

Correlación entre las propiedades macro, micro y nanomecánicas en polímeros termoplásticos biodegradables

Correlation between macro, micro and nano mechanical properties in biodegradable thermoplastic polymers

Marina Patricia Arrieta
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
marrieta@ictp.csic.es

Juan López Martínez
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
jlopezm@mcm.upv.es

Santiago Ferrándiz
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
emraen@upvnet.upv.es

Emilio Rayón Encinas
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
emraen@upvnet.upv.es

Abstract

En el presente trabajo se presenta el estudio de las propiedades mecánicas de un polímero biodegradable, poli(ácido láctico) (PLA), y sus variaciones debido a la adición de un 25 wt% de otro polímero biodegradable, poli(hidroxibutirato) (PHB). La muestra de PLA y la mezcla de PLA-PHB (75:25) fueron caracterizadas mecánicamente mediante ensayos de tracción, microdureza y nanoindentación con la finalidad de proporcionar un enfoque global de las propiedades mecánicas de estos materiales para facilitar a los estudiantes de ciencias de materiales la comprensión de las propiedades mecánicas de los polímeros biodegradables.

In this work a study of the mechanical properties of a biodegradable polymer, poly(lactic acid) (PLA), and its variation due to the addition of 25 wt% of another biodegradable polymer, poly(hydroxybutyrate) (PHB) is presented. The PLA sample and the PLA-PHB (75:25) blend were characterized in terms of their mechanical properties by means of tensile test measurements, microhardness and nanoindentation with the aim of providing a comprehensive approach of the mechanical properties of these materials to facilitate the students of material science understanding the mechanical properties of biodegradable polymers.

Keywords: mechanical properties, tensile test, microhardnes, nanoindentation, poly(lactic acid), poly(hydroxybutyrate).

Palabras clave: propiedades mecánicas, ensayo de tracción, microdureza, nanoindentación, poli(ácido láctico), poli(hidroxibutirato).

1. Introducción

Actualmente, los contenidos docentes en el área de Ciencia y Tecnología del Polímeros se imparten en las asignaturas de Ciencia de los Materiales que de forma troncal y/u optativa se incluyen en casi todas las ramas de la Ingeniería. Grados de Ingeniería tan a priori diferentes como la Aeronáutica, Eléctrica, Textil, Química o Electrónica, que tienen asignada carga docente al Departamento de Ingeniería de Materiales cuyo contenido docente se enfoca según la especialidad del Grado. Cabe destacar que independientemente de la especialidad, siempre se cursa con especial relevancia dentro del contenido de Ciencia de los Materiales, la Ciencia y Tecnología de Polímeros así como el instrumental de análisis y cálculos matemáticos asociados para determinar sus propiedades. Este hecho se justifica porque los plásticos o polímeros son materiales que se utilizan en áreas tan diversas como en el desarrollo de objetos o piezas complejas que pueden ser parte del fuselaje de un avión como los nuevos Airbus, simulación de tejidos biomédicos o en prestaciones más simples como envase de alimentos, partes de ordenadores y dispositivos electrónicos, mobiliario, juguetes, etc.

La Ciencia y Tecnología de Polímeros se puede explicar desde un punto de vista físico-químico y estructural para entender cómo se desarrollan y cómo es su estructura interna, pero también debe de analizarse desde un punto de vista ingenieril con el fin de poder modelizar y predecir cuál va a ser su comportamiento cuando el material desarrollado esté sometido a esfuerzos mecánicos durante su vida en servicio. Con el fin de poder cuantificar el comportamiento resistente de estos materiales se hace uso de una serie de instrumentos que aplican un esfuerzo al material a la vez que registran su respuesta, normalmente en forma de deformación. De este modo, se obtiene información en forma de curvas o cambios de forma producida.

Sin embargo, estos resultados deben de ser posteriormente analizados por ecuaciones ingenieriles para obtener los cálculos que nos identifiquen los diferentes parámetros que nos dan información de lo resistente, flexible y duro que es un material. Entender y dominar el uso de estas ecuaciones, no solo permite al ingeniero determinar las propiedades de un polímero, sino que además se pueden utilizar para predecir y modelizar cómo será su comportamiento cuando se sometan a otras condiciones determinadas.

De este modo, es cada vez más frecuente el empleo de modelos matemáticos en el ámbito de la educación y formación universitaria del área de Ciencia y Tecnología de Polímeros (Ingeniería de materiales, Ingeniería mecánica, etc.).

Con todo esto en mente, también se hace necesario tener en cuenta las tendencias de la industria y el mercado. Una de las tendencias actuales es el interés en reemplazar los plásticos tradicionales por plásticos más sostenibles que generen un menor impacto sobre el medioambiente, como son los biopolímeros o los polímeros biodegradables. Los biopolímeros son plásticos biobasados, tienen un origen natural renovable debido a que provienen de la biomasa (plantas, animales y/o microorganismos). Por su parte, los polímeros biodegradables son aquellos capaces de descomponerse en elementos químicos naturales por la acción de microorganismos. Los polímeros biodegradables se descomponen en moléculas simples que se encuentran en el medio ambiente como dióxido de carbono, metano, agua, compuestos inorgánicos o biomasa (Song et al., 2009; Arrieta, 2014). De entre todos estos polímeros sostenibles destacan los polímeros biobasados y biodegradables, ya que engloban los dos conceptos: son obtenidos a partir de recursos naturales renovables y presentan características biodegradables, lo que les permite ser reabsorbidos por la naturaleza completando así el ciclo de vida del material (Arrieta, 2014).

El mercado de los biopolímeros y/o polímeros biodegradables termoplásticos es el que más se ha desarrollado. En la actualidad, existen muchos materiales termoplásticos biodegradables que ofrecen una gran versatilidad en cuanto a propiedades mecánicas, térmicas, etc. (Arrieta, 2014). Sin embargo, en general estos materiales sostenibles presentan algunas limitaciones en cuanto a sus propiedades termo-mecánicas. En este trabajo nos centramos en el estudio de las propiedades mecánicas del PLA y una mezcla de PLA-PHB con la finalidad de interpretar como varían las propiedades mecánicas, micromecánicas y nanomecánicas en este tipo de polímeros biodegradables.

