

# SUPERFICIES DETERMINÍSTICAS BIO-INSPIRADAS PARA DISMINUCIÓN DE FRICCIÓN EN PARES TRIBOLÓGICOS POLÍMERO-METAL

## LUIS MIGUEL BALLESTEROS OSPINA

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA FACULTAD DE MINAS, DEPARTAMENTO DE MATERIALES Y MINERALES MEDELLÍN, COLOMBIA

2019

# SUPERFICIES DETERMINÍSTICAS BIO-INSPIRADAS PARA DISMINUCIÓN DE FRICCIÓN EN PARES TRIBOLÓGICOS POLÍMERO-METAL

### LUIS MIGUEL BALLESTEROS OSPINA

## TESIS PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR AL TÍTULO DE: MAGISTER EN INGENIERÍA MATERIALES Y PROCESOS

DIRECTOR: PH.D. ALEJANDRO TORO BETANCUR CODIRECTOR: PH.D. JUAN SEBASTIÁN RUDAS FLOREZ

## GRUPO DE INVESTIGACIÓN: GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN TRIBOLOGÍA Y SUPERFICIES-GTS

## UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA FACULTAD DE MINAS, DEPARTAMENTO DE PROCESOS Y ENERGÍA MEDELLÍN, COLOMBIA

2019

A mis padres y hermana

""Después de todo, ¿qué es un científico entonces? Es un Hombre curioso que mira a través del ojo de una cerradura, la cerradura de la naturaleza, tratando de saber qué es lo que sucede."

Jacques Yves Cousteau

## **AGRADECIMIENTOS**

Gratitud infinita al Altísimo, que me permitió culminar con este proyecto de vida.

Asimismo, deseo expresar mis agradecimientos a mi director Alejandro Toro y co-director Sebastián Rudas por la dedicación y apoyo brindado en este trabajo. Ambos vieron en mi potencial para crecer como científico y persona.

De igual forma, mi más sincera gratitud al profesor Yesid Montoya de la Universidad EIA. Su amabilidad, disposición y tiempo por estar siempre apoyándome para resolver cualquier inquietud que se me presentara.

También agradezco a mis compañeros del Grupo de Tribología y Superficies GTS, su apoyo personal y humano.

Del mismo modo, quiero agradecer a Luz Mery Arrubla y Juan José Toro, personal del Laboratorio de Tecnología y Diseño de Materiales de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, por sus valiosas sugerencias y disposición con cualquier idea que tenía. También quiero agradecer a Daniel Muñoz Mejía que fue artífice principal en la puesta punto la impresora 3D.

Gracias a mi familia, mis padres, mi hermana y mi novia, ellos son el bastión y mi impulso para seguir buscando mis sueños.

A mis amigos, muchas gracias. Desde cualquier plano siempre me han prestado su apoyo incondicional, especialmente en los momentos difíciles.

A todos muchas gracias.

## RESUMEN

En el siguiente trabajo se presenta la elaboración de superficies determinísticas de las escamas ventrales de la piel de la serpiente *Phyton* regius. Patrones bio-inspirados fueron fabricados por medio de una técnica de manufactura aditiva de bajo costo (impresión 3D). Se encontraron correlaciones entre descriptores geométricos tales como la relación de aspecto del elemento de textura (FAR), relación de aspecto de la superficie (SAR) y la relación de esbeltez (FSR) de las texturas y la respuesta tribológica en un ensayo pin-disco contra acero inoxidable. Los resultados muestran que las superficies texturizadas presentan menor coeficiente de fricción que las superficies estocásticas. Además, la dirección de deslizamiento y la altura de las texturas tienen una fuerte influencia en la anisotropía de fricción de los patrones determinísticos. El análisis de las superficies desgastadas revela deformación plástica y derretimiento local como mecanismos dominantes de daño de las muestras poliméricas, mientras que su contra parte metálica no muestra desgaste en su superficie.

Palabras clave: Texturizado superficial, impresión 3D, biomimética, tribología.

## ABSTRACT

.

This work presents deterministic surfaces inspired in the texture of the ventral scales of *Phyton Regius* snake. Bio-inspired patterns were developed through a low-cost additive manufacturing technique (3D printing). Correlations between texture descriptors such as feature aspect ratio (FAR), surface aspect ratio (SAR) and feature slenderness ratio (FSR) of the texturized surfaces and their tribological response in pin-on-disc test with stainless steel as counter body were established. The results showed that patterned surfaces produce lower friction coefficients than stochastic surfaces. Moreover, the sliding direction and the height of the texture features have a strong influence on the anisotropic friction of the textures. The analysis of the worn surfaces revealed plastic deformation and local melting as the dominant damage mechanism of the polymer samples, while the metallic counterpart showed no wear on its surface.

Keywords: Surface texturing, 3D printing, biomimetic, tribology.

## **CONTENIDO**

INTRODUCC	IÓN	17
CAPÍTULO 1	OBJETIVOS	20
1.1 OBJ	ETIVO GENERAL	20
1.2 OBJ	ETIVOS ESPECÍFICOS	20
CAPÍTULO 2	MARCO CONCEPTUAL	21
2.1 SOE	RE LA TRIBOLOGÍA – BREVE RECORRIDO HISTÓRICO	21
2.1.1	FRICCIÓN	23
2.1.2	RUGOSIDAD	24
2.2 ME	CÁNICA DE CONTACTO	27
2.2.1	MODELO DE GREENWOOD Y WILLIAMSON	28
2.2.2	ÍNDICE DE PLASTICIDAD	31
2.2.3	DEFORMACIÓN PLÁSTICA	31
2.2.4	DEFORMACIÓN ELÁSTICA	32
2.3 DES	GASTE	32
2.3.1	DESGASTE ADHESIVO	33
2.3.2	DESGASTE ABRASIVO	33
2.4 TRI	BOLOGÍA EN POLÍMEROS	34
2.4.1	DESGASTE DESLIZANTE DE POLÍMEROS: TRANSFERENCIA DE MATERIAL SUPERFICIES DURAS	ι ΕΝ 34
2.4.2	FRICCIÓN EN ESTADO GOMOSO	35
2.4.3	VISCO-ELASTICIDAD Y EL ESTADO GOMOSO	36
2.4.4	EFECTO DE LA TEMPERATURA	37
2.5 TÉC	NICAS LITOGRÁFICAS USADAS PARA TEXTURIZADO	39
2.5.1	MANUFACTURA SUBSTRACTIVA	39
2.5.2	MANUFACTURA ADITIVA	43
2.6 SUF	ERFICIES DETERMINÍSTICAS INSPIRADAS EN LA NATURALEZA	51
2.6.1	PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS DE SUPERFICIES TEXTURIZADAS	53
2.7 TEX	TURIZADO EN EL ÁMBITO LOCAL	56
CAPÍTULO 3	MATERIALES Y MÉTODOS	59
3.1 CAF	ACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO	59

3.1.	L ENSAYO DE TRACCIÓN	60
3.1.	2 ENSAYO DE DUREZA	60
3.1.	3 ANÁLISIS TÉRMICO	61
3.1.4	ANÁLISIS QUÍMICO	61
3.2	FABRICACIÓN DE LAS SUPERFICIES DETERMINÍSTICAS	62
3.2.	L DISEÑO DE LAS TEXTURAS	62
3.2.2	2 IMPRESIÓN DE LAS TEXTURAS	64
3.2.	3 CARACTERIZACIÓN DE LAS SUPERFICIES DETERMINÍSTICAS	65
3.3	COMPORTAMIENTO TRIBOLÓGICO	66
CAPÍTU	O 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	71
4.1	CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DEL NYLON	71
4.1.	RESISTENCIA A LA TRACCIÓN	71
4.1.	2 DUREZA	74
4.1.	B PROPIEDADES TÉRMICAS	75
4.1.4	4 COMPOSICIÓN QUÍMICA	77
4.2	CARACTERIZACIÓN DE LAS SUPERFICIES DETERMINÍSTICAS	81
4.3	COMPORTAMIENTO TRIBOLÓGICO	90
4.3.	MECÁNICA DE CONTACTO	90
4.3.2	2 ENSAYOS TRIBOLÓGICOS	96
CAPÍTU	O 5: CONCLUSIONES	111
5.1	PERSPECTIVAS Y TRABAJOS FUTUROS	

## **LISTA DE FIGURAS**

#### <u>Pág.</u>

Figura 2- 1:	Diagrama de cuerpo libre de un sistema fricción	23
Figura 2-2:	Defectos superficiales a diferentes escalas. Modificado de [32]	24
Figura 2-3:	Perfil de rugosidad con parámetro Ra. Modificado de [34]	25
Figura 2-4:	Ancho medio del perfil, RSm. Tomado de [33]	26
Figura 2- 5:	Áreas de contacto, a) Aparente, b) Real	27
Figura 2-6:	Esquema del modelo de Greenwood y Williamson. Tomado de [34]	29
Figura 2- 7:	Película polimérica en superficies deslizante. Modificado de [26]	34
Figura 2-8:	Transferencia no homogénea del polímero en deslizamiento. Modificado	o de
	[26]	35
Figura 2- 9:	Formación de "rollos". Modificado de [26]	36
Figura 2-10:	Representación del comportamiento visco-elástico en polímeros. Modifie	cado
	de [26]	36
Figura 2-11:	Mecanizado de 5 ejes, Modificado de [47]	41
Figura 2-12:	Proceso de fotolitografía. Modificado de [51]	41
Figura 2-13:	Texturizado láser. Modificado de [53]	42
Figura 2-14:	Litografía por AFM. Modificado de [55]	43
Figura 2-15:	Proceso por impresión 3D. Modificado de [56]	44
Figura 2-16:	Automovil fabricado a partir de impresión 3D. Tomado de [67]	45
Figura 2-17:	a) Porcentaje de relleno, b) Patrón de relleno. Modificado de [68]	46
Figura 2-18:	Altura de capa por impresión, a) espesor ancho, b) espesor delg	ado.
	Modificado de [72]	47
Figura 2- 19:	Proceso de enfriamiento del filamento, a) Deposición de primera capa	a, b)
	creación de segunda capa y formación de tensiones internas, c) Levantami	ento
	de capa por tensiones residuales. Modificado de [73]	48
Figura 2- 20:	Proceso de recocido en materiales poliméricos. Modificado de [75]	49
Figura 2-21:	Exoesqueleto del caballo de mar a partir de impresión 3D. Tomado de [8	9]
		52
Figura 2-22:	Atributos geométricos para texturizados laser, a) Texturizado	con
	protrusiones, b) Texturizado por ranuras. Modificado de [100]	54
Figura 2-23:	a) Especimen biológico Navodon septentrionalis, Micrografía SEM de la pie	el, b)
	Vista superior, c) Vista lateral, d) Superficie texturizada por impresión	3D,
	editada de [15]	56
Figura 3 - 1:	Elementos de textura (fibriles) encontrados en las escamas ventrales c	le la
	serpiente P. regius, tomada por grupo GTS.	63

Figura 3 - 2:	Diseño de texturas y .representación de parámetros geométricos
Figura 3 - 3:	Superficies texturizadas diseñada en impresora 3D, a) Textura 1, b) Textura 2
Figura 4- 1:	Curvas esfuerzo-deformación muestras de Nylon. 72
Figura 4- 2.	Probetas de tracción falladas a) Nylon, b) Nylon recocido72
Figura 4- 3:	Cambio de color en el tratamiento térmico, a) Nylon, b) Nylon recocido74
Figura 4- 4:	Dureza Shore D medida en el Nylon y Nylon recocido74
Figura 4- 5:	DSC del Nylon, a) Calentamiento, b) Enfriamiento75
Figura 4- 6:	DSC del Nylon recocido, a) Calentamiento, b) Enfriamiento
Figura 4- 7:	Espectroscopía Raman, a) Nylon después de impresión, b) Nylon Recocido79
Figura 4- 8:	Superficies texturizadas por impresión 3D, a) Textura 1, b) Aglomeración en la
-	zona central de los elementos de textura 1, c) Textura 2, d) Defecto por fluencia
	ininterrumpida del extrusor
Figura 4- 9:	Textura 1, FH 0.3 mm, a) Reconstrucción 3D, b) Perfil de altura83
Figura 4- 10:	Textura 1, FH 0.6 mm, a) Reconstrucción 3D, b) Perfil de altura
Figura 4- 11:	Textura 1, FH 1.0 mm, a) Reconstrucción 3D, b) Perfil de altura85
Figura 4- 12:	Textura 2, FH 0.3 mm, a) Reconstrucción 3D, b) Perfil de altura
Figura 4- 13:	Textura 2, FH 0.6 mm, a) Reconstrucción 3D, b) Perfil de altura
Figura 4- 14:	Textura 2, FH 1.0 mm, a) Reconstrucción 3D, b) Perfil de altura
Figura 4- 15:	Gráfico esquemático de un surco en un régimen abrasivo, tomado de [26]91
Figura 4- 16:	Comparación de perfiles de contacto, a) Superficie determinística, b) Superficie
	estocástica
Figura 4- 17:	Determinación del área aparente de un elemento de textura (Aap)94
Figura 4- 18:	Coeficiente de fricción textura 1, a)FH=0.3mm, b)FH=0.6mm, c)FH=1mm97
Figura 4- 19:	Fricción media para la Textura 198
Figura4-20:	Coeficiente de fricción textura 2, a) FH=0.3 mm, b) FH=0.6 mm, c) FH=1 mm
Figura 4-21:	Coeficiente de fricción de elementos texturizados en función del
-	FSR
Figura 4- 22:	Coeficiente de fricción de elementos texturizados en función de la dirección de
	deslizamiento, a) Lateral, b) Paralelo
Figura4-23:	Anisotropía de fricción de superficies texturizadas,a) Textura 1,
	b) Textura2
Figura 4- 24:	Microscopía óptica del efecto de presión de contacto, a) Textura 1, b) Textura
	2. Los círculos rojos indican huella de aplastamiento, la flecha muestra la
	dirección de deslizamiento105
Figura 4-25:	Derretimiento en superficies texturizadas, a) Textura 1, b) Textura 2 106
Figura 4-26:	Desgaste visco-plástico en las superficies determinísticas a) Formación de
	"lengua" en estado gomoso de Textura 1, b) formación de hilos en
	Textura 2
Figura 4- 28:	Superficie metálica después del ensayo tribológico. No se observa material
	polimérico transferido110

## Lista de tablas

Tabla 2- 1:	Definición de parámetros geométricos utilizados para describir patrones en
	texturizado laser, modificado de [101]54
Tabla 3- 1:	Descriptores geométricos de los elementos texturizados64
Tabla 3- 2:	Condiciones de la impresión 3D para la generación de superficies
	texturizadas
Tabla 3- 3:	Valores de diseño de las superficies texturizadas66
Tabla 3-4:	Condiciones de operación ensayo pin-disco68
Tabla 4- 1:	Propiedades mecánicas del filamento de Nylon a partir del ensayo de
	tracción
Tabla 4- 2:	Densidad del Nylon antes y después de recocido. Valor reportado por el
	fabricante: 1.12 g/cm373
Tabla 4- 3:	Resultados de ensayo DSC/TGA77
Tabla 4- 4:	Resumen de resultados del ensayo Raman, Modificado de [147]
Tabla 4- 5:	Caracterización de los parámetros geométricos de la textura 1, en parentesis se
	muestran los valores de diseño
Tabla 4- 6:	Caracterización de los parámetros geométricos de la textura 2, en parentesis se
	muestran los valores de diseño90
Tabla 4- 7:	Índice de plasticidad ( $\Psi$ ) de superficies determinísticas y estocásticas. El valor de
	dureza es el reportado por Shen et al, luego de mediciones por nanoindentación
	instrumentado [123]
Tabla 4- 8:	Parámetros superficiales y área de contacto de los pines texturizados
Tabla 4. 0:	Transferencia de calor nor fricción en ensavo nin-disco
1 avia 4- 7.	11 ansierenena de calor por intecion en ensayo prir-disco

# LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

## SÍMBOLOS CON LETRAS LATINAS

Símbolo	Término	Unidad
$F_N$	Fuerza Normal	Ν
$F_f$	Fuerza de Fricción	Ν
$R_a$	Rugosidad Promedio	$\mu m$
$R_{qs}$	Rugosidad Media Cuadrática	$\mu m$
$R_p$	Asperezas de Mayor Altura	$\mu m$
$R_{v}$	Valle de Menor Profundidad	$\mu m$
$R_t$	Altura Máxima del Perfil	$\mu m$
$RS_m$	Ancho Medio de los Elementos del Perfil	$\mu m$
Ε	Módulo de Young	Ра
E <sub>c</sub>	Módulo de Young Reducido	Ра
R	Radio de las asperezas en contacto	m
σ	Desviación Estándar de la altura de las asperezas	$\mu m$
$A_r$	Área Real de Contacto	$m^2$
Н	Dureza	Shore o GPa
L	Carga	Ν
$q_{Total}$	Calor del Sistema Pin-Disco	$MW/m^2$
$q_P$	Calor Generado en el Pin	$KW/m^2$
$q_D$	Calor Generado en el Disco	$MW/m^2$
K <sub>P</sub>	Conductividad Térmica del Pin	W/mK
K <sub>D</sub>	Conductividad Térmica del Disco	W/mK
$P_e$	Número de Peclet	
а	Radio en el Área de Contacto	m
v	Velocidad de Deslizamiento	m/s
$T_m$	Temperatura de Fusión	°C
$T_c$	Temperatura de Cristalización	°C
% <i>X</i> <sub>c</sub>	Porcentaje de Cristalización	%
Аар	Área Aparente de un Elemento de Textura	$m^2$
<i>Aap<sub>total</sub></i>	Área Aparente Total de la Superficie Determinística	$m^2$
<i>Ar<sub>spot</sub></i>	Área Real de un Elemento de Textura	$m^2$
N	Cantidad de Patrones Impresos	
L <sub>spot</sub>	Carga Nominal de las Texturas	Ν
Pmed <sub>Textura</sub>	Presión de Contacto de las Texturas	МРа

## SÍMBOLOS CON LETRAS GRIEGAS

Símbolo	Término	Unidad
μ	Coeficiente de Fricción	
ν	Coeficiente de Poisson	
$\psi$	Índice de Plasticidad	
α	Coeficiente de Partición	
н	Difusividad Térmica	$m^2/s$
ρ	Densidad	$g/cm^3$ o $Kg/m^3$
$ ho_T$	Volumen que Ocupa el Elemento de Textura	

\_

### ABREVIATURAS

Abreviatura	Término
FAR	Relación de Aspecto del Elemento de Textura
SAR	Relación de Aspecto de la Superficie
FSR	Relación de Esbeltez
FH	Altura de la Textura
l	Amplitud de la Textura
$\lambda_1$	Longitud de Onda
$\lambda_2$	Distancia Entre Hileras

## INTRODUCCIÓN

Uno de los principales retos de la tribología, específicamente en el sector industrial es el tema de fricción entre elementos mecánicos deslizantes ya que el contacto constante entre éstos conlleva a un mayor desgaste de las piezas y por ende un consumo elevado de potencia y energía para realizar una misma operación. Alrededor de 100 millones de terajulios se consumen en el mundo para vencer los problemas de fricción, este número es enorme ya que es un quinto de la energía producida a nivel mundial [1]. Los mayores sectores que padecen este fenómeno son el sector industrial (29%) y el de transporte (27%) [1], los cuales invierten grandes sumas de dinero para mitigar estos efectos. Rusia por ejemplo, gasta entre 5 y 10 veces más de su presupuesto para la reparación y mantenimiento de máquinas por fricción que para fabricar máquinas nuevas [2]. Estos efectos no solo repercuten en la vida útil de los elementos mecánicos sino también en la calidad de vida de las personas, ya que, por ejemplo, en sistemas de transporte alimentados por combustibles fósiles, la liberación de CO<sub>2</sub> al aire es uno de los responsables en el calentamiento global, aproximadamente 329 billones de toneladas de dióxido de carbono han sido liberados a la atmósfera por el consumo de estos medios carburantes [2].

La implementación de materiales poliméricos en contacto con piezas metálicas (i.e. sistema ejebuje) ha servido para reducir fricción debido a sus propiedades mecánicas, entre ellas buena resistencia al degaste [3], capacidad de auto lubricación [4] y bajo coeficiente de fricción [5–7]. Teniendo en cuenta lo anterior, el uso de polímeros como el Nylon o el polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) han demostrado reducción de fricción en sistemas de contacto polímero-metal [8–10]. Otra manera de reducir fricción es a través de la elaboración y fabricación de superficies determinísticas, es decir, mediante el diseño y fabricación de arreglos ordenados y repetitivos que permitan tener un mejor control de las condiciones del sistema tribológico ya que se ha comprobado que la fricción puede verse influenciada por el ordenamiento estructurado de los elementos en contacto [11]. La biomimética ha surgido como

#### INTRODUCCIÓN

una alternativa al diseño de superficies determinísticas. Esta hace referencia al diseño y producción de materiales inspirados en organismos vivos [12], ya que a través de años de evolución las especies han desarrollado estructuras homogéneas que se adaptan a las exigencias de su entorno. Casos exitosos se han reportado empleando la biomimética para reducir fricción en diversos pares tribológicos en seco [13–15] y lubricado [16–19]. Por otro lado, la impresión 3D es un método de fabricación por manufactura aditiva de bajo costo que ha adquirido popularidad debido a que permite la fabricación de objetos complejos por medio de un modelo de fabricación asistido por computadora (CAD), donde se deposita un material a través de un extrusor y construye la pieza CAD capa por capa hasta alcanzar las dimensiones deseadas. El Grupo de Tribología y Superficies (GTS) ha venido incursionando en el tema y es de interés explorar técnicas de fabricación alternativas que permitan elaborar superficies ordenadas para reducir fricción y aportar en los estudios de este tema.

De acuerdo con lo anterior, en el presente trabajo se exploró la fabricación y elaboración de superficies determinísticas por medio de impresión 3D. El objetivo es estudiar el comportamiento tribológico de las texturas con el fin de reducir fricción en un contacto deslizante en seco contra un acero inoxidable. El capítulo 1 hace referencia a los alcances del proyecto como también se detalla los procesos necesarios para la realización del trabajo. Seguidamente, en el capítulo 2 se presenta el estado del arte basado en conceptos útiles para la discusión del tema. La sección 2.1 enmarca la tribología desde una visión general a través de la historia y se introducen conceptos básicos en el estudio de superficies en contacto como la fricción y la rugosidad. A su vez, en la sección 2.2 se relacionan la interacción de superficies en contacto en la tribología por medio de la mecánica de contacto, relacionados con algunos mecanismos de desgaste (sección 2.3), específicamente en polímeros (sección 2.4). A partir de la sección 2.5 se presenta una revisión de la literatura en técnicas de manufactura de superficies, como también la utilización de superficies determinísticas inspiradas en la naturaleza (sección 2.6). Posteriormente se hace un recorrido sobre los avances en el texturizado a nivel nacional, específicamente en Medellín y lo elaborado por el grupo GTS (sección 2.7). El capítulo 3 reporta la metodología y los procedimientos necesarios para la fabricación de las texturas, este capítulo se divide en tres secciones. El primero se centra en la caracterización del filamento polimérico producto de un tratamiento térmico realizado después de la impresión 3D (sección 3.1). Seguido del diseño y fabricación de las superficies determinísticas (sección 3.2) y por último el comportamiento tribológico de las texturas

(sección 3.3). El capítulo 4 hace un compendio de los resultados obtenidos de la caracterización del polímero, como también de las superficies determinísticas y se discute el efecto de las texturas en el coeficiente de fricción de las muestras impresas en contacto en seco con un contracuerpo metálico en pruebas pin-disco. Finalmente, en el capítulo 5, se presentan las conclusiones del trabajo y las perspectivas y trabajos futuros referentes al tema de estudio.

# **CAPÍTULO 1: OBJETIVOS**

### **1.1 OBJETIVO GENERAL**

Establecer correlaciones entre la textura determinística bio-inspirada de un material polimérico y su respuesta tribológica en condiciones de contacto deslizante en seco contra una superficie metálica.

## **1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Identificar algunos parámetros que describan la naturaleza determinística de la textura superficial en la piel de serpiente.
- Implementar una metodología de generación de patrones determinísticos en la superficie de un material polimérico mediante impresión 3D.
- Estudiar la respuesta tribológica de las superficies poliméricas determinísticas mediante ensayos tribológicos en la máquina pin-disco.

## **CAPÍTULO 2: MARCO CONCEPTUAL**

### 2.1 SOBRE LA TRIBOLOGÍA – BREVE RECORRIDO HISTÓRICO

La palabra tribología deriva del griego y se descompone del verbo "tribos" que significa frotar y el sufijo "logia" del término estudio. Los primeros humanos emplearon dientes y fósiles para tallar imágenes de su realidad en cavernas [20]. A su vez, invenciones como la rueda o la generación del fuego fueron influenciados por la noción de fricción y desgaste implícitos en la tribología.

