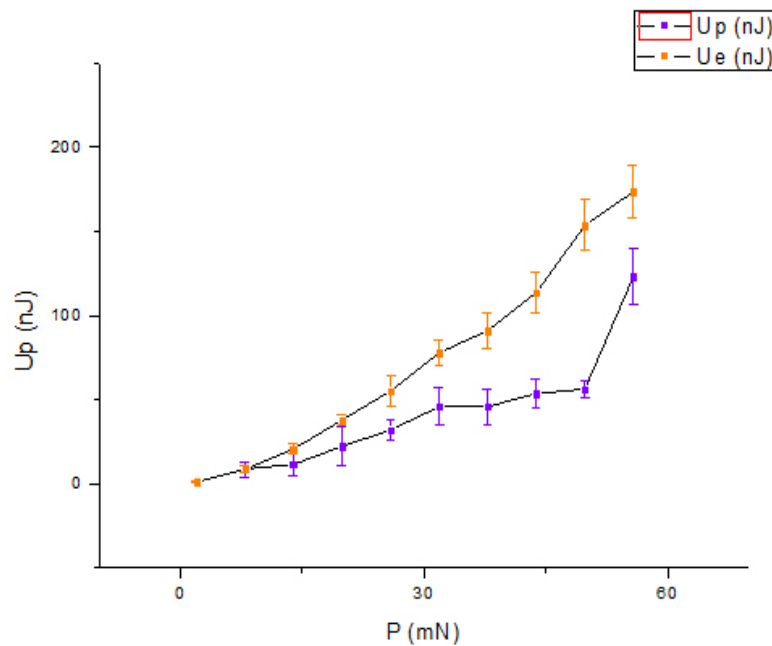


Figura 31. energía plástica/ energía elástica vs carga para la muestra de Nafión al 10%.

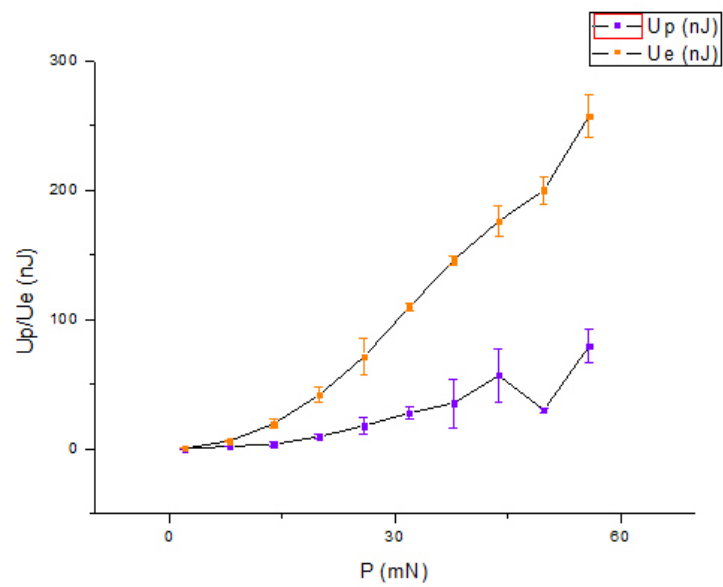


Figura 32. energía plástica/ energía elástica vs carga para la muestra de Nafión al 20%

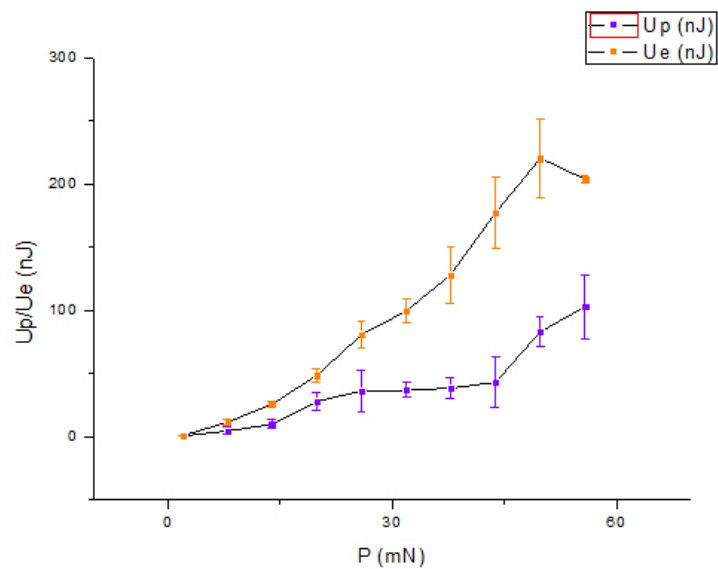


Figura 33. energía plástica/ energía elástica vs carga para la muestra de Nafión al 30%

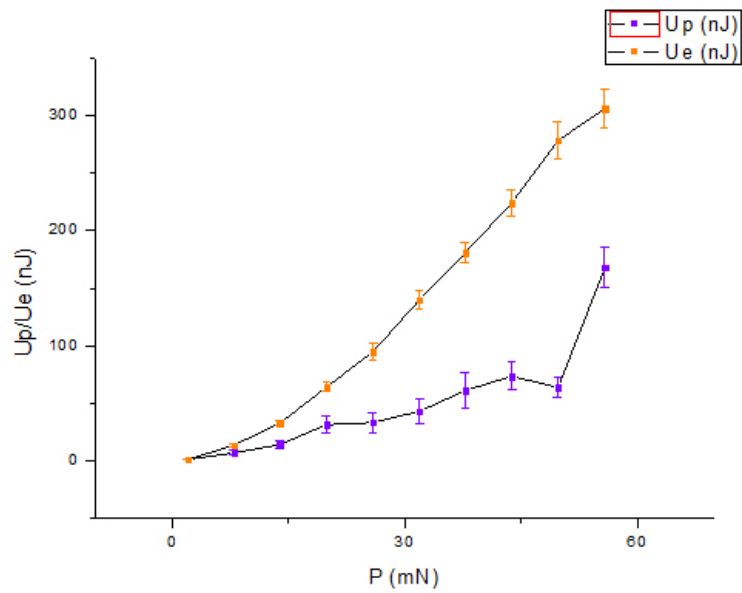


Figura 34. energía plástica/ energía elástica vs carga para la muestra de Nafión al 40%

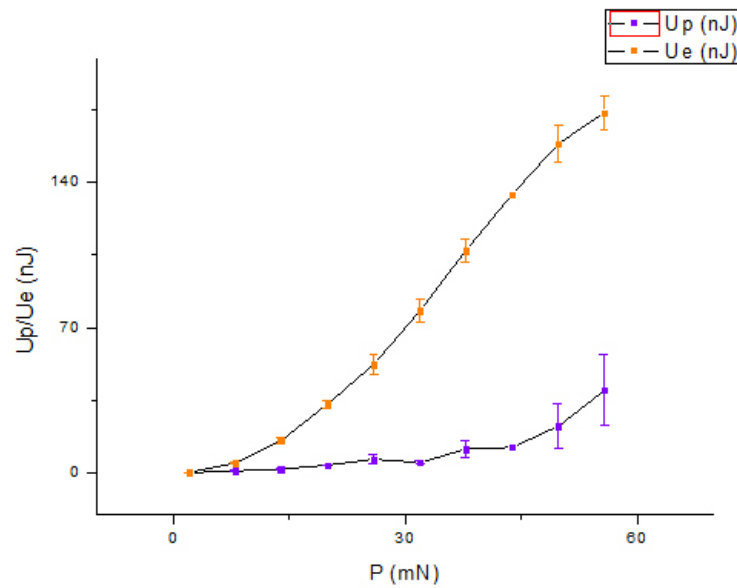


Figura 35. energía plástica/ energía elástica vs carga para la muestra de Nafión al 50%

En las figuras donde se representan la energía plástica/ energía elástica vs carga a diferentes concentraciones de Nafión® se observa que la energía elástica es mayor que la energía plástica del sistema, lo que indica que las muestras se recuperan con facilidad de la indentación, sin embargo se presentan porcentajes de deformación altos cerca del 60% excepto en la muestras de Nafión al 10% y al 40%.

Este efecto se debe a que la deformación elástica tiene un fin, el cual es inicio de un proceso donde producto de la deformación el sistema pierde energía, es decir, parte de la energía que se le entrega al material para ser deformado no se recupera, por lo que el material sufre una deformación permanente. Es importante señalar que cuando se llega a esta zona de deformación plástica y al material se le cesa la fuerza externa, existirá una recuperación, que no será total, la cual está asociada a la parte elástica de la deformación. Desde el punto de vista molecular, todo lo anterior quiere decir que los átomos que han sido sometido a esa fuerza (por sobre la necesaria para comenzar la deformación plástica) han sido perturbados a una nueva configuración que es estable en ausencia de la tensión. Este tipo de deformación en el caso de un ensayo de tracción-deformación ocasionará un direccionamiento de las cadenas moleculares que conforman el polímero.

También es importante observar como se comporta la energía plástica y la energía elástica en comparación con cada muestra, Figura 36 y Figura 37 respectivamente.

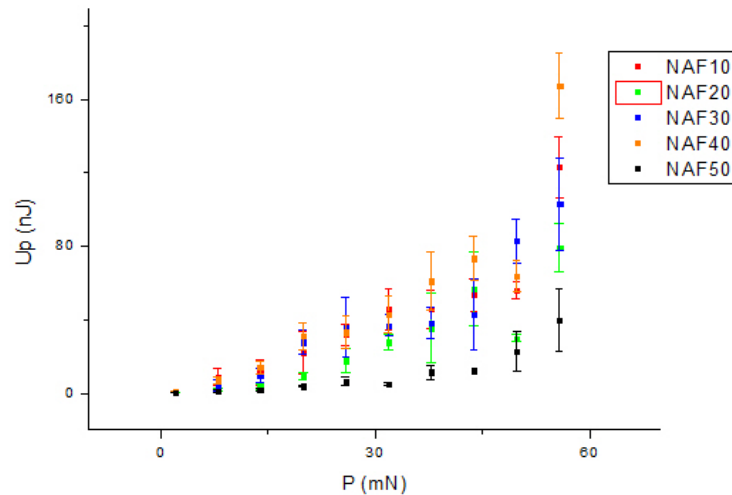


Figura 36. Energía Plástica vs Carga a diferentes concentraciones de Nafión® (10%, 20%, 30%, 40%, 50%)

Es bueno recordar que cuando al material se somete a una fuerza externa y sufre deformación, está realizando trabajo (energía), el cual, es entregado por el nanoindentador y cuando la muestra recibe una energía suficiente (la cual viene dada por el área bajo la curva) entonces empezará a deformar plásticamente. [28]

Al comparar la energía plástica a diferentes concentraciones de Nafión se encuentra una tendencia creciente, al aumentar la carga aumenta la energía plástica en cada muestra. Se observa que la muestra con mayor U_p es la muestra de Nafión al 40% indicando que es la muestra que más energía plástica almacena a medida que aumenta la carga. Por el contrario está la muestra de Nafión al 50% presentó mayor dureza y módulo de elasticidad además, es la que menor energía plástica presenta.