Se debe tener en cuenta que la miscibilidad de los componentes de una mezcla condiciona en gran medida las propiedades finales de la misma. El estado de miscibilidad de una mezcla viene determinado por la energía libre de Gibbs. La termodinámica tanto de solución de polímeros como la de mezclas fue analizada independientemente por Flory y Huggins, quienes propusieron un modelo a partir del comportamiento de los polímeros en una red, donde el cambio de energía por unidad de volumen a una temperatura dada viene dado por un factor entrálpico dependiente de la composición química, y un factor entrópico dependiente de la longitud de cadena y del proceso de mezcla realizado (Ferrándiz et al., 2013).

El comportamiento mecánico de los polímeros, en general, se explica a partir de la deformación que el polímero manifiesta como respuesta a la aplicación de una determinada carga o fuerza (Llorente & Horta, 1991) Esta respuesta depende fundamentalmente de la microestructura del material. Existen diferentes ensayos para la determinación de las propiedades mecánicas de los materiales poliméricos como los ensayos de dureza,

microdureza, nanodureza y dureza Shore, ensayos de fluencia, ensayos de propiedades mecánicas bajo cargas dinámicas, etc. Cada uno de estos ensayos nos aporta información de la resistencia del polímero cuando está sometido a un esfuerzo. En este trabajo se tratará de dar una visión de cómo se puede trabajar en el aula las técnicas y modelos matemáticos más utilizados para determinar el comportamiento mecánico de polímeros termoplásticos biodegradables bajo un método docente atractivo además de riguroso y ordenado. Se explicarán las técnicas y ecuaciones utilizadas según la escala de volumen analizado que puede ser desde nanómetros cúbicos hasta de varios centímetros cúbicos de material.

2. Materiales y Métodos

A continuación se describe de manera cronológica cómo el docente explica a los estudiantes las diferentes técnicas de análisis de propiedades mecánicas de los materiales. El docente se ayuda del uso de pantalla con presentaciones en POWERPOINT para mostrar algunas figuras, curvas y ecuaciones. Además, se utilizan los instrumentos y equipos de medida de los que se dispone en el laboratorio, que se detallarán a continuación. Durante la explicación de cada técnica, se van dando nociones de los diferentes parámetros que se desean analizar, del comportamiento observado en los materiales, sus causas y además, siempre se intenta crear un ambiente de participación en clase para discutir y analizar los resultados que se van obteniendo en el aula. De este modo, se instruye al estudiante no sólo a conocer los parámetros de ensayo y la configuración experimental requerida, sino que además se le anima a interpretar los resultados que se van adquiriendo mediante su discusión y puesta en común.

2.1. Ensayo de tracción

El primer ensayo e instrumental asociado que se muestra en clase es el ensayo a tracción con la máquina universal de ensayos. El ensayo de tracción en una dimensión, permite obtener la resistencia a la tracción de un polímero cuando se le somete a una fuerza de estiramiento uniaxial. La muestra (o probeta) se coloca entre dos mordazas conectadas a una máquina de Ensayos Universal que tracciona la probeta hasta alcanzar la fractura del polímero.

El esfuerzo o tensión de tracción aplicado al polímero en estudio origina un alargamiento a la vez que una estricción de la probeta. El aumento de longitud que experimenta el polímero se denomina deformación y se mide en % de la longitud inicial. De este modo, el ensayo de tracción registra el esfuerzo aplicado en función de la deformación del material, que aumenta a velocidad constante y permite obtener mediante una curva tensión(σ)–deformación(ε). En la Figura 1 se muestra la curva de tensión-deformación de un biopolímero termoplástico, PLA, con un cierto grado de cristalinidad. Con estos resultados se puede cuantificar la respuesta elástica y plástica del material. Si la deformación elástica es aquella que vuelve a su dimensión original al retirarse el esfuerzo, la deformación plástica es permanente, aún después de liberar la tensión que la ha generado. La tensión en la que una deformación deja de ser elástica para empezar a comportarse de manera plástica es el límite de tensión elástica σ_y o 'yield stress'. Este parámetro es de vital importancia en Ingeniería, puesto que si un esfuerzo supera esta tensión nuestro material comenzará a fluir deformándose plásticamente pudiendo incluso llegar a la tensión de rotura, $R_{m\acute{a}x}$, para un alargamiento máximo alcanzado.

Como se puede ver, existen diferentes parámetros mecánicos que nos aportan información de interés del comportamiento de estos materiales. Con estas curvas y mediante su análisis se obtienen sus propiedades resistentes que se pueden resumir en: módulo elástico de Young, E , y resistencia a la tracción, σ_r , y las propiedades dúctiles, porcentaje de elongación o deformación a la rotura, ε_B .

El tramo 0-A de la curva de la Figura 1 es la zona donde el polímero experimenta deformación elástica, si se elimina la tensión ejercida el polímero vuelve a recuperar la forma inicial. La relación entre la deformación experimentada y la tensión aplicada (σ), cumple una relación lineal que puede describirse mediante la Ley de Hooke (Ecuación 1):

$$\sigma = E\varepsilon, \quad (1)$$

donde la tensión, σ , el cociente entre la carga aplicada (F) y el área en la que la tensión se aplica (la sección transversal de la probeta) (Ecuación 2):

$$\sigma = \frac{F}{A}, \quad (2)$$

E es el módulo de elástico de Young, que es la pendiente de la curva de la Figura 1 ($E = \sigma/\varepsilon$) que los estudiantes pueden representar fácilmente mediante el uso de un software (ORIGINPRO, MICROSOFT EXCEL, etc.). Los estudiantes podrán mediante regresión de mínimos cuadrados calcular de manera sencilla la pendiente

y por ende, la rigidez o Módulo de Young del material. Por último, ε es la deformación, que es el alargamiento relativo que experimenta el polímero sometido a esa tensión (Ecuación 3).