Las primeras civilizaciones que reportan el uso de herramientas tribológicas datan de la era prehistórica, donde se han encontrado además de agujeros esculpidos en superficies rocosas y madera, la presencia de bisagras primitivas, bujes en sistemas de transporte y alfarería lubricada [21]. Evidencia pictórica en murales del imperio egipcio (2400 A.C) reflejan que ya tenían conocimiento de sistemas tribológicos. Por ejemplo, para disminuir la fricción implementaron grasas de animal para lubricar los ejes de carrozas y trenes de madera para el transporte de elementos más pesados [22], en este caso se vertía un líquido lubricante sobre la tierra por donde el vehículo pasaba, con el fin de disminuir la resistencia al movimiento sobre la vía. Con el avance de la metalurgia, la consolidación de la edad de bronce y el advenimiento de los imperios greco-romano (900 A.C – 400 D.C) conllevó al desarrollo de elementos de máquinas y la aparición de sistemas de transmisión de potencia como engranajes, poleas entre otros [23]. Gracias a la refinación y producción de betún y aceites derivados del petróleo, los elementos de máquinas fueron mejorados con el fin de disminuir fricción y aumentar la vida útil de las piezas en contacto, entre ellas los molinos y trilladoras de olivo [24].

Con la llegada de la ilustración, conceptos frescos e innovadores generaron un cambio de perspectiva, dando paso a una era de razonamiento y aprendizaje científico. Leonardo da Vinci fue uno de los más reconocidos ya que él no solo se destacó como inventor sino también como pintor, ingeniero y arquitecto. Da Vinci realizó grandes aportes a la tribología ya que él estaba consciente de los fenómenos de fricción, lubricación y desgaste, realizando experimentos de cuerpos sobre planos inclinados con la presencia de diferentes tipos de lubricantes, dando lugar a las primeras leyes de fricción [25]:

- La fuerza de fricción que actúa entre dos superficies que se deslizan es proporcional a la carga normal entre las superficies en contacto. A la relación entre fuerza de fricción y fuerza normal se le llama coeficiente de fricción.
- La fuerza de fricción es independiente del área aparente de contacto entre dos superficies.

A partir de los conceptos de Da Vinci, otros científicos e inventores empiezan a publicar sus trabajos, entre ellos, Isaac Newton (1643- 1727), el cual estableció las bases para la física mecánica y la mecánica de fluidos. El físico francés Guillaume Amontons en 1699 a partir de los postulados de Da Vinci permite dar una aproximación más detallada del fenómeno de fricción. En su modelo supone que las superficies de cada material están cubiertas por pequeñas esferas y que el coeficiente de fricción ( $\mu$ ) es igual a 0.3, el cual es el resultado del ángulo de contacto de cada uno de los radios de las esferas en contacto [7, p. 29]. Coulomb (1736 - 1806), hace un aporte significativo en el estudio de la fricción, postulando una tercera ley de la fricción [27].

• La fuerza de fricción dinámica es independiente de la velocidad de desplazamiento.

Reynolds (1842 - 1919) y Hertz (1857 - 1894) muestran que los fundamentos de la fricción y el desgaste de los materiales son elementos mucho más complejos. Con la llegada de la teoría del átomo y la inclusión de la física moderna se pudo dar un concepto más integral de los fundamentos de la tribología. Sin embargo, a pesar de los avances realizados previamente por los investigadores y científicos, hasta la fecha no se tenía un nombre que acuñara los fenómenos de fricción, lubricación y desgaste. Es por esto que en 1966 el término tribología es

mencionado por el profesor Peter Jost en su reporte acerca de la importancia del estudio de la tribología [28]. En este, Jost explica los ahorros energéticos y económicos que se pueden generar con el estudio de la tribología y como esta tiene un carácter interdisciplinario con otras ramas de la ingeniería como la ciencia de materiales, química de superficies, termodinámica, mecánica de fluidos entre otros. En la actualidad, la tribología está constituida como un pilar en el estudio de desempeño de materiales, transversal a muchas áreas del conocimiento, actualmente se define como la ciencia que estudia los fenómenos de fricción, lubricación y desgaste durante el contacto de superficies en movimiento [26].

#### 2.1.1 FRICCIÓN

Los profesores ingleses Philip Bowden y David Tabor en su libro "Fricción y lubricación de sólidos" publicado en 1957 hacen referencia a las leyes de fricción en superficies sólidas formuladas por sus predecesores. La fricción como fenómeno de superficie se describe como la fuerza de rozamiento que un cuerpo presenta frente a otro cuando están en contacto. Esta depende de las condiciones de la superficie como la rugosidad, limpieza de las superficies, tipo de película de óxido o el grado de endurecimiento de la misma [29]. La Figura 2- 1 representa el diagrama de fuerzas típico para un par deslizante

#### Figura 2-1: Diagrama de cuerpo libre de un sistema fricción.



Existen dos tipos de fricción dependiendo de la situación en el cual los cuerpos se encuentren en contacto. Si ambos objetos están en reposo, una fricción estática ( $F_e$ ) es la que predomina en el sistema ya que se necesita vencer esta fricción para poner en movimiento un objeto respecto al otro. En cambio, si los cuerpos están en movimiento, por ejemplo, deslizando uno contra otro, la fuerza que se opone al movimiento es denominada fricción dinámica ( $F_d$ ). Hay una manera de relacionar la fuerza de fricción con la fuerza normal ( $F_N$ ). La respuesta de la fricción es expresada en términos del coeficiente de fricción ( $\mu$ ), el cual se representa como la fuerza de fricción  $F_f$ , dividida por la fuerza normal  $F_N$  (Ecuación 1), de [30]. μ

$$=\frac{F_f}{F_N}$$
 Ecuación 1

Como se mencionó previamente, si los cuerpos en contacto se encuentran estacionarios o en movimiento, son regidos por diferentes fuerzas de fricción. Hay dos tipos de coeficiente de fricción, ambos están gobernados por la Ecuación 1 pero cambia el escenario, llamados coeficiente de fricción estático ( $\mu_e$ ) y coeficiente de fricción dinámico ( $\mu_d$ ). En la mayoría de los casos  $\mu_e > \mu_d$  ya que la fuerza requerida para iniciar el movimiento generalmente es mayor a la que se necesita para mantener el deslizamiento [31]. Para efectos del problema de estudio nos interesa la fricción dinámica en lugar de la estática, por este motivo y por facilidad del lector, el coeficiente de fricción dinámico se mantendrá como ( $\mu$ ).

#### 2.1.2 RUGOSIDAD

Al realizar análisis superficiales de diferentes materiales, se comprende que en la realidad no hay superficies "perfectas", es decir, elementos totalmente lisos y sin defectos. En un sólido, el conjunto de irregularidades en su superficie es conocido como calidad superficial. De acuerdo con su escala, existen diferentes tipos de defectos en la superficie. A macro escala se tienen en cuenta los defectos relacionados con el procesamiento del material, y los cambios que pueda tener por desgaste o uso, algunos defectos son: rayones, golpes, o picaduras. A micros escala se tienen en cuenta irregularidades caracterizados por picos (asperezas) o valles en la superficie, mientras que a escala atómica los defectos se relacionan con la estructura cristalográfica del material (Figura 2- 2).

Figura 2-2: Defectos superficiales a diferentes escalas. Modificado de [32].



En tribología, es importante poder representar numéricamente las variaciones de las asperezas de la superficie en función de la rugosidad. Por tal motivo se cuenta con parámetros establecidos por normas internacionales para la medición de la rugosidad, alguno de los cuales se enumeran a continuación [33].

#### RUGOSIDAD PROMEDIO, $R_a$

Cuando se traza un perfil de rugosidad con una longitud de medición (L), se genera una línea media entre los picos y valles de las asperezas de la medición, tal que las áreas superiores e inferiores del perfil (Figura 2- 3) son iguales. A partir de dicho perfil,  $R_a$  se define como la altura media de las asperezas. Este parámetro es uno de los más utilizados a nivel mundial y se calcula siguiendo la Ecuación 2, de [34].

**Figura 2-3:** Perfil de rugosidad con parámetro *R*<sub>a</sub>. Modificado de [34].



#### RUGOSIDAD MEDIA CUADRÁTICA, $R_q$

Por otro lado el  $R_q$ , se define como la desviación estándar de la distribución de alturas del perfil, matemáticamente se expresa en la Ecuación 3, de [34].

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L}} \int_0^L z^2 dx$$
 Ecuación 3

#### ASPEREZAS DE MAYOR ALTURA, $R_p$

Este parámetro mide el valor del pico de rugosidad más alto, tomado desde la línea media de medición.

#### VALLE DE MENOR PROFUNDIDAD, $R_v$

Mide el valor del valle más profundo del perfil de rugosidad, tomado desde la línea media de medición.

#### ALTURA MÁXIMA DEL PERFIL, R<sub>t</sub>

Mediante este descriptor se mide la distancia vertical entre el pico más alto  $R_p$  y el valle más profundo  $R_v$  de todo el perfil, se calcula de acuerdo con la Ecuación 4, de [33].

$$R_t = R_p + R_v$$
 Ecuación 4

#### ANCHO MEDIO DE LOS ELEMENTOS DEL PERFIL, $RS_m$

Indica el valor promedio del ancho del elemento de perfil a lo largo de la longitud de muestreo;  $X_{si}$  (Figura 2- 4.) es la longitud de un elemento de perfil único.

**Figura 2-4:** Ancho medio del perfil, *RS<sub>m</sub>*. Tomado de [33].



### 2.2 MECÁNICA DE CONTACTO

Cuando dos cuerpos "lisos" se encuentran en contacto, la superficie de contacto es conocida como el área donde los dos sólidos se tocan, llamado área aparente de contacto (Figura 2- 5a). Es llamado de esta forma ya que, en realidad, el contacto entre las superficies ocurre en unos puntos específicos, debido a las asperezas que constituyen la rugosidad de las mismas. La sumatoria del área de todas las asperezas es denominada área real de contacto (Figura 2- 5b). Existen grandes diferencias entre el área real y el área aparente de contacto ya que los esfuerzos generados en zonas localizadas del contacto pueden ser tan altos que superan incluso la tolerancia elástica de los materiales. El área real de contacto depende de la distribución de irregularidades (perfil rugosidad) de la superficie, la fuerza de contacto y la resistencia a la cedencia del material más blando [35].

Diversos autores han dedicado esfuerzos para el entendimiento de la mecánica de contacto. Heinrich Hertz en 1881 estudió los esfuerzos elásticos entre dos superficies de contacto conforme (puntual), denominado la mecánica de contacto Hertziano [36]. A partir de allí, múltiples modelos de contacto se han establecido, uno de ellos es el modelo de Greenwood y Williamson el cual se discute a continuación.

**Figura 2-5:** Áreas de contacto, a) Aparente, b) Real.





#### 2.2.1 MODELO DE GREENWOOD Y WILLIAMSON

Greenwood y Williamson, extendieron la teoría de Hertz para desarrollar un modelo de contacto que ilustra el área de contacto considerando la rugosidad a partir de distribuciones estadísticas de las asperezas como también de variables asociadas a las propiedades mecánicas de los materiales en contacto [37]. Para esto, realizaron tres suposiciones (Figura 2-6).

- Una superficie plana e indeformable está en contacto con una superficie elásticamente deformable y rugosa.
- Las asperezas de la rugosidad se asocian a una figura de forma esférica, todas con el mismo radio de curvatura R.
- Las alturas de las asperezas, varían aleatoriamente por medio de una distribución Gaussiana o exponencial de las alturas de los picos.



**Figura 2-6:** Esquema del modelo de Greenwood y Williamson. Tomado de [34].

En el modelo, cada aspereza en contacto (asperezas con z > d, donde z es la altura de la aspereza desde la línea media de la superficie cuando no está en contacto y d es la distancia entre la superficie plana y la altura media de la superficie rugosa), se deforma elásticamente sin interactuar con las asperezas adyacentes y soportan una carga L [34]como se muestra en la Ecuación 5.

$$L_{asperezas} = \frac{4}{3} E_c R^{1/2} (z - d)^{3/2}$$
 Ecuación 5

Donde  $E_c$  es el módulo elástico corregido de los dos materiales en contacto, el cual se expresa a partir de la Ecuación 6.

$$\frac{1}{E_c} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2}$$
 Ecuación 6

 $E_1$  y  $E_2$  son los módulos de elasticidad de cada material en contacto y  $v_1$  y  $v_2$  son los coeficientes de Poisson. La carga total soportada está dada por la integración de la distribución de probabilidad de las alturas de las asperezas  $\phi(z)$ , para z = d hasta  $\infty$  (Ecuación 7).

$$L = \frac{4}{3} N E_c R^{1/2} \int_d^\infty (z - d)^{3/2} \phi(z) dz \qquad \text{Ecuación 7}$$

Donde *N* es la altura total de las asperezas. Se asume una distribución de alturas Gaussiana de asperezas esféricas porque es la que mejor describe una superficie con textura isotrópica con

acabado superficial aleatorio. Mediante una distribución exponencial de las alturas de las asperezas (Ecuación 8) Greenwood y Williamson derivaron una expresión analítica para el área y los parámetros de contacto [37].

$$\phi(z) = \frac{C}{\sigma} \exp(\frac{-z}{\sigma})$$
 Ecuación 8

Donde,  $\sigma$  es la desviación estándar de las alturas de las asperezas, y *C* es una constante. Los parámetros de contacto para un contacto elástico entre una superficie plana y una distribución exponencial para las alturas de las asperezas mostraron que [34]:

• El número de asperezas en contacto es:

$$n = \frac{N}{\pi^{1/2} E_c \sigma^{3/2} R^{1/2}}$$
 Ecuación 9

• El área real de contacto se expresa como:

$$A_r = \left(\frac{\pi R}{\sigma}\right)^{1/2} \frac{N}{E_c}$$
 Ecuación 10

• El área media por aspereza es:

$$\frac{A_r}{n} = \pi R \sigma \qquad \qquad \text{Ecuación 11}$$

• El radio medio de contacto es:

$$a = \sqrt{R \sigma}$$
 Ecuación 12

• La presión media de contacto se define como:

$$P_m = \frac{L}{A_r}$$
 Ecuación 13

De estas expresiones de contacto se deducen algunos aspectos para del modelo de contacto.

- El número de asperezas y el área real de contacto son proporcionales a la carga
- El tamaño medio del área de contacto por aspereza es independiente de la carga
- La presión media de contacto es independiente de la carga

Cuando se incrementa la carga, un número suficiente de nuevas asperezas se toman en cuenta en el contacto que los valores medios de área de contacto, radio y presión se mantienen constantes.

#### 2.2.2 ÍNDICE DE PLASTICIDAD

Con el fin de hacer válido el modelo de área real de contacto es importante determinar el índice de plasticidad ( $\psi$ ). Este determina si las deformaciones de las asperezas en contacto son predominantemente elásticas o plásticas. El índice de plasticidad es definido en la Ecuación 14 [34].

$$\psi = \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{1/2} \left(\frac{E_c}{H}\right)$$
 Ecuación 14

Si el índice de plasticidad  $\psi \ge 1$ , la presión de contacto máxima, excede la dureza del material más blando y la deformación es predominantemente plástica. Por otro lado si  $\psi < 0.6$ , entonces la deformación es mayoritariamente elástica ya que la presión de contacto es menor que la dureza. De esta definición, se observa que la deformación plástica es más frecuente cuando el material es más blando (*H* decrece) o cuando la superficie es más rugosa ( $\sigma$  se incrementa respecto a *R*).

#### 2.2.3 DEFORMACIÓN PLÁSTICA

Bajo la condición de deformación plástica, las asperezas de contacto del material más blando se deforman plásticamente, incrementando el área de contacto que soporta la carga, además

la presión media de contacto iguala el valor de la dureza. La geometría de contacto se estabiliza cuando:

$$P_m = \frac{N}{A_r} = H$$
 Ecuación 15

De la Ecuación 15, se puede despejar el área real de contacto  $(A_r)$ , en la situación que la deformación plástica predomina (Ecuación 16).

$$A_r = \frac{L}{H}$$
 Ecuación 16

En ningún momento se realizaron suposiciones acerca de la geometría de contacto en la obtención de esta expresión más allá de la condición de plasticidad, por lo que es una expresión general del área real de contacto bajo esta circunstancia.

#### 2.2.4 DEFORMACIÓN ELÁSTICA

Para una condición mayoritariamente elástica, una forma simple de estimar el área real de contacto es usando el modelo de Greenwood y Williamson empleando una distribución Gaussiana de las alturas de las asperezas para obtener la siguiente expresión (Ecuación 17).

$$A_r \approx 3 \left(\frac{R}{\sigma}\right)^{1/2} \frac{L}{E_c}$$
 Ecuación 17

#### **2.3 DESGASTE**

El desgaste se origina por el contacto entre superficies luego de una determinada condición de trabajo. Como resultado, se genera pérdida de material causando una disminución en la tolerancia de las piezas o una merma en las propiedades del material. Consecuencias del desgaste de piezas son el rayado, picado o agrietamiento superficial o sub-superficial en etapas iniciales. Sin embargo, el desgaste continuo sin prevención de los elementos en contacto puede generar resultados catastróficos como la rotura parcial o total de las pizas. Algunos mecanismos de desgaste son:

#### 2.3.1 DESGASTE ADHESIVO

Este se genera cuando dos superficies en contacto presentan una afinidad superficial alta, es decir su compatibilidad química es elevada, generando una atracción tal que ambas piezas se suelden o "adhieran" una contra la otra. Además de la afinidad superficial, hay otras propiedades que influyen en el desgaste adhesivo entre ellos se encuentran la topografía de la superficie (asperezas), textura superficial (rugosa o lisa) o las propiedades mecánicas de los materiales como el módulo de Young (*E*), dureza, ductilidad [31].

Para mitigar este mecanismo de desgaste, es necesario emplear materiales con composiciones químicas que generen una pobre afinidad entre las superficies. Si no es posible cambiar las superficies de contacto se recurre al uso de lubricantes los cuales crean una película protectora que limita el contacto. Igualmente, el uso de texturas superficiales en los dos cuerpos [38].

#### 2.3.2 DESGASTE ABRASIVO

El desgaste abrasivo se genera cuando cuerpos de diferentes durezas entran en contacto, generando rayados o arados en la superficie del material duro sobre el blando. La calidad de la superficie forma un apartado importante en el desgaste abrasivo no solo en la textura sino en su rugosidad, ya que, dependiendo de los picos de las asperezas, especialmente en el material rígido, estas pueden ser promotoras de generar surcos abrasivos de manera más veloz. Si la dureza de una de las superficies es del orden de 25% más alta que la otra se generan las condiciones requeridas para un desgaste abrasivo severo [31].

Con el fin de aminorar los efectos del desgaste por abrasión en pares deslizantes, la implementación de pares tribológicos con durezas similares ayuda a disminuir este fenómeno. En caso de no poder cambiar el par, la modificación de la topografía por métodos como el rectificado o el pulido, ayuda disminuir picos en las asperezas del cuerpo más duro haciendo que éstas no penetren fácilmente con el elemento más blando.

### 2.4 TRIBOLOGÍA EN POLÍMEROS

La fricción y desgaste descritos previamente aplica mayormente a metales. En materiales plásticos hay algunas similitudes en términos de adhesión y abrasión, pero también se encuentran otros mecanismos de desgaste debido a las propiedades intrínsecas de los polímeros, entre ellos tenemos.

#### 2.4.1 DESGASTE DESLIZANTE DE POLÍMEROS: TRANSFERENCIA DE MATERIAL EN SUPERFICIES DURAS

En aplicaciones de deslizamiento entre una superficie metálica contra una polimérica es común que sobre la superficie más dura se empieza a formar una lámina producto del desgaste del polímero. Esta transferencia de material genera un aumento en la adhesión entre la superficie metálica y el polímero, se tienen dos tipos de desgaste asociado a este comportamiento. El primero permite reducir el coeficiente de fricción. En polímeros semicristalinos, por ejemplo, la interfaz de contacto está generada por capas superpuestas cristalinas y amorfas, la unión entre ellas está dada por enlaces débiles que favorece el desprendimiento de capas del polímero a medida que desliza, generando un efecto auto lubricante (Figura 2-7).

#### Figura 2-7: Película polimérica en superficies deslizante. Modificado de [26].



Por otro lado, puede ocurrir un efecto de transferencia no homogénea en el deslizamiento. Esto es generado por las altas fuerzas requeridas para iniciar la transferencia de la capa polimérica causadas por una mayor cohesión entre las capas cristalinas y amorfas del polímero y la alta rugosidad de la superficie más dura. Al ser la superficie más rugosa y dura, esta genera abrasión severa causando un desgaste acelerado del polímero, los restos del polímero quedan atrapados en los bordes o se expulsan como residuo de desgaste causando que la capa transferida no sea homogénea lo que contribuye a tener peores mejores condiciones de fricción y desgaste, como se muestran en la Figura 2- 8.

**Figura 2-8:** Transferencia no homogénea del polímero en deslizamiento. Modificado de [26].



#### 2.4.2 FRICCIÓN EN ESTADO GOMOSO "RUBBER"

Un tipo de desgaste característico en este estado es la formación de "rollos". Los cauchos tienen la habilidad de soportar grandes tensiones sin fracturarse, esto les permite tener una alta elasticidad. Al deslizarse el material más duro empieza a deformar el polímero sin embargo debido a su alta capacidad elástica, el caucho se deformar en la dirección de deslizamiento por fuerzas adhesivas formando una lengua, esta al seguir la dirección de deslizamiento rueda sobre sí misma dando lugar al "rollo" (Figura 2- 9). Los rollos pueden ocurrir aún en desgaste abrasivo si un material rugoso está presente.



**Figura 2-9:** Formación de "rollos". Modificado de [26].

Una característica principal de este mecanismo es que se necesita una cantidad mucho mayor de trabajo de fricción para formar una partícula de desgaste que con cualquier otro mecanismo de formación de partículas. En este estado, es distintivo que la superficie desgatada no presente "debris", es decir partículas pequeñas del material desgatado dispersas en el contracuerpo.

#### 2.4.3 VISCO-ELASTICIDAD Y EL ESTADO "RUBBER"

Casi todos los polímeros manifiestan visco-elasticidad bajo ciertas condiciones de carga y tasa de deformación. Muchos polímeros se clasifican como gomosos o visco-elásticos. El concepto de visco-elasticidad ilustra en la Figura 2- 10.




Las asperezas de 2 superficies en contacto en seco se representan como una serie de resortes y amortiguadores. Por un lado, los resortes, disminuyen los efectos de las irregularidades en la superficie de contacto convirtiéndolos en vibraciones, mientras que los amortiguadores reducen las vibraciones de los resortes. Las fuerzas tangenciales entre las asperezas se vuelven una función directa de la velocidad de deslizamiento. A su vez, la velocidad de deslizamiento afecta el COF por el efecto de temperatura de contacto. Es difícil distinguir entre estos dos efectos sin embargo el efecto de visco-elasticidad se presenta más en condiciones lubricadas o donde el líquido afecta la temperatura de contacto generando que se enfríe la intercara de fricción. Se encontró que el COF está relacionado con la temperatura de contacto de la intercara y un factor disipación molecular del polímero [39].

### 2.4.4 EFECTO DE LA TEMPERATURA

Dos características de los polímeros es que presentan derretimiento a bajas temperatura y presentan una baja conductividad térmica respecto a los metales. Si sumamos estas dos propiedades con la fricción tenderemos por consecuencia un derretimiento en la superficie del polímero. En este estado se alteran los efectos de fricción y desgaste en polímeros [4].