Debido a que la carga inicial es pequeña en la primera indentación las muestras sufren una pequeña deformación casi igual para todas, pero a medida que aumenta la carga se presenta mayor dispersión entre los puntos mostrando las tendencias de cada muestra según la concentración de Nafión® que tengan.

En el caso de los materiales poliméricos como el Nafión® y el PVA para que se presente una deformación irreversible tanto en la zona amorfa como cristalina. Se tienen que presentar 2 tipos de deformación, una interlamelar, la cual está asociada al estiramiento de la región amorfa entre cristalitos, y otra intralamelar, que se relaciona con deslizamiento de las cadenas poliméricas a través de los planos conteniendo el eje molecular. [29]

Ahora observemos el comportamiento de la energía elástica comparando las muestras de Nafión® a diferentes concentraciones.

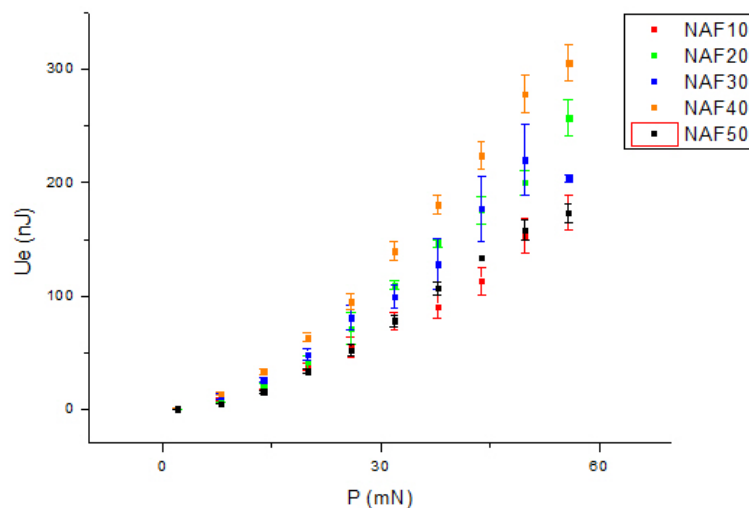


Figura 37. Energía Elástica vs Carga a diferentes concentraciones de Nafión® (10%, 20%, 30%, 40%, 50%).

La energía elástica muestra un comportamiento ascendente, a mayor carga, mayor energía elástica, lo que indica que las películas se recuperan en un gran porcentaje de la indentación, observemos por un momento la primera parte de la curva, los primeros 3 puntos de la grafica, estos presentan una pequeña dispersión de datos, lo que indica que a bajas cargas la energía elástica de las muestras es constante.

Cabe resaltar que los polímeros tienen buena recuperación a la deformación elástica a altas cargas, por tanto, en estos ensayos se encontró un comportamiento típico de un polímero, la energía elástica de deformación aquella que ocasiona cambios termodinámicos reversibles en la muestra, por lo tanto, al presentarse un aumento de esta energía la película tiene tendencia a no deformarse y recuperarse en gran medida de la indentación. Sin embargo y debido a que en las muestras se presentan fases como se corroboró con anterioridad hay muestras que con la indentación sufren deformaciones hasta del 60%.

MICROINDENTACIÓN

El primer paso en el ensayo de microindentación es por medio del microscopio monocular localizar una superficie adecuada para la indentación (ver Figura 38)

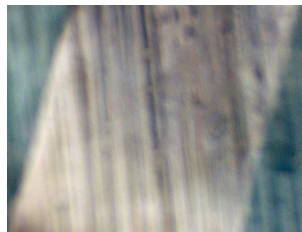


Figura 38. superficie de la muestra de Nafión al 10% (Aumento 5X)

En esta superficie se realizan varias indentaciones de la cuales se registran los extremos de las diagonales como se muestran a continuación:

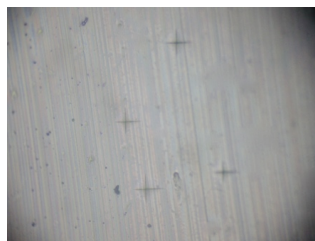


Figura 39. Indentaciones en la muestra de Nafión al 10%(Aumento 20X).

Este mismo proceso se realizó para las muestra de Nafión® al 20%, 30%, 40% y 50% de concentración, estos resultados se presentan en las figuras siguientes

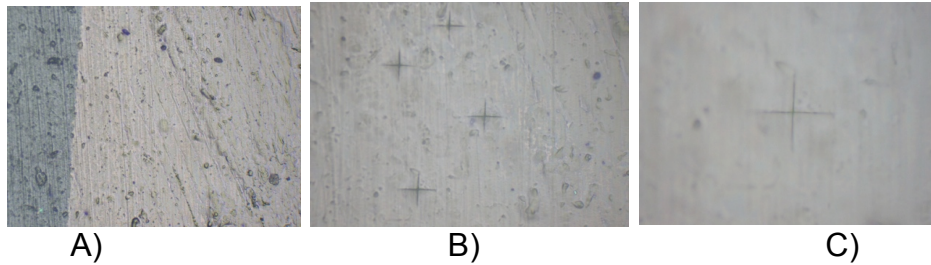


Figura 40. Superficie del Nafión 20% B)Indentaciones a la muestra de Nafión® 20%(Aumento 20x) C) Indentación a la muestra de Nafión 20% (Aumento 50X)

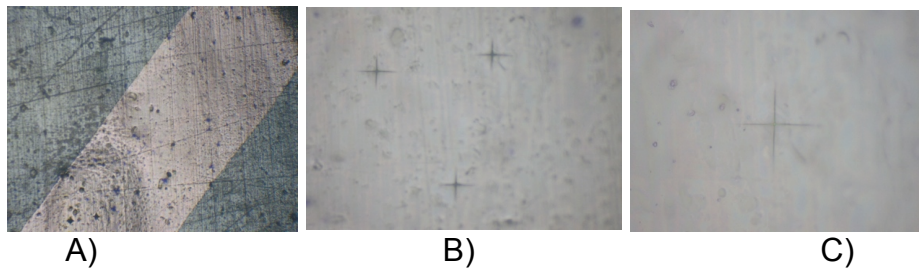


Figura 41. A)Superficie del Nafión 30% B)Indentaciones a la muestra de Nafión 30%(Aumento 20x) C) Indentación a la muestra de Nafión 30% (Aumento 50X)

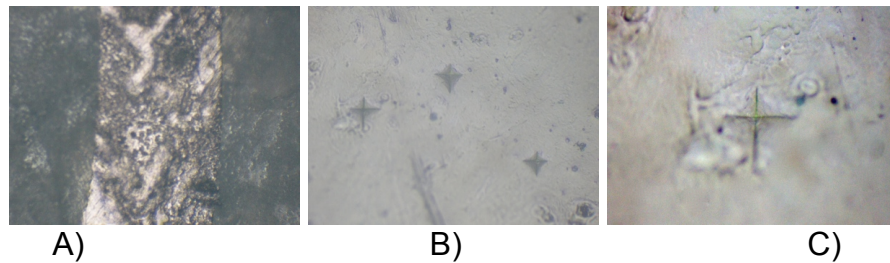


Figura 42. A)Superficie del Nafión al 40% B)Indentaciones a la muestra de Nafión al 40%(Aumento 20x) C) Indentación realizada a la muestra de Nafión al 40% (Aumento 50X).

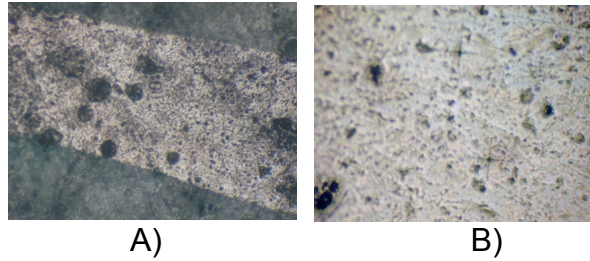


Figura 43. A)Superficie del Nafión 50% B)Indentaciones a la muestra de Nafión 50% (Aumento 20X)

Con los valores de los extremos de las diagonales de la indentación el sistema entrega el resultado en dureza Vickers para una carga de 10 gramos tabulado a continuación en la Tabla 12:

	H (Vickers)	H(MPa)
Nafión®	1,6	15,69
Nafión 10%	2,1	20,59
Nafión 20%	1,2	11,77
Nafión 30%	1,6	15,69
Nafión 40%	2,0	19,61
Nafión 50%	1,4	13,73

Tabla 13. Dureza del las muestras de Nafión a diferentes concentraciones.

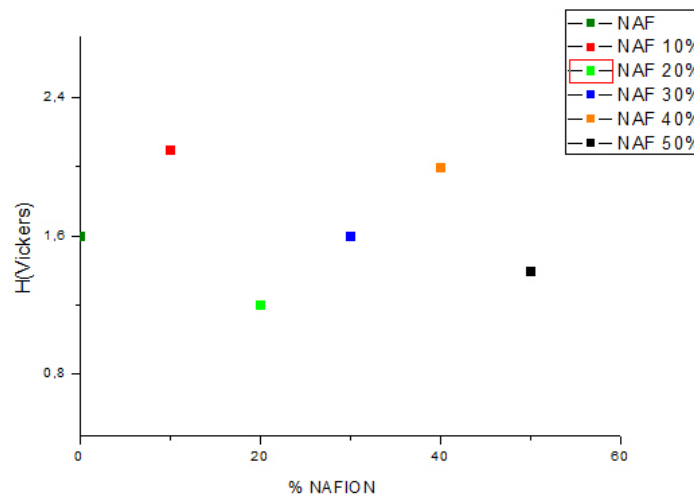


Figura 44. Resultados de la microindentación para las muestras de Nafión a diferentes concentraciones.

Según los resultados anteriores se observa en primer lugar algunas superficies bastante rugosas lo que dificulta registrar los datos de los extremos de las diagonales generando un poco de imprecisión en los datos, cabe recordar que las muestras se sometieron a un pre-tratamiento de pulido para facilitar las indentaciones.

Al comparar los datos obtenidos la muestra de Nafión al 10% presenta mayor dureza en comparación a las demás muestras, seguida de la muestra de Nafión al 40%, mientras que la muestra de Nafión al 20% presenta el valor mas bajo de dureza. Además la muestra de Nafión® presenta una dureza similar a la muestra de Nafión al 30%, seguida con una dureza inferior de la muestra de Nafión al 50%.