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}, \quad (3)$$

donde L_0 , representa la longitud inicial de la probeta y ΔL el incremento de longitud de la probeta. En este momento se hará notar que mediante esta sencilla relación matemática, cualquier ingeniero es capaz de predecir cuál será el alargamiento que sufrirá un material cuando le sometamos un esfuerzo determinado. Se podrá demostrar fácilmente que para una pendiente de valor cero, Figura 1 punto $A(\varepsilon_m, \sigma_m)$, se alcanza el punto máximo hasta el cual el polímero experimenta deformación elástica, el punto a partir del cual empieza a tener lugar una deformación plástica permanente. En el punto A se puede calcular el límite de elasticidad (ε_m) y la resistencia máxima a la tracción (σ_m) que representa la máxima tensión que aguanta el polímero antes de deformarse plásticamente.

También es importante explicar al estudiante, cuales son los mecanismos y qué es lo que ocurre dentro del material para que éste se deforme primero bajo un comportamiento elástico a bajas cargas hasta un comportamiento plástico una vez superada una carga crítica. Aquí se explica que la deformación del material es debida al reordenamiento molecular que hace que aumente la resistencia del polímero a la tracción en el límite de fluencia. Posteriormente, se hace notar que en el tramo A-B, se puede observar el comportamiento plástico del polímero donde se orientan las cadenas macromoleculares poliméricas. En la región plástica la probeta sufre un estrechamiento que se encuentra relacionado con la capacidad de deformación del polímero y ya no es posible recuperar las dimensiones iniciales. En el punto B de la curva se define la deformación del polímero en la rotura (ε_B) y la tensión en el punto de rotura o resistencia a la tracción (σ_r), que es la máxima elongación y máxima tensión que puede soportar el polímero sometido a tracción antes de romperse, respectivamente.

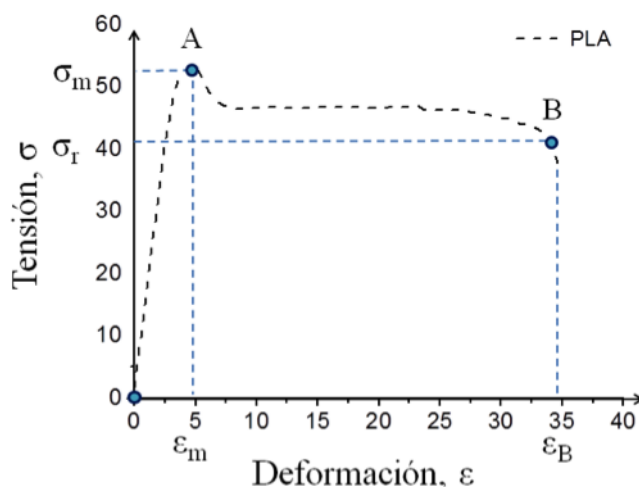


Figura 1: Curva de tensión deformación característica del PLA

Además de los parámetros mencionados, se pueden obtener más información de este tipo de curvas. La tenacidad del polímero, por ejemplo, es la energía total que absorbe el polímero antes de romperse y se mide como la integral de la curva de tensión deformación. Se muestra entonces una curva similar a la de Figura 2 obtenida para la muestra de PLA y la muestra de PLA reforzada con un 25 wt % de PHB (PLA-PHB).

Aquí se explica que la muestra de PLA presenta una deformación plástica característica que se reduce con la adición de PHB. La presencia de PHB aumenta el módulo elástico de Young de 1200 MPa en el PLA puro a 1700 MPa en la muestra de PLA-PHB. El aumento en el módulo de Young indica que el PHB hace más rígido al PLA. Del área bajo la curva se observa que el PLA puro es más tenaz que la mezcla de PLA-PHB. Se necesita aplicar menor fuerza a la mezcla de PLA-PHB para romperla, ya que tiene menor capacidad de absorber energía. La adición de PHB produjo una disminución en la resistencia a la tracción σ_B y del porcentaje de elongación a la rotura del PLA puro de $\sigma_B = 48$ MPa, $\varepsilon_B = 43$ % a $\sigma_B = 40$ MPa, $\varepsilon_B = 13$ % en la muestra de PLA-PHB. De este modo, el estudiante no sólo ha adquirido nociones sobre el ensayo con la Máquina Universal de Ensayos,

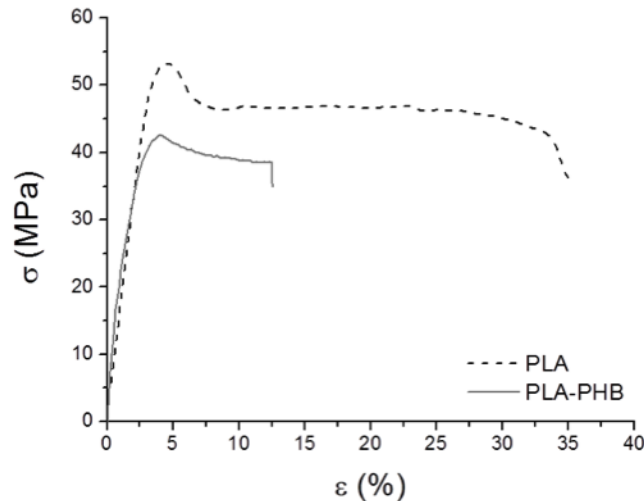


Figura 2: Curvas de tensión deformación obtenidas del ensayo de las probetas de PLA y de la mezcla de PLA-PHB

sino que además se ha familiarizado con los diferentes tipos de parámetros mecánicos de un material, a la vez que entiende cómo estos resultados se pueden modificar según el contenido de otros materiales o cargas aditivados al material puro.