Una capa delgada del polímero se forma en la interfaz del contra cuerpo y el polímero. En el plástico, el calor de fricción es confinado en una capa delgada en el área de contacto, mientras que su contraparte metálica no se ve afectado porque sus propiedades térmicas son mayores que la del polímero. Determinar la temperatura de contacto es complejo, por las limitaciones de medir el área real de contacto en tiempo real. Por tal motivo se recurren a modelos matemáticos para estimar el calor y la temperatura. Kennedy ha desarrollado teorías de calentamiento por fricción y temperaturas de contacto para sistemas deslizantes, específicamente pin-disco [40]. Bajo esta premisa, la tasa de energía disipada por calor en el deslizamiento es determinada por la fuerza de fricción y la velocidad de deslizamiento y se concentra dentro del área real de contacto (Ecuación 18).

$$q_{total} = \mu P_m v$$
 Ecuación 18

Donde  $\mu$  es el coeficiente de fricción,  $P_m$  es la presión de contacto y v es la velocidad de deslizamiento. El área real de contacto se vincula con el contacto entre el pin y el disco, por tal

motivo el flujo de calor del sistema ( $q_{total}$ ) debe distribuirse o partirse entre los dos elementos del deslizamiento, el pin ( $q_P$ ) y el disco ( $q_D$ ), como se muestra en la Ecuación 19.

$$q_{total} = q_P + q_D$$
 Ecuación 19

Dadas las dificultades de determinar el calor generado en el área de contacto, se han hecho aproximaciones asumiendo que el calor de cada elemento está dado por un factor constante llamado coeficiente de partición [41]. El coeficiente de partición ( $\alpha$ ) en la Ecuación 11 se define como una fracción del sistema tribológico y se expresa para cada elemento del sistema de la siguiente forma (Ecuación 20).

$$\alpha = \frac{q_P}{q_{total}} y \quad 1 - \alpha = \frac{q_D}{q_{total}}$$
 Ecuación 20

El coeficiente de partición relaciona el contacto del pin y del disco en función de propiedades térmicas intrínsecas en los materiales como se muestra en la Ecuación 21.

$$\alpha = \frac{1}{1 + \frac{k_D}{k_P}\sqrt{1 + P_e}}$$
 Ecuación 21

Donde  $K_D$  y  $K_P$  son las conductividades térmicas del disco y de pin y  $P_e$  es el número de Peclet, usado en trasferencia por convección de calor. En el contacto por pin-disco esta se determina de la siguiente forma (Ecuación 22).

$$P_e = \frac{va}{2 \kappa_D}$$
 Ecuación 22

En contacto deslizante, el número de Peclet toma los valores de la velocidad de deslizamiento (v), el radio tomado a partir de área real de contacto (a) y la difusividad térmica del disco  $(\varkappa_D)$ . Con base en la Ecuación 19, la energía disipada en el pin  $(q_P)$  y en el disco se calculan de la siguiente forma (Ecuación 23 y Ecuación 24).

$$q_P = \alpha q_{total} = \alpha \mu P_m v$$
 Ecuación 23

$$q_D = (1 - \alpha)q_{total} = (1 - \alpha)\mu P_m v$$
 Ecuación 24

Con base en la teoría de Kennedy es posible determinar la cantidad de calor generando en superficies deslizantes tanto en el pin como en el disco que pueden influenciar el coeficiente de fricción y el desgaste de las superficies de contacto.

# 2.5 TÉCNICAS LITOGRÁFICAS USADAS PARA TEXTURIZADO

La elaboración de superficies texturizadas parte del concepto de diseñar elementos repetitivos en una superficie para mejorar sus propiedades. A través del diseño ordenado es posible tener mayor control sobre las variables que afectan la superficie respecto con una estocástica. Por ejemplo, el elaborar patrones o texturizar una superficies ha ayudado a la industria electrónica en la fabricación de circuitos integrados, sistemas de información, sensores a diferentes escalas y elementos ópticos , entre otros [42–44], ya sea para mejorar la conducción o la refrigeración entre ellos. La elaboración del elemento texturizado depende de la función que se desea mejorar y el santo grial en este tema es encontrar la geometría, el tamaño y la separación de cada elemento de textura de manera óptima para tener una superficie determinística exitosa.

Con el avance en la tecnología y el desarrollo de nuevos procesos de manufactura se ha podido ver la importancia de las superficies texturizadas. Gachot et al, plantea que las superficies no solo varían con el tipo de sustrato que se desea texturizar sino también con la naturaleza del método [45] empleado. En este orden de ideas, la elaboración de superficies determinísticas puede ser abarcada a partir de dos estrategias de manufactura: manufactura substractiva y manufactura aditiva.

### 2.5.1 MANUFACTURA SUBSTRACTIVA

El proceso de manufactura substractiva se caracteriza por la formación de objetos tridimensionales construidos mediante la remoción de un bloque de material hasta lograr su conformación. Para describir este proceso tenemos por ejemplo el tallado. Esta es una técnica

rudimentaria la cual emplea una herramienta que indenta y ralla la superficie logrando remover material para darle una forma deseada. Algunas técnicas de manufactura substractiva son:

#### **MECANIZADO**

El proceso de mecanizado es una técnica la cual mediante una herramienta de corte remueve el exceso de material. El mecanizado es ampliamente utilizado en la industria metalmecánica usada generalmente en metales, sin embargo, se ha avanzado en la implementación de polímeros, materiales compuestos y algunos cerámicos.

Algunos de los procesos de mecanizado más comunes son el taladro, en el cual una broca de mayor dureza perfora el material a mecanizar generando un agujero del mismo tamaño de la broca, este caso se controla el diámetro de la perforación y la profundidad del mismo. Del mismo modo, el proceso de torneado permite elaborar piezas cilíndricas en el cual la herramienta de corte o buril se mueve linealmente mientras que la pieza de trabajo gira. Con el fin de lograr un buen acabado superficial además de conformar adecuadamente la pieza de trabajo se debe tener en cuenta el avance del buril que permite reducir el diámetro de la pieza de trabajo, el paso de la herramienta de corte que da el espesor del cilindro conformado y la velocidad de giro de la herramienta, entre otras. El fresado es otro proceso de fabricación en el cual una fresa gira a gran velocidad sobre el material anclado a una meza horizontal y remueve material para dar forma a una superficie prediseñada. La tecnología ha avanzado, permitiendo la incorporación de control numérico computacional (CNC) en los procesos mencionados previamente. En este caso, lo movimientos de la pieza y de las herramientas de corte se programan por computadora teniendo una mayor precisión y mejor control dimensional sobre la pieza o textura a fabricar [46]. En este orden de ideas el mecanizado de 5 ejes permite un movimiento de la herramienta de corte en 5 ejes (ejes de movimiento X, Y, Z y ejes rotativos A y C) como se muestra en la Figura 2-11.



Figura 2-11: Mecanizado de 5 ejes, Modificado de [47].

### **TEXTURIZADO POR ATAQUE QUÍMICO**

La manufactura substractiva por ataqué químico es usada para elaborar texturas de gran precisión en el cual la remoción de material no es realizada por herramientas de corte sino por sustancias químicas o radiación que al contacto con la superficie disuelven el material. Para lograr patrones y texturas es empleada una máscara la cual no se ve afectada por la radiación o sustancias químicas (Figura 2- 12). Alguno de estos métodos son la fotolitografía [48] laser por radiación ultravioleta [49] y combinaciones de estos [50].

Figura 2-12: Proceso de fotolitografía. Modificado de [51].



La fotolitografía y el ataque químico pueden emplearse de manera complementaria. En la industria electrónica es usada para elaborar sistemas micro y nano electromecánicos MEMS/NEMS. Se centra en el uso de materiales poliméricos que al contacto con la luz UV se solidifican en la superficie del sustrato, formando la máscara. Una vez foto-curada, el patrón es creado mediante el paso de un químico sobre la superficie, el cual remueve la máscara y ataca la superficie expuesta [52].

#### **TEXTURIZADO LASER**

El texturizado laser es una técnica utilizada en la creación de superficies bajo el concepto de un haz intenso y estrecho de luz que irradia sobre una muestra generando el patrón diseñado en escala de grises (Figura 2- 13). La máquina distingue los contrastes de color generando mayor ablación sobre las partes más oscuras lo que permite tener un mayor control sobre el espesor del patrón. Al compararlo con el texturizado presenta la facilidad de crear patrones con mayor resolución, mediante el control de la potencia y la intensidad del haz para lograr texturas de tamaños micrométricos [38]. A su vez, presenta una mejor prestación sobre la técnica de texturizado por ataque químico debido al control del espesor de la textura. El texturizado al ser un proceso digital, permite tener un mayor control del material removido en contraste con el proceso de ataque químico donde los tiempos de remoción de material no son del todo controlable.





### 2.5.2 MANUFACTURA ADITIVA

La manufactura aditiva es el proceso de crear patrones a partir de la adición de capas de material sobre un sustrato de acuerdo con un diseño previo. El uso de este tipo de procesos es utilizado en técnicas como el microscopio de fuerza atómica (AFM), ink.jet printing o dip pen nanolitography (DPN) el cual permite la generación de patrones superficiales a escalas nanométricas [42].

### LITOGRAFÍA POR AFM

El microscopio de fuerza atómica (AFM) es un instrumento de caracterización el cual permite registrar la topografía de una superficie mediante una viga en voladizo y una punta o sonda muy fina la cual le permite sobrepasar la superficie directa (contacto) o indirectamente (no contacto) generando una visualización del sustrato a nano escala. Esta técnica es flexible y cuenta con un módulo de litografía. Sobre un sustrato se deposita una solución, la punta se sumerge en la solución para quedar impregnada de tinta y finalmente se deposita la tinta sobre el sustrato por medio de un menisco de agua formado por fuerzas electrostáticas entre la punta y la superficie [54] formando estructuras como líneas o puntos (**Figura 2- 14**) con resoluciones entre 20 y 50 µm [42]





**IMPRESIÓN 3D** 

La deposición por filamento fundido (FDF) por sus siglas en inglés, comúnmente llamada impresión 3D es una técnica de manufactura aditiva donde se fabrica una figura tridimensional elaborada a partir de la superposición de capas de material. El sistema cuenta con un filamento el cual es calentado hasta la fusión (Figura 2-15) y depositado a través de una boquilla sobre una superficie (cama caliente) capa por capa hasta formar el sólido CAD [56]. Es una técnica muy versátil ya que el filamento puede estar constituido por materiales poliméricos, metálicos, cerámicos o compuestos. Este método es similar a los procesos de inyección o extrusión, sin embargo, se diferencia de ellos en que no es necesaria la implementación de moldes para conformar el sólido tridimensional.





La impresión 3D ha venido adquiriendo importancia en sectores industriales y educativos ya que se pueden realizar procesos de manufactura en tiempos significativamente menores. En el 2018, los principales sectores involucrados en la manufactura aditiva fueron el de bienes industriales (17%), de consumo (12%), aeroespacial (7%), médico (6%), educativo (6%), automotriz (5%), entre otros [57]. El sector aeroespacial por ejemplo, ve posibilidades en la manufactura aditiva en términos de reducción de costos, fabricación de estructuras ligeras y producción sin requerir herramientas [58]. La manufactura aditiva en estos sectores ha incursionado para la fabricación de diferentes elementos como boquillas, componentes estacionarios de turbinas, quemadores o componentes estructurales pequeños [59] empleando diversos tipos de materiales como Ti6Al4V [60], Inconel 718 [61], vidrio recubierto con Nylon [62] , aluminio [63] y otros [64]. Del mismo modo, la industria automotriz ha avanzado en la implementación de tecnologías por impresión 3D. La empresa KOR EcoLogic, en su búsqueda de fabricar un vehículo energéticamente eficiente y limpio, desarrolló un

automóvil híbrido a partir de impresión 3D llamado Urbee (Figura 2- 16). A excepción del motor y chasis, las demás piezas están fabricadas con ABS [65]. China, también ha empezado a incursionar en la fabricación de vehículos híbridos por impresión 3D, desarrollando en 2015 un prototipo de bajo costo que viaja a 40 Km/h [66].





A continuación, se mencionan algunos parámetros importantes para tener en cuenta en la impresión 3D.

### PORCENTAJE Y PATRÓN DE RELLENO

Es conocido como la estructura que se imprime dentro del objeto. Se necesitan dos parámetros para ser configurados, el primero es el porcentaje de relleno y segundo el patrón de relleno. El primero hace referencia a la cantidad (en porcentaje) de material que se desea depositar (Figura 2- 17a), si es del 0%, el material quedará hueco, mientras que al ir aumentando este valor el material obtendrá más relleno hasta ser totalmente sólido, claro está que al incrementar el porcentaje de llenado el tiempo de impresión se incrementa. Esto afecta las

propiedades mecánicas ya que si se imprime un elemento con un porcentaje bajo de relleno no tendrá la suficiente resistencia para soportar cargas externas.





Por otro lado, el patrón de relleno hace énfasis al tipo de estructura que será creada dentro del objeto. Inicialmente los patrones eran líneas verticales, horizontales o diagonales a 45°, pero en la actualidad se puede crear estructuras mucho más complejas como el panal de abeja, patrón triangular, por ondulaciones entre otros (Figura 2- 17ab). Este factor es muy importante ya que dependiendo de la orientación del patrón puede tener influencia en las propiedades mecánicas del material como reporta en la literatura [69–71].

### TAMAÑO DE BOQUILLA

La elección de un correcto tamaño de la boquilla ayuda a poder alcanzar impresiones mucho más precisas, con mejor resolución y un superior acabado superficial. La boquilla más utilizada es la de 0.4mm, sin embargo, en la actualidad se encuentran boquillas desde 0.2mm hasta 1 mm. Un diámetro menor es bueno ya que brinda la capacidad de tener mayor detalle en la fabricación de piezas, especialmente si se desean realizar elementos pequeños que requieren mucha precisión. Sin embargo, imprimir al detalle conlleva un mayor tiempo de impresión que al hacerlo con una boquilla de mayor tamaño. Otro inconveniente que presentan las boquillas finas es que se pueden obstruir fácilmente. Por otro lado, una boquilla ancha reducirá considerablemente el tiempo de impresión ya que establece perímetros más anchos del objeto pero con menor detalle.

### ALTURA DE CAPA DE IMPRESIÓN

Diversos fabricantes de impresoras 3D, sugieren que dependiendo del tamaño de boquilla es recomendable seleccionar hasta un 80% de la altura de la capa a imprimir [72]. Al seleccionar una boquilla es importante tener en cuenta este parámetro ya que permite conocer el número de capas que puede imprimir para un determinado tamaño (Figura 2- 18).





Con una boquilla pequeña, se pueden imprimir capas más finas lo que dará mayor detalle al objeto de impresión, si la altura de capa es menor el resultado global del objeto impreso será mejor.

### DISTORSIÓN EN LA IMPRESIÓN PRODUCTO DE TENSIONES RESIDUALES EN EL FILAMENTO

Al iniciar la deposición, la plataforma caliente se encuentra a una temperatura asignada la cual permite tener una mejor adhesión entre el filamento y la superficie. La primera capa es depositada en la cama caliente a una alta temperatura (Figura 2- 19a). Debido a la expansión térmica la capa se trata de encoger durante el enfriamiento y la solidificación del material. La segunda capa empezará el proceso de solidificación y enfriamiento, pero a una tasa diferente a la primera y se empezaran a generan esfuerzos internos entre ellas (Figura 2- 19b). Al ir incrementando capas éstas se irán distanciando de la plataforma caliente lo que genera un diferencial de temperatura que puede producir tensiones residuales ya que el enfriamiento de la pieza no es homogéneo. Esto puede causar un levantamiento de la primera 2- 19c).

**Figura 2-19:** Proceso de enfriamiento del filamento, a) Deposición de primera capa, b) creación de segunda capa y formación de tensiones internas, c) Levantamiento de capa por tensiones residuales. Modificado de [73].



El recocido como tratamiento térmico en metales, se emplea para eliminar tensiones residuales producto de tratamientos previos [74]. El recocido en filamentos poliméricos es descrito por diversas fuentes en la literatura [75–78]. En la impresión 3D en polímeros, primero se imprime el objeto para después llevarlo al recocido. Inicialmente en estado frio (Figura 2- 20a), a nivel microscópico, la estructura del plástico es desordenada y más bien amorfa. Cuando se imprime, el filamento se calienta y se enfría de manera poco uniforme lo que lo que induce esfuerzos de tensión que dificulta el entrecruzamiento de las capas previas con las posteriores (Figura 2- 20b). Al recocer, se genera una reorganización controlada en la estructura del polímero (Figura 2- 20c) que permite que las moléculas puedan rotar, moverse

y estirarse para liberar tensiones y fuerzas de compresión acumuladas por el enfriamiento irregular [78], formando cristales grandes y homogéneos (Figura 2- 20d), haciendo el plástico más rígido y resistente [78,79].

Figura 2-20: Proceso de recocido en materiales poliméricos. Modificado de [75].



Estado Inicial



Calentamiento: Áreas De alta tensión se disipan



Recristalización



Estado Final de Recocido

### **VENTAJAS Y LIMITACIONES**

Algunas de las ventajas de la técnica son:

- Facilidad para crear objetos tridimensionales complejos al detalle, partiendo de un software CAD y una versatilidad de diferentes materiales. Ya que, en la actualidad se consiguen filamentos de materiales poliméricos, cerámicos, compuestos y metales.
- Es una técnica poco compleja que no necesita de una gran cantidad de operarios para estar pendientes del proceso.
- Como toda herramienta que emplea software digital, el diseño puede ser enviado a cualquier parte del mundo vía web, ahorrando tiempos y costos de envío.
- Una de las ventajas más significativas respecto a otros procesos de manufactura es la reducción de residuo. Como el material fabricado es depositado capa por capa, el resido que queda del producto final es poco en comparación con otros proceso de manufactura substractiva como el torneado o fresado donde hay una pérdida sustancial del material para fabricar el elemento diseñado [80].

- De lo anterior supone un ahorro en gastos de compra del filamento y transporte de las virutas del material generadas por procesos de manufactura substractiva.
- Del residuo producido en la impresión 3D u otros procesos de manufactura substractiva se puede reciclar los residuos para ser utilizados de nuevo como filamentos [81].

En contraste, algunas limitaciones de la técnica son:

- Una de los principales inconvenientes de la técnica en comparación con otros procesos de manufactura es la resolución. La impresión 3D alcanza un tamaño de fabricación de <u>+</u> 0.1mm, significativamente mayor a otros proceso de manufactura como la litografía [44] o el texturizados láser [14] donde se pueden llegar a tener dimensiones micrométricas.
- La falta de legislación y regulación de la impresión 3D permite la fabricación de armas de bajo costo que pueden ser utilizadas por personas indiscriminadas para cometer actos delictivos [80].
- El tiempo y costo de la impresión 3D se ve directamente afectado con el tamaño del objeto.
- Al ser un proceso de deposición capa a capa, el enfriamiento de las capas es irregular lo que puede generar un comportamiento anisotrópico que dificulta asegurar unas condiciones de operación reproducibles entre lotes [77].
- Al necesitar pocos operarios que controlen el proceso se puede ver reducida la fuera de trabajo en planta.

# 2.6 SUPERFICIES DETERMINÍSTICAS INSPIRADAS EN LA NATURALEZA

Diversos autores han visto en la naturaleza una fuente de inspiración para la fabricación de superficies determinísticas. Este concepto llamado biomimética o biomimesis se refiere a estructuras y procesos inspirados en la naturaleza. La incorporación de estructuras jerárquicas en la naturaleza, es decir, elementos con patrones organizados a macro, micro y nano escala producto de años de evolución han llamado la atención de la industria y la comunidad científica para fabricar materiales, productos y sistemas novedosos. Algunos ejemplos de las propiedades bio-inspiradas son: reducción de fuerza de arrastre en fluidos [82], súper hidrofobicidad [83], superficies auto limpiantes [84] y bactericidas [85].

Autum y asociados estudiaron las características adhesivas de las patas del *gecko* [86]. Lee et al, han estudiado las corneas de las mariposas. Reportan que estas presentan matrices nanométricas halladas que aprovechan la transmisión de luz para generar efectos de camuflaje en condiciones con poca iluminación [87]. Ebert y Bhushan replicaron una superficie similar a la flor de loto, empleando litografía. Para esto, generaron micro patrones tubulares a partir de una mezcla de epoxi líquido y cera dental de polivinil siloxano sobre una superficie con nanopartículas de sílice mediante una técnica de spray, obteniendo un material con un ángulo de contacto de 161° y ángulo de contacto de histéresis de 3° similares a la flor de loto [88]. Análogamente, Chen y asociados estudiaron y mimetizaron las propiedades de la piel de tiburón mediante litografía suave. En este caso el PDMS (polidimetilsiloxano) se usó como plantilla para copiar la estructura de la piel del tiburón y con luz UV y ultrasonido se fotocuró la resina para obtener una estructura biomimética que replica las propiedades de la piel del tiburón, las cuales reducen la fuerza al arrastre y la contaminación biológica, ideales para aplicaciones marinas como por ejemplo diseño de buques o submarinos [82].

En términos de biomimesis, la impresión 3D se ha utilizado para la elaboración de prototipos que permitan imitar ciertas propiedades y comportamientos de los animales, especialmente cuando hay poca información acerca del componente biológico. Porter e investigadores elaboraron un exoesqueleto del caballo de mar (Figura 2- 21) para entender la geometría de huesos en su cola a partir de ensayos mecánicos [89]. Qin y asociados elaboraron telarañas a partir de impresión 3D, utilizando PDMS para investigar la respuesta mecánica de la telaraña

bajo diferentes condiciones de carga [90]. Raney et al, han desarrollado un método novedoso de impresión rotativa 3D inspirado en compuestos naturales. La idea es desarrollar un filamento con estructuras jerárquicas que permita tener control de la orientación de las fibras al elaborar el compuesto a partir de fibra de carbono y epoxy para afinar las propiedades mecánicas del filamento [91]. Investigadores desde las universidades Harvard y MIT desarrollaron un filamento cerámico inspirado en las hojas del césped, el cual es súper liviano, pero al mismo tiempo robusto debido a las estructuras jerárquicas que la conforman. A nivel macroscópico, presenta una estructura hueca pero a microescala cuenta con una estructura celular porosa [92]. Zaheri y asociados desarrollaron un modelo sobre la mecánica de las estructuras helicoidales del escarabajo Cotinis mutabilis y lo validaron por medio de manufactura aditiva [93].

Figura 2-21: Exoesqueleto del caballo de mar a partir de impresión 3D. Tomado de [89].



Por otro lado, la industria de cosmética y de joyería incursiona con la manufactura aditiva, generando accesorios por procesos con filamentos tradicionales como ABS o PLA hasta aleaciones metálicas. Benitez y Vogl, han desarrollado adornos comerciales en cuello y brazos inspirados en las texturas de las de las serpientes [94]. A su vez, Progold, por medio de la impresión 3D por metal directo ha fabricado anillos con geometrías complejas a partir de titanio anodizado, platino y titanio grado 4 [95].

### 2.6.1 PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS DE SUPERFICIES TEXTURIZADAS

Tribológicamente hablando, es de interés el estudio de animales que repliquen movimientos que se asemejen al problema de interés. Especímenes como las orugas, caracoles o serpientes emplean movimientos deslizantes para trasladar su cuerpo, el cual se encuentra en contacto permanente con superficies rugosas pero que a través de años de evolución han podido desarrollar estructuras para coexistir con su entorno agresivo. Es de esperar que estas especies presenten arreglos organizados que las hagan energéticamente eficientes para desplazarse que permitan reducir la fricción generada entre el cuerpo y la superficie de contacto. Abdel-Aal y El Mansori, han realizado la caracterización de diferentes especies de serpientes, encontrando estructuras jerárquicas a macro y micro escala [96]. Entre ellas llama la atención la Phython Regius un reptil constrictor no venoso que se mueve de manera rectilínea lo que lo hace ideal para estudiar el espécimen y generar superficies análogas en condiciones de deslizamiento similares (rectos). A mayor escala observó patrones en el dorso y vientre en forma de anillos, rombos o manchas, mientras que, a menor tamaño, la presencia de "fibriles", es decir denticulaciones ordenadas de tamaño micrométrico, responsables de un mejor desempeño tribológico en términos del coeficiente de fricción. Abdel-Aal encontró que la curtosis y la esbeltez en las escamas ventrales se correlacionan directamente en una reducción de la fricción en la piel de la serpiente [97]. Además, propone que las correlaciones entre aspectos geométricos de la escama ventral de la Phyton y el comportamiento tribológico ofrece una manera para diseñar superficies para aplicaciones tribológicas [98].

Por otro lado, la literatura reporta que varias especies en la naturaleza presentan anisotropía de fricción. Una característica tribológica particular la cual consiste en que el coeficiente de fricción (COF) varía dependiendo de la dirección de deslizamiento. Se reporta que el COF en dirección cabeza-cola es menor que en dirección cola-cabeza o diagonal y esto va de la mano

con la orientación de los "*fibriles*" de las escamas ventrales. Baum y asociados al realizar ensayos tribológicos de las escamas ventrales de la serpiente *Lampropeltis getula californiae* sobre vidrio [99]. A partir de esto se han elaborado descriptores geométricos útiles para la fabricación de superficies determinísticas con técnicas como el texturizado láser (Figura 2-22).

**Figura 2-22:** Atributos geométricos para texturizados laser, a) Texturizado con protrusiones, b) Texturizado por ranuras. Modificado de [100].



La Tabla 2- 1, muestra los descriptores geométricos que se adaptan a ecuaciones ingenieriles para la conformación de superficies determinísticas. Cabe destacar que, estos descriptores son asociados a la técnica de fabricación de la textura, pero pueden ser empleados en otro tipo de modificación superficial.

Tabla 2- 1:	Definición de parámetros geométricos utilizados para describir patrones en
texturizado las	er, modificado de [101].