5.3 INDENTACIÓN DE PELICULAS DE PVA-H₃PO₂-TiO₂

NANOINDENTACIÓN

Los diagramas carga-desplazamiento reflejan el comportamiento de los materiales cuando se someten a ensayos de tensión, con ayuda de este análisis para las muestras de TiO₂ (1%, 2.5%, 5%, 7.5%, 10%) se identificaron propiedades fundamentales, tales como, los módulos de elasticidad (E) y dureza (H) , esto se logró utilizando el método Oliver – Pharr, además, con la medición del área bajo la curva se determinaron las energías plásticas (U_e), elásticas (U_p) y porcentaje de recuperación a la deformación. Estos resultados se presentan a continuación en la figura 45:

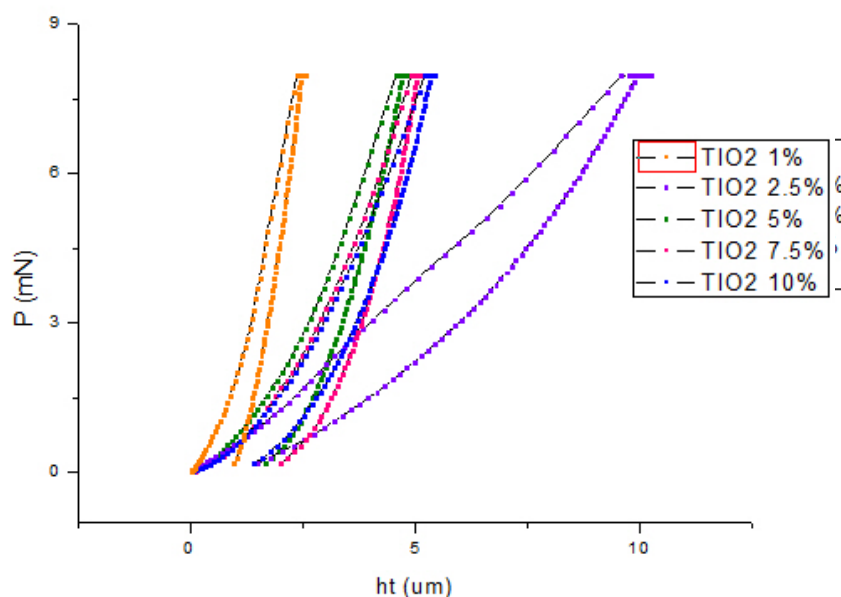


Figura 45. Curvas Carga-Desplazamiento a diferentes concentraciones de TiO_2 (1%, 2.5%, 5%, 7.5%, 10%).

Las tendencias de las curvas carga-desplazamiento que se observaron en la figura anterior muestran que la curva TiO_2 al 1% tiene mayor pendiente de descarga, lo que indica un alto módulo de elasticidad en comparación con las curvas restantes, cabe resaltar que las curvas de TiO_2 al 2.5%, 5%, 7.5% presentan pendientes de descarga similares. Así mismo la curva TiO_2 al 10%, muestra menor área bajo la curva lo que implica menor almacenamiento de energía frente a la carga mecánica.

Los resultados del análisis de las curvas carga-desplazamiento de las muestras de TiO_2 a diferentes concentraciones de (1%, 2.5%, 5%, 7.5%, 10%) para las cargas determinadas (1.99mN, 7.97mN, 13.9mN, 19.9mN, 25.9mN, 31.9mN, 37.8mN, 43.9mN, 49.8mN, 55.7mN) se muestran en las Tablas 14, 15, 16, 17 y 18.

TiO ₂ 1%					
P (mN)	deformacion	H (MPa)	E (MPa)	Up (nJ)	Ue (nJ)
1,99	35,61	124,05	766,75	0,517	0,812
7,96	33,63	87,90	485,25	3,857	7,747
13,90	33,73	84,57	443,71	7,117	17,900
19,90	39,43	68,30	304,20	18,888	44,460
25,90	31,17	36,60	249,75	31,700	57,775
31,90	25,50	24,46	218,60	39,000	72,280
37,80	28,06	29,00	226,88	48,975	99,500
43,80	28,15	33,14	258,00	51,020	115,200
49,80	28,43	39,54	300,00	51,714	128,857
55,80	20,55	27,43	329,78	120,777	129,622

Tabla 14. Valores medios de dureza, módulo de elasticidad, Energías plásticas, elásticas y porcentaje de recuperación de las películas a diferentes cargas (P) para el TiO₂ 1%

TiO ₂ 2,5%					
P (mN)	deformacion	H (Mpa)	E (Mpa)	Up (nJ)	Ue (nJ)
1,99	57,07	101,25	223,50	0,62	2,115
7,96	46,14	11,93	41,30	11,00	31,150
13,90	41,49	7,92	32,55	23,20	77,000
19,90	43,22	6,02	24,85	38,20	147,500
25,90	54,46	8,39	21,40	45,90	291,000
31,90	54,86	6,97	17,60	51,20	437,000
37,80	45,87	4,44	16,20	78,80	441,000
49,80	32,47	26,45	169,45	43,06	189,636
55,78	24,71	20,02	189,10	105,99	195,800

Tabla 15. Valores medios de dureza, módulo de elasticidad, Energías plásticas, elásticas y porcentaje de recuperación de las películas a diferentes cargas (P) para el TiO₂ 2.5%

TiO ₂ 5%					
P (mN)	%deformación	H (Mpa)	E (Mpa)	Up (nJ)	Ue (nJ)
1,99	27,10	29,47	214,57	0,945	1,241
7,96	56,16	24,58	176,11	5,033	11,360
13,90	47,81	26,59	156,56	9,166	28,811
19,88	51,07	27,34	150,11	13,655	51,522
25,90	53,77	31,01	154,25	18,200	78,037
31,90	68,48	31,27	146,62	23,087	110,962
37,80	34,30	34,10	144,25	25,387	148,750
43,80	60,54	33,14	142,00	29,062	189,125
49,80	66,69	34,03	141,50	32,162	232,500
55,80	81,89	23,69	144,57	101,414	242,142

Tabla 16. Valores medios de dureza, módulo de elasticidad, Energías plásticas, elásticas y porcentaje de recuperación de las películas a diferentes cargas (P) para TiO₂ 5%

TiO ₂ 7.5%					
P (mN)	%deformacion	H (Mpa)	E (Mpa)	Up (nJ)	Ue (nJ)
1,99	25,26	24,64	260,20	0,970	1,146
7,96	25,14	23,12	230,44	5,913	9,145
13,90	25,92	22,51	216,14	11,682	21,757
19,90	29,82	25,38	239,00	17,500	35,883
25,90	29,01	28,03	254,29	23,471	52,942
31,90	44,50	28,62	263,00	29,875	70,525
37,80	27,40	30,83	277,67	35,522	90,266
43,80	27,22	27,94	266,00	42,500	114,000
49,80	27,68	30,28	279,60	47,080	133,000
55,77	21,22	25,83	297,17	100,900	132,666

Tabla 17. Valores medios de dureza, módulo de elasticidad, Energías plásticas, elásticas y porcentaje de recuperación de las películas a diferentes cargas (P) para TiO₂ 7.5%

TiO ₂ 10%					
P (mN)	%deformacion	H (Mpa)	E (Mpa)	Up (nJ)	Ue (nJ)
1,99	25,95745	33,83	255,00	0,946	1,228
7,96	27,96329	40,46	226,13	5,462	10,620
13,90	31,89231	29,54	180,90	11,197	27,250
19,90	30,99677	27,11	172,40	17,400	46,780
25,90	28,77705	21,27	161,60	22,720	67,300
31,90	30,46197	22,60	159,27	27,245	95,209
37,80	31,08327	23,53	160,36	31,736	126,000
43,80	31,94487	25,01	164,91	37,318	155,727
49,80	32,47982	26,45	169,45	43,063	189,636
55,78	24,71111	20,02	189,10	105,990	195,800

Tabla 18. Valores medios de dureza, módulo de elasticidad, Energías plásticas, elásticas y porcentaje de recuperación de las películas a diferentes cargas (P) para el TiO₂ 10%.

La introducción de partículas nanométricas en una matriz polimérica es una estrategia utilizada para producir nuevos materiales híbridos con mejores propiedades.[4] Por tanto, en la figura 46. se estudia el comportamiento de la dureza versus Carga de un material híbrido PVA-H₃PO₂ con nanopartículas de TiO₂ a diferentes concentraciones.

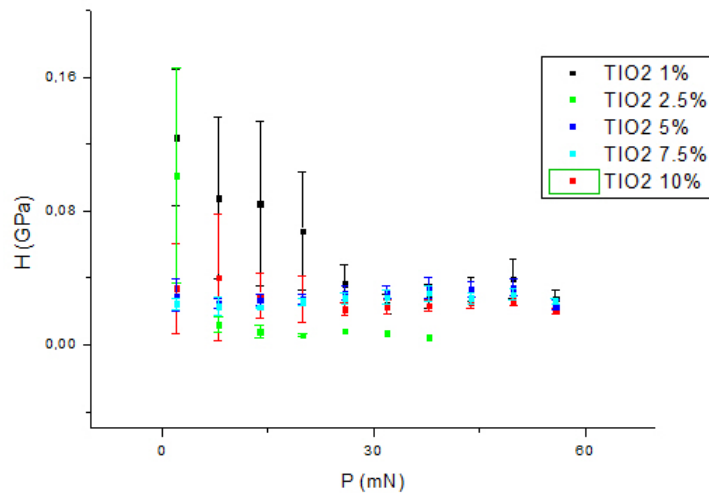


Figura 46. Dureza vs Carga a diferentes concentraciones de TiO₂ (1%, 2.5%, 5%, 7.5%, 10%)

En la figura anterior se observa que a medida que aumenta la carga disminuye la dureza hasta un punto cercano a los 20 mN donde la dureza se estabiliza, es decir no se presenta un aumento significativo en su valor. Ya que la dureza es una medida de la resistencia de un material a la deformación permanente (plástica) en su superficie, o sea la resistencia que opone un material a ser rayado o penetrado es importante resaltar que dependiendo de la carga aplicada y la geometría de la huella dejada se obtiene el valor de dureza, por tanto se puede explicar con claridad porque a medida que aumenta la carga la dureza disminuye hasta un punto de dureza mínima.

Por otro lado la muestra de TiO_2 al 1% presenta mayor dureza en comparación a las demás muestras, mientras que la película de TiO_2 al 2.5% es la que presenta menor dureza. También se evidencia que la muestra de TiO_2 10%, no presenta casi variación en su dureza a medida que aumenta la carga al igual que la muestra de TiO_2 al 5%.

Cabe anotar que estos materiales son creados introduciendo, en bajo porcentaje, nanopartículas en un material base llamado matriz. Con el resultado se obtiene materiales con propiedades distintas a las de los materiales constituyentes. Por ejemplo en propiedades mecánicas (como la rigidez y la resistencia). Sin embargo, las propiedades mecánicas de este tipo de materiales dependen en gran medida de una dispersión homogénea de la carga anisotrópica (es la propiedad general de la materia según la cual determinadas propiedades físicas varían según la dirección en que son examinadas)

Otra propiedad importante es el módulo de Young E , es la constante que relaciona la tensión con la deformación. Es la pendiente a bajas deformaciones en la curva carga-desplazamiento. Este término está relacionado con la rigidez, la cual es la “dificultad” que se tiene para deformar una muestra. A continuación se representa

como se comporta el módulo de elasticidad a medida que aumenta la carga de indentación.