2.2. Microdureza

El ensayo con la Máquina Universal de Ensayos no deja de ser un ensayo destructivo, puesto que hay que alcanzar la carga necesaria para romper la muestra. En los casos donde no se desea destruir la pieza a estudio o bien porque el volumen de material que se desea analizar es pequeño se recurre a obtener la resistencia del material mediante otro tipo de instrumentos y parámetros. La dureza (Hardness, H) es otro parámetro importante que indica lo resistente que es un material y se puede asociar a la resistencia máxima alcanzada mediante un ensayo universal. La dureza se suele determinar mediante instrumento denominado durómetro. Este instrumento aplica una fuerza (F) a un punzón o penetrador de una determinada geometría sobre la superficie de un material a estudio. La presión ejercida bajo el penetrador provoca la deformación plástica del material, dejando una huella residual (S) en el material analizado. La superficie de impresión generada por el penetrador bajo una determinada carga será inversamente proporcional a la dureza del material. De este modo la dureza se define como la resistencia de un material a ser penetrado o indentado por un punzón. Es decir, la dureza es la presión requerida para deformar plásticamente el material por indentación y se puede relacionar con mucha precisión con la resistencia máxima de un material obtenida mediante un ensayo de tracción universal, dado que utiliza unidades de presión, kgf/mm^2 .

A diferencia del ensayo de tracción con la máquina universal se trata de un ensayo que no es destructivo, sencillo de utilizar y de interpretar, y se puede utilizar en tareas de control de calidad de piezas que entrarán en servicio. En este caso, la dureza se representa como dureza de indentación (H_I). En la actualidad, se puede encontrar diferentes test de dureza cada uno con su propia escala de medida y rangos de carga (Cembrero et al., 2013; Roa et al., 2012) siendo los más habituales para determinar la dureza el ensayo de microdureza Vickers y el ensayo Shore.

Para ensayar la dureza en materiales poliméricos que son más blandos que otros materiales (cerámicas, metales, etc.), se suele utilizar un microdurómetro que trabaja en un rango de cargas mucho menor (el microdurómetro abarca el rango de entre 10^3 a 10^1 g). De este modo, se disminuye la carga de indentación (se analiza pequeños volúmenes de material o materiales blandos como los poliméricos). Una de las técnicas universales de ensayo más utilizadas para medir la microdureza de un material polimérico es el test Vickers, cuyo nombre viene de la geometría del indentador propio de este ensayo y cuya escala se representa en unidades de dureza HV. La siguiente figura muestra un microdurómetro controlado por ordenador destacando, un (1) objetivo óptico que sirve para posicionar el lugar donde se va a realizar la indentación a la vez que se usa para observar la huella impresa por el penetrador. (2) El penetrador que puede ser Vickers o Knoop, (3) un sistema

de pesas encargadas de aportar la fuerza de indentación y que suelen estar instaladas en el interior del chasis del equipo, (4) el sistema de control de ensayo, que puede ser mecánico o computarizado como el de la imagen y un (5) ocular o (6) un sistema de video que sirve para medir las diagonales de la huella.



Figura 3: Microdurómetro con sistema de adquisición de imagen y control de ensayo mediante ordenador

En cuanto a las dos geometrías utilizadas cabe decir que Vickers define una pirámide de cuatro caras con un ángulo entre éstas de 136° , como muestra la Figura 4. En este caso las diagonales de la huella impresa son iguales y sirven para calcular el área proyectada, Conocida la fuerza aplicada en el ensayo en Kgf y según el área proyectada en mm^2 que obtenemos por la medida de las diagonales en mm^2 , la dureza Vickers se calcula según la Ecuación 4.

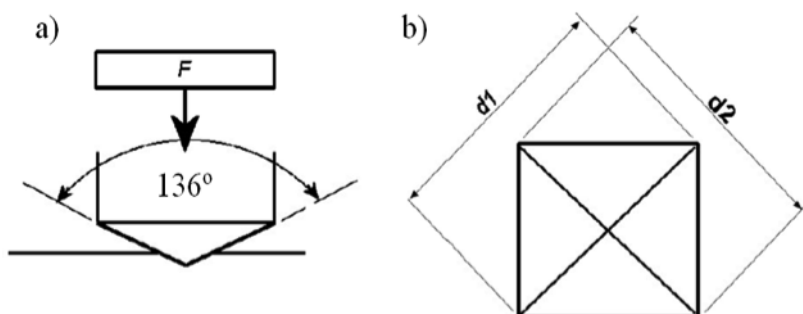


Figura 4: a) Diamante de microdurómetro Vickers, b) huella generada en la superficie del material por el penetrador

La dureza se calcula según la Ecuación 4:

$$HV = \frac{1,8544F}{d^2}, \quad (4)$$

donde F es la fuerza aplicada en Kg y d es la media aritmética entre las diagonales d_1 y d_2 de la huella. El valor 1,8544 responde de la relación de aspecto entre la profundidad alcanzada y la superficie de huella generada y

se determina mediante la forma geométrica del indentador. Como se puede ver se trata de una relación entre esfuerzo aplicado sobre una superficie proyectada (por la huella impresa por el indentador en este caso), lo que indica que el parámetro de dureza tiene un significado físico de presión. Realmente, la dureza de indentación que se define como la resistencia de un material a ser penetrado por uno más duro, se puede explicar más rigurosamente como la presión media de contacto necesaria para deformar plásticamente un material por un punzón. Esto se explica muy claramente haciendo uso de la ecuación utilizada.

Como ejemplo de aplicación se ha estudiado la microdureza de un film de PLA y otro de PLA con PHB. En la Figura 4 se muestra a modo de ejemplo la superficie plana de la muestra de PLA (Figura 4a) y la huella Vickers producida por el microdurometro (Figura 4b).