Parámetro	Definición	Formula
Relación de Área Total (TAR)	Área ocupada por los elementos de textura sobre el área total de la superficie.	Área elementos de <u>texturas</u> Área total de la superficie

Parámetro	Definición	Formula
Relación de Esbeltez del Laser (DSR)	Altura de los elementos de textura sobre el diámetro de las ranuras	$rac{h_p}{\Phi_p}$
Relación de Área Superficial (SAR)	Distancia entre centro de las ranuras sobre la altura de los elementos de textura	$\frac{\lambda_p + \Phi_p}{h_p}$

Se ha encontrado que el uso de patrones determinísticos permite reducción del COF comparado con superficies maquinadas convencionalmente con acabados superficiales similares [14,102,103]. Se han estudiado los factores geométricos de la piel de serpiente con resultados prometedores al compararlos con técnicas como grafilado (honing) o tratamiento superficiales por luz ultravioleta [100]. Del mismo modo, se han hecho estudios con superficies determinísticas donde se evalúa la disminución de la fricción en términos del consumo de combustible. Etsion y Sher texturizaron anillos de pistón por un método de patronado láser encontrando reducciones en el consumo de combustible del motor de hasta de un 4% en pares tribológicos metal-metal [104]. Mühlberg y asociados han replicado nano patrones de la escama ventral de la serpiente cobra usando un método de inyección por luz UV y nano litografía a partir de materiales compuestos para reducir fricción en superficies cerámicas [105]. Para esto crearon un molde de las escamas ventrales de la serpiente a partir de silicona y resina epóxica y llevados a pos procesos de haz de electrones y luz ultravioleta para formar la textura final de material compuesto. Ensayos tribológicos de deslizamiento por pin-disco contra un poliéster reportaron que la superficie plana reporta mayor fricción que la superficie artificial en dirección paralela. En dirección anti-paralela la fricción fue mayor que la superficie de control lo que muestra el comportamiento anisotrópico de la textura. También comenta que variables propias del proceso afectan el desempeño tribológico por lo que se debe tener un análisis detallado de estos métodos [105]. Ji et al, han desarrollado superficies bio-inspiradas a partir de impresión 3D, replicando las piel del pez Navodon septentrionalis (Figura 2-23 ad) y realizan ensayos tribológicos variando la orientación del deslizamiento, el ángulo de la superficie texturizada y el desplazamiento de los elementos de textura, encontrando que hay anisotropía de fricción al variar la dirección de deslizamiento ya que las estructuras ordenadas actúan como elementos de deslizamiento en dirección cabeza-cola mientras que en sentido contrario las texturas se comportan como barreras que aumentan la fricción [15].

**Figura 2-23:** a) Especimen biológico *Navodon septentrionalis*, Micrografía SEM de la piel, b) Vista superior, c) Vista lateral, d) Superficie texturizada por impresión 3D, editada de [15].



2.7 TEXTURIZADO EN EL ÁMBITO LOCAL

En Colombia, herramientas como la impresión 3D o el corte por láser han sido vinculadas como estrategia educativa para la conformación de elementos mecatrónicos que beneficien a las comunidades menos favorecidas. A partir de estos se han venido desarrollando spin-off enfocados a la fabricación de máquinas, prótesis o elementos conformados a la medida. La industria de la construcción también ha empezado a utilizar este tipo de tecnologías. Conconcreto S.A lanzó el primer prototipo de viviendas prefabricadas con una impresora 3D que puede imprimir muros internos, fachadas, mobiliario urbano reduciendo los tiempos y costos de fabricación generando menor desperdicio del material y con la posibilidad de trabajar 24/7 [106]. En la ciudad de Medellín por ejemplo el patronado de sustratos ha sido investigado por varias instituciones educativas privadas y públicas. El grupo de biomateriales de la Universidad EIA en conjunto con la Universidad Nacional de Colombia, la Universidad Cooperativa de Colombia y la Universidad Pontificia Bolivariana han venido trabajando con diversas técnicas de modificación de superficies para el uso en dispositivos biomédicos. Mediante la técnica DPN se modificaron sustratos de oro utilizando diferentes patrones (líneas y puntos) [54]. Marín y colaboradores emplearon la técnica de monocapas autoensambladas (SAMs) para modificar la superficie de un transductor piezoeléctrico de oro para la detección de enfermedades [107]. A su vez, Arango y colaboradores utilizaron técnicas de manufactura aditivas y substractivas para generar patrones ordenados en superficies de oro y silicio para aplicaciones en biomateriales [108]. Por otro lado, en la Universidad de Antioquia se ha

estudiado el efecto del coeficiente de fricción de polímero con piel mediante el acabado superficial convencional y por micromecanizado [109].

El Grupo de Cerámicos y Vítreos de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín se ha enfocado en fabricar filamentos reforzados con celulosa para mejorar las propiedades mecánicas de los compuestos, también se han estudiado materiales compuestos con partículas de fosfato para potenciales aplicaciones en intervenciones médicas. Del mismo modo, el Grupo de Tribología y Superficies (GTS) de la misma universidad ha venido desarrollando trabajos en el texturizado de superficies evaluando variables severas de desgaste dependiendo de las condiciones en las que el texturizado será empleado. Suárez, Toro-Botero y Vélez, generaron un modelo teórico de un cojinete de empuje en condiciones lubricadas [110]. La superficie texturizada fue diseñada a partir de surcos trapezoidales mientras su contracuerpo un material rígido y homogéneo y el lubricante con viscosidad constante de flujo laminar simulado en condiciones de deslizamiento conocidas tales como: velocidad deslizamiento y carga. Reportaron que es factible ampliar el colchón de lubricante mediante el acondicionamiento artificial de superficies ya que mejoran la sustentación del lubricante y disminuyen el coeficiente de fricción. También mencionan que los factores geométricos del diseño tales como la relación de aspecto de los surcos (FAR) y la separación entre ellos ( $\lambda_1$ ) afectan significativamente el COF y la capacidad de soporte de carga. La relación entre los elementos de textura y las condiciones de operación del tribo-sistema son sumamente importante a considerar para lograr una ventaja del texturizado [110].

Romo evaluó la resistencia a erosión por cavitación de superficies electroquímicamente texturizadas de un acero inoxidable AISI 304 [111]. La fabricación de las texturas fue realizada mediante el proceso de remoción electroquímica con protección de máscara polimérica, elaborando hoyuelos de 1 y 0.5mm de diámetro con diferentes espaciamientos. Estos descriptores permitieron evaluar la efectividad del proceso de texturizado y sirven como indicadores indirectos del proceso de desgaste de las probetas. Además, reporto diferencias en las pruebas de cavitación de las superficies texturizadas respecto a los no intervenidas e identificó efectos de disminución de la resistencia debido a la microestructura. Por otro lado, sugiere evaluar el desempeño de las superficies texturizadas contra pruebas de erosión por cavitación con flujo ya que las condiciones hidrodinámicas de las texturas pueden acelerar o mitigar el desgaste de las texturas. Como también realizar estos estudios por otros métodos litográficos que tengan una mejor resolución [111].

Finalmente, Cuervo y compañía desarrollaron un estudio sobre el desarrollo de superficies texturizadas inspiradas en serpientes. Inicialmente estudiaron la morfología de las escamas ventrales de diferentes especies a lo largo de la piel, identificando elementos repetitivos con diferentes densidades en función del peso y la longitud del reptil [98]. Con base en lo anterior fueron establecidos descriptores morfológicos para elaborar una textura elíptica en pines de Ti-6Al-4V mediante litografía por ataque químico. Los ensayos tribológicos fueron evaluados en un tribómetro pin-disco contra una superficie de UHMWPE en seco simulando un par tribológico en prótesis de cadera [98]. Se reportó que hay un efecto en el COF variando la dirección de deslizamiento ya que la dirección lateral presenta mayor fricción que la paralela validando la anisotropía de fricción en las texturas. Estas superficies reportan una reducción en la fricción en comparación con otros procesos de preparación de superficies como el sandblasting y el maquinado [98].

En el marco de las actividades que el grupo GTS lleva a cabo con miras al desarrollo de superficies determinísticas se han empleado diversas técnicas de fabricación de texturas a micro y meso escala, teniendo en cuenta diversos aplicaciones y condiciones de operación. El grupo desea continuar explorando este camino a través de la impresión 3D. Pese a tener limitaciones de escala respecto a otras técnicas de fabricación de superficies i.e. litografía por ataque químico, se ve un potencial en la técnica para evaluar elementos de texturas a mayor escala y continuar al aporte del conocimiento en esta área.

# **CAPÍTULO 3: MATERIALES Y MÉTODOS**

Previo a la impresión de las texturas, fue necesario conocer las propiedades del material después de la impresión 3D. Las propiedades mecánicas del polímero se estudiaron mediante ensayos de tracción con el fin de determinar variables de interés para la mecánica del contacto, así como a través de pruebas de dureza Shore D. La caracterización química fue realizada mediante espectroscopia Raman, mientras que las propiedades térmicas del polímero fueron evaluadas por calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico (DSC/TGA).

Una vez conocidas las propiedades del polímero, fue necesario realizar una caracterización de los elementos texturizados para determinar si los patrones se mantenían consistentes en términos de tamaño y forma de impresión, evaluados a través de microscopía y perfilometría óptica. Por último, el desempeño de las superficies texturizadas fue evaluado mediante un ensayo tribológico por medio de un tribómetro pin disco.

# 3.1 CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO

Se calculó la densidad del polímero con el fin de tener una mayor exactitud en el llenado y fabricación de las probetas. Para esto fue empleado el principio de Arquímedes: se pesaron las muestras ( $m_{probeta}$ ) con una balanza analítica con poder de resolución de + 0.0001 g, se dispusieron las muestras sobre alcohol isopropílico ( $\rho_{conocido}$ ) de densidad y volumen conocido. A partir de estos se halló la fuerza de empuje (*E*) de las muestras y se despejó la densidad de las probetas ( $\rho_{filamento}$ ) en la Ecuación 25.

$$\rho_{filamento} = \frac{m_{probeta} * \rho_{conocido}}{E}$$
 Ecuación 25

### 3.1.1 ENSAYO DE TRACCIÓN

Se imprimieron 12 probetas de tracción tipo IV de acuerdo a la norma ASTM D-638 [112], en una impresora 3D make-R (Prusa Tayrona i3, Bogotá, Colombia). Se utilizó Cura 15.04, un software libre para para generar el código G de las probetas a imprimir. El filamento utilizado para la fabricación de las muestras fue un Nylon E-sun 3D filament, ePA -Nylon Natural (Shenzhen Esun Industrial Co. China). Todas las muestras fueron impresas a temperatura ambiente, con una boquilla de 0.3 mm, 100% de densidad y un patrón de llenado de capas alternante de -45°C y 45°.

Las probetas de tracción fueron medidas con un calibrador luego del proceso de deposición fundida y posterior al tratamiento térmico para determinar si estas cumplen con las medidas que la norma ASTM D638 exige (ver *anexo 1: dimensiones probeta de tracción tipo IV bajo la norma ASTM D-638*). Se llevaron a cabo ensayos de tracción bajo la norma ASTM D-638 para plásticos en una máquina universal (Instron 3340-5KN, Illinois USA) instalada en Universidad EIA a una velocidad de 50 mm/min, tanto para muestras tratadas térmicamente como no tratadas.

El tratamiento térmico realizado fue un recocido para eliminar tensiones residuales causadas en la impresión 3D (ver *distorsión en la impresión producto de tensiones residuales en el filamento*). Las muestras fueron colocadas en un horno de secado para lavoratorio y se elevó la temperatura de 25 a 135°C a una tasa de 5.5°C/min, la temperatura se mantuvo a 135°C por dos horas y luego se apagó el horno hasta alcanzar temperatura ambiente.

### 3.1.2 ENSAYO DE DUREZA

Se realizó ensayo Shore D para determinar la dureza de las muestras. Ocho probetas cilíndricas de Nylon de 1 cm de diámetro por 3 mm de espesor fueron impresas. Cuatro fueron recocidas de acuerdo con el procedimiento explicado previamente mientras que las otras cuatro se dejaron tal cual como salieron de la impresora 3D. Las muestras se pulieron usando lijas ASTM 240, 320, 400, 600, 1000 y 2000; posteriormente se pasaron por un paño con partículas de diamante de 6 µm siguiendo lineamientos de la norma ASTM E-11 [113]. Los valores de dureza fueron registrados para el Nylon recocido y el Nylon impreso en 3 puntos aleatorios de las

superficies pulidas con un durómetro Shore D (Hildebrand Prüf- und Meßtechnik GmbH -Shore D indenter, Alemania) instalado en la Universidad EIA y mediante descriptores estadísticos se estableció el promedio y la desviación estándar de la dureza de los discos impresos de Nylon y de Nylon recocido.

### 3.1.3 ANÁLISIS TÉRMICO

Se realizaron pruebas térmicas para conocer en detalle las transiciones experimentadas por el material impreso en función de la temperatura. Para esto se utilizó calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). El DSC/TGA fue realizado en un equipo TA Instruments SDT-Q600 Simultaneous TGA/DSC (Artisan Technology group, Urbana-Champaign, Illinois, USA). Las muestras de Nylon impresas con y sin tratamiento térmico fueron pesadas y colocadas en un crisol de alúmina, se realizaron rampas de calentamiento de 10 °C/min en una atmósfera de nitrógeno 70 ml/min, partiendo de 25 °C a 240 °C, se mantuvo la temperatura por 5 minutos y luego las muestras se enfriaron hasta 35 °C a una tasa de 5°C/min en atmósfera de nitrógeno con flujo de 70 ml/min. El ciclo térmico fue realizado varias veces ya que en materiales poliméricos es recomendable hacer un barrido inicial para borrar cualquier historial térmico del procesamiento del material [114]. La técnica de calorimetría diferencial de barrido permite encontrar el porcentaje de cristalinidad del material mediante la Ecuación 26., reportada en la literatura [4–6].

$$\%X_c = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_c)}{\Delta H_m^{\circ}} * 100$$
 Ecuación 26.

Donde se hace una relación entre las energías de fusión ( $\Delta H_m$ ) y de cristalización ( $\Delta H_c$ ) en los ensayos térmicos con la energía de fusión del material 100% cristalino ( $\Delta H^\circ_m$ ). Por último, el TGA fue realizado en atmósfera de nitrógeno con una rampa de calentamiento de 10 °C/min a una temperatura de 35 °C a 800 °C.

### 3.1.4 ANÁLISIS QUÍMICO

Cuatro muestras de Nylon pulidas (dos recocidas y dos sacadas de la impresora) fueron evaluadas por espectrometría Raman en un equipo LabRamHR Evolution (Horiba, Japón), con

objetivo de 100 X, radiación láser de 532 nm, rejilla de 600 g/mm, tiempo de adquisición de 6s en un rango de 50 a 4000 cm<sup>-1</sup>. Los cambios en la cristalinidad de las muestras fueron cuantificados mediante el ancho total a la mitad de la amplitud máxima de los picos del espectro - FWHM por sus siglas en inglés. Se seleccionó uno o varios picos representativos y se ajustaron mediante una distribución conocida con el fin de obtener información de la cristalinidad del material. El FWHM fue calculado por medio del software Origin 2017 y se utilizó una distribución gaussiana para ajustar los picos característicos de las muestras.

### 3.2 FABRICACIÓN DE LAS SUPERFICIES DETERMINÍSTICAS

### 3.2.1 DISEÑO DE LAS TEXTURAS

Basados en la información recopilada en la literatura (ver 2.6.1 Propiedades Tribológicas de Superficies Texturizadas) y los resultados obtenidos por el grupo de investigación de tribología y superficies de la Universidad Nacional se empleó la técnica de impresión 3D para diseñar y elaborar superficies determinísticas inspiradas en la textura superficial de las escamas ventrales de la especie de serpiente *Phyton Regius* (Figura 3 - 1:). Estas se caracterizan por la presencia de unidades de textura conocidas como "fibriles" [98], los cuales se distribuyen de manera ordenada y tienen relaciones geométricas en la micro y meso escala (Figura 3 – 1). Se observa que los fibriles tienen una morfología alargadas con una longitud (*l*) de  $31.36 \pm 4.4 \,\mu\text{m}$  y un ancho de  $15.26 \pm 3.4 \,\mu\text{m}$ , también se ve que los fibriles se repiten de manera organizada cada  $132.71 \pm 10.7 \,\mu\text{m}$  ( $\lambda$ ). Además, se puede detallar que estos presentan formas direccionadas, que ayudan a la serpiente en su deslizamiento.

Cabe resaltar que la resolución máxima que alcanza la técnica por impresión 3D es de  $\pm 0.1$ mm [118], una escala mayor en comparación con las dimensiones típicas de los elementos de textura (*fibriles*) observados en las pieles de serpiente por microscopía electrónica de barrido SEM (Figura 3 - 1:). Por tal motivo, fue necesario realizar ajustes a los aspectos de forma que se diseñaron en el presente trabajo, en función de la escala y resolución que permite la técnica. A su vez, es una oportunidad para observar el efecto del texturizado a una mayor escala. Se tomaron parámetros geométricos (Figura 3 - 2) establecidos en la literatura [96,98] basados en la longitud (*l*), separación ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ) y a altura (*FH*) de los fibriles (Figura 3 - 2) para diseñar e imprimir dos superficies determinísticas elaboradas por impresión 3D.

**Figura 3 - 1:** Elementos de textura (*fibriles*) encontrados en las escamas ventrales de la serpiente *P. regius,* tomada por grupo GTS.



**Figura 3 - 2:** Diseño de texturas y .representación de parámetros geométricos.



El escalamiento de los fibriles con los elementos texturizados fue realizado partiendo del cálculo del ancho (*w*) y el largo (*l*) de los fibriles en la Figura 3 - 1, afines con la relación de aspecto del elemento de textura (FAR). En el reptil, el  $FAR_{fibril}$  presenta un valor de 2.7 ± 0.75µm, con base en esto se fabricó el elemento de textura con una relación de aspectos similar. La Tabla 3- 1 detalla los descriptores geométricos en función de los parámetros establecidos en los elementos texturizados.

Parámetro	Nombre	Definición	Relación
FAR	Relación de Aspecto del Elemento de textura	Amplitud Longitud de onda	$\frac{l}{\lambda_1}$
SAR	Relación de Aspecto de la Superficie	Amplitud Distancia entre hileras	$\frac{l}{\lambda_2}$
FSR	Relación de Esbeltez	Altura Amplitud o longitud de onda	$\frac{FH}{l}, \frac{FH}{\lambda_1}$

**Tabla 3-1:** Descriptores geométricos de los elementos texturizados.

Fundamentado en los elementos de textura que se reporta en las escamas ventrales de la serpiente y en los descriptores geométricos presentados previamente, se replicó el aspecto de los fibriles (largo y ancho) de las superficies determinísticas. Es importante mencionar que los elementos de textura no buscan calcar las dimensiones de las escamas ventrales de reptil sino que los fibriles sean fuente de inspiración para tratar de reducir fricción en un contacto deslizante polímero-metal, donde las condiciones tribológicas (carga, velocidad, materiales de contacto) difieren del entorno real de la serpiente.

### 3.2.2 IMPRESIÓN DE LAS TEXTURAS

Las texturas fueron elaboradas en una impresora make-R (Prusa i3, Bogotá, Colombia), empleando un filamento *Nylon E-sun 3D filament, ePA -Nylon Natural* (Shenzhen Esun Industrial Co. China) a temperatura ambiente. Luego de la impresión, las texturas fueron llevadas al horno para ser tratadas térmicamente, como se menciona en la caracterización del filamento. Las condiciones de impresión se muestran en la Tabla 3- 2.





**Tabla 3- 2:**Condiciones de la impresión 3D para la generación de superficiestexturizadas.

Parámetro	Valor
Temperatura de la cama (°C)	60
Temperatura del extrusor (°C)	145°C
Diámetro de boquilla (mm)	0.3
Velocidad del extrusor (mm/s)	50
Tamaño de capa (mm)	0.1

El filamento de poliamida presenta la dificultad de contraerse durante la impresión [119], generando un mal acabado en la pieza. Por esta razón fue necesario adicionar un adhesivo de base PVA (alcohol polivinílico) en la cama caliente para mitigar este efecto.

### 3.2.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS SUPERFICIES DETERMINÍSTICAS

Por medio de un microscopio estereoscópico Nikon smz1500 se verificó la reproducibilidad de los patrones impresos en función de la geometría y el tamaño del diseño. Se empleó el software de captura y medición de imágenes NIS-Elements (Nikon instruments, Tokio Japón) para medir los parámetros de las texturas impresas. A su vez, se empleó un microscopio óptico Nikon eclipse LV100 (Minato - Tokio, Japón) acoplado con un software 3D Nikon LV-ECON (Minato - Tokio, Japón), instalado en la Universidad EIA, con el fin de determinar las alturas de

los patrones texturizados. Se comparó el promedio y la desviación estándar de los elementos previamente definidos y se contrastaron con el CAD para determinar la reproducibilidad y la resolución de las superficies texturizadas.

### 3.3 COMPORTAMIENTO TRIBOLÓGICO

Con el fin de examinar el efecto de las superficies texturizadas se midió el coeficiente de fricción (COF) de las probetas impresas en contacto con acero inoxidable AISI 304 mediante ensayos pin-disco. Para esto se tomaron en cuenta los descriptores geométricos señalados en la Tabla 2- **1** teniendo en cuenta tres factores: tipo de textura, altura de los elementos de textura y la dirección de deslizamiento. Esta última es relevante dada la anisotropía en fricción que se ha observado en las serpientes en diferentes direcciones a lo largo de su piel, tema que ha sido estudiado en la literatura por diversos autores [11–14]. Se estudiaron dos direcciones de deslizamiento identificadas en lo sucesivo como paralelo y lateral. El sentido paralelo implica un deslizamiento en el sentido de  $\lambda_2$ , es decir, una traslación a través del eje Y de la probeta (Figura 3 - 3), mientras que la dirección lateral involucra un tipo de deslizamiento en dirección del eje X. La Tabla 3- 3 muestra los parámetros más relevantes del ensayo pin-disco en función de los descriptores geométricos registrados previamente.

Los ensayos fueron realizados en un tribómetro pin-disco. Todas las pruebas fueron realizadas en seco. Los pines fueron probetas texturizadas de Nylon en la impresora 3D y su par tribológico fue un disco de acero inoxidable AISI 304 con dureza de 254 HV  $\pm$  4.93. El acabado superficial fue realizado mediante torneado. Seis puntos aleatorios del extremo del disco fueron promediando para la obtención de los parámetros de rugosidad. Se empleó un rugosímetro de contacto Mitutoyo SV-2000, con punta de 2 µm de diámetro, longitud de corte  $L_c = 0.08$  mm, bajo norma ISO 4287 y filtro Gaussiano. La parámetros medidos se detallan a continuación:  $R_a = 0.69$  µm  $\pm$  0.043,  $R_q = 1.14$  µm  $\pm$  0.050 y  $R_y = 7.51$  µm  $\pm$  0.769.

**Tabla 3-3:**Valores de diseño de las superficies texturizadas.

Parámetro	Textura 1	Textura 2
l (mm):	5.10	1.38
$\lambda_1 (mm)$ :	1.80	2.77

$\lambda_2 (mm)$ :	6.47		2.00			
FH (mm)	0.3	0.6	1	0.3	0.6	1
$FAR = \frac{l}{\lambda_1}$		2.83			0.50	
$SAR = \frac{l}{\lambda_2}$		0.79			0.69	
$FSR = \frac{FH}{l}$	0.06	0.12	0.20	0.22	0.43	0.72
$FSR = \frac{FH}{\lambda_1}$	0.17	0.33	0.56	0.11	0.22	0.36

Como control negativo se usó un pin de Nylon impreso sin texturizar y como control positivo se utilizó un pin de Nylon industrial con un acabado torneado (Ra =  $3.067 \pm 0.042 \mu$ m). Las condiciones del ensayo se muestran en la Tabla 3- 4. El coeficiente de fricción de las probetas fue reportado en un intervalo en el que se consideró que ya había alcanzado un valor estable. Para definir dicho intervalo se determinó que el coeficiente de variación el cual relaciona el periodo de estabilización con la desviación estándar de la muestra debía ser menor al 5%. Después del ensayo, las muestras fueron observadas en un microscopio estereoscópico para analizar el desgaste de los pines texturizados y del disco.