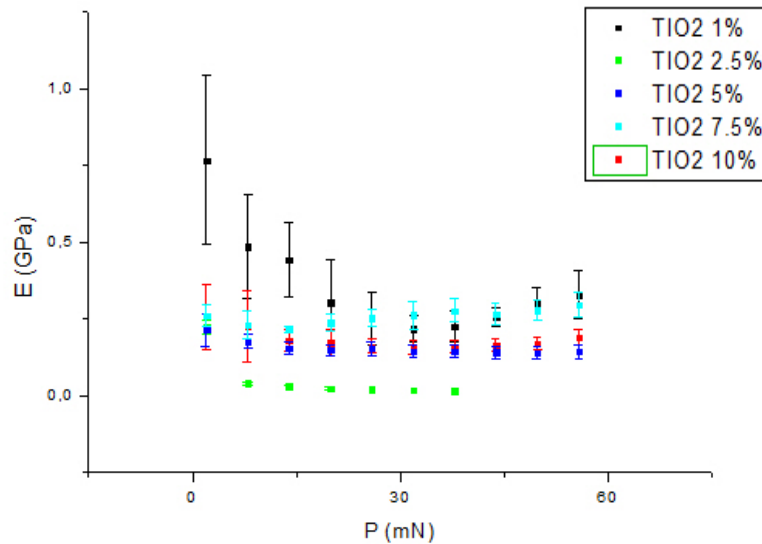


Figura 47. Módulo de Young vs Carga a diferentes concentraciones de TiO_2 (1%, 2.5%, 5%, 7.5%, 10%).

En la grafica anterior (Figura 47) se evidencia que tiene una mayor rigidez la película de TiO_2 1% sin importar la carga a la que este sometida. También se observa que las muestras de TiO_2 5% y al 10% presentan valores muy cercanos de módulo de elasticidad a diferentes cargas además estas muestras presentan tendencia lineal en su comportamiento. La película de TiO_2 al 2.5% presenta valores muy pequeños y alejados del resto de las curvas.

Si a un material polimérico le agregamos una segunda fase no polimérica en este caso TiO_2 , este último, en general, de mayor módulo de elasticidad que la matriz (fase polimérica), el nuevo material compuesto tendrá como resultado un mayor módulo que el polímero sólo. Aunque se crean materiales de mayor rigidez, o

mayor módulo elástico se pueden presentar desventajas como pérdida en la resistencia al impacto o pérdida de la energía plástica en la muestra.

Para entender el comportamiento de un polímero con otro componente cerámico como el TiO_2 , para modificar algunas propiedades es necesario aplicar la regla de mezclas la cual se especifica a continuación:

$$\text{MÍNIMO : } E_c = \frac{E_m E_f}{E_m V_f + E_f V_m} \quad (2)$$

En donde m: matriz f: fase dispersa

Esta ecuación permite predecir el comportamiento del módulo elástico y de la carga a la tracción de los materiales compuestos. Se basa en el módulo de las fases constituyentes del material y de sus porcentajes de aportación al compuesto expresado en volúmenes. El módulo del PVA- H_3PO_2 se calculo a partir de los datos experimentales obtenidos con anterioridad mientras que el valor del módulo de elasticidad para el TiO_2 (102,8 MPa) se obtuvo del portal de MEMS y Nanotechnology community. [30],[2].

Esta regla describe un módulo de elasticidad mínimo, el cual, se muestra en la tabla 18.

	Fracción Volumen PVA- H_3PO_2	Fracción Volumen TiO_2	Módulo Mínimo (MPa)
TiO_2 1%	0,99	0,01	391,56
TiO_2 2.5%	0,975	0,025	375,58
TiO_2 5%	0,95	0,05	351,65
TiO_2 7.5%	0,925	0,075	330,59
TiO_2 10%	0,9	0,1	311,91

Tabla 19. Módulo de elasticidad Mínimo a diferentes concentraciones de TiO_2 (1%, 2.5%, 5%, 7.5%, 10%).

El limite inferior corresponde con la condición en la que tanto la matriz como la fase partícula se encuentran en un estado de igual tensión, mientras que el limite superior representa la condición de igual deformación, el limite superior no se utiliza debido a que describe el comportamiento de una fibra. Sin embargo el valor del modulo mínimo es superior a los valores encontrados experimentalmente por lo tanto se puede decir que la porosidad de las muestras ha influenciado en gran medida esta medición además de factores externos como la temperatura ambiente.

Al continuar análisis se estudiara el comportamiento de la energía plástica vs la elástica a diferentes cargas antes de realizar una comparación de ellas para cada muestra de TiO_2 a diferentes concentraciones. Por lo tanto en las figuras 48, 49, 50, 51 y 52 se observa la energía plástica/ energía elástica vs carga.

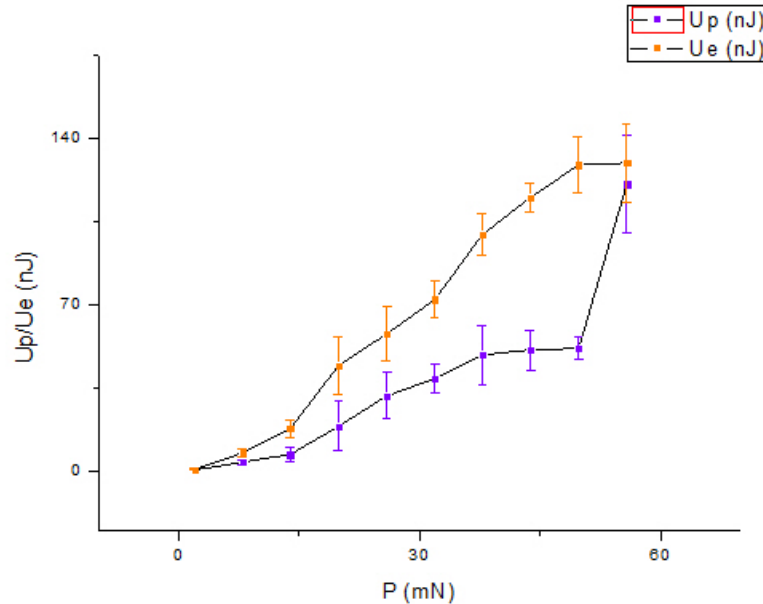


Figura 48. energía plástica/ energía elástica vs carga para la muestra de TiO_2 al 1%

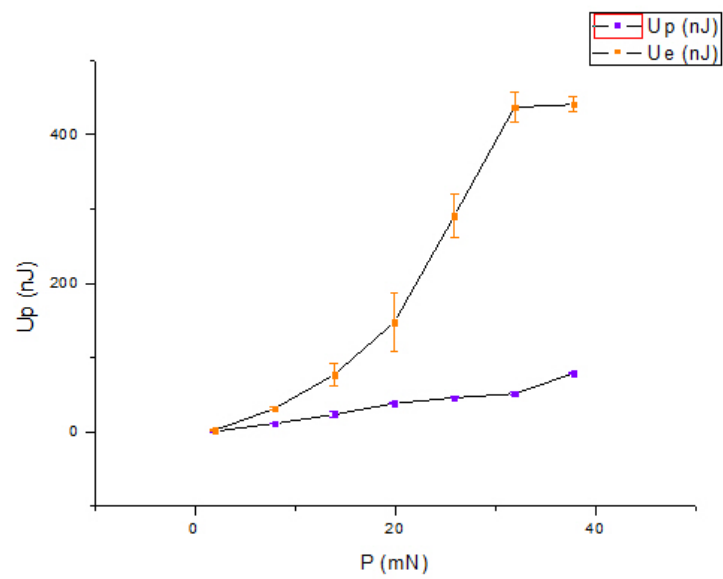


Figura 49. Energía plástica/ energía elástica vs carga para la muestra de TiO_2 al 2,5%

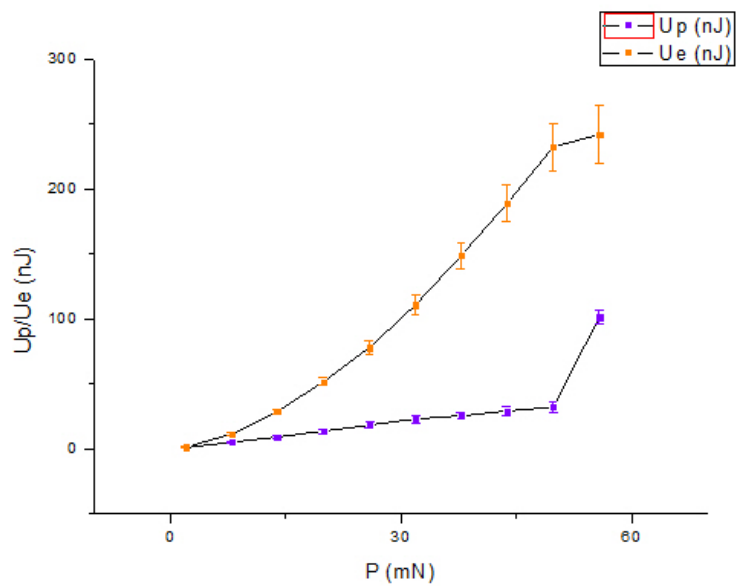


Figura 50. energía plástica/ energía elástica vs carga para la muestra de TiO_2 al 5%

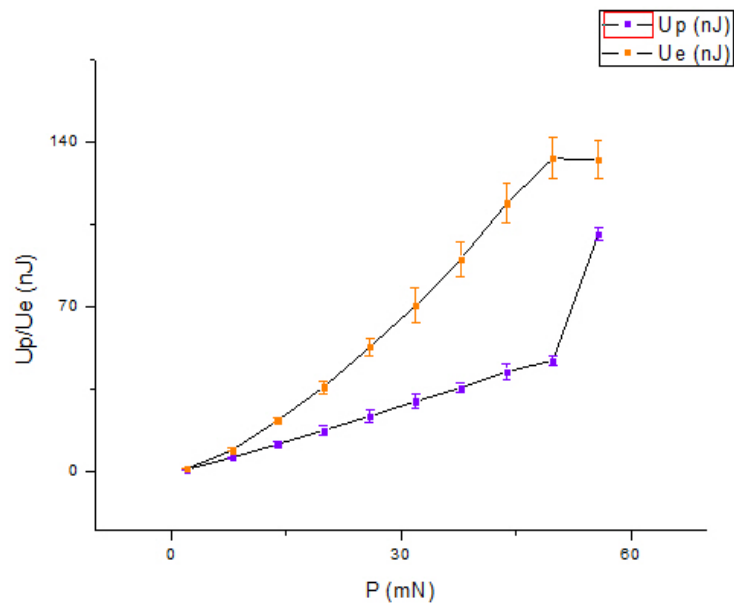


Figura 51. energía plástica/ energía elástica vs carga para la muestra de TiO₂ al 7,5%

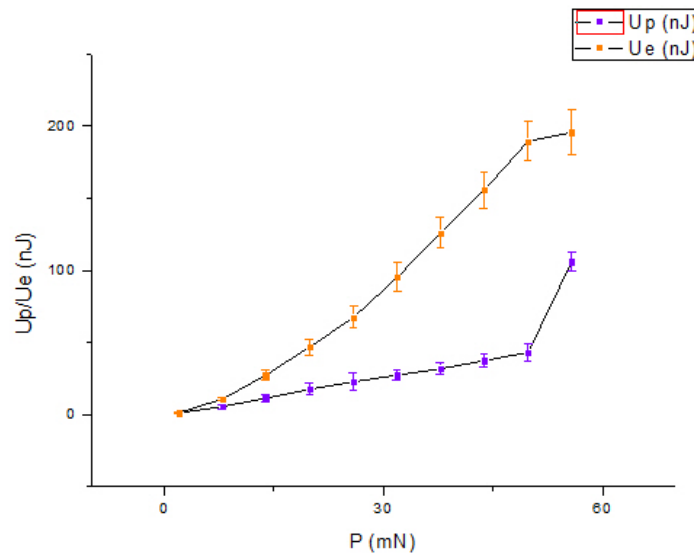


Figura 52. energía plástica/ energía elástica vs carga para la muestra de TiO₂ al 10%

En las figuras donde se representan la energía plástica/ energía elástica vs carga a diferentes concentraciones de TiO_2 , se observa que la energía elástica es mayor que la energía plástica del sistema lo que indica que las muestras se recuperan con facilidad de la indentación, lo que concuerda con porcentajes de deformación máximos de 44%. Además se observa que en todas las curvas el ultimo punto de la energía plástica tiene un aumento y una disminución en la energía elástica.