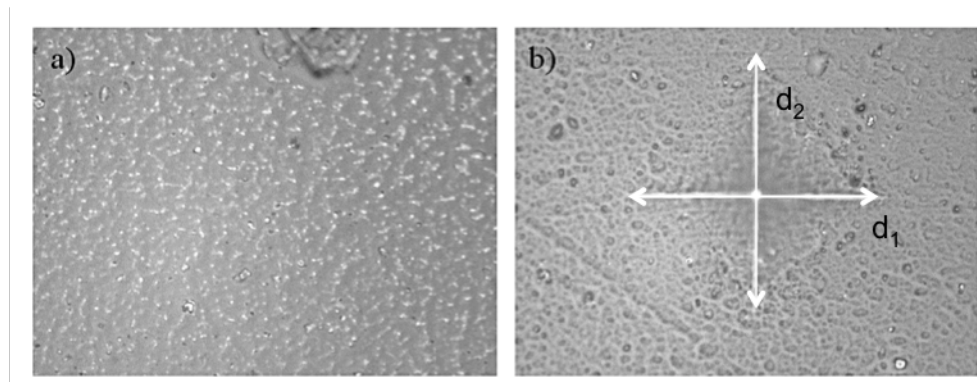


Figura 5: a) Superficie de la muestra de PLA pura antes del ensayo de microdureza, b) huella generada en la muestra de PLA por el microdurometro Vickers

Después de medir las diagonales mediante el ocular, se utilizó la ecuación 4 y se obtuvo una dureza de $21,7 \pm 0,9HV$ para el PLA, mientras que la muestra de PLA-PHB resultó en una dureza de $20,8 \pm 1,0HV$. Esto indica que no se observan diferencias significativas en cuanto a la microdureza del PLA puro con respecto al PLA adicionado con un 25 wt % de PHB.

Por otro lado, la geometría del indentador Knoop también utilizado en ensayos de microdureza, tiene la ventaja de que imprime huellas romboédricas dando como resultado una diagonal larga (l) y una más corta (w) pero mayor que la provocada por una Vickers a menores profundidades.

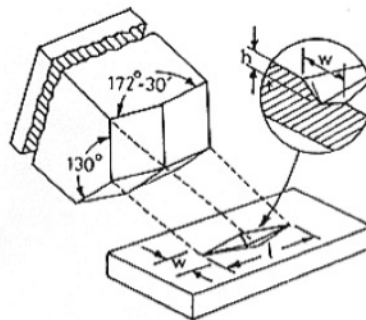


Figura 6: Geometría romboédrica del indentador Knoop utilizado en microdureza. Se utiliza sólo la diagonal mayor para calcular la dureza HKN

Esto es útil cuando se desea analizar recubrimientos finos, films o capas de unas decenas de micras de grosor porque la huella es muy alargada incluso penetrando muy poca profundidad. Esta geometría presenta una relación entre la anchura y la altura media de la huella de 7 : 1 (relación $w : l$). Los ángulos de las caras de la pirámide de cuatro caras son de 172° y de 130° . La Figura 6 muestra un ejemplo de esta geometría. En este caso la escala de dureza de Knoop tiene las unidades de Dureza HK o KHN, y se obtiene con la siguiente

fórmula:

$$HKN = \frac{14,2F}{l^2}, \quad (5)$$

donde l es la diagonal mayor. Como se puede ver la relación entre profundidad de ensayo y huella proyectada varía considerablemente con respecto a la Vickers, pasando de 1,9 HV a 14,2 HKN.

2.3. Nanoindentación

Imaginemos que se desea obtener las propiedades resistentes de un film delgado de un envase alimentario, o las propiedades elásticas de la pintura aplicada sobre una aeronave. En este tipo de casos, cuando el volumen de material a analizar es muy pequeño o cuando se trata de analizar las propiedades mecánicas de capas delgadas y films delgados y poliméricos la estrategia es la de disminuir la carga de indentación a valores de unos pocos gramos o miligramos.

En este rango de cargas se pueden realizar huellas de indentación de unas pocas micras de profundidad e incluso de unos pocos nanómetros. Ahora bien, si en los durómetros y microdurómetros la fuerza de ensayo se genera mediante la atracción gravitatoria de masas calibradas, en sistemas submicrométricos, la carga es tan pequeña que no podría conseguirse con masas y sistemas de poleas tradicionales. En estos casos, se recurre a transductores de fuerza electromagnéticos que debidamente calibrados aplican el esfuerzo al punzón de indentación en función de un potencial eléctrico de control. Con estos sistemas se consigue registrar y controlar la carga aplicada durante el ensayo con una precisión del orden de nano-newton. Otra diferencia al trabajar con rangos de cargas pequeñas es que no es viable determinar la dureza mediante la observación de la huella, por eso, acoplado al indentador se instala un transductor de desplazamiento capacitivo con el que es posible registrar la penetración del punzón con resoluciones de unos pocos angstroms. Como se dispone del registro y control de carga así como de la profundidad alcanzada, a estos instrumentos se les llama Indentadores Instrumentados o Nanoindentadores, por el rango de volumen analizado.

A los estudiantes se les muestra entonces un nanoindentador G-200 de la casa Agilent Microsystem como el de la Figura 7. Se les muestra el sistema básico de un nanoindentador, donde el punzón, normalmente de diamante está sujeto a un vástago cuyo desplazamiento es registrado por un transductor capacitivo y la fuerza de ensayo se aplica con un sistema electromagnético. Mediante un sistema computarizado se controla el ensayo a la vez que se registra la curva de carga respecto a profundidad característica de esta técnica.

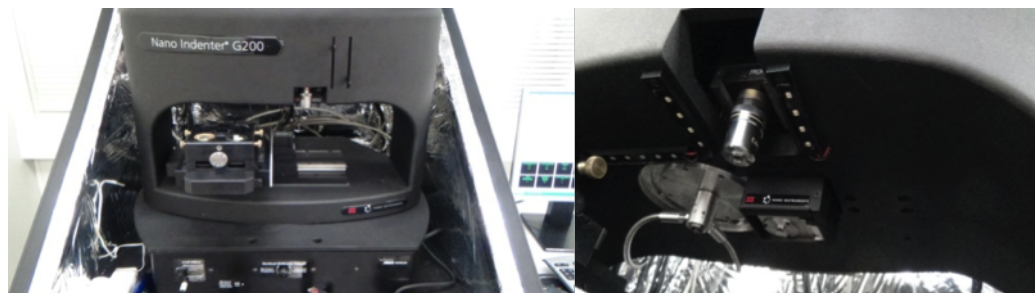


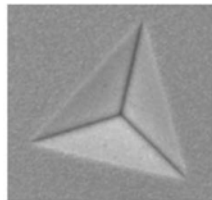
Figura 7: Fotografía de un nanoindentador G-200 de la compañía Agilent Microsystem

Tal y como se ha comentado y dado que las huellas generadas por nanoindentación son muy pequeñas, el método para determinar la dureza no se fundamenta en la observación de la huella como en el caso de la dureza Vickers. Con esta técnica se utiliza sin embargo el registro de profundidad alcanzada para calcular el área de contacto entre indentador y muestra. Normalmente los indentadores tienen geometrías de tipo Berkovich. Este indentador presenta una geometría piramidal de tres caras con un ángulo respecto a las caras de $\theta = 65,27^\circ$. La siguiente fotografía muestra un indentador piramidal Berkovich.