El análisis de las condiciones de contacto de las texturas fue realizado a través del modelo de Greenwood y Williamson [34], para predecir el tipo de deformación asociada al contacto de las asperezas del tribo-sistema. Para esto se midió la rugosidad de los pines texturizados por medio de un rugosímetro óptico Nanovea Jr25, bajo norma ISO 4287 y filtro Gaussiano ubicado en la universidad King Abdullah University of Science and Technology - KAUST (Arabia Saudita). Las propiedades mecánicas del Nylon fueron obtenidas a partir del ensayo de tracción. El coeficiente de Poisson y la dureza se tomaron con base en lo documentado en la literatura para muestras de Nylon en condiciones similares. Shen y asociados mediante la técnica de nanoindentación determinaron un coeficiente de Poisson de 0.35, módulo de elasticidad y dureza de 1.18 GPa y 0.060 GPa respectivamente de pastillas recocidas de Nylon 6 [123]. En el caso de la altura de las asperezas en contacto ( $\sigma$ ), se tomaron por medio de perfilometría para determinar los valores superficiales de la rugosidad bajo una distribución de probabilidad. El radio de las asperezas de contacto (R) fue determinado por medio de aproximaciones teóricas reportadas en la literatura [124], asociadas a condiciones de desgaste de los cuerpos en contacto. Por otro lado, las condiciones de contacto del disco de acero inoxidable fueron tomados de la literatura, con un módulo de elasticidad de 193 GPa y un coeficiente de Poisson de 0.3 [125]

Parámetro	Valor		
Carga (N)	49		
Velocidad Lineal (m/s)	0.5		
Revoluciones por Minuto (RPM)	45		
Material del pin	Nylon		
Dimensiones del nin (mm)	Diámetro = 26 <u>+</u> 0.1		
Dimensiones del più (min)	Altura = 5 <u>+</u> 0.1		
Material del disco	AISI 304		
Dimensiones del disco (mm)	Diámetro = 243 <u>+</u> 0.1		
	Altura = 5 <u>+</u> 0.1		
Dirección de deslizamiento	Lateral y Paralelo		
Tiempo del ensayo (min)	30		
Temperatura y humedad Relativa	Ambiente, sin control		

**Tabla 3- 4:**Condiciones de operación ensayo pin-disco.

El par tribológico de Nylon contra metal es muy utilizado en la industria en componentes deslizantes tales como engranes, levas [126]. Específicamente la poliamida con el acero inoxidable es empleada en la de fabricación de papel y transporte de alimentos, concretamente en rodillos de bandas transportadoras. Para la segunda condición se requirieren condiciones de operación con bajo COF, baja velocidad lineal y se exige un deslizamiento en seco debido a que el uso de cualquier lubricante puede generar contaminación en los alimentos que se transportan. La selección de los parámetros de operación del ensayo pin-disco fueron obtenidos respecto a estudios realizados en la literatura. La carga normal de 49N ha sido estudiada para determinar las propiedades de fricción y desgaste del Nylon en contacto con superficies metálicas [127]. Se han generado mapas de desgaste del contacto polímero metal en ensayos pin-disco con velocidades de deslizamiento iguales a la de este trabajo que permiten relacionar un potencial desgaste para nuestro sistema [8]. Casos de estudio en polímeros de grado alimenticio reportan velocidades lineales similares a las de este trabajo

(0.6 m/s) con mayores cargas (270 N) [5], sin embargo el equipo empleado soporta cargas máximas de 49N por lo que se escogió la mayor carga que el ensayo permite medir siendo 5 veces menor a lo reportado en ensayos que estudian este par tribológico.

# **CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

# 4.1 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DEL NYLON

### 4.1.1 RESISTENCIA A LA TRACCIÓN

Los resultados de los ensayos de tracción se muestran en la Tabla 4- 1 y Figura 4- 1. El filamento de Nylon presenta un comportamiento característico de un material dúctil (Figura 4- 2a). Al iniciar el ensayo, el material se empieza a deformar, generando una alineación de las fibras hasta alcanzar su punto de cedencia pasando de una deformación elástica reversible a una plástica irreversible y causando posteriormente estricción en la probeta. Es característico de un material dúctil que tenga una alta deformación axial permitiendo que se estire, formando hilos delgados hasta su ruptura, este comportamiento es similar al encontrado por Johansson al evaluar diferentes tipos de filamentos de Nylon por tracción (sin recocer), evidenciando un módulo de elasticidad de 643 MPa y elongación a la rotura de 240 % [128], similares a las obtenidas en este trabajo.

	Módulo de Young	Esfuerzo de	Elongación a la	Tenacidad
	(MPa)	Cedencia (MPa)	Rotura (%)	(Joules/m3)
Nylon	474.92 <u>+</u> 12.08	15.08 <u>+</u> 1.50	228 <u>+</u> 24	68.27 <u>+</u> 9.82
Nylon Recocido	1136.62 <u>+</u> 87.52	30.85 <u>+</u> 1.45	12 <u>+</u> 2.18	1.85 <u>+</u> 0.33

Tabla 4-1:         Propiedades mecánicas del filamento de l	lylon a	partir del ensay	o de tracción.
---	---------	------------------	----------------

Por otro lado, la probeta con tratamiento térmico muestra un comportamiento frágil (Figura 4- 2b) con poca deformación axial y un incremento en la zona elástica. La poliamida comúnmente es manufacturada en procesos de inyección como un polímero semicristalino, sensible a la humedad, afectando sus propiedades mecánicas [73]. Mediante el proceso de recocido, al dejar el material impreso en el horno se genera liberación de tensiones residuales producto de la deposición del material, pero también debido al tratamiento térmico se generan movimientos de las cadenas poliméricas, produciendo cambios internos y externos en el material. Internamente hay una reorganización de la estructura de la poliamida modificando el estado semicristalino en el cual se encontraba [129]. Los cambios externos se ven reflejados en el cambio de color de las probetas, además de la variación sustancial en las propiedades mecánicas del Nylon.





Figura 4-2. Probetas de tracción falladas a) Nylon, b) Nylon recocido.


El Nylon presenta un módulo de elasticidad de 474.92 MPa mientas que el Nylon recocido presenta uno de 1136.62 MPa. Vale la pena mencionar que la fabricación por deposición fundida se realiza normalmente bajo condiciones poco controladas, las cuales pueden influir en las propiedades mecánicas de los polímeros, la densidad y la distribución de aditivos [130]. además la orientación de las fibras es un factor a tener en cuenta para alcanzar un mejor desempeño del material [131]. A pesar de que los resultados obtenidos son satisfactorios, la información dada por el fabricante [132], se queda corta a diferencia de otros materiales (por ejemplo metales) ya que las propiedades mecánicas como el esfuerzo de cedencia son menores en un 54.12% y 26.45% con las probetas de Nylon y Nylon recocido respectivamente. Este fenómeno es recurrente, especialmente en manufactura aditiva, ya que no se evalúan las propiedades del material luego de la impresión [133] sino que se usan como referencia las propiedades del filamento. Por otro lado, el recocido promueve un cambio en la estructura del Nylon llevándolo a un comportamiento de baja tenacidad, la cual es calculada como el área bajo la curva de la gráfica esfuerzo vs deformación en la Figura 4-1. Este efecto es reportado por Shinzawa y Mizukado al realizar ensayos de tracción en películas de Nylon 6 mediante tratamientos térmicos de temple y recocido [134].

Es importante notar que los discos impresos quedan con un color blanco, característico del filamento de Nylon, sin embargo, después del tratamiento térmico se encontró que presentan un cambio de color, pasando de blanco a un amarillo opaco (Figura 4- 3).También vale la pena resaltar que no se reportan cambios significativos en la densidad del material luego del tratamiento térmico como se muestra en la Tabla 4- 2.

Filamento	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
Nylon	1.09 <u>+</u> 0.01
Nylon Recocido	1.09 + 0.04

**Tabla 4- 2:**Densidad del Nylon antes y después de recocido. Valor reportado por elfabricante: 1.12 g/cm3.



Figura 4-3: Cambio de color en el tratamiento térmico, a) Nylon, b) Nylon recocido.

Mandanad Mandanad Mandana Mandanad Sund

## 4.1.2 DUREZA

Los resultados del ensayo de dureza se muestran en la Figura 4- 4. No se observan diferencias de dureza entre el Nylon y el Nylon recocido. En promedio, la dureza antes del recocido fue de 57 Shore D mientras que después del tratamiento fue de 62 Shore D. Estos valores son similares a los reportados por Harikrishnan y Soundarapandian al evaluar rodamientos de bolas por impresión 3D [135], mediante ensayos de dureza de diferentes filamentos poliméricos entre ellos ABS (76.5), PLA (78.33) y Nylon 6 (59.6). Al tener menor dureza superficial en un polímero, éste puede presentar desventajas en aplicaciones tribológicas de deslizamiento debido a su menor capacidad de carga [136]. La dureza hallada en los ensayos es mucho menor que la reportada por fabricantes de filamentos por impresión 3D del orden de 85 Shore D [137] o por Nylon fundido [138].

Figura 4-4: Dureza Shore D medida en el Nylon y Nylon recocido.



## 4.1.3 PROPIEDADES TÉRMICAS

Los resultados del ensayo térmico por calorimetría diferencial de barrido del material después de impresión y del polímero tratado térmicamente se presentan en la Figura 4-5 y Figura 4-6. Tanto en el calentamiento como en el enfriamiento se pueden ver picos predominantes característicos de transiciones en el material. Durante la fase de calentamiento se puede observar un pico endotérmico en la temperatura de fusión (Tm), en el cual el material pasa de un estado semicristalino a uno líquido. En el caso de las muestras impresas se reporta una temperatura de fusión de 188.05°C, con un calor de fusión de -27.74 J/g. Por otro lado, el filamento con el tratamiento térmico también reporta un pico de fusión Tm en 188.34°C con un calor de fusión de -19.48 J/g, estas temperaturas son similares a las reportadas por Carriere y asociados al estudiar las propiedades térmicas y cristalográficas de diferentes tipos de poliamidas [139]. Las propiedades del Nylon dependen de factores micro estructurales en el procesamiento del polímero [140] llevando a tener diferencias en las propiedades térmicas de diferentes tipos de poliamidas como de materiales poliméricos compuestos [141]. En el caso de las muestras este factor se ve mitigado porque ambas presentan el mismo tipo de procesamiento. Al alcanzar la temperatura de fusión las muestras se funden a temperaturas similares independientemente del tratamiento térmico realizado.

Figura 4-5: DSC del Nylon, a) Calentamiento, b) Enfriamiento.



Figura 4-6: DSC del Nylon recocido, a) Calentamiento, b) Enfriamiento.



Por otro lado, en la fase de enfriamiento se observa un pico exotérmico asociado a la solidificación del material en 150.72°C para el Nylon después de la impresión, con una entalpía de formación de 30.3 J/g, mientras que el Nylon recocido reporta la temperatura es de 146.25 °C con una entalpía de 32.62J/g. El Nylon, al ser un polímero semicristalino contiene una región desordenada o amorfa y la otra ordenada y cristalina. La literatura reporta dos tipos de estructuras cristalinas predominantes, un cristal monoclínico  $\alpha$  y uno pseudo hexagonal  $\gamma$  [116], de los resultados térmicos se puede inferir que el polímero logró cristalizarse en al menos una de las dos estructuras predominantes ya que el DSC reporta un pico asociado a un cambo de fase del material.

Las temperaturas de transición, porcentaje de pérdida de masa y grado de cristalinidad de los polímeros producto de los ensayos de DSC/TGA se muestran en la Tabla 4- 3. Para determinar el porcentaje de cristalinidad era necesario conocer el calor latente de fusión del Nylon 100% cristalino, parámetro que fue extraído de los estudios de Engkvist, quien calculó el porcentaje de cristalinidad de un filamento de Nylon y una muestra del mismo material luego de una impresión 3D, tomando como referencia temperaturas y entalpía de una poliamida 6 100% cristalina [117]. Los resultados revelan que las muestras recocidas pierden cristalinidad, pasando de un 27.24% a 24.46%. Klata y asociados [142] reportan porcentajes de cristalinidad

de una poliamida 6 menores a los obtenidos en este trabajo, esto puede estar ligado al tipo de Nylon utilizado, las temperaturas de calentamiento y enfriamiento y el tratamiento térmico aplicado a la muestra. Cabe recordar que en la impresión 3D, el filamento se calienta hasta llegar a un estado viscoso que luego se enfría rápidamente. Este tipo de procesos pueden afectar el grado de cristalinidad del material volviéndolo amorfo.

En el calentamiento de las muestras hasta 800°C se observaron tres etapas de degradación. La primera es una pérdida del material causada por la evaporación de material volátil y humedad de la muestra (menor al 2% de pérdida de masa). El segundo paso es donde se presenta una mayor degradación de material, reportando una temperatura de degradación en ambas muestras de 454°C, con una pérdida de masa de 98.7% y 98.87% para el Nylon impreso y el recocido, respectivamente. Finalmente, una etapa donde se descompone alrededor de 5% del material, generando una ceniza negra en el crisol. Este comportamiento es similar a lo encontrado, Levchin et al [143], Athauda y Ozer [144]. En general, no se observaron cambios significativos en las temperaturas de fusión, cristalinidad y degradación, pero si hay diferencias en las energías de cambio de fase representados en la cristalinidad, esto puede ser debido a que el tratamiento térmico permite aliviar tensiones residuales generados en la impresión 3D que a su vez afecta que el material se vuelva más amorfo, sin embargo las temperaturas de cambio de fase y la pérdida de peso del material por degradación térmica se mantienen similares entre sí debido a que se conserva la estructura de la poliamida.

Muestra	Peso (mg)	Т <sub>с</sub> [°С]	ΔH <sub>c</sub> [J/g]	T <sub>m</sub> [°C]	ΔH <sub>m</sub> [J/g]	Pérdida de masa (%)	X <sub>c</sub> [%]
Nylon	8.2	150.72	30.3	188.05	-27.74	98.70	27.24
Nylon Recocido	8.34	146.25	32.62	188.34	-19.48	98.87	24.46

**Tabla 4- 3:**Resultados de ensayo DSC/TGA.

## 4.1.4 COMPOSICIÓN QUÍMICA

Los resultados del ensayo químico y la representación de las vibraciones moleculares del Nylon después de la impresión 3D y luego del recocido se muestran en la Figura 4- 7 y Tabla 4- 4, respetivamente. Tanto el Nylon impreso como el tratado térmicamente presentan picos característicos de las poliamidas, entre ellos los grupos amida I 1640cm-1 [145] y amida III 1245 y 1285 cm-1[146], esto muestra que, a pesar del tratamiento térmico, el polímero conserva su estructura química. No se reportan movimientos ni formación de nuevos picos en el espectro Raman para las dos muestras. Solo se presenta un cambio en 1181cm-1 donde hay una unión de picos en el Nylon tratado, a diferencia de un pico y un codo reportado en el Nylon impreso en 1067 y 1081 cm-1 (Figura 4- 7a) dado por el estiramiento del esqueleto del polímero en los enlaces de la cadena C-C [147]. Este cambio se puede cuantificar mediante la obtención del ancho total a la mitad de la altura máxima de pico (FWHM), el cual tomó valores de 41.4 cm-1 para el Nylon y 45.20 cm-1 para la muestra tratada térmicamente. Esto representa que el pico del Nylon impreso es más agudo en comparación con el recocido. La forma y tamaño del pico tienen una incidencia en la cristalinidad del material, siendo más cristalino el material que presenta un pico más agudo [148]. Del ensayo se puede expresar que el Nylon impreso es más cristalino que el recocido, como se observó en el análisis térmico.

Los picos del Nylon impreso presentan una mayor intensidad que los del material recocido, con una intensidad máxima en 2906 cm-1 (Figura 4- 7b), característicos de vibraciones simétricas del grupo metileno CH2 presentes en la región cristalina de la poliamida [149]. La intensidad de picos puede tener efectos en la cristalinidad del polímero. El Nylon impreso al ser más ordenado presenta mayor facilidad para que los enlaces moleculares sean representados en el espectro, a diferencia del polímero recocido el cual presenta una estructura más desordenada, lo que genera una atenuación en la intensidad de los grupos funcionales.

Longitud do		Intensida	ad (A.U)
onda(cm <sup>-1</sup> )	Asignación de enlaces	Nylon	Nylon Recocido
937	Estiramiento enlaces C-CO	1441.65	685.47
1067	Estiramiento esqueleto C-C	2110.46	1101 06
1081	Estiramiento enlaces C-C	2411.97	1101.00
1126	Estiramiento esqueleto C-C	1883.15	1153.04
1172	Vibraciones secuenciales [CH <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	1203.73	218.54
1209	Vibración enlaces N-H	1082.1	104.11
1245	Amida III	1492.91	424.403
1285	Amida III	2774	1522.1
1308	Doblamiento enlaces CH <sub>2</sub>	3473.52	1913.83
1377	Vibración enlaces CH <sub>2</sub>	1776.36	869.04
1444	Doblamiento enlaces CH <sub>2</sub>	5392.72	3197.82

**Tabla 4- 4:**Resumen de resultados del ensayo Raman, Modificado de [147].

Longitud do		Intensidad (A.U)			
onda(cm <sup>-1</sup> )	Asignación de enlaces	Nylon	Nylon Recocido		
1639	Amida I	2877	1332.39		
2738	Estiramiento enlaces CH	609.08	452.95		
2873	Estiramiento simétrico enlaces CH <sub>2</sub>	9852.84	6604.45		
2906	Estiramiento simétrico enlaces CH <sub>2</sub>	13289.1	8740.46		
2930	Estiramiento simétrico enlaces CH <sub>2</sub>	12416.7	7687		
3062	Sobretono Amida II	242.98	166.49		
3306	Estiramiento enlaces NH	1297.44	855.61		

**Figura 4-7:** Espectroscopía Raman, a) Nylon después de impresión, b) Nylon Recocido.





Los diferentes tipos de poliamidas han sido estudiados por espectroscopia Raman y se encuentran diversos reportes en la literatura [150,151]. El filamento utilizado en este trabajo corresponde a un Nylon 6 ya que el pico de amida III encontrado en el espectro es similar al reportado por Miller y Bartick en fibras individuales de Nylon. Ellos reportan que el pico en 1281 cm-1 es encontrado en el Nylon 6, pero no se identifica en el Nylon 6,6, producto de los estiramientos de los grupos moleculares con enlaces C-N y N-H propios de la amida [146,152]. También se han realizado estudios con Nylon para manufactura aditiva utilizando la técnica de sinterizado selectivo por láser. A pesar de ser un proceso diferente a la impresión 3D, se observan similitudes en el espectro Raman del Nylon, con picos característicos de la amida I, metileno CH2 y uniones C-C [153], similar a los reportados en el documento.

Los resultados del análisis por Raman muestran que no hay cambios químicos drásticos entre las dos muestras ya que no ocurre la formación de nuevos compuestos, sino más bien la reorganización de la estructura semicristalina de la poliamida. No obstante, el cambio de color de blanco a amarillo cremoso (Figura 4- 3) fue algo que la espectroscopia Raman no detectó. La literatura sugiere que es un tipo de degradación causado por varios factores. Uno de ellos es debido a la degradación por retención de humedad. La poliamida al ser un polímero higroscópico tiene la facilidad de almacenar moléculas de agua que entran en contacto con los grupos amidas del Nylon, las cuales rompen las cadenas de hidrógeno y forman nuevos grupos funcionales [140]. También se ha reportado que la degradación térmica es un factor para el cambio de color, generando una reducción en la cantidad de cristalinidad del polímero ya que hay un entrecruzamiento de moléculas con los grupos C-N presentes en la amida el cual causa opacidad en el Nylon [154]. Este fenómeno sucede también al irradiar Nylon con diferentes frecuencias del espectro electromagnético, en especial ultravioleta. En este caso, la cristalización inducida por irradiación rompe las cadenas en la zona amorfa de la fibra generando el cambio de color [155]. Timus y colaboradores reportaron un cambio de color del polímero al irradiar por rayos gamma la poliamida a diferentes concentraciones, argumentando que es debido a la formación de radicales libres en la amida producto de la degradación térmica [156]. Levchik y colaboradores [143], al hacer una revisión sobre la descomposición térmica del Nylon, mencionan que los efectos del entrecruzamiento por descomposición térmica en el Nylon generan decoloración (blanco - amarillo) y fragilidad, similares a lo ocurrido en los ensayos de tracción en este trabajo.

# 4.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS SUPERFICIES DETERMINÍSTICAS

En la Figura 4- 8: se muestran los dos tipos de texturas fabricadas mediante impresión 3D. En ellas se pueden observar el tipo de llenado capa por capa a 45° que realiza la impresora, sin embargo, al llegar a la formación de las texturas, se ven líneas extruidas consolidadas que replican el diseño realizado por computadora. La textura 1 muestra ciertos defectos de la deposición generados por el extrusor (Figura 4- 8:a). En la mitad de la trama se detallan rebabas causadas por el flujo del polímero, uno de los inconvenientes de la técnica de deposición fundida es que el extrusor al estar siempre a una temperatura óptima para el flujo del polímero no puede controlar el paso del material ya que, por efectos mismos del calor, el polímero tendrá la necesidad de seguir fluyendo por la boquilla, causando estas imperfecciones en las probetas. Otro factor es el diseño mismo ya que al ser un patrón tan cerrado, el polímero tiende a aglomerarse en ciertos puntos causando estos defectos. Por otro lado, la textura 2 (Figura 4- 8:b) no presenta este inconveniente ya que al ser un elemento más ancho el extrusor puede fluir con más naturalidad sin necesidad de generar rebaba.

**Figura 4- 8:** Superficies texturizadas por impresión 3D, a) Textura 1, b) Aglomeración en la zona central de los elementos de textura 1, c) Textura 2, d) Defecto por fluencia ininterrumpida del extrusor.



Uno de los factores que se quiso estudiar en el diseño de las texturas determinísticas es la altura de los patrones, ya que, de acuerdo con lo reportado en la literatura, la altura de las texturas es un factor influyente en el desempeño tribológico de las superficies texturizadas. Realizando una reconstrucción tridimensional por medio de microscopía óptica (Figura 4- 9:) se observa que la altura de la textura se encuentra acorde con la de diseño (FH = 0.3 mm). También se puede observar cómo es la morfología de la superficie texturizada, en general presenta irregularidades producto de la deposición del filamento de Nylon en la superficie característico de la técnica de manufactura aditiva. A través del perfilómetro se puede observar que las texturas son similares en altura (Figura 4- 9:b) con un valor promedio de  $320.09 + 10.5 \mu m$ .



Figura 4-9: Textura 1, FH 0.3 mm, a) Reconstrucción 3D, b) Perfil de altura.





Del mismo modo, al medir el volumen de la textura 1 con una mayor altura (FH = 0.6 mm), se puede observar una tendencia similar a la anterior, en la cual se ve la textura con picos y valles en la superficie (Figura 4- 10:a). El perfil de alturas de la muestra reporta que los patrones en general presentan picos y valles más pronunciados (Figura 4- 10:b) que la textura de 0.3 mm, con una altura promedio 637.24 + 18.6  $\mu$ m, la cual se mantiene dentro de la resolución de la técnica de impresión 3D como de la altura de diseño (FH = 0.6mm).



Figura 4-10: Textura 1, FH 0.6 mm, a) Reconstrucción 3D, b) Perfil de altura.

La Figura 4- 11a muestra el volumen tridimensional de la textura 1 con una altura de diseño FH = 1 mm. En esta se observa que a medida que se aumenta el tamaño de la altura la impresora tiene la capacidad de imprimir más capas generando una estructura acorde al diseño. En promedio se tiene una altura media de 1015.32 + 20.2  $\mu$ m (Figura 4- 11b). Al contrastar el

perfil de rugosidad con los anteriores, se observa que en todos los casos la superficie presenta una desviación de <u>+</u> 200  $\mu$ m, siendo la más crítica la de 300  $\mu$ m que se encuentra cerca a la base del sustrato. Al aumentar el número de capas el contacto de los elementos de textura será directo con el disco.



Figura 4-11: Textura 1, FH 1.0 mm, a) Reconstrucción 3D, b) Perfil de altura.



Por otro lado, la visualización tridimensional de la textura 2 muestra que existen ciertas protuberancias en la superficie del patrón (Figura 4- 12a) generadas por la deposición del

filamento. Al igual que con la textura 1, en el perfil de altura se observan variaciones en la superficie con picos y valles pronunciados (Figura 4- 12b), en promedio la altura de las texturas se encuentra alrededor de 347.9  $\mu$ m, lo cual es acorde con el diseño establecido.



Figura 4-12: Textura 2, FH 0.3 mm, a) Reconstrucción 3D, b) Perfil de altura.

Del mismo modo, al observar la textura 2 se ve una mayor cantidad de capas en comparación con la de menor altura, llegando a los 0.60 mm en la imagen tridimensional (Figura 4- 13a). Al

revisar con el perfilómetro óptico (Figura 4- 13b) se observa que ésta presenta una altura promedio de 639.3 μm, la cual está en concordancia con las elegidas en el diseño.



Figura 4-13: Textura 2, FH 0.6 mm, a) Reconstrucción 3D, b) Perfil de altura.

Finalmente, al observar la textura 2 con mayor altura (FH = 1 mm) se puede ver que mantiene la misma tendencia que la Textura 1. La reconstrucción de la textura en un sólido tridimensional por el software de microscopía óptica muestra una altura de 1.05 mm (Figura

4- 14:a), similar a lo evaluado con el perfilómetro (Figura 4- 14:b) con una altura promedio de 1033.7 μm. A la luz de los resultados obtenidos, se puede concluir que, al tener mayor número de capas, la impresora tiene la facilidad de poder hacer una deposición más controlada, permitiendo obtener elementos de texturas acordes a los valores de diseño.



Figura 4-14: Textura 2, FH 1.0 mm, a) Reconstrucción 3D, b) Perfil de altura.