Para continuar con el análisis es importante estudiar como se comporta la energía elástica y la energía plástica en comparación con cada muestra, como se presenta a continuación en las Figura 53 y la Figura 54 respectivamente.

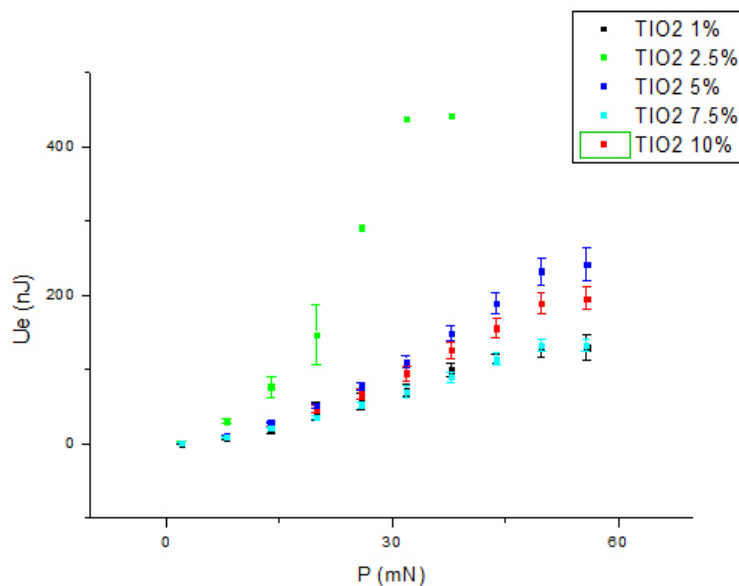


Figura 53. Energía elástica vs Carga a diferentes concentraciones de TiO_2 (1%, 2.5%, 5%, 7.5%, 10%).

La energía elástica muestra un comportamiento ascendente, a mayor carga, mayor energía elástica. Se evidencia que la muestra de TiO_2 al 2.5% tiene un comportamiento ascendente mas pronunciado que las demás muestras.

La energía elástica de deformación es aquella que ocasiona cambios termodinámicos reversibles en la muestra por lo tanto al presentarse un aumento de esta energía la película tiene tendencia a no deformarse y recuperarse en gran medida de la indentación. Sin embargo se encuentra que la muestra con mayor porcentaje de deformación es la de TiO_2 al 2.5% con deformación hasta del 57%, mientras que muestras como la de TiO_2 al 5% presenta deformación a mayor carga hasta del 81%. Las películas de TiO_2 al 7.5% y TiO_2 al 10% presentan pequeñas deformación hasta del 40%.

Por otra parte en la siguiente figura se presenta el comportamiento de la energía plástica vs carga a diferentes concentraciones de TiO_2 .

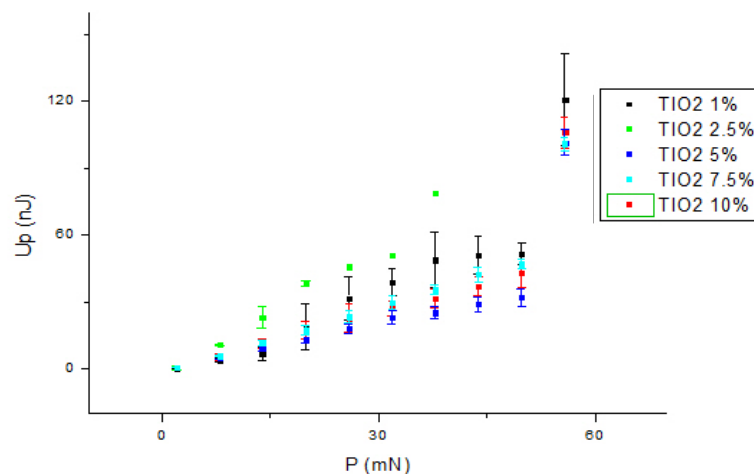


Figura 54. Energía Plástica vs Carga a diferentes concentraciones de TiO_2 (1%, 2.5%, 5%, 7.5%, 10%)

La energía plástica nos da una medida de cuanta energía no se recuperó después de la indentación es decir aquella que genera cambios termodinámicos irreversibles que se presentan en la muestra, por tanto al comparar la energía plástica de las muestras de TiO_2 a diferentes concentraciones (1%, 2.5%, 5%,

7.5%, 10%) se distingue que al aumentar la carga aumenta la energía plástica. Además se observa que la muestra de TiO_2 al 5% es la que menos energía plástica presenta a medida que aumenta la carga de indentación.

Es importante resaltar que en la ultima indentación de mayor carga, se presenta un aumento considerable en la energía plástica del sistema.

MICROINDENTACIÓN

La prueba de microindentación inicia con la búsqueda de una superficie en la muestra que sea adecuada para realizar la indentación, esto se realizó por medio del microscopio monocular del indentador el cual mostro el siguiente resultado:

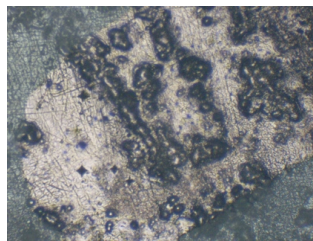


Figura 55. Superficie de la película de TiO_2 al 1% (aumento 5x)

Con ayuda de esta superficie se realizan varios ensayos en donde se registran los extremos de las diagonales de la indentación (ver Figura 56).

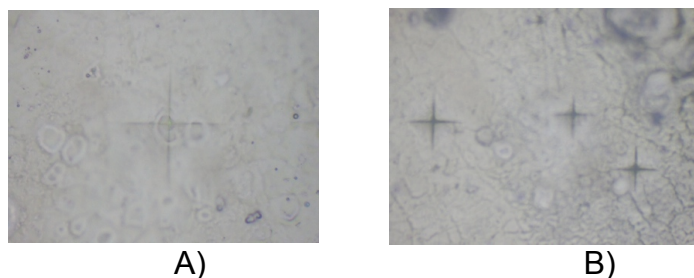


Figura 56. Indentaciones a la película de TiO_2 1% A) Aumento 50X B) Aumento 20X.

Este mismo procedimiento se realizo para las películas de TiO_2 al 2.5%, 5%, 7.5% y 10% de concentración, por lo cual se presentas los siguientes resultados:

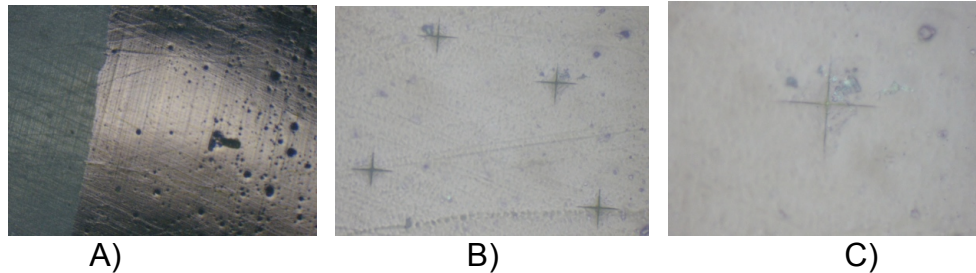


Figura 57. Superficie del TiO_2 al 2.5% B) Indentaciones realizadas a la muestra de TiO_2 al 2.5% (Aumento 20x) C) Indentación realizada a la muestra de TiO_2 al 2.5% (Aumento 50X)

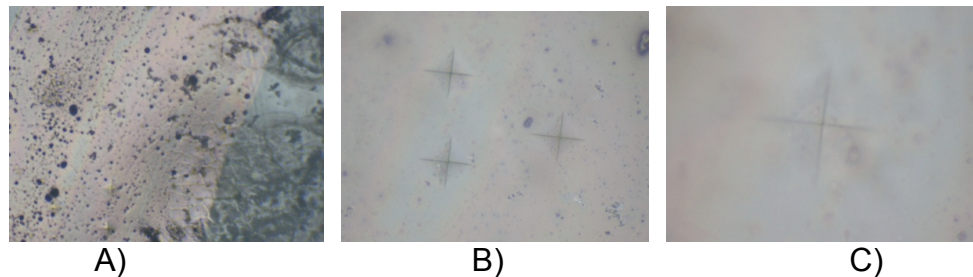


Figura 58. Superficie del TiO_2 al 5% B) Indentaciones realizadas a la muestra de TiO_2 al 5% (Aumento 20x) C) Indentación realizada a la muestra de TiO_2 al 5% (Aumento 50X)

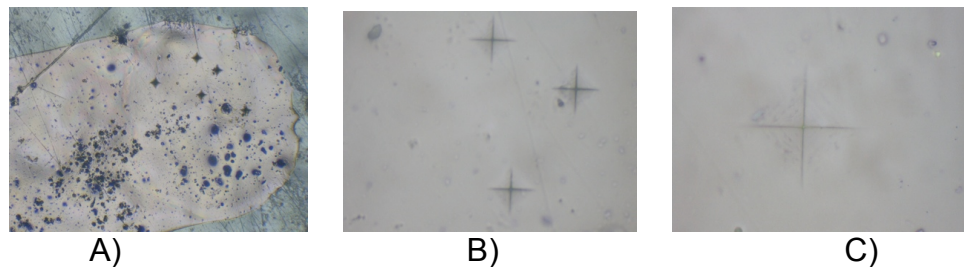


Figura 59. Superficie del TiO_2 al 7.5% B) Indentaciones realizadas a la muestra de TiO_2 al 7.5% (Aumento 20x) C) Indentación realizada a la muestra de TiO_2 al 7.5% (Aumento 50X)

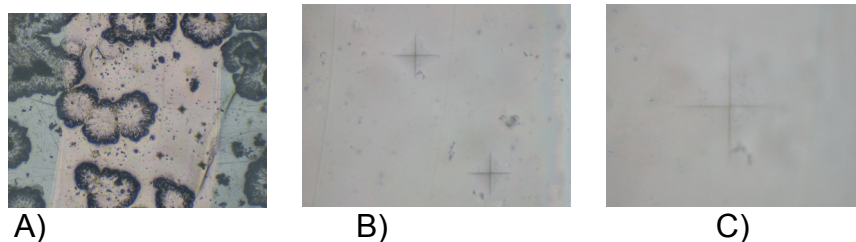


Figura 60. Superficie del TiO_2 al 10% B) Indentaciones realizadas a la muestra de TiO_2 al 10% (Aumento 20x) C) Indentación realizada a la muestra de TiO_2 al 10% (Aumento 50X)

Con los valores de los extremos de las diagonales de la indentación el sistema entrega el resultado en dureza Vickers para una carga de 10 gramos tabulado a continuación:

	H (Vickers)	H(MPa)
TiO_2 al 1%	1,3	12,75
TiO_2 al 2,5%	2,4	23,54
TiO_2 al 5%	1,3	12,75
TiO_2 al 7,5%	1,8	17,65
TiO_2 al 10%	1,4	13,73

Tabla 20. Dureza de las muestras de TiO_2 a diferentes concentraciones para el ensayo de microindentación.