Una vez explicada la configuración experimental del equipo, se muestra el registro de curva P-h tal y como se representa en la Figura 9. En esta curva se observa la carga máxima ($P_{m\acute{a}x}$) y la profundidad máxima de penetración ($h_{m\acute{a}x}$). Conocida la geometría del indentador se puede entonces calcular el área de contacto (A_c) entre indentador y material a una profundidad determinada (h) mediante una función geométrica del tipo $A_c = A_f(h)$.

Características de un indentador Berkovich

1. Geometría preferida para determinar H y E
2. Triángulo 3 caras
3. Contacto único punto
4. Tallado en diamante
5. Inicialmente mismo ángulo Vickers
6. Produce plasticidad a cargas muy bajas



Huella residual de indentación Berkovich

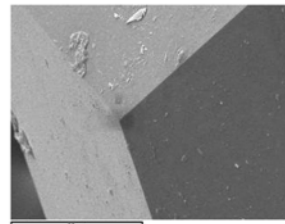
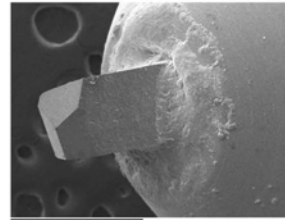


Figura 8: Imágenes de microscopía de barrido de un indentador Berkovich y una impresión sobre PLA-PHB

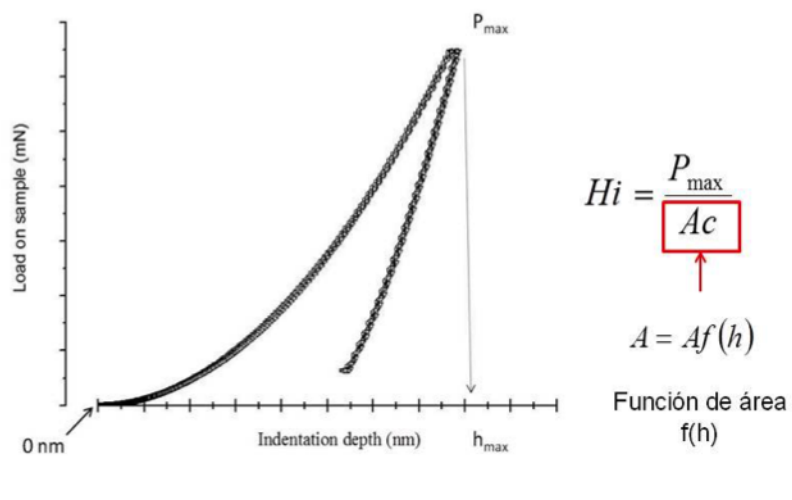


Figura 9: Curva de carga y penetración obtenida mediante un nanoindentador utilizando un punzón Berkovich sobre PLA

Se llama la atención de que con esta técnica no se analiza visualmente la huella impresa por el indentador, sino que mediante la relación geométrica entre área de contacto y profundidad de ensayo (h_c) de un indentador Berkovich se establece teóricamente según la relación

$$A(h_c) = 24,56h_c^2. \quad (6)$$

Es importante destacar que se toma en cuenta el área de contacto y no el área proyectada como en indentación Vickers. Este modo de calcular la dureza de indentación (H_i) fue propuesto por Oliver y Pharr en 1992 y tiene un significado más físico al tratarse de la presión real de contacto entre indentador y muestra bajo una carga. De este modo la dureza de indentación se establece según la relación de presión,

$$H = \frac{P_{\text{máx}}}{A(h_c)}, \quad (7)$$

Se muestra la Figura 10 para demostrar esquemáticamente estas diferencias de concepto de dureza en función de la superficie considerada para el cálculo.

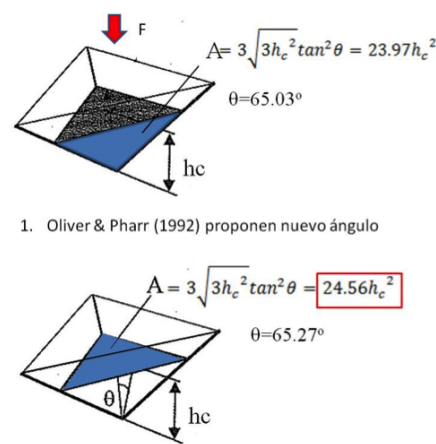


Figura 10: Función geométrica de un indentador Berkovich teniendo en cuenta el área proyectada o el área de contacto real

De este modo la dureza de indentación se establece entre el cociente del esfuerzo aplicado y el área de contacto según la profundidad alcanzada.

$$H_i = \frac{P_{\text{máx}}}{24,56h_c^2}. \quad (8)$$

Una vez que el estudiante conoce las ecuaciones que rigen el cálculo de dureza de un material se comenta que experimentalmente, se ha podido comprobar que la resistencia obtenida mediante este método se ajusta bien para materiales donde el componente elástico es pequeño, es decir, funciona en materiales con baja rigidez y elevada deformación plástica. Esto se debe a que la componente elástica puede provocar que la h_c real sea menor que la registrada por el equipo (h_t) desde el inicio de la indentación, tal y como se ilustra en la siguiente figura.