Los parámetros geométricos establecidos en el diseño determinístico fueron medidos con el microscopio óptico para determinar la resolución y reproducibilidad de la técnica. Los resultados de la caracterización de los patrones se muestran a continuación.

Para la textura 1 se pudo comprobar una relación de aspecto de la textura (FAR) de 2.77 + 0.13 (Tabla 4- 5), mientras que para la textura 2 este parámetro fue de 0.48 + 0.01 (Tabla 4- 6), similares a los valores calculados en el diseño: 2.8 y 0.5.

Descriptor	Relación	Textura 1				
FAR	$\frac{l}{\lambda_1}$	(2.83) 2.74				
SAR	$\frac{l}{\lambda_2}$	(0.79) 0.77				
FSR	$\frac{FH}{l}$	(0.06) 0.07	(0.12) 0.13	(0.20) 0.20		
FSR	$rac{FH}{\lambda_1}$	(0.17) 0.18	(0.33) 0.34	(0.56) 0.56		

**Tabla 4- 5:**Caracterización de los parámetros geométricos de la textura 1, en parentesis<br/>se muestran los valores de diseño.

Al observar la relación de aspecto superficial (SAR) se pueden evidenciar diferencias con respecto a los valores calculados, sin embargo, estas diferencias se encuentran en un umbral bajo (menor al 10%) entre lo calculado y lo medido. Por otro lado, la relación de esbeltez del elemento texturizado FSR presenta valores muchos más precisos respecto a lo diseñado previamente. La diferencia entre estos puede ser que el SAR toma en cuenta la distancia entre picos de elementos texturizados, este parámetro presenta mayor tolerancia debido a la inercia que lleva el extrusor al generar el patrón, ya que éste no es capaz de posicionarse exactamente donde debe ir el elemento texturizado.

Es importante mencionar que el FSR tiene en cuenta la relación entre altura de las texturas (FH) y la distancia de longitud de onda  $\lambda_1$  e hileras  $\lambda_2$  de los elementos de textura. En relación con estos parámetros, la altura de las muestras se ve menos comprometida que la distancia entre texturas en términos de precisión, lo que muestra que aún con una exigencia de alta

resolución (0.3 mm), la técnica por impresión 3D es capaz de imprimir el objeto depositando la cantidad de capas necesarias para cumplir con lo especificado en el diseño.

Descriptor	Relación	Textura 2				
FAR	$\frac{l}{\lambda_1}$	(0.50) 0.47				
SAR	$\frac{l}{\lambda_2}$	(0.69) 0.65				
FSR	$\frac{FH}{l}$	(0.22) 0.24	(0.43) 0.48	(0.72) 0.83		
FSR	$\frac{FH}{\lambda_1}$	(0.11) 0.12	(0.22) 0.23	(0.36) 0.38		

**Tabla 4- 6:**Caracterización de los parámetros geométricos de la textura 2, en parentesisse muestran los valores de diseño.

Aunque en ciertos parámetros se presentan diferencias respecto a los valores calculados y medidos, en general se pueden observar que con los parámetros establecidos previamente en la impresora se pudieron elaborar dos tipos de texturas definidas que cumplen los valores geométricos inspirados en los fibriles de las escamas ventrales de la serpiente Phyton Regius.

# 4.3 COMPORTAMIENTO TRIBOLÓGICO

# 4.3.1 MECÁNICA DE CONTACTO

El modelo de contacto de Greenwood y Williamson [36] predice el tipo de deformación (elástica, elasto-plástica o plástica) asociada al contacto de las asperezas de las dos superficies por medio del índice de plasticidad  $\psi$  (Ecuación 27).

$$\psi = \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{1/2} \left(\frac{E_c}{H}\right)$$
 Ecuación 27

Donde  $E_c$  es el módulo elástico reducido el cual toma como referencia las propiedades mecánicas del par tribológico como el módulo de Young y el coeficiente de Poisson, H es la

dureza del material más blando y ( $\sigma/R$ ) es el cociente de la altura y el radio de las asperezas en contacto basados en una distribución de probabilidad.

Teniendo en cuenta los diferentes mecanismos de desgaste, en un par tribológico conformado por una superficie más dura (Acero AISI 304) en comparación con su contra cuerpo (Nylon) con poca afinidad química entre ellos, es razonable suponer que el mecanismo de desgaste dominante será abrasión. Al deslizar las dos superficies, bajo las condiciones previas, las asperezas del material más duro pueden generar surcos en la superficie más blanda, causando abrasión. Zum Gahr propone un modelo en el cual establece que la proporción de material removido por una partícula dura depende del área transversal de la ranura y del material acumulado en la periferia de la misma como se muestra en la Ecuación 28, [157].

$$F_{ab} = \frac{A_{g-A_s}}{A_g}$$
 Ecuación 28

Donde,  $A_g$  es el área transversal del surco, y As está asociado a la cantidad de material desplazado a los lados del surco por deformación plástica (Figura 4- 15:).

Figura 4-15: Gráfico esquemático de un surco en un régimen abrasivo, tomado de [26].



A partir de estos surcos, Rudas pudo hacer una aproximación de  $A_g$  y  $A_s$  en términos de valores conocidos de rugosidad [124], como se muestra en la Ecuación 29. Teniendo en cuenta asociaciones trigonométricas se encontró una relación entre el radio de las asperezas y los valores de rugosidad (ver *Anexo 2: Relación del radio de las asperezas con el modelo de contacto elaborado por Rudas* [124]).

$$R = \frac{R_a}{2} + \frac{RSm^2}{8R_a}$$
 Ecuación 29

Donde  $RS_m$  y  $R_a$  son parámetros de rugosidad adquiridos por el perfilómetro y (R) es el radio de la partícula responsable de crear nuevos surcos.

Cabe destacar que el modelo de Greenwood y Williamson fue inicialmente desarrollado para superficies estocásticas con distribución de alturas de asperezas dadas por funciones de probabilidad. Para el caso de estudio, el acero inoxidable se relaciona como la superficie plana e indeformable, mientras que el Nylon fue seleccionado como el contra cuerpo de superficie elástica, deformable y rugosa. Sin embargo, la tercera condición del modelo se ve comprometida ya que las superficies determinísticas no siguen el carácter probabilístico y de aleatoriedad que presentan las superficies sin texturas. No obstante, dados los tamaños de los elementos texturizados de las muestras, se asumió que, dentro del área aparente de cada elemento de textura, existe una distribución de probabilidad de altura de asperezas con una geometría esférica de radio R, con lo cual es posible usar el modelo de contacto de Greenwood y Williamson. Cabe resaltar que para este estudio se desea evaluar el desempeño tribológico de las texturas por lo que se hace especial énfasis en los factores geométricos del diseño de las superficies determinísticas y no en el efecto de las asperezas superficiales. La Tabla 4- 7 muestra el índice de plasticidad ( $\psi$ ) calculado tanto de las superficies texturizadas como sin texturas del par tribológico.

Tabla 4- 7:	Índice de plasticidad ( $\Psi$ ) de superficies determinísticas y estocásticas. El valo										valor		
	de	dureza	es	el	reportado	por	Shen	et	al,	luego	de	mediciones	por
	nar	noindent	ació	n ir	nstrumentad	lo [12	23].						

Muestra	σ (μm)	<i>R</i> (µm)	H (GPa) [123]	E <sub>c</sub> (GPa)	Ψ	Tipo de contacto predominante
Textura 1	150.37	279.40	0.06	1.29	15.70	Plástico
Textura 2	61.44	148.42	0.06	1.29	13.80	Plástico
Control Negativo	8.173	4.09	0.06	1.29	30.31	Plástico
Control Positivo	3.067	1.53	0.06	1.29	30.32	Plástico

En la Tabla 4- 7 se observa que los valores de  $\sigma$  y R de las superficies determinísticas son grandes en comparación con los de las superficies estocásticas. Esto se debe a que el perfil tomado por el rugosímetro tiene en cuenta las grandes variaciones de altura asociadas a la textura impuesta a la superficie como se muestra a manera de ejemplo representativo en la Figura 4- 16a. En las muestras sin textura (Figura 4- 16b) no se tiene este efecto, haciendo que los perfiles sean más homogéneos. Sin embargo, en todos los casos se muestra que el índice de plasticidad  $\psi$  > 1, indicando que el par tribológico está asociado a un contacto plástico.

**Figura 4-16:** Comparación de perfiles de contacto, a) Superficie determinística, b) Superficie estocástica.



Bajo la condición de contacto plástico, la presión media de contacto de un elemento sin textura está dada por la relación entre la carga nominal del ensayo y el área que soporta la carga, hasta que la presión media de contacto iguale la dureza de la superficie más blanda (Ecuación 30).

$$P_{med} = \frac{L}{A_r} = H$$
 Ecuación 30

Ahora bien, para determinar el área real de las superficies determinísticas, es necesario conocer el área aparente de un elemento de textura (*Aap*), como se ilustra en la Figura 4- 17. El cálculo del área aparente total (*Aap<sub>Total</sub>*) de una superficie texturizada se expresa como el producto del área aparente de un elemento de textura por la cantidad de elementos impresos (*N*), como se muestra en la Ecuación 31.

$$Aap_{Total} = Aap * N$$
 Ecuación 31

Es importante mencionar que el área aparente del pin  $(Aap_{pin})$  sin textura es mayor que el área aparente total de las muestras texturizadas  $(Aap_{pin} > Aap_{Total})$ . Por tal motivo, se encontró la densidad que ocupa el elemento de textura en la superficie del pin por medio de la Ecuación 32.

Figura 4-17: Determinación del área aparente de un elemento de textura (*Aap*).

$$\rho_T = \frac{Aap_{pin}}{Ap_{total}}$$
 Ecuación 32

Con lo obtenido de la Ecuación 32 es posible determinar la carga que soporta un elemento de textura, como se ilustra en la Ecuación 33

$$L_{spot} = \frac{L}{\rho_T * N}$$
 Ecuación 33

Donde, *L* es la carga nominal del ensayo pin disco,  $\rho_T$  es el volumen efectivo de las texturas en el pin y N es el número de elementos de textura.

Una vez obtenida la carga que soportan los elementos de textura es posible utilizar el modelo de Greenwood y Williamson para calcular el área real de contacto de las texturas relacionando la carga y la dureza del Nylon (Ecuación 34).

$$A_{rspot} = \frac{L_{spot}}{H}$$
 Ecuación 34

94



La presión nominal que soportan las texturas está dada por la relación entre la carga nominal y el área de cada uno de los elementos de textura en contacto, como se muestra en la Ecuación 35.

$$P_{medTextura} = \frac{L}{A_r * N}$$
 Ecuación 35

La Tabla 4- 8 hace referencia a los valores geométricos de las texturas, la cantidad de elementos texturizados y las relaciones discutidas previamente.

Parámetro	Textura 1	Textura 2	Superficie sin Textura
Número de patrones en contacto: N	44	94	N/A
FAR	2.74	0.47	N/A
Área aparente de 1 elemento de textura: $Aa_p$ (m <sup>2</sup> )	5.12 E-06	1.69 E-06	N/A
Área aparente total: Aap <sub>Total</sub> (m²)	2.25 E-04	1.58 E-04	5.30 E - 04
Área real de 1 elemento de textura: $A_{rspot} (m^2)$	7.88 E-09	2.60 E -09	8.16 E - 07
Presión de Contacto: P <sub>medTextura</sub> (MPa)	141.37	200.57	60

**Tabla 4- 8:**Parámetros superficiales y área de contacto de los pines texturizados.

Los resultados obtenidos a partir del modelo son similares en magnitud a los de la textura estocástica, con la particularidad que, al aumentar el número de elementos de textura, el área real de contacto aumenta lo que genera un incremento en la presión de contacto.

# 4.3.2 ENSAYOS TRIBOLÓGICOS

### **EFECTO DE LA TEXTURA**

Los resultados de los ensayos tribológicos en la textura 1 se muestran en la Figura 4- 18. El coeficiente de fricción (COF) muestra un incremento al iniciar el ensayo hasta alcanzar un máximo de 0.24 para una muestra con altura (FH) de 0.3 mm. Luego de alcanzar el máximo valor de fricción, éste desciende hasta alcanzar un estado estable, este comportamiento es similar para las muestras con mayor altura FH = 1 mm. Los tiempos de acomodamiento o running-in de las muestras mencionadas previamente difieren y en ambos casos la dirección de deslizamiento lateral es la que produce una estabilización más rápida del sistema tribológico. En contraste, la altura de 0.6 mm muestra un comportamiento similar en ambas direcciones de deslizamiento. Al iniciar el ensayo tribológico, el COF empieza a decrecer, al minuto de corrido el ensayo, el COF sufre un incremento repentino traducido en un pico de fricción que posteriormente se mitiga alcanzando una estabilización. Al igual que las otras muestras, el tiempo de estabilización en dirección lateral es más corto que en dirección paralela, este efecto está relacionado con el COF, ya que en general las muestras de similares alturas presentan menor fricción en dirección lateral que paralela, siendo el de menor fricción (0.17) la muestra con altura de 0.6 mm.

La Figura 4- 19: muestra el coeficiente de fricción promedio de la textura 1 calculado después de que el sistema se estabiliza. Se puede observar que independientemente de la altura o la dirección de deslizamiento, tanto la textura 1 como la textura 2 tienen un COF menor que las superficies estocásticas. El efecto de las superficies texturizadas se ve evidenciado al contrastar los pines sin texturas, ya que el control positivo presentó el mayor COF (0.25) de todas las probetas, mientras que la probeta impresa sin textura reportó un COF de 0.23.









Los resultados pin-disco para la textura 2 se muestran en la Figura 4- 20. A diferencia de la textura 1, no se ven comportamientos similares para muestras con altura semejante. Sin embargo, las muestras bajo las mismas condiciones de deslizamiento presentan una tendencia análoga. En general, la dirección lateral muestra una reducción en el COF hasta alcanzar la etapa de equilibrio. Por otro lado, la dirección paralela muestra un incremento al iniciar el ensayo, alcanzando un máximo de COF de 0.22 en un tiempo de 8.7 minutos para la muestra con altura de 0.3 mm, COF de 0.23 en 7.7 minutos y COF 0.25 en 6.4 minutos. De manera contraria a la textura 1, en general, la dirección de deslizamiento paralela presenta menor coeficiente de fricción que la lateral, siendo la muestra con altura de 0.6 mm la de menor fricción con un COF de 0.18.





### EFECTO DE LOS PARÁMETROS GEOMÉTRICOS

Uno de los valores agregados de las superficies determinísticas radica en poder estimar el comportamiento del COF basado en los aspectos geométricos con los que las texturas fueron diseñadas. En el caso de la relación de aspecto del elemento de textura (FAR) se observa que la textura con mayor relación de aspecto presenta un menor valor de COF. Cuervo y asociados reportaron resultados similares, relacionando la disminución del coeficiente de fricción con una reducción del parámetro FAR en contacto deslizante en seco de un par tribológico polímero-metal [98]. El FAR está determinado por la relación entre la amplitud de un elemento de textura (*l*) y la longitud de onda del patrón texturizado ( $\lambda_1$ ). En el caso de la textura 1, el tamaño del elemento de textura *l* es mayor a la longitud de onda de la superficie determinística causando que el FAR se incremente. Por otro lado, el FAR de la textura 2 se ve reducido debido a que, en la relación de aspecto de los elementos de textura, la longitud de onda ( $\lambda_1$ ) es mayor que la longitud del elemento de textura. Una disminución de el FAR implica que hay una mayor cantidad de superficies determinísticas en el pin, causando que el COF esté influenciado por una distribución del área de contacto (aparente y real) en los elementos de textura, logrando una disminución en la fricción.

Gachot y colaboradores publicaron una evaluación crítica de las superficies texturizadas para mejora de fricción y desgaste de componentes mecánicos, mencionando que factores como la geometría de las superficies determinísticas con base en la relación de aspectos de los elementos de textura y la orientación del deslizamiento son elementos a tener en cuenta en elementos de textura [45]. Esto va en la misma dirección en ensayos elaborados por Abdel-Al y El Mansori, quienes señalan que los atributos geométricos obtenidos a partir de diseños bioinspirados tienen impacto para la disminución de fricción [100]. A su vez, Greiner y Shäfer reportan disminución del COF en seco al variar parámetros de diseño en la fabricación de superficies determinísticas bio-inspiradas. Ellos reportan que la separación de patrones redondos (FAR = 1) y una distribución espaciada entre ellos (FSR y FAR) ayuda a la disminución del COF [9].

No solo los tamaños de los elementos de textura influyen en la disminución del COF sino también en factores relacionados con la separación, la altura y la dirección de deslizamiento de las texturas. Estos se sintetizan mediante la relación de esbeltez de los elementos texturizados (FSR) y se discuten a continuación.

### EFECTO DE LA ALTURA Y DIRECCIÓN DE DESLIZAMIENTO

Los resultados sugieren que el efecto del COF se encuentra relacionado con los parámetros de la altura (FH) y dirección de deslizamiento de las texturas asociados al parámetro FSR (Figura 4- 21). Independiente de la textura, el FSR presenta una tendencia similar. La evolución del COF a medida que el FSR aumenta presenta un comportamiento parabólico. Inicialmente a bajos valores de esbeltez, la fricción es alta, pero a medida que aumentar el FSR se alcanzan valores mínimos de fricción con un FSR de 0.34 y 0.23 para la textura 1 y textura 2, respectivamente. Luego de esto, el COF aumenta nuevamente. A su vez, se observa que con un mismo valor de FSR = 0.16, las dos texturas tienen un COF similar (0.19), lo que indica que este parámetro es útil para conocer la tendencia en el comportamiento de fricción del par tribológico.

Por otro lado, los valores mínimos de fricción para ambas texturas están relacionados con texturas fabricadas con alturas intermedias (FH = 0.6 mm). Una posible razón para esto tiene que ver con la naturaleza de la técnica de manufactura aditiva. Como se reportó en la caracterización de las superficies determinísticas, las texturas con menor altura presentan una dispersión alta en los perfiles de altura de los patrones debido a las limitaciones de resolución de la impresora. Esto lleva a tener una superficie irregular haciendo que la fricción aumente. Al tener elementos texturizados con mayor altura, el factor de resolución se ve afectado, debido a que la impresora puede depositar una mayor cantidad de capas de manera más precisa. Sin embargo, si las texturas tienen una altura muy pronunciada, éstas empiezan a actuar como elementos en voladizo que están sujetos a mayores esfuerzos de flexión y cizalladura.

Yan-Qing et al, hicieron un reporte sobre las propiedades tribológicas de superficies texturizadas basados en una relación similar al FSR. Ellos mencionan que hay relación entre la separación y el espesor de los elementos de textura [158]. En este caso el efecto de la escala puede ser un factor a tener en cuenta ya que, con técnicas como el texturizado láser o fotolitografía la resolución es mejor que la obtenida por impresión 3D, generando una tendencia diferente a la encontrada en este trabajo. Sin embargo, esto no impide que se encuentre un efecto generado por este descriptor.



Figura 4-21: Coeficiente de fricción de elementos texturizados en función del FSR.

Al contrastar el efecto en la dirección de deslizamiento se puede observar que la dirección lateral tiene un comportamiento similar en ambas texturas. Se reporta un mínimo valor de COF para una altura de elementos de textura intermedia, mientras que con valores de FH extremos el COF se incrementa (Figura 4- 22a). Con este FH las 2 texturas presentan una fricción similar. Por otro lado, la dirección paralela muestra una dispersión tal que el COF de las dos texturas es similar (Figura 4- 22b), independientemente de la altura que se ensaye, lo que parece indicar que hay un efecto en la dirección de deslizamiento de las probetas impresas.

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que hay una transición en el COF de las dos texturas ensayadas. En dirección lateral, la textura 1 presenta de manera consistente menor fricción que la textura 2. Por el contrario, en dirección paralela, la textura 2 es la que en general presenta menor fricción. Esto es similar a lo reportado por Kovalchenko y asociados en superficies determinísticas por texturizado láser, en el sentido en que la orientación y la separación de los elementos texturizados tienen una influencia en el COF. Texturas separadas a menor distancia tenían un mejor comportamiento en el coeficiente de fricción en dirección lateral, mientras que esta tendencia cambiaba al variar la dirección de deslizamiento a paralelo con texturas con una mayor separación [159], lo cual se encuentra directamente relacionado con los parámetros de espaciamiento  $\lambda_1 y \lambda_2$  obtenidos en este trabajo. El cambio de transición en la dirección de deslizamiento no solo se ve en condiciones en seco, también se encuentra

reportado en superficies texturizadas lubricadas [160]. Cabe recordar que el Nylon presenta un efecto auto lubricante, razón por la cual se utiliza con frecuencia en industrias como la de alimentos dadas las grandes restricciones que existen en ese sector al uso de sustancias con potencial afectación a la salud, incluidos los lubricantes.

**Figura 4-22:** Coeficiente de fricción de elementos texturizados en función de la dirección de deslizamiento, a) Lateral, b) Paralelo.

a)



b)



Los cambios en el COF en función de la dirección de deslizamiento se encuentran asociados a la anisotropía en fricción de las superficies en contacto. A nivel biológico, animales como la serpiente presentan estructuras jerárquicas en su piel que generan cambios en el COF al deslizar en diferentes direcciones [161]. En superficies manufacturadas, Yu y Wang reportan resultados similares y ligan la anisotropía de fricción a una relación llamada "patrón de tamaño relativo" que asocia las condiciones de contacto a diferentes niveles. Este parámetro toma los valores de COF en dirección lateral y paralelo y los relaciona con las propiedades mecánicas y de contacto de las texturas fabricadas [162]. El efecto de la deformación superficial y la influencia en las propiedades del material como el módulo de Young y la dureza afectan la anisotropía de fricción, lo cual se tuvo en cuenta en el modelo de contacto adoptado. A su vez, hay que considerar el efecto de las texturas. Estas están dadas por la sumatoria de las texturas individuales, al tener la textura 2 aproximadamente el doble de elementos texturizados que la textura 1 es probable que la dirección de deslizamiento sufra esta transición.

El efecto de la anisotropía de fricción ha sido discutido también por técnicas similares a las de este trabajo. Ji y asociados por ejemplo, evaluaron las propiedades tribológicas de materiales poliméricos por impresión 3D inspirados en peces marinos [15]. Ellos reportan que tanto la dirección de deslizamiento como la separación de los elementos de textura influyen en el COF. En la Figura 4- 23 se muestra la relación de los valores de COF en direcciones paralela y lateral para ambas superficies texturizadas, evidenciando un comportamiento anisotrópico a escalas bajas para ambas texturas, mientras que la anisotropía se mantiene a escalas media con la textura 1.



Figura 4-23: Anisotropía de fricción de superficies texturizadas,a) Textura 1, b) Textura 2.

#### DESGASTE

En general, las dos texturas presentan características similares de desgaste. Luego del ensayo por pin-disco se puede observar que la mayoría de los patrones determinísticos permanecen en la superficie. Esto demuestra que el método de impresión 3D no solo permite fabricar patrones complejos, sino que bajo las condiciones tribológicas analizadas (presión, carga, velocidad de deslizamiento) las texturas se mantienen en la superficie. Al observar las superficies desgastadas se puede evidenciar el efecto de la carga en las texturas, asociado a tres estados de desgaste. En el primero, se observa una huella con geometría circular causada por la acentuación de contacto de polímero con el metal (Figura 4- 24a y b). La huella de aplastamiento se encuentra en diversos sitios de las texturas, generalmente en lugares con defectos por el proceso de impresión 3D que generan rebabas en la superficie. A su vez, en este estado, la dirección de deslizamiento se puede observar en las huellas de contacto y cambian de dirección lateral (Figura 4-24a) a paralelo (Figura 4-24b).

Figura 4-24: Microscopía óptica del efecto de presión de contacto, a) Textura 1, b) Textura 2. Los círculos rojos indican huella de aplastamiento, la flecha muestra la dirección de deslizamiento.





El segundo estado se encuentra representado por el derretimiento de las texturas en ciertas zonas, más específicamente los bordes de las probetas (Figura 4- 25a). Esto es causado por el calor generado por la fricción asociada al deslizamiento relativo entre las superficies, el cual hace que la temperatura de la superficie se incremente hasta alcanzar temperaturas de derretimiento [26], lo que genera capas de superficie derretida en el material (Figura 4- 25b). En los bordes de la probeta, el elemento de textura es menor porque en el diseño de la textura el extrusor está condicionado a no salirse del diámetro del pin lo que potencia que la textura se funda.

Figura 4-25: Derretimiento en superficies texturizadas, a) Textura 1, b) Textura 2.