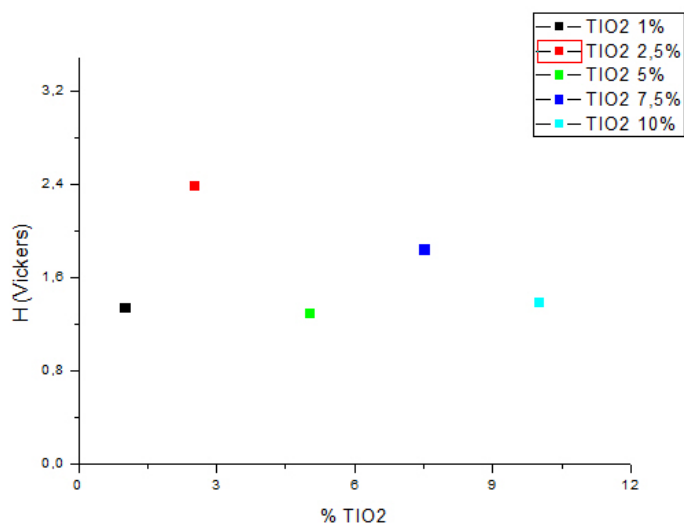


Figura 61. Resultados de la microindentación para TiO_2 al diferentes concentraciones.

En la Figura 61 se puede observar que la muestra con mayor dureza es la de TiO_2 al 2.5% seguida de la película de TiO_2 al 7,5%. Pero las muestras de TiO_2 al 1%, 5% y 10% tienen valores de dureza similares.

los resultados anteriores muestran superficies muy rugosas lo que dificulta registrar los extremos de las diagonales generando imprecisión en los datos tomados.

5.4 COMPARACIÓN DE TECNICAS

El ensayo de indentación consiste en hacer penetrar un indentador, de forma geométrica conocida, en un material para determinar su dureza. Sin embargo con la aparición de nuevos materiales como capas finas, materiales compuestos, o materiales nanoestructurados este ensayo ha tenido que adaptarse con las nuevas dimensiones de estos materiales. Entonces aparecieron equipos de indentación instrumentada tales como el nanoindentador y el microindentador. Cada uno de estos equipos generan 2 técnicas, los cuales, son ensayos que se han convertido en un método estándar para caracterizar un material, y es debido a que estas técnicas representan un método experimental práctico y no-destructivo para evaluar propiedades básicas como la dureza de muestras de tamaño pequeño.

Cabe anotar que la principal diferencia entre la nanoindentación y la microindentación radica en que en esta ultima técnica no toma en cuenta la recuperación de la huella para la medición de la dureza por debido al método óptico que utiliza, por tanto los valores de dureza obtenidos por esta técnica difieren en gran medida con los obtenidos en la nanoindentación. Asimismo las cargas aplicadas en nanoindentación reportan mayores durezas y módulos de elasticidad debido al pequeño campo de esfuerzos incluye menos defectos como porosidades, micro grietas o cambio de fase en el volumen censado en la muestra.

Es importante resaltar que la nanoindentación es un método desarrollado para evitar medir la huella de indentación. La carga aplicada (P) frente a la profundidad de penetración (h) está medida mientras el indentador penetra y se retira del material. Las curvas de carga frente a la profundidad de penetración permiten calcular la dureza, H , y el módulo de Young, E , del material sin visualizar la huella de indentación. [31]

Como la nanoindentación solicita pequeñas regiones del material, se trata de una deformación local y además toda la zona deformada está confinada por la presión hidrostática del resto del material. Por lo tanto, la nanoindentación permite introducir tensiones muy grandes en el material, en magnitudes del orden de la dureza, y también producir deformación plástica de un material frágil, a temperatura ambiente. Por otro lado la microindentación solicita un volumen más grande y la deformación depende de los diferentes defectos en todo el volumen del material convirtiéndose en una medición imprecisa debido a la dificultad en la medición de la longitud de la grieta .

Además para la microindentación no se realizaron pruebas a diferentes cargas debido a que el material tiene poco grosor y a cargas superiores a los 10 gramos se presentaría campo de esfuerzos generados que atravesaría la muestra hasta el porta sustratos, en este caso la placa de vidrio, lo que impidió un análisis mas riguroso en esta prueba.

5.5 COMPARACIÓN DE RESULTADOS

Las películas delgadas son estructuras sólidas, tan delgadas que se puede despreciar muchos efectos físicos en su grosor, además estas películas pueden hacerse con cualquier tipo de material, incluidos metales, óxidos metálicos y sustancias orgánicas. En este trabajo se utilizaron diferentes muestras

constituidas con diferentes materiales los cuales afectan las propiedades mecánicas del material.

Al comparar las películas de Nafión a diferentes concentraciones con las películas de PVA y PVA-H₃PO₂ encontramos que la muestra de Nafión al 50% presenta mayor módulo de elasticidad el cual indica cuánto un material resiste la deformación.

Al comparar las películas de TiO₂ con las películas de PVA y PVA-H₃PO₂ encontramos que la película de PVA presenta mejores propiedades mecánicas, dureza y modulo de elasticidad que las películas de TiO₂ y PVA-H₃PO₂. Sin embargo, la película de PVA-H₃PO₂ presenta mejores propiedades mecánicas que las películas de TiO₂, como se aprecia a continuación en las tablas 21 y 22.

PVA		PVA-H ₃ PO ₂	
H (MPa)	E (MPa)	H (MPa)	E (MPa)
94,74	1755	46,33	404,43

Tabla 21. Dureza y Modulo de elasticidad de las películas de PVA y PVA-H₃PO₂

NAFION 50%		NAFION 40%		NAFION 30%		NAFION 20%		NAFION 10%	
H	E	H	E	H	E	H	E	H	E
240,96	505,0	15,26	90,16	22,70	169,50	69,99	219,0	22,00	206,00
TiO ₂ 1%		TiO ₂ 7.5%		TiO ₂ 5%		TiO ₂ 2,5%		TiO ₂ 10%	
H	E	H	E	H	E	H	E	H	E
27,43	329,78	25,83	297,17	23,69	144,57	20,02	189,10	20,02	189,10

Tabla 22. Dureza y Modulo de elasticidad (MPa) de las películas Nafión y TiO₂ a diferentes concentraciones.

Por otro lado, al hacer estudio comparativo de las propiedades mecánicas de películas de PVA-H₃PO₂-NAFION y de películas de PVA-H₃PO₂-TiO₂ encontramos que las películas de Nafión al 20% y 50% presentan mejores propiedades mecánicas y buena recuperación a la deformación.

En términos generales las películas de PVA-H₃PO₂-TiO₂ son las que presentan

una disminución considerable de las propiedades esto se presenta debido a que se puede presentar inmisibilidad de la mezcla dado a la naturaleza de los componentes, además la superficie de las partículas de TiO_2 y el polímero se comportan como un poro.

5. CONCLUSIONES

- * La película de PVA presenta mejores propiedades mecánicas que la película de PVA-H₃PO₂. La muestra de PVA presenta dureza promedio de 130.202Mpa mientras que la película de PVA-H₃PO₂ tiene una dureza promedio de 59.289Mpa.
- * Las películas de PVA-H₃PO₂-Nafión presentan un comportamiento variable en sus propiedades mecánicas debido a la formación de fases al aumentar la concentración de Nafión.
- * La muestra de Nafión al 20% y al 50% presentan una mejoría en las propiedades mecánicas (Nafión 20% dureza promedio de 175.446Mpa y módulo de elasticidad promedio 602.3MPa; Nafión 50% dureza promedio de 360.966Mpa y módulo de elasticidad promedio 1.0312GPa) en comparación con las películas de PVA y de PVA- H₃PO₂ las cuales presentan durezas promedio de 130.202Mpa y 59.289Mpa respectivamente.
- * Al hacer un estudio comparativo de las propiedades mecánicas de películas de PVA-H₃PO₂-Nafión (durezas cercanas a los 30MPa y módulos de elasticidad hasta de 500Mpa) y de películas de PVA-H₃PO₂-TiO₂ (durezas alrededor de 20MPa y módulos de elasticidad hasta de 329MPa)se obtuvo que las películas de PVA-H₃PO₂-Nafión presentan mejores propiedades mecánicas y buena recuperación a la deformación.
- * Las películas de PVA-H₃PO₂-TiO₂ no presentan buenas propiedades mecánicas (durezas inferiores a 20Mpa), sin embargo presentan porcentajes de deformación pequeños a excepción de la película de PVA-H₃PO₂-TiO₂ al 5% con un porcentaje de deformación promedio de 54,781%.

7. RECOMENDACIONES

- * Realizar pruebas en películas de PVA-H₃PO₂ a diferentes concentraciones de H₃PO₂.
- * Realizar pruebas de microindentación con mas cargas hasta que se presente fractura en las muestras, estas nuevas películas deben presentar mayor grosor para soportar la prueba de microindentación.
- * Realizar pruebas mecánicas en películas de PVA-H₃PO₂-Nafion-TiO₂ a diferentes concentraciones para estudiar su comportamiento.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Yepes Martínez J.O. Estudio de las propiedades térmicas y eléctricas del compuesto copolímero polipirrol estireno-butadieno (PPy-SBR). Cali (Colombia). 2010. Trabajo de grado (Máster en ingeniería Química) Universidad del Valle. Facultad de ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.
- [2] Basante Romo M.J., Benavides Guerrero J.A. Obtención de una matriz nanoceramica de TiO_2 reforzada con nanotubos de carbono. Cali (Colombia). 2010. Trabajo de grado (Ingeniero Químico) Universidad del Valle. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.
- [3] Figueroa R., Chirinos F., Talledo A. Estudios de nanoindentación en recubrimientos de TiVN y TiN sobre acero AISI-316 y HSS. Revista de la Facultad de Ciencias de la UNI –REVCUNI. Lima Perú. Volumen 5 No. 1. JULIO- 2001.
- [4] Cabrera J., Paredes C, Urdy E., Santiago J. Preparación y caracterización de películas de alcohol polivinílico conteniendo nanopartículas de TiO_2 . Revista iberoamericana de Polímeros. Volumen 8(4), Septiembre de 2007.
- [5] Arroyave Franco M. Nanocaracterización estructural y mecánica de recubrimientos duros de TiN y ZrN producidos por descarga de arco pulsado. Manizales (Colombia). 2004. Trabajo de grado (Máster en ciencias Físicas) Universidad Nacional sede Manizales. Facultad de ciencias y administración. Departamento de física y Química.
- [6] Carrera M. C., Monasterio F.E. Preparación y caracterización de membranas de polivinil alcohol/montmorillonita. Salta (Argentina). 2008.
- [7] Echeverri C. E., Vallejo C., Londoño M. E. Síntesis y caracterización de alcohol polivinílico por la técnica de congelamiento/descongelamiento para aplicaciones medicas. Escuela de Ingeniería de Antioquia, Medellín (Colombia). Diciembre 2009.
- [8] Gómez M.A. Plásticos solubles en agua. El rincón de la Ciencia nº 15. Madrid, (Febrero-2002)
- [9] González Trujillo Y. F., Vargas Zapata R. A.. Estudio de las propiedades termodinámicas y eléctricas de materiales compuestos poliméricos basados en el Poli(vinil alcohol) (PVA) + H_3PO_2 + TiO_2 , Revista Iberoamericana de Polímeros Volumen 12(2), Marzo de 2011.