Como se puede ver en la representación anterior, bajo el indentador se genera una respuesta elástica bajo la superficie del material, probando que la h_c sea menor que la registrada h_t . De este modo, la dureza estaría sobreestimada con el cálculo propuesto. Se hace por lo tanto necesario encontrar el valor de la profundidad libre de contacto (h_a) para poder estimar h_c .

$$h_c = h_t - h_a. \quad (9)$$

Para estudiar el fenómeno puramente elástico del material (rigidez, S) debemos estudiar el tramo de la curva P-h donde solo exista deformación elástica, esto es en el tramo de descarga. La rigidez de contacto S representa la pendiente del primer tramo de la curva de descarga, es decir, el tramo de recuperación elástica durante el cual el área de contacto entre indentador y muestra no varía. La siguiente figura esquematiza este concepto.

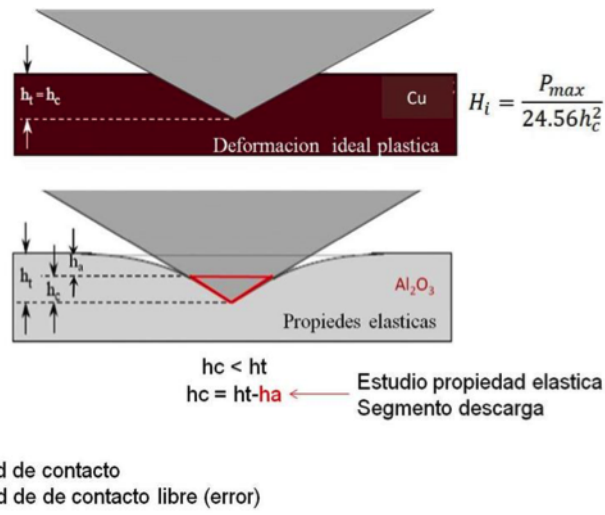


Figura 11: Esquema que representa la profundidad libre de contacto que existe entre un indentador piramidal y un material con comportamiento elástico-plástico

h_c Profundidad de contacto ← h_a : libre de de contacto

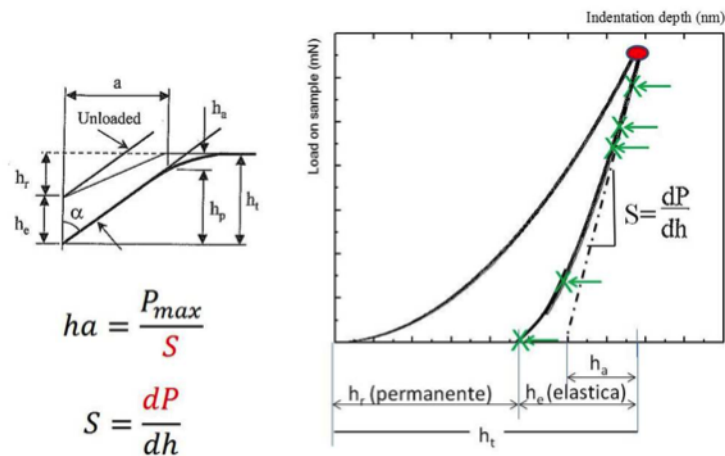


Figura 12: Representación gráfica del ajuste del tramo de la descarga para obtener h_a

Uno de los éxitos de Oliver y Pharr para determinar la constante de rigidez del material, fue ajustar la curva de descarga mediante la ley de la potencia del modo:

$$P = \alpha(h - h_r)^m, \quad (10)$$

donde α y m son parámetros de ajuste establecidos empíricamente y h_r la profundidad residual que corresponde a la diferencia $h_r = h_{\text{máx}} - h_c$. De este modo S se calcula diferenciando la ecuación anterior a la máxima profundidad de contacto:

$$S = \left. \frac{dP}{dh} \right|_{h_{\text{máx}}} = m\alpha(h_{\text{máx}} - h_r)^{m-1}. \quad (11)$$

Conocida la rigidez, se puede establecer la profundidad libre de contacto que se utilizará para obtener la profundidad real de contacto y por lo tanto obtener un valor de dureza bien estimado. La siguiente figura ilustra el proceso de ecuaciones a utilizar donde este proceso.

$$S = m\alpha(h_{\text{máx}} - h_r)^{m-1}$$

$$\downarrow$$

$$h_a = \frac{P_{\text{max}}}{S}$$

$$\downarrow$$

$$h_c = h_t - \frac{P_{\text{max}}}{S}$$

$$\downarrow$$

$$H_t = \frac{P_{\text{max}}}{24.56h_c^2}$$

HI ← h_c Profundidad de contacto ← h_r : libre de contacto ← S rigidez dP/dh

Figura 13: Secuencia cronológica de ecuaciones utilizadas para obtener la dureza de un material mediante nanoindentación

Aunque sólo se ha descrito el procedimiento para un indentador Berkovich, se ha podido comprobar que el mismo funciona bien para otras geometrías piramidales y cónicas (Roa et al., 2012). No obstante, se ha determinado experimentalmente, que en función de la geometría utilizada, la profundidad libre de contacto varía para un mismo material, y por lo tanto debe de corregirse mediante un coeficiente geométrico, ε .

$$h_c = h_{\text{máx}} - \varepsilon \frac{P_{\text{máx}}}{S}. \quad (12)$$

Oliver y Pharr establecieron empíricamente un valor de $\varepsilon = 0,75$ para un indentador Berkovich, esférico y Vickers, mientras que para indentadores cónicos el valor establecido es de $\varepsilon = 0,72$.