El tercer estado muestra fusión en las zonas afectadas por las etapas anteriores. En los ensayos por pin-disco, el movimiento repetitivo en la misma zona de contacto genera que la temperatura superficial del polímero aumente haciendo que el Nylon se comporte como un material visco-plástico [127]. En este estado el material se torna gomoso, lo que causa un desplazamiento en las cadenas poliméricas con la capacidad de deformarse sin fracturarse. En superficies cauchosas una forma característica de desgaste es la formación de rollos (Figura 4-26a), en el cual hay asociado diferentes tipos de mecanismos de desgaste, entre ellos adhesión, abrasión y descomposición térmica [26]. La habilidad para soportar grandes esfuerzos por parte del material gomoso contra un contra cuerpo sin romperse asegura un movimiento tangencial del polímero formando una "lengua" que luego se enrolla sobre sí misma (Figura 4-26a), este fenómeno puede ocurrir aún con desgaste abrasivo [26]. Si el contacto visco-plástico se mantiene a esa temperatura de contacto, la textura adquiere un comportamiento dúctil y se sigue deformando plásticamente (Figura 4- 26b).

Para determinar el efecto de las temperaturas de contacto se decidió aplicar los postulados de Kennedy [41] en el contacto deslizante por pin-disco (ver *2.4.4 efecto de la temperatura*). Con los valores reportados en la teoría de contacto (Tabla 4- **8**) y los resultados de los ensayos tribológicos se calculó la energía total del sistema pin-disco ( $q_{total}$ ), el coeficiente de partición ( $\alpha$ ), el calor del pin ( $q_P$ ) y del disco ( $q_D$ ) de las superficies texturizadas y sin texturizar, los cuales se muestran en la Tabla 4- **9**. **Figura 4-26**: Desgaste visco-plástico en las superficies determinísticas a) Formación de "lengua" en estado gomoso de Textura 1, b) formación de hilos en Textura 2.






Muestra	$q_{total} \ (MW/m^2)$	Coeficiente de partición (α)	$q_P \ (KW/m^2)$	$q_D \ (MW/m^2)$
Textura 1	12.51	0.00138	21.12	12.49
Textura 2	18.15	0.00125	22.66	18.12
Control -	7.44	0.00283	17.28	7.47

 Tabla 4- 9:
 Transferencia de calor por fricción en ensayo pin-disco.

Cabe destacar que los valores tan altos de calor están en función de las áreas reales de contacto, por consiguiente, al ser zonas tan pequeñas hay un alto gradiente térmico en la intercara de los dos sólidos que genera un incremento en la temperatura en una fracción muy corta de tiempo, este fenómeno es conocido como temperatura flash que genera ya sea el estado de derretimiento bajo acciones repetitivas de contacto o una respuesta viscoplástica al superarse la  $T_g$  del Nylon. De la Tabla 4- **9** se observa que hay un incremento en la energía del sistema que depende de la cantidad de elementos de textura. El tamaño de los elementos de textura está relacionado con las áreas reales de contacto. Entre más elementos de textura se encuentren presentes en una probeta, su tamaño será menor lo que indica que el área real de contacto es decrece y por consiguiente, la presión de contacto y la energía disipativa del pin aumentan.

Por otro lado, el disco metálico es el elemento por donde más energía se disipa, esto es de esperar por dos motivos. El primero está relacionado con las propiedades térmicas de los materiales, el acero es un excelente conductor térmico a diferencia del Nylon que se comporta como un aislante, el segundo motivo es por el carácter geométrico de los elementos en contacto, ya que el diámetro del disco es muy grande (243 mm) en comparación con el pin (26 mm), lo que hace que la energía se disipe preferencialmente por medio del disco. Pogačnik et al, investigaron el efecto térmico en superficies deslizantes de Nylon contra acero y reportaron efectos de derretimiento, adhesión y deformación plástica en contacto con altas cargas [8]. La superficie del acero inoxidable no muestra efectos de desgaste en su superficie (Figura 4- 27). Se ha reportado la transferencia de una película delgada en la superficie metálica, esto puede ser debido a la velocidad de deslizamiento del ensayo. Shanmugasundaram y Chandramouli reportan que a velocidades entre 1.8 y 2.8 m/s mayores este fenómeno se presenta [163], ya que al deslizar a mayor velocidad, el calor entre superficies aumenta, generando la aparición de la película polimérica en la superficie del metal.

**Figura 4-27:** Superficie metálica después del ensayo tribológico. No se observa material polimérico transferido.

# **CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES**

- Existe una variación en las propiedades mecánicas del polímero en función del tratamiento térmico reveladas en el ensayo de tracción. El Nylon tratado térmicamente presenta mayor rigidez y reducida ductilidad en comparación con el material antes de tratamiento.
- La dureza Shore D no reporta diferencias entre la probeta de Nylon y la recocida. En contraste con los resultados de tracción, la diferencia encontrada en el segundo puede deberse a la naturaleza del ensayo. Al realizar cargas uní-axiales se ejerce presión sobre las fibras que demarcan el comportamiento mecánico de las probetas. Por otro lado, la dureza por indentación abarca todo el sólido que en general enmascara el efecto el tratamiento térmico.
- Los ensayos térmicos y químicos muestran cambios mínimos en las temperaturas de cambio de fase y formación de nuevos complejos. Sin embargo, la literatura reporta que el cambio de color observado en el polímero es debido a la degradación por retención de humedad y entrecruzamiento en las cadenas C-N de la amida.
- Se logró imprimir texturas con alturas desde 0.3 mm hasta 1 mm con un adecuado control dimensional. A mayor número de capas de impresión (es decir, una textura más alta), se obtuvieron perfiles de altura más controlados.
- Los resultados tribológicos muestran una disminución en el COF empleando superficies determinísticas en comparación con las superficies sin textura. Este resultado aporta a ahondar en el comportamiento de los elementos texturizados aún a altas escalas.

- Los factores geométricos (FAR, SAR y FSR) tienen influencias en el COF, ya sea por la relación de aspecto del elemento de textura, la altura de las texturas o la dirección de deslizamiento. En cuanto al efecto de la dirección de deslizamiento, se encontraron evidencias experimentales de una anisotropía de la fricción en las superficies texturizadas.
- Luego del ensayo tribológico, las texturas permanecen con un alto grado de integridad, se evidencian algunos daños generados por fricción en el calentamiento y deformación plástica. El cálculo de las energías involucradas en el proceso pin-disco muestra que el disco por sus propiedades conductoras y por su tamaño es el elemento donde la gran mayoría del calor se disipa. Sin embargo, a menor tamaño de textura, las presiones de contacto y la disipación de la energía se incrementan lo que genera temperatura flash causantes del desgaste.

#### 5.1 PERSPECTIVAS Y TRABAJOS FUTUROS

En la fabricación de superficies determinísticas es crucial diseñar apropiadamente las texturas con base en descriptores que permitan predecir el efecto del COF en un par tribológico. El método de fabricación es un elemento importante para tener en consideración ya que puede generar cambios microestructurales en el material (cambios de fase, esfuerzos residuales etc.) con potencial efecto en el COF. Por tal motivo, las experimentaciones con diferentes técnicas de manufactura permitirán acercar posturas para encontrar parámetros óptimos de diseño.

A futuro se desea tener mayor información sobre el comportamiento de las superficies determinísticas impresas por impresión 3D en función de la carga y velocidad de deslizamiento, como también el estudio de la temperatura de contacto entre las intercaras del pin y del disco por medio de simulación computacional. También es un reto mejorar el acabado superficial de la técnica que como se observó en las representaciones 3D presentan una alta dispersión que potencia las zonas de contacto en la intercara polímero-metal. La impresión 3D al ser una herramienta tan versátil tiene la ventaja de emplear diversos filamentos (metal, cerámicos, compuestos) como también se abre una opción para la fabricación de filamentos compuestos que ayuden a conservar las texturas. Esta técnica muestra un precedente de la utilización de texturas a mayor escala comparada con otros métodos de fabricación. Por tal

motivo surge la idea de incorporar otras técnicas de manufactura para elaborar superficies jerárquicas donde se puedan alcanzar elementos de textura a micro y meso escala.

### ANEXO 1: DIMENSIONES PROBETA DE TRACCIÓN TIPO IV BAJO LA NORMA ASTM D-638



Número de muestra	Lo 115mm	W0 19 + 6 4mm	W 6 + 0.5mm	L 33 + 0.5mm	T 3.2mm
1	112	10.05	<u>6.46</u>	22.2	2 1 6
1	113	19,03	0,40	33,2	3,10
Z	113	18,87	6,17	33,4	3,35
3	113	19	6,36	33,2	3,32
4	114,5	19,15	6,4	33	3,41
5	114	19,41	6,13	33,4	3,32
6	113	19	6,30	33,4	3,38
7	113	19,13	6,33	33,1	3,43
8	114	19,05	6,27	33,4	3,5
9	113	19	6,33	33,5	3,16
10	113	18,8	6	32,9	3,43
11	113	19	6,27	33,3	3,29
12	114	19	6,27	32,9	3,34

Muestra

Nylon	
Nylon Recocido	

#### ANEXO 2: RELACIÓN DEL RADIO DE LAS ASPEREZAS CON EL MODELO DE CONTACTO ELABORADO POR RUDAS [124]

Partiendo del modelo de contacto de Greenwood y Williamson, se hace la suposición que las asperezas superficiales de contacto presentan una figura esférica, con el mismo radio de curvatura R. A su vez, las alturas de las asperezas varían de manera aleatoria por medio de una distribución de probabilidad (Gaussiana). Los perfilómetros permiten determinar parámetros de rugosidad por medio de filtros de perfil asociados a una distribución de probabilidad. Con esto en consideración, se realizó perfilometría óptica de las superficies texturizadas y se tomaron dos parámetros de rugosidad para asociarlos a la ecuación dada por la Ecuación 29,  $R_a$  y  $RS_m$  (ver *Ecuación 29*).

$$R = \frac{R_a}{2} + \frac{RSm^2}{8R_a}$$

Cabe recordar que Ra está asociada a la rugosidad media aritmética de las asperezas, es decir la altura que cada una de estas respecto a una línea base. Por otro lado, el RSm expresa la media del ancho del perfil dentro de una longitud de muestreo. Teniendo en cuenta los parámetros previos se realizó una analogía de una aspereza esférica con centro O y radio R, una cuerda de longitud 2L asociada al valor RSm, una flecha (S), similar a la rugosidad media Ra y una distancia d como la longitud del centro de la circunferencia hasta la cuerda, como se muestran a continuación. Esquema de partícula para determinar el radio de contacto, A) Analogía de arco y flecha de una circunferencia, b) Parámetros de rugosidad.



## BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. Holmberg, A. Erdemir, Global impact of friction on energy consumption, economy and environment, FME Trans. 43 (2015) 181–185. doi:10.5937/fmet1503181H.
- [2] A.Y. Albagachiev, B.E. Gurskii, Y.M. Luzhnov, A.T. Romanova, A. V. Chichinadze, Economic and ecological issues in tribology, Russ. Eng. Res. 28 (2008) 959–964. doi:10.3103/S1068798X08100092.
- [3] M. V. Kulkarni, K. Elangovan, K.H. Reddy, S.J. Basappa, Tribological behaviours of ABS and PA6 Polymermetal Sliding Combinations under dry friction, Water absorbed and Electroplated Conditions, J. Eng. Sci. Technol. 11 (2016) 68–84.
- J.W.M. Mens, A.W.J. de Gee, Friction and wear behaviour of 18 polymers in Contact with Steel in Environments of Air and Water, Wear. 149 (1991) 255–268. doi:10.1016/0043-1648(91)90378-8.
- [5] L.C. Seabra, A.M. Baptista, Tribological behaviour of food grade Polymers Against Stainless Steel in Dry Sliding and with Sugar, Wear. 253 (2002) 394–402. doi:10.1016/S0043-1648(02)00138-2.
- [6] Z. Lawrowski, Polymers in the construction of serviceless sliding bearings, Arch. Civ. Mech. Eng. 7 (2007) 139–150. doi:10.1016/S1644-9665(12)60232-5.
- [7] H. Qi, G. Liu, C. Zhang, G. Zhang, T. Wang, Q. Wang, Comparative study on tribological mechanisms of polyimide composites when sliding against medium carbon steel and NiCrBSi, J. Colloid Interface Sci. 506 (2017) 415–428. doi:10.1016/j.jcis.2017.07.070.
- [8] A. Pogačnik, A. Kupec, M. Kalin, Tribological properties of polyamide (PA6) in selfmated contacts and against steel as a stationary and moving body, Wear. 378–379 (2017) 17–26. doi:10.1016/j.wear.2017.01.118.
- [9] C. Greiner, M. Schäfer, Bio-inspired scale-like surface textures and their tribological properties, Bioinspiration and Biomimetics. 10 (2015). doi:10.1088/1748-3190/10/4/044001.
- [10] J. Li, S. Liu, A. Yu, S. Xiang, Effect of laser surface texture on CuSn6 bronze sliding against PTFE material under dry friction, Tribol. Int. 118 (2018) 37–45. doi:10.1016/J.TRIBOINT.2017.09.007.
- [11] M. Sabeur, D. Ibrahim, E.M. Mohamed, Z. Hassan, Energy efficiency optimization of Engine by Frictional Reduction of Functional Surfaces of Cylinder Ring-pack system, Tribol. Int. 59 (2013) 240–247. doi:10.1016/J.TRIBOINT.2012.01.015.
- D.A. Dellasala, M.I. Goldstein, A.G. Valdecasas, Q.D. Wheeler, Biomimicry/Bioprospecting, Encycl. Anthr. (2018) 429–434. doi:10.1016/B978-0-12-809665-9.09862-1.
- [13] M.R. Ripoll, R. Simič, J. Brenner, B. Podgornik, Friction and Lifetime of Laser Surface-Textured and MoS2-Coated Ti6Al4V Under Dry Reciprocating Sliding, Tribol. Lett. 51 (2013) 261–271. doi:10.1007/s11249-013-0170-6.

- [14] J. Zhan, M. Yang, Investigation on Dimples Distribution Angle in Laser Texturing of Cylinder-Piston Ring System, Tribol. Trans. 55 (2012) 693–697. doi:10.1080/10402004.2012.694581.
- [15] Z. Ji, C. Yan, S. Ma, S. Gorb, X. Jia, B. Yu, X. Wang, F. Zhou, 3D printing of bioinspired topographically oriented surfaces with frictional anisotropy for directional driving, Tribol. Int. 132 (2019) 99–107. doi:10.1016/J.TRIBOINT.2018.12.010.
- [16] C. Shen, M.M. Khonsari, The effect of laser machined pockets on the lubrication of piston ring prototypes, Tribol. Int. 101 (2016) 273–283. doi:10.1016/J.TRIBOINT.2016.04.009.
- [17] S.-C. Vlădescu, S. Medina, A. V. Olver, I.G. Pegg, T. Reddyhoff, Lubricant film thickness and friction force measurements in a laser surface textured reciprocating line contact simulating the piston ring–liner pairing, Tribol. Int. 98 (2016) 317–329. doi:10.1016/J.TRIBOINT.2016.02.026.
- [18] S. Niketh, G.L. Samuel, Surface texturing for tribology enhancement and its application on drill tool for the sustainable machining of titanium alloy, J. Clean. Prod. 167 (2017) 253–270. doi:10.1016/J.JCLEPRO.2017.08.178.
- [19] D. Hu, Z. Guo, X. Xie, C. Yuan, Effect of spherical-convex surface texture on tribological performance of water-lubricated bearing, Tribol. Int. 134 (2019) 341–351. doi:10.1016/J.TRIBOINT.2019.02.012.
- [20] I. Sarajlic, El Correo de la Unesco El arte de los comienzos, Araceli Or, Unesco, París -Francia, 1998.
- [21] T. Mang, K. Bobzin, T. Bartels, Introduction, in: Ind. Tribol. Tribosystems, Frict. Wear Surf. Eng. Lubr., 2011: p. 672. https://application.wileyvch.de/books/sample/3527320571\_c01.pdf (accessed October 7, 2017).
- [22] S. Shaffer, Bruker-TMT, Tribology 101 Introduction to the Basics of Tribology, (2013). https://www.bruker.com/fileadmin/user\_upload/8-PDF-Docs/SurfaceAnalysis/TMT/Webinars/Tribology\_101\_Webinar-1\_Intro\_and\_Basics\_29-Jan-2013.pdf (accessed October 7, 2017).
- [23] J. Echávarri, E. de la Guerra, E. Chacón, Tribology: A Historical Overview of the Relation Between Theory and Application, in: Springer, Dordrecht, 2015: pp. 135–154. doi:10.1007/978-94-017-9645-3\_8.
- [24] D. Dowson, History of tribology, Professional Engineering Pub, 1998.
- [25] I.M. Hutchings, Hutchings: Leonardo on Friction Leonardo da Vinci's Studies of Friction, (2016) 51–66. doi:10.1016/j.wear.2016.04.019.
- [26] G.W. (Gwidon W. Stachowiak, A.W. (Andrew W. Batchelor, Engineering Tribology, 1993.
- [27] R.D. Arnell, Tribology : principles and design applications, Macmillan, 1991.
- [28] H.P. Jost, Lubrication (tribology) : Education and Research; A Report on the Present position and industry's needs., H.M.S.O., London, 1966. https://copac.jisc.ac.uk/id/1171591?style=html (accessed April 11, 2019).

- [29] F.P. Bowden, D. Tabor, The friction and lubrication of solids, Clarendon Press, New York, 1950. https://global.oup.com/academic/product/the-friction-and-lubrication-ofsolids-9780198507772?cc=us&lang=en& (accessed April 11, 2019).
- [30] B. Bhushan, P.L. Ko, Introduction to Tribology, Appl. Mech. Rev. 56 (2003) B6. doi:10.1115/1.1523360.
- [31] K.C. Ludema, Friction, wear, lubrication: A textbook in tribology, 1998. doi:10.1016/0278-6125(98)90023-1.
- [32] Deparartamento de Ingeniería Mecánica, Módulo IV: Metrología Dimensional Tema 17: Metrología del Acabado Superficial, Bilbao, n.d. http://www.ehu.eus/manufacturing/docencia/745\_ca.pdf.
- [33] Mitutoyo, Quick Guide to Surface Roughness Measurement: Reference guide for laboratory and workshop, Aurora - Illinois, 2016. https://www.mitutoyo.com/wpcontent/uploads/2012/11/1984\_Surf\_Roughness\_PG.pdf (accessed December 6, 2018).
- [34] C.M. Mate, Tribology on the small scale : a bottom up approach to friction, lubrication, and wear, Oxford University Press, 2008.
- [35] I.I.M.- Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales U.M.S.N.H., 1. Superficies En Contacto, Tribol. y Desgaste Mater. (n.d.) 1–22.
- [36] I. Hutchings, P. Shipway, Tribology. Friction and Wear of Engineering Materials, 2017.
- [37] J.A. Greenwood, J.B.P. Williamson, Contact of Nominally Flat Surfaces, Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 295 (1966) 300–319. doi:10.1098/rspa.1966.0242.
- [38] T. Ibatan, M.S. Uddin, M.A.K. Chowdhury, Recent development on surface texturing in enhancing tribological performance of bearing sliders, Surf. Coatings Technol. 272 (2015) 102–120. doi:10.1016/j.surfcoat.2015.04.017.
- [39] A.M. Bueche, D.G. Flom, Surface friction and dynamic mechanical properties of polymers, Wear. 2 (1959) 168–182. doi:10.1016/0043-1648(59)90002-X.
- [40] F.E. Kennedy, Y. Lu, I. Baker, Contact temperatures and their influence on wear during pin-on-disk tribotesting, Tribol. Int. 82 (2015) 534–542. doi:10.1016/j.triboint.2013.10.022.
- [41] F.E. Kennedy, Frictional Heating and Contact Temperature, Tribol. Ceram. Compos. (2011) 60–69. doi:10.1002/9781118021668.ch6.
- [42] M. Geissler, Y. Xia, Patterning: Principles and some new developments, Adv. Mater. 16 (2004) 1249–1269. doi:10.1002/adma.200400835.
- [43] Y. Lei, S. Yang, M. Wu, G. Wilde, Surface patterning using templates: concept, properties and device applications., Chem. Soc. Rev. 40 (2011) 1247–1258. doi:10.1039/b924854b.
- [44] R.F. Pease, S.Y. Chou, Lithography and other patterning techniques for future electronics, Proc. IEEE. 96 (2008) 248–270. doi:10.1109/JPROC.2007.911853.
- [45] C. Gachot, A. Rosenkranz, S.M. Hsu, H.L. Costa, A critical assessment of surface texturing for friction and wear improvement, Wear. 372–373 (2017) 21–41.

doi:10.1016/J.WEAR.2016.11.020.

- [46] S. Kaibu, A. Ikeda, Y. Ihara, Study on Cutting Marks by Turn Mill Process, Procedia CIRP. 77 (2018) 251–254. doi:10.1016/J.PROCIR.2018.09.008.
- [47] C.E. Okwudire, J. Lee, Optimal Motor Location for the Reduction of Residual Vibrations in Mode-Coupled Ultra-Precision Manufacturing Machines, in: Vol. 2 Syst. Micro Nano Technol. Sustain. Manuf., ASME, 2013: p. V002T02A018. doi:10.1115/MSEC2013-1228.
- [48] S. Chen, G. Qian, L. Yang, Precise control of surface texture on carbon film by ion etching through filter: Optimization of texture size for improving tribological behavior, Surf. Coatings Technol. 362 (2019) 105–112. doi:10.1016/J.SURFCOAT.2019.01.095.
- [49] Q. Du, J. Liu, L. Guo, M. Lv, X. Zeng, Tailoring the surface wettability of polyimide by UV laser direct texturing in different gas atmospheres, Mater. Des. 104 (2016) 134–140. doi:10.1016/J.MATDES.2016.05.008.
- [50] H.-S. Yoon, J.-Y. Lee, H.-S. Kim, M.-S. Kim, E.-S. Kim, Y.-J. Shin, W.-S. Chu, S.-H. Ahn, A Comparison of Energy Consumption in Bulk Forming, Subtractive, and Additive Processes: Review and Case Study, Int. J. Precis. Eng. Manuf. Technol. 1 (2014) 261– 279. doi:10.1007/s40684-014-0033-0.
- [51] X.-Y. Yu, B. Liu, L. Yang, Imaging liquids using microfluidic cells, Microfluid. Nanofluidics. 15 (2013) 725–744. doi:10.1007/s10404-013-1199-4.
- [52] P.S. Ginestra, M. Madou, E. Ceretti, Production of carbonized micro-patterns by photolithography and pyrolysis, Precis. Eng. 55 (2019) 137–143. doi:10.1016/J.PRECISIONENG.2018.08.019.
- [53] A. Riveiro, A.L.B. Maçon, J. del Val, R. Comesaña, J. Pou, Laser Surface Texturing of Polymers for Biomedical Applications, Front. Phys. (2018). doi:10.3389/fphy.2018.00016.
- [54] L.M. Ballesteros, M.E. Londoño, Modificación de superficies de oro mediante la técnica de nanolitografía DIP PEN DPN, Rev. Ing. Biomédica. 8 (2014).
- [55] E. Bellido, I. Ojea-Jiménez, A. Ghirri, C. Alvino, A. Candini, V. Puntes, M. Affronte, N. Domingo, D. Ruiz-Molina, Controlled positioning of nanoparticles on graphene by noninvasive AFM lithography, Langmuir. (2012). doi:10.1021/la3023419.
- [56] J.W. Stansbury, M.J. Idacavage, 3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities, Dent. Mater. 32 (2016) 54–64. doi:10.1016/j.dental.2015.09.018.
- [57] Sculpteo, The State of 3D Printing, 2018. https://www.sculpteo.com/media/ebook/State\_of\_3DP\_2018.pdf (accessed April 11, 2019).
- [58] J. Coykendall, M. Cotteleer, J. Holdowsky, M. Mahto, 3D Opportunity in Aerospace and Defense, 2014. https://www2.deloitte.com/content/dam/insights/us/articles/additivemanufacturing-3d-opportunity-in-aerospace/DUP\_706-3D-Opportunity-Aerospace-Defense\_MASTER2.pdf (accessed April 11, 2019).
- [59] Roland Berger, Additive manufacturing in aerospace, Met. Powder Rep. (2017).

doi:10.1016/S0026-0657(14)70250-4.