- [10] Alpaya S., Handan A., Irfan, AR, Muzaffer B. Síntesis y caracterización de Membranas basadas en un Soporte de sílice, FOSFOLANMIŞ Poli (alcohol vinílico). Vol. 25, n ° 4, 693-699, 2010. Ankara, Turquía.
- [11] Lárez Velásquez C. Introducción a los polielectrólitos. Grupo de Polímeros, Facultad de Ciencias Departamento de Química, Universidad de los Andes, Bogotá Colombia. EIP-2003 Cuarta sesión
- [12] Jing L., Park J. K., Moore R. B., Madsen L. A. Acoplamiento lineal de la alineación con el transporte en un polímero de membrana de electrolito. Departamento de química del Colegio de Ciencias de las macromoléculas y las interfaces del Instituto Tecnológico de Virginia, Estados Unidos.
- [13] Diebold U. *Surf. Sci. Rep.* 2003; 48: 53-229.
- [14] Fujishima A, Hashimoto K, Watanabe T. *TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and applications*. Tokyo (Japón): BKC, 1999.
- [15] Jang HD, Kim SK, Kim SJ. *J. Nanopart. Res.* 2001; 3: 141-147.
- [16] Fernández Ibáñez P. Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: Aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas. Granada, España. Tesis Doctoral. Universidad de Granada, Departamento de Física Aplicada.
- [17] Donoso E., Materiales de Ingeniería, Facultad de Cs. Físicas y Matemáticas Universidad de Chile, 2007.
- [18] Car E., Oller S., Oñate E. Tratamiento Numérico de los Materiales Compuestos. Barcelona, España. Primera Edición, Julio 2000. ISBN: 84-89925-66-6
- [19] Askeland D. R., Phule P. P. Ciencia e ingeniería de los materiales. Cuarta edición. México. Thomson Editores S.A. ISBN 0-534-95373-5.
- [20] Askeland D. R., Ciencia e ingeniería de los materiales. Tercera edición. México. Thomson Editores S.A. ISBN 968-7529-36-9.
- [21] Esparza Ramírez A. Trazabilidad y unificación de las escalas de dureza., XIV Seminario Nacional de Metrología, Aguascalientes, Ags 1998. México.
- [22] Fabrica Argentina de Válvulas y Accesorios "Giron S.A.I.C" CTE.CARBONARI 327 – EZPELETA (1878) BUENOS AIRES – ARGENTINA

- [23] Meza J. M., Chaves C.A., Vélez J.M. Técnicas de indentación. Medición de propiedades mecánicas en cerámicas. Medellín (Colombia). 2005.
- [24] Oliver, W. C., Pharr G.M. "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments" J. Mater. Res., 7[6] 1564-1583(1992)
- [25] García Cano M. A., "Caracterización de películas de polivinil alcohol (PVA) atáctico con nano partículas de óxido de titanio (TiO₂)" Trabajo de Grado para aplicar al título de Ingeniero físico. Manizales. Mayo de 2010.
- [26] Sánchez Ponce S. Los Polímeros. Universidad Autónoma del Estado De México, Facultad De Química. Junio 2011
- [27] Mina J H., Valadez-González A., Herrera-Franco P., Zuluaga F., Delvasto S., Preparación y caracterización físico-química y mecánica de mezclas ternarias del polilactida (PLLA), policaprolactona (PCL) Y almidón termoplástico (TPS). Revista latinoamericana Metal. Mat. Artículo regular (ASAP).
- [28] Palza H., Introducción a las propiedades mecánicas de polímeros. Revista electrónica Ciencia Abierta, vol. 25, educación: <http://cabierta.uchile.cl>; ISSN: 0717-8948.
- [29] Schadler L, Giannaris S, Ajayan P, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3842 (1998).
- [30] MEMS and Nanotechnology Clearinghouse. 1895 Preston White Drive, Suite 100. Reston, Virginia 20191-5434; Phone: (703) 262-5368 Fax: (703) 262-5367
- [31] Bitsos K. "Efecto de la concentración de itria en el comportamiento bajo nanoindentación de mono-cristales de circonita dopados con itria" Trabajo de Grado para aplicar al título de Master en Ingeniería de Materiales. Universidad Politécnica de Cataluña Febrero de 2008.

ANEXOS

1. ESCALAS DE DUREZA ROCKWELL (WILSON®)

DURÓMETRO NORMAL				DURÓMETRO SUPERFICIAL		
Escala	Penetrador	Carga, kg	Carátula	Escala	Penetrador	Carga, kg
B	$\varnothing \frac{1}{16}''$	100	Rojo	15 N	N Diamante	15
C	Cono diamante	150	Negro	30 N	N Diamante	30
A	Cono diamante	60	Negro	45 N	N Diamante	45
D	Cono diamante	100	Negro	15 T	$\varnothing \frac{1}{16}''$	15
E	$\varnothing \frac{1}{8}''$	100	Rojo	30 T	$\varnothing \frac{1}{16}''$	30
F	$\varnothing \frac{1}{16}''$	60	Rojo	45 T	$\varnothing \frac{1}{16}''$	45
G	$\varnothing \frac{1}{16}''$	150	Rojo	15 W	$\varnothing \frac{1}{8}''$	15
H	$\varnothing \frac{1}{8}''$	60	Rojo	30 W	$\varnothing \frac{1}{8}''$	30
K	$\varnothing \frac{1}{8}''$	150	Rojo	45 W	$\varnothing \frac{1}{8}''$	45
L	$\varnothing \frac{1}{4}''$	60	Rojo	15 X	$\varnothing \frac{1}{4}''$	15
M	$\varnothing \frac{1}{4}''$	100	Rojo	30 X	$\varnothing \frac{1}{4}''$	30
P	$\varnothing \frac{1}{4}''$	150	Rojo	45 X	$\varnothing \frac{1}{4}''$	45
R	$\varnothing \frac{1}{2}''$	60	Rojo	15 Y	$\varnothing \frac{1}{2}''$	15
S	$\varnothing \frac{1}{2}''$	100	Rojo	30 Y	$\varnothing \frac{1}{2}''$	30
V	$\varnothing \frac{1}{2}''$	150	Rojo	45 Y	$\varnothing \frac{1}{2}''$	45

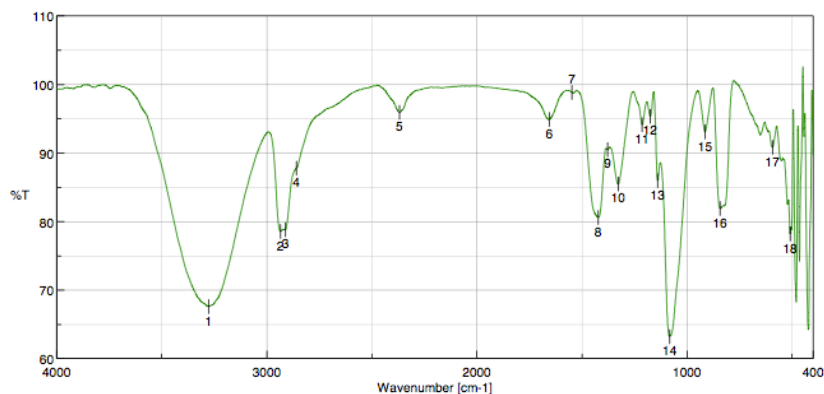
ESCALA	APLICACIONES TÍPICAS
B	Aleaciones de cobre y aluminio, aceros blandos, hierro dúctil, etc.
C	Hierro colado duro, hierro perlítico dúctil, titanio, acero templado, acero duro.
A	Carburos cementados –acero delgado y capas delgadas de acero templado
D	Acero delgado y templado de capa media, hierro perlítico dúctil.
E	Hierro fundido, aleaciones de aluminio y magnesio, metales para cojinetes.
F	Aleaciones de cobre recocidas, chapas de metal delgadas y blandas.
G	Bronce fosforado, cobre-berilio, hierro dúctil. Límite superior 98 RG.
H, K, L, M, P, JR, S, V	Metales para cojinetes y otros materiales muy blandos y delgados. Aluminio, zinc, plomo.

Metrología y Control de Calidad. Ensayos de Dureza Rockwell. Wilson instruments.

2. Resultados del IR muestra PVA y muestra PVA-H₃PO₂.



UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA
LABORATORIO DE DOCENCIA E INVESTIGACIÓN



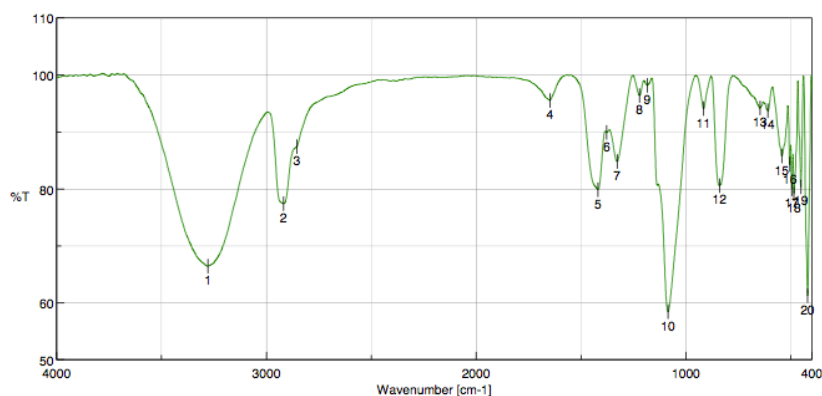
PVA H3PO2

Analista: Pauli Giraldo

No.	Position	Intensity	No.	Position	Intensity	No.	Position	Intensity
1	3277.43	67.578	2	2935.13	78.5361	3	2911.02	78.8047
4	2858.95	87.7542	5	2368.16	95.8971	6	1656.55	94.8859
7	1547.59	98.8307	8	1422.24	80.5705	9	1378.85	90.4986
10	1328.71	85.4373	11	1213.97	94.1198	12	1175.4	95.3052
13	1139.72	85.944	14	1082.83	63.1902	15	914.093	93.0551
16	842.74	81.8693	17	593.968	90.8061	18	510.08	78.1831



UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA
LABORATORIO DE DOCENCIA E INVESTIGACIÓN



PVA

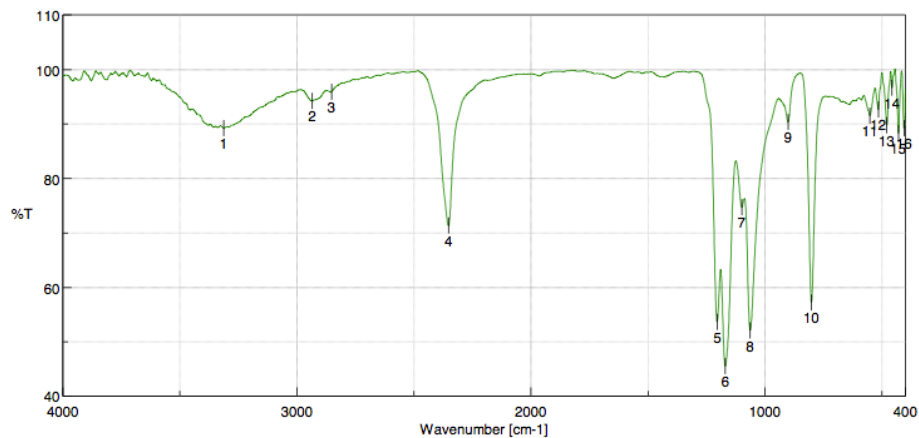
Analista: Pauli Giraldo

No.	Position	Intensity	No.	Position	Intensity	No.	Position	Intensity
1	3278.39	66.4002	2	2917.77	77.3818	3	2855.1	87.377
4	1648.84	95.4988	5	1420.32	79.8535	6	1378.85	89.9057
7	1328.71	84.8095	8	1221.68	96.3633	9	1184.08	98.1385
10	1085.73	58.4054	11	916.022	94.0635	12	840.812	80.5318
13	647.001	94.1602	14	609.396	93.676	15	542.863	85.7646
16	505.258	84.2395	17	495.616	79.9708	18	485.009	79.0687
19	452.225	80.3267	20	420.406	61.2662			

3. Resultados del IR para las muestras de TiO₂ (1%, 2.5%, 5%, 7.5%, 10%).



UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA
LABORATORIO DE DOCENCIA E INVESTIGACIÓN



— TiO₂ 1%

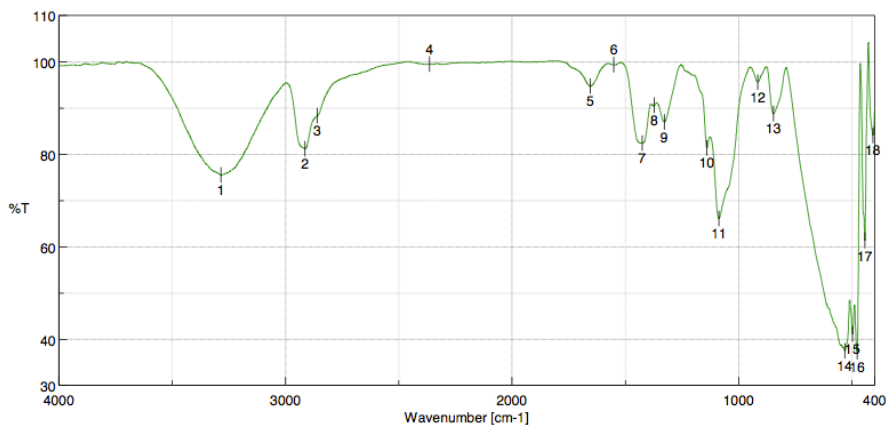
Analista: Pauli Giraldo

Results of Peak Find

No.	Position	Intensity	No.	Position	Intensity	No.	Position	Intensity
1	3312.14	89.1857	2	2935.13	94.1973	3	2852.2	95.8748
4	2352.73	71.3078	5	1204.33	53.6251	6	1169.62	45.5352
7	1099.23	74.666	8	1063.55	52.0344	9	901.558	90.3332
10	801.278	57.1514	11	551.542	91.4694	12	515.865	92.6445
13	479.224	89.7318	14	457.047	96.6354	15	430.048	88.2295
16	405.942	89.1811						



UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA
LABORATORIO DE DOCENCIA E INVESTIGACIÓN



— TiO₂ 2.5%

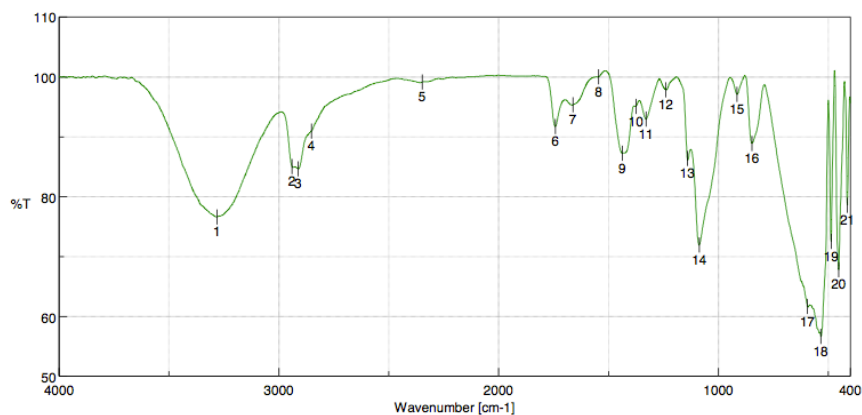
Analista: Pauli Giraldo

Results of Peak Find

No.	Position	Intensity	No.	Position	Intensity	No.	Position	Intensity
1	3285.14	75.5248	2	2913.91	81.1552	3	2858.95	88.299
4	2364.3	99.5066	5	1654.62	94.6793	6	1551.45	99.3713
7	1425.14	82.3828	8	1372.1	90.5537	9	1328.71	86.9402
10	1139.72	81.3542	11	1086.69	66.0928	12	916.022	95.5608
13	846.597	88.7476	14	531.293	37.4299	15	497.544	41.0857
16	477.296	37.2193	17	442.583	61.2964	18	406.907	84.0628



UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA
LABORATORIO DE DOCENCIA E INVESTIGACIÓN



— TiO2 5%

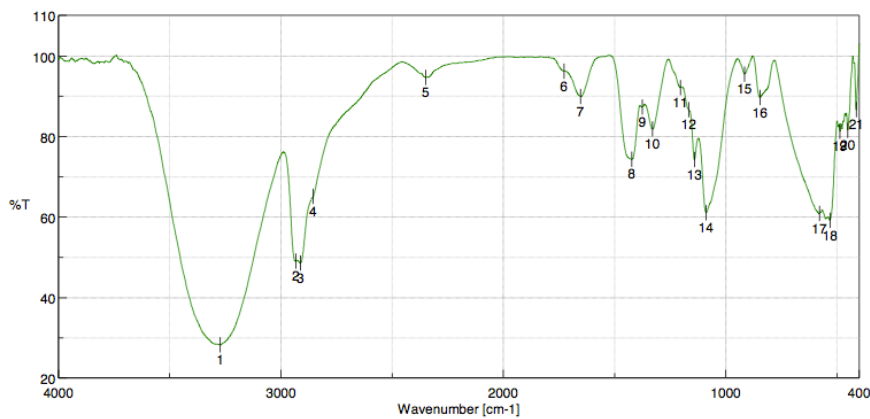
Analista: Pauli Giraldo

Results of Peak Find

No.	Position	Intensity	No.	Position	Intensity	No.	Position	Intensity
1	3282.25	76.5858	2	2939.95	84.9734	3	2911.99	84.6154
4	2852.2	90.9309	5	2347.91	99.1111	6	1742.37	91.6887
7	1661.37	95.3326	8	1544.7	99.9933	9	1437.67	87.2343
10	1375.96	95.0749	11	1329.68	92.9409	12	1239.04	97.8022
13	1141.65	86.3807	14	1087.66	71.8985	15	915.058	97.089
16	847.561	88.8845	17	594.932	61.6435	18	534.185	56.6552
19	487.902	72.4799	20	453.19	67.7895	21	413.656	78.5404



UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA
LABORATORIO DE DOCENCIA E INVESTIGACIÓN



— TiO2 7.5%

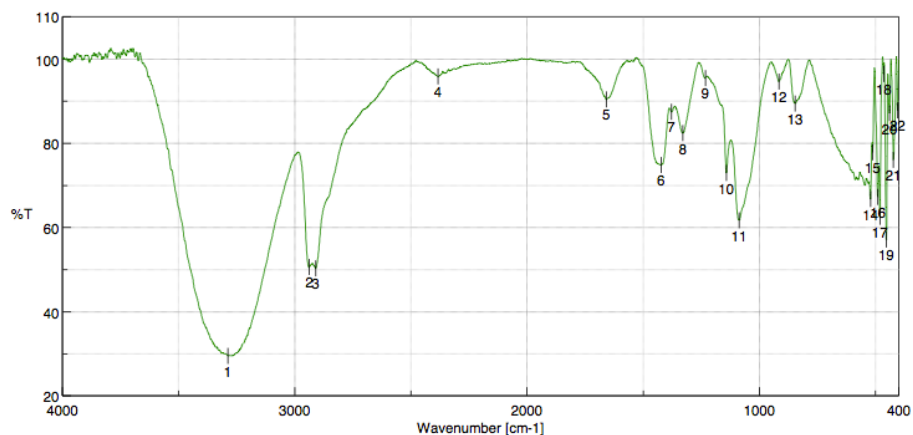
Analista: Pauli Giraldo

Results of Peak Find

No.	Position	Intensity	No.	Position	Intensity	No.	Position	Intensity
1	3272.61	28.1991	2	2933.2	49.0125	3	2912.95	48.5518
4	2855.1	65.0961	5	2349.84	94.6	6	1726.94	96.1752
7	1652.7	89.8531	8	1423.21	74.2754	9	1375.96	87.2376
10	1329.68	81.7735	11	1203.36	92.1013	12	1167.69	86.5934
13	1140.69	74.1735	14	1088.62	60.9792	15	915.058	95.402
16	846.597	89.6503	17	578.54	60.8774	18	531.293	59.1389
19	486.938	81.2107	20	451.261	81.445	21	413.656	86.5823



UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA
LABORATORIO DE DOCENCIA E INVESTIGACIÓN



— TiO2 10%

Analista: Pauli Giraldo

Results of Peak Find

No.	Position	Intensity	No.	Position	Intensity	No.	Position	Intensity
1	3287.07	29.4233	2	2937.06	50.5488	3	2909.09	50.2595
4	2362.62	95.786	5	1656.48	90.3627	6	1423.21	74.7463
7	1378.85	87.4121	8	1329.68	82.3649	9	1232.29	95.4297
10	1141.65	72.9155	11	1087.66	61.658	12	916.022	94.5603
13	845.633	89.3611	14	521.65	66.7316	15	512.972	77.7996
16	490.795	67.2176	17	481.153	62.4589	18	465.725	96.4022
19	453.19	57.0617	20	439.69	87.0877	21	423.298	76.039
22	405.942	87.7777						