Una de las ventajas añadidas de un instrumento nanoindentador con respecto a un durómetro tradicional, es la posibilidad de obtener el coeficiente elástico mediante el análisis de la respuesta del tramo de descarga (Llorente & Horta, 1991; Oncins et al., 2013). Se ha podido establecer mediante las ecuaciones de contacto elástico

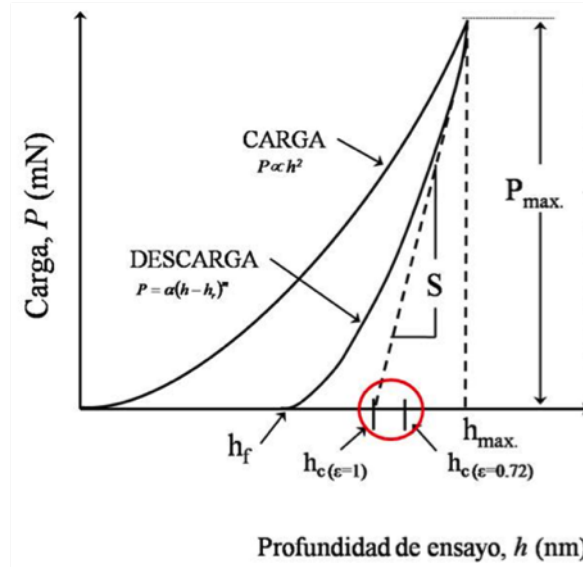


Figura 14: El círculo rojo sobre la figura, muestra el rango de desviación a la hora de determinar h_a en función del coeficiente geométrico utilizado

propuestas por Hertz y Sneddon que el módulo elástico efectivo o reducido (E_{eff}) sigue un comportamiento descrito según la ecuación:

$$E_{eff} = \frac{1}{\beta} S \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{\sqrt{A}}, \quad (13)$$

donde, β es un factor de corrección geométrica obtenido empíricamente. Para un indentador esférico es $\beta = 1$ y en el caso de un Berkovich $\beta = 1,034$. Tanto el indentador como el material sufren deformación bajo carga de modo que el módulo elástico que se puede calcular es el módulo compuesto o módulo efectivo E_{eff} .

La ecuación siguiente relaciona los módulos implicados en el contacto mediante el valor de Poisson de cada material.

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}. \quad (14)$$

De este modo se puede calcular el Módulo elástico del material E , introduciendo en la ecuación anterior el módulo E_i y el valor de Poisson ν_i del material del indentador, normalmente diamante, $E_i = 1141$ GPa y $\nu_i = 0,07$.

Con el fin de proponer ejemplos prácticos, se muestra a los estudiante resultados de análisis con nanoindentación sobre los materiales poliméricos anteriormente descritos. Las siguiente figuras con perfiles de dureza y módulo elástico en profundidad obtenidos en un film de PLA puro (Figura 15 izquierda) y en una mezcla PLA-PHB (Figura 15 derecha).

Es importante convencer al estudiante, de que una vez que se obtiene un resultado es necesario realizar una interpretación y posible discusión de los resultados. Mediante una puesta en común de lo visto hasta este momento, se concluye con la participación de toda la clase de que, a la vista de los resultados, mientras que para la muestra de PLA se obtuvo un módulo reducido (E_r) de 3,909 GPa, para la muestra de PLA-PHB se registró un valor de 4,031 MPa. Con respecto a la nanodureza (H_i) se observó que la muestra de PLA presentó un valor mayor de nanodureza de 0,208 GPa que la muestra de PLA-PHB que presentó una nanodureza de 0,191 MPa.

3. Conclusiones

El presente trabajo muestra un ejemplo real utilizado en la prácticas de laboratorio de ciencia de los materiales poliméricos para la determinación de las propiedades mecánicas, micromecánicas y nanomecánicas de un polímero biobasado y biodegradable, el PLA, y una mezcla del mismo con otro polímero biobasado y biodegradable, en este caso de estudio el PHB.

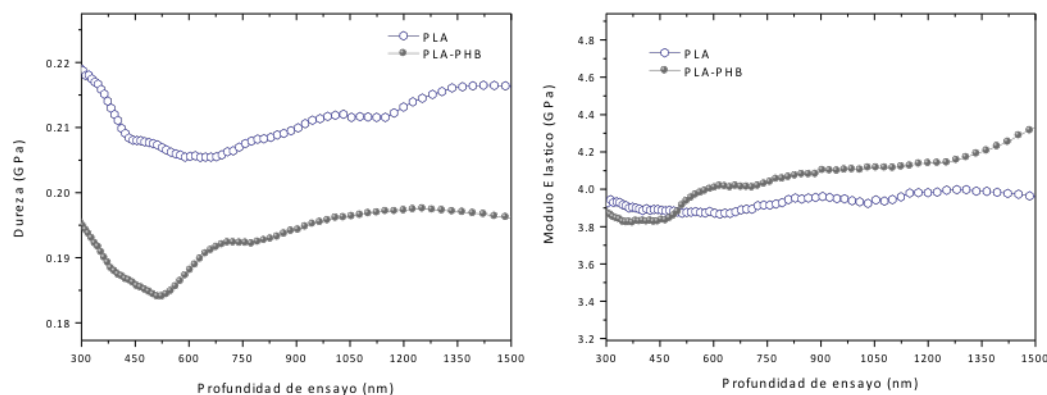


Figura 15: Curvas de dureza y módulo elástico en profundidad, obtenidas mediante un nanoindentador sobre un film de PLA y otro sobre PLA-PHB

Además de coger habilidad en el uso de diferentes instrumentos de medida de propiedades mecánicas, el estudiante se familiariza de una manera muy práctica y visual con los diferentes parámetros que definen la resistencia de un material. Además, trabaja y utiliza modelos matemáticos simples con los que pueden obtener mucha información de cada ensayo. La estrategia docente de utilizar siempre los mismos materiales facilita la comprensión de los estudiantes con respecto a las propiedades que pueden estudiar mediante los diferentes ensayos mecánicos. De los resultados obtenidos, se puede observar que es diferente el comportamiento mecánico, micromecánico y nanomecánico tanto del polímero puro como de la mezcla. El módulo de Young aumentó aproximadamente un 70 % en la muestra de PLA-PHB con respecto a la muestra de PLA pura. El módulo reducido, determinado por nanoindentación, también mostró un aumento para la mezcla de PLA-PHB, siendo este aumento algo inferior (aproximadamente del 50 %). Por su parte la microdureza o dureza Vickers no reveló diferencias significativas entre la muestra de PLA y PLA-PHB. Sin embargo, la nanodureza de estos materiales reveló una pequeña reducción (8 %) del valor de H_i en la muestra de PLA-PHB con respecto al PLA puro. Se puede concluir que la determinación de las distintas propiedades