- [60] L. Facchini, E. Magalini, P. Robotti, A. Molinari, S. Höges, K. Wissenbach, Ductility of a Ti-6Al-4V alloy produced by selective laser melting of prealloyed powders, Rapid Prototyp. J. 16 (2010) 450–459. doi:10.1108/13552541011083371.
- [61] B. Baufeld, Mechanical Properties of INCONEL 718 Parts Manufactured by Shaped Metal Deposition (SMD), J. Mater. Eng. Perform. 21 (2012) 1416–1421. doi:10.1007/s11665-011-0009-y.
- [62] EOS GmbH, 3D-printed functional lightweight components with maximum flexibility in product design, March 4. (2013).
   https://www.eos.info/industries\_markets/aerospace/interior (accessed April 11, 2019).
- [63] J.C. Najmon, S. Raeisi, A. Tovar, Review of Additive Manufacturing Technologies and Applications in the Aerospace Industry, Addit. Manuf. Aerosp. Ind. (2019) 7–31. doi:10.1016/B978-0-12-814062-8.00002-9.
- [64] S.C. Joshi, A.A. Sheikh, 3D printing in aerospace and its long-term sustainability, Virtual Phys. Prototyp. 10 (2015) 175–185. doi:10.1080/17452759.2015.1111519.
- [65] J. Bargmann, Urbee 2, the 3D-Printed Car That Will Drive Across the Country, Pop. Mech. (2013). https://www.popularmechanics.com/cars/a9645/urbee-2-the-3dprinted-car-that-will-drive-across-the-country-16119485/ (accessed April 11, 2019).
- [66] P. Farquhar, China's first 3D-printed car is on the streets and costs \$2250 | Business Insider, Bussines Insid. (2015). https://www.businessinsider.com.au/chinas-first-3d-printed-car-is-on-the-streets-and-costs-2250-2015-3 (accessed April 11, 2019).
- [67] K. Gray, A 3-D Printed Electric Car That Can Drive Across the U.S. on 10 Gallons of Gas, (2013). https://www.entrepreneur.com/article/229882 (accessed April 12, 2019).
- [68] 3D Platform, 3D Printing Tech Tips: Infill Percentage and Pattern Explained, (n.d.). https://3dplatform.com/3d-printing-tech-tips-infill-percentage-and-patternexplained/ (accessed December 8, 2018).
- [69] C. Lubombo, M.A. Huneault, Effect of Infill Patterns on the Mechanical Performance of Lightweight 3D-Printed Cellular PLA Parts, Mater. Today Commun. 17 (2018) 214–228. doi:10.1016/j.mtcomm.2018.09.017.
- [70] H. Qiao, Y. Zhang, Z. Huang, Y. Wang, D. Li, H. Zhou, 3D Printing Individualized Triboelectric Nanogenerator with Macro-pattern, Nano Energy. 50 (2018) 126–132. doi:10.1016/J.NANOEN.2018.04.071.
- [71] L. Poudel, Z. Sha, W. Zhou, Mechanical Strength of Chunk-based Printed Parts for Cooperative 3D Printing, Procedia Manuf. 26 (2018) 962–972. doi:10.1016/J.PROMFG.2018.07.123.
- [72] M. Zuza, Everything about nozzles with a different diameter Prusa Printers, (2018). https://www.prusaprinters.org/everything-about-nozzles-with-a-different-diameter/ (accessed December 8, 2018).
- [73] G. Engkvist, Investigation of microstructure and mechanical properties of 3D printed Nylon, Lulea University of Technology, 2017. http://ltu.diva-

portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A1153278&dswid=-1065 (accessed October 22, 2018).

- [74] ASM International, Subject Guide Heat Treating, 2015. www.asminternational.org (accessed September 18, 2018).
- [75] Rigid Ink, How to Anneal Your 3d Prints for Strength, (n.d.). https://rigid.ink/blogs/news/how-to-anneal-your-3d-prints-for-strength (accessed September 18, 2018).
- [76] Justin Lam, Annealing 3D Printed Plastics: Sous Vide Style, (n.d.).
   http://justinmklam.com/posts/2017/06/sous-vide-pla/ (accessed September 18, 2018).
- [77] Y. Song, Y. Li, W. Song, K. Yee, K.Y. Lee, V.L. Tagarielli, Measurements of the Mechanical Response of Unidirectional 3D-printed PLA, Mater. Des. 123 (2017) 154–164. doi:10.1016/j.matdes.2017.03.051.
- [78] J. Monclou, A First approach to study the Thermal Annealing Effect of an Object made of Poly-Lactic Acid (PLA) produced by Fused Deposition Modeling (FDM) technology, (2017) 89.
- [79] V. Slavković, N. Grujović, A. Disic, A. Radovanović, Influence of Annealing and Printing Directions on Mechanical Properties of PLA Shape Memory Polymer Produced by Fused Deposition Modeling, Int. Congr. Serbian Soc. Mech. (2017) 1–8. https://www.researchgate.net/publication/317617713\_Influence\_of\_Annealing\_and\_P rinting\_Directions\_on\_Mechanical\_Properties\_of\_PLA\_Shape\_Memory\_Polymer\_Produc ed\_by\_Fused\_Deposition\_Modeling.
- [80] A. Pîrjan, D.-M. Petroşanu, The Impact Of 3d Printing Technology On The Society And Economy, J. Inf. Syst. Oper. Manag. 7 (2013) 360–370. https://ideas.repec.org/a/rau/journl/v7y2013i2p360-370.html (accessed August 10, 2019).
- [81] N.E. Zander, M. Gillan, Z. Burckhard, F. Gardea, Recycled polypropylene blends as novel 3D printing materials, Addit. Manuf. 25 (2019) 122–130. doi:10.1016/j.addma.2018.11.009.
- [82] H. Chen, X. Zhang, L. Ma, D. Che, D. Zhang, T.S. Sudarshan, Investigation on large-area fabrication of vivid shark skin with superior surface functions, Appl. Surf. Sci. 316 (2014) 124–131. doi:10.1016/j.apsusc.2014.07.145.
- [83] H. Li, S. Yu, X. Han, Fabrication of CuO hierarchical flower-like structures with biomimetic superamphiphobic, self-cleaning and corrosion resistance properties, Chem. Eng. J. 283 (2016) 1443–1454. doi:10.1016/j.cej.2015.08.112.
- [84] G.S. Watson, D.W. Green, L. Schwarzkopf, X. Li, B.W. Cribb, S. Myhra, J.A. Watson, A gecko skin micro/nano structure - A low adhesion, superhydrophobic, anti-wetting, self-cleaning, biocompatible, antibacterial surface, Acta Biomater. 21 (2015) 109–122. doi:10.1016/j.actbio.2015.03.007.
- [85] Hitesh, S. Lata, Green Chemistry Based Synthesis of Silver Nanoparticles from Floral Extract of Nelumbo Nucifera, Mater. Today Proc. 5 (2018) 6227–6233. doi:10.1016/J.MATPR.2017.12.231.

- [86] K. Autumn, N. Gravish, Gecko adhesion: evolutionary nanotechnology., Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci. 366 (2008) 1575–90. doi:10.1098/rsta.2007.2173.
- [87] K.C. Lee, U. Erb, Remarkable crystal and defect structures in butterfly eye nano-nipple arrays., Arthropod Struct. Dev. (2015). doi:10.1016/j.asd.2015.08.007.
- [88] D. Ebert, B. Bhushan, Durable Lotus-effect surfaces with hierarchical structure using micro- and nanosized hydrophobic silica particles, J. Colloid Interface Sci. 368 (2012) 584–591. doi:10.1016/J.JCIS.2011.09.049.
- [89] M.M. Porter, D. Adriaens, R.L. Hatton, M. a Meyers, J. McKittrick, BIOMECHANICS. Why the seahorse tail is square., Science. 349 (2015) aaa6683. doi:10.1126/science.aaa6683.
- [90] Z. Qin, B.G. Compton, J.A. Lewis, M.J. Buehler, Structural optimization of 3D-printed synthetic spider webs for high strength, Nat. Commun. 6 (2015) 8038. doi:10.1038/ncomms8038.
- [91] J.R. Raney, B.G. Compton, J. Mueller, T.J. Ober, K. Shea, J.A. Lewis, Rotational 3D printing of damage-tolerant composites with programmable mechanics., Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 115 (2018) 1198–1203. doi:10.1073/pnas.1715157115.
- [92] J.T. Muth, P.G. Dixon, L. Woish, L.J. Gibson, J.A. Lewis, Architected cellular ceramics with tailored stiffness via direct foam writing., Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 114 (2017) 1832–1837. doi:10.1073/pnas.1616769114.
- [93] A. Zaheri, J.S. Fenner, B.P. Russell, D. Restrepo, M. Daly, D. Wang, C. Hayashi, M.A.
   Meyers, P.D. Zavattieri, H.D. Espinosa, Revealing the Mechanics of Helicoidal
   Composites through Additive Manufacturing and Beetle Developmental Stage Analysis,
   Adv. Funct. Mater. 28 (2018) 1803073. doi:10.1002/adfm.201803073.
- [94] M. Benitez, M. Vogl, Skin d.e.e.p. digital ephemeral epidermal patterns, (2014). http://benitezvogl.com/projects/skin-d-e-e-p.
- [95] Progold, Direct 3D Printing: New Opportunities for Jewelry Production Presentation Structure at Your Glance, 2017. http://fsmedia.nmm.de/ftp/INH/Website/Konferenz/INHORGENTA-MUNICH-2017-Damiano-Zito-Direct-3D-printing-new-opportunities-for-jewelry-production.pdf (accessed April 11, 2019).
- [96] H.A. Abdel-Aal, M. El Mansori, Tribological analysis of the ventral scale structure in a Python regius in relation to laser textured surfaces, Surf. Topogr. Metrol. Prop. 1 (2013). doi:10.1088/2051-672X/1/1/015001.
- [97] H.A. Abdel-Aal, On surface structure and friction regulation in reptilian limbless locomotion, J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 22 (2013) 115–135. doi:10.1016/j.jmbbm.2012.09.014.
- [98] P. Cuervo, D.A. López, J.P. Cano, J.C. Sánchez, S. Rudas, H. Estupiñán, A. Toro, Development of low friction snake-inspired deterministic textured surfaces, Surf. Topogr. Metrol. Prop. 4 (2016) 1–17. doi:10.1088/2051-672X/4/2/024013.
- [99] M.J. Baum, A.E. Kovalev, J. Michels, S.N. Gorb, Anisotropic friction of the ventral scales in the snake Lampropeltis Getula Californiae, Tribol. Lett. 54 (2014) 139–150. doi:10.1007/s11249-014-0319-y.

- [100] H.A. Abdel-Aal, M. El Mansori, Characterization of load bearing metrological parameters in reptilian exuviae in comparison to precision finished cylinder liner surfaces, (2014). http://arxiv.org/abs/1401.4677 (accessed December 3, 2018).
- [101] I. Singh, K. Debnath, Processing Techniques and Tribological Behavior of Composite Materials, Process. Tech. Tribol. Behav. Compos. Mater. i (2015) 317–340. doi:10.4018/978-1-4666-7530-8.
- [102] A. Rosenkranz, L. Reinert, C. Gachot, F. Mücklich, Alignment and wear debris effects between laser-patterned steel surfaces under dry sliding conditions, Wear. 318 (2014) 49–61. doi:10.1016/j.wear.2014.06.016.
- [103] T. Ibatan, M.S. Uddin, M.A.K. Chowdhury, Recent development on surface texturing in enhancing tribological performance of bearing sliders, Surf. Coatings Technol. 272 (2015). doi:10.1016/j.surfcoat.2015.04.017.
- [104] I. Etsion, E. Sher, Improving fuel efficiency with laser surface textured piston rings, Tribol. Int. 42 (2009) 542–547. doi:10.1016/j.triboint.2008.02.015.
- [105] M. Mühlberger, M. Rohn, J. Danzberger, E. Sonntag, A. Rank, L. Schumm, R. Kirchner, C. Forsich, S. Gorb, B. Einwögerer, E. Trappl, D. Heim, H. Schift, I. Bergmair, UV-NIL fabricated bio-inspired inlays for injection molding to influence the friction behavior of ceramic surfaces, Microelectron. Eng. 141 (2015) 140–144. doi:10.1016/j.mee.2015.02.051.
- [106] Portafolio, Primer prototipo de vivienda construida con una impresora 3D, Oct. 13. (2017). https://www.portafolio.co/mis-finanzas/vivienda/primer-prototipo-devivienda-construida-con-una-impresora-3d-510906 (accessed April 11, 2019).
- [107] P.A. Marín, L.E. Botero, J.A. Robledo, A.M. Murillo, R.A. Torres, Y.J. Montagut, E. Pabón, M. Jaramillo, Mycobacterium tuberculosis 38 kDa Antigen Purification and Potential Diagnostic Use by Piezoelectric Immunosensors, Acta Biológica Colomb. 20 (2014) 129–139. doi:10.15446/abc.v20n1.40731.
- [108] S. Arango-santander, S. Freitas, A. Peláez, C. García, Silica Sol-Gel Patterned Surfaces Based on Dip-Pen Nanolithography and Microstamping : A Comparison in Resolution and Throughput, 720 (2017) 264–268. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.720.264.
- [109] J. Gustavo, D. Peña, Análisis de la influencia del acabado superficial convencional y por micromecanizado del Polipropileno en el coeficiente de fricción con la piel, 2016. http://bibliotecadigital.udea.edu.co/bitstream/10495/9048/1/DiosaJuan\_2017\_Analis isInfluenciaAcabado.pdf (accessed December 3, 2018).
- [110] F.A. Suárez-Bustamante, F.M. Toro-Botero, J.M. Vélez-Restrepo, Efecto de la textura superficial en el desempeño a fricción de cojinetes de empuje, Ing. Investig. y Tecnol. 13 (2012) 97–103. doi:10.22201/fi.25940732e.2012.13n1.010.
- [111] S. Romo, Evaluación de la resistencia a erosión por cavitación de superficies texturizadas, (2013).
- [112] ASTM International, Standard test method for tensile properties of plastics D-638, ASTM Int. 08 (2003) 46–58. doi:10.1520/D0638-14.1.
- [113] ASTM, E3-11 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens 1, ASTM Copyright. i (2011) 1–12. doi:10.1520/E0003-11.2.

- [114] P. Gabbot, Principles and Applications of Thermal Analysis, 2008. doi:10.1002/9780470697702.
- [115] W.J. Sichina, DSC as Problem Solving Tool: Measurement of Percent Crystallinity of Thermoplastics, 2000. www.perkinelmer.com. (accessed November 7, 2018).
- [116] C. Millot, L.A. Fillot, O. Lame, P. Sotta, R. Seguela, Assessment of polyamide-6 crystallinity by DSC: Temperature dependence of the melting enthalpy, J. Therm. Anal. Calorim. 122 (2015) 307–314. doi:10.1007/s10973-015-4670-5.
- [117] G. Engkvist, Investigation of microstructure and mechanical properties of 3D printed Nylon, (2017).
- [118] H. Junji, S.-E. Sandström, Investigation of a 3D printer, n.d. https://www.divaportal.org/smash/get/diva2:708219/FULLTEXT01.pdf (accessed October 15, 2018).
- [119] MatterHackers, How To Succeed When 3D Printing With Nylon | MatterHackers, (2014). https://www.matterhackers.com/articles/printing-with-nylon (accessed October 8, 2018).
- [120] H.A. Abdel-Aal, R. Vargiolu, H. Zahouani, M. El Mansori, Preliminary investigation of the frictional response of reptilian shed skin, Wear. 290–291 (2012) 51–60. doi:10.1016/j.wear.2012.05.015.
- [121] M.J. Baum, A.E. Kovalev, J. Michels, S.N. Gorb, Anisotropic friction of the ventral scales in the snake Lampropeltis Getula Californiae, Tribol. Lett. 54 (2014) 139–150. doi:10.1007/s11249-014-0319-y.
- [122] H. Marvi, J.P. Cook, J.L. Streator, D.L. Hu, Snakes move their scales to increase friction, Biotribology. 5 (2016) 52–60. doi:10.1016/j.biotri.2015.11.001.
- [123] L. Shen, I.Y. Phang, T. Liu, Nanoindentation studies on polymorphism of nylon 6, Polym. Test. 25 (2006) 249–253. doi:10.1016/j.polymertesting.2005.09.019.
- [124] J.S. Rudas, Dry sliding metals process modelling : dynamical system paradigm Dry sliding metals process modelling : dynamical system paradigm, Universidad Nacional de Colomba sede Medellin, 2018.
- [125] M.A. Xavior, M. Adithan, Determining the influence of cutting fluids on tool wear and surface roughness during turning of AISI 304 austenitic stainless steel, J. Mater. Process. Technol. 209 (2009) 900–909. doi:10.1016/j.jmatprotec.2008.02.068.
- [126] P.D. Neis, N.F. Ferreira, J.C. Poletto, J. Sukumaran, M. Andó, Y. Zhang, Tribological behavior of polyamide-6 plastics and their potential use in industrial applications, Wear. 376–377 (2017) 1391–1398. doi:10.1016/J.WEAR.2017.01.090.
- [127] M. Watanabe, H. Yamaguchi, The friction and wear properties of nylon, Wear. 110 (1986) 379–388. doi:10.1016/0043-1648(86)90111-0.
- [128] F. Johansson, Optimizing Fused Filament Fabrication 3D printing for durability : Tensile properties and layer bonding, Blekinge Institute of Technology, 2016. http://www.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A940935&dswid=968 (accessed October 22, 2018).
- [129] B. Babatope, D.H. Isaac, Annealing of isotropic nylon-6,6, Polymer (Guildf). 33 (1992)

1664-1668. doi:10.1016/0032-3861(92)91064-9.

- [130] N.G. Tanikella, B. Wittbrodt, J.M. Pearce, Tensile strength of commercial polymer materials for fused filament fabrication 3D printing, Addit. Manuf. 15 (2017) 40–47. doi:10.1016/j.addma.2017.03.005.
- [131] R. Malik, Tensile Testing of 3D Printed Materials for Scoliosis Brace, University of Victoria, 2017. https://osf.io/nf5me%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.tree.2015.01.012%0Ahttps://w ww.tandfonline.com/doi/full/10.1080/1047840X.2017.1373546%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.lindif.2016.07.011%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.paid.2017.06.011%0Ahttp://programme.exo.
- [132] Maker-R, Datasheet Filamentos makeR, (n.d.).
- [133] K. Raz, M. Zahalka, Tensile strength of various nylon PA6 specimen modes, AIP Conf. Proc. 1846 (2017). doi:10.1063/1.4983582.
- [134] H. Shinzawa, J. Mizukado, Rheo-optical two-dimensional (2D) near-infrared (NIR) correlation spectroscopy for probing strain-induced molecular chain deformation of annealed and quenched Nylon 6 films, J. Mol. Struct. 1158 (2018) 271–276. doi:10.1016/J.MOLSTRUC.2018.01.025.
- [135] U. Harikrishnan, S. Soundarapandian, Fused Deposition Modelling based Printing of Full Complement Bearings, Procedia Manuf. 26 (2018) 818–825. doi:10.1016/J.PROMFG.2018.07.102.
- [136] M. Andó, G. Kalácska, T. Czigány, Shore D Hardness of Cast PA6 Based Composites, 2009.
- [137] NinjaTek, NinjaTek ™ ABS 3D Printing Filament Rigid Styrene Material for FDM Printers, (n.d.) 8254.
- [138] C. Nylon, P.A.N. Natural, P. Astm, T. Method, U. Nycast, P.A.N. Nycast, (Natural & MD Filled Cast Nylon), (n.d.) 5–6.
- [139] F.J. Carriěre, H. Sekiguchi, C.N.R.S.E.P.C.I. Laboratoire, Thermal properties of amino acid type polyamides \* [1 — 10]. The study of melting points and of glass transitions provided some polymers, especially nylon 5, and very easily degraded by heating. Recently, high [11 — 13]. We studied their thermal p, 30 (1976).
- [140] E. Parodi, L.E. Govaert, G.W.M. Peters, Glass transition temperature versus structure of polyamide 6: A flash-DSC study, Thermochim. Acta. 657 (2017) 110–122. doi:10.1016/J.TCA.2017.09.021.
- [141] J.T. Haponiuk, A. Tercjak, DSC studies on melting and crystallization of polyamide 6/Biopol blends, J. Therm. Anal. Calorim. 60 (2000) 117–121. doi:10.1023/A:1010180703950.
- [142] E. Klata, S. Borysiak, K. Van de Velde, J. Garbarczyk, I. Krucińska, Crystallinity of polyamide-6 matrix in glass fibre/polyamide-6 composites manufactured from hybrid yarns, Fibres Text. East. Eur. 12 (2004) 64–69.
- [143] S. V Levchik, E.D. Weil, M. Lewin, Thermal decomposition of aliphatic nylons, Polym. Int. 48 (1999) 532–557. doi:10.1002/(SICI)1097-0126(199907)48:7<532::AID-

PI214>3.0.CO;2-R.

- [144] T.J. Athauda, R.R. Ozer, Hydrothermal growth of ZnO nanostructures on nylon fabrics, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1512 (2012) 1–6. doi:10.1557/opl.2012.1657.
- [145] J. Guo, J. Bai, K. Liu, J. Wei, Surface quality improvement of selective laser sintered polyamide 12 by precision grinding and magnetic field-assisted finishing, Mater. Des. 138 (2018) 39–45. doi:10.1016/j.matdes.2017.10.048.
- [146] J. V. Miller, E.G. Bartick, Forensic analysis of single fibers by Raman spectroscopy, Appl. Spectrosc. 55 (2001) 1729–1732. doi:10.1366/0003702011954099.
- [147] C. Menchaca, A. Alvarez-Castillo, G. Martinez-Barrera, H. Lopez-Valdivia, H. Carrasco,
   V.M. Castano, Mechanisms for the modification of nylon 6,12 by gamma irradiation, Int.
   J. Mater. Prod. Technol. 19 (2003) 521. doi:10.1504/IJMPT.2003.003468.
- [148] Nanophoton©, What is Raman Spectroscopy? | Nanophoton, Raman Spectrosc. (2016). https://www.nanophoton.net/raman/raman-spectroscopy.html (accessed December 17, 2018).
- [149] N. Tong, C. Zhu, C. Zhang, Y. Zhang, Study on Raman spectra of aliphatic polyamide fibers, Optik (Stuttg). 127 (2016) 21–24. doi:10.1016/j.ijleo.2015.09.180.
- [150] P.J. Hendra, D.S. Watson, M.E.A. Cudby, H.A. Willis, P. Holliday, The laser-Raman spectra of some nylons, J. Chem. Soc. D Chem. Commun. (1970) 1048–1049. doi:10.1039/C29700001048.
- [151] G.I. Xue, Laser raman spectroscopy of polymeric materials, Science (80-. ). 19 (1994) 317–388.
- [152] S. Nagae, K. Nakamae, Characterization of glass fiber/nylon-6 interface by laser Raman spectroscopy, Int. J. Adhes. Adhes. 22 (2002) 139–142. doi:10.1016/S0143-7496(01)00048-3.
- [153] J. Guo, J. Bai, K. Liu, J. Wei, Surface quality improvement of selective laser sintered polyamide 12 by precision grinding and magnetic field-assisted finishing, Mater. Des. 138 (2018) 39–45. doi:10.1016/j.matdes.2017.10.048.
- [154] B.J. Holland, J.N. Hay, Thermal degradation of nylon polymers, Polym. Int. 49 (2000) 943–948. doi:10.1002/1097-0126(200009)49:9<943::AID-PI400>3.0.CO;2-5.
- [155] C. Menchaca, A. Alvarez-Castillo, G. Martinez-Barrera, H. Lopez-Valdivia, H. Carrasco,
   V.M. Castano, Mechanisms for the modification of nylon 6,12 by gamma irradiation, Int.
   J. Mater. Prod. Technol. 19 (2003) 521. doi:10.1504/IJMPT.2003.003468.
- [156] D.M. Timus, C. Cincu, D.A. Bradley, G. Craciun, E. Mateescu, Modification of some properties of polyamide-6 by electron beam induced grafting, Appl. Radiat. Isot. 53 (2000) 937–944. doi:10.1016/S0969-8043(00)00258-X.
- [157] K.H.Z. Gahr, Wear by hard particles, Tribol. Int. 31 (1998) 587–596. doi:10.1016/S0301-679X(98)00079-6.
- [158] W. Yan-qing, W. Gao-feng, H. Qing-gong, F. Liang, G. Shi-rong, Tribological properties of surface dimple-textured by pellet-pressing, Procedia Earth Planet. Sci. 1 (2009) 1513– 1518. doi:10.1016/j.proeps.2009.09.233.

- [159] A. Kovalchenko, O. Ajayi, A. Erdemir, G. Fenske, I. Etsion, The effect of laser surface texturing on transitions in lubrication regimes during unidirectional sliding contact, Tribol. Int. 38 (2005) 219–225. doi:10.1016/J.TRIBOINT.2004.08.004.
- [160] H.-W. Yu, Z. Sun, S.-H. Yuan, X. Wang, Effect of micro-dimple shapes on tribological properties of specimen surfaces, Huanan Ligong Daxue Xuebao/Journal South China Univ. Technol. 39 (2011) 106–110. doi:10.3969/j.issn.1000-565X.2011.01.020.
- [161] A.E. Filippov, S.N. Gorb, Modelling of the frictional behaviour of the snake skin covered by anisotropic surface nanostructures, Sci. Rep. 6 (2016) 23539. doi:10.1038/srep23539.
- [162] C. Yu, Q.J. Wang, Friction Anisotropy with Respect to Topographic Orientation, Sci. Rep. 2 (2012) 988. doi:10.1038/srep00988.
- [163] D. Shanmugasundaram, R. Chandramouli, Dry Sliding Wear Behaviour of Some Industrial Semi-Crystalline and Crystalline Polymers, Aust. J. Basic Appl. Sci. 8 (2014) 36–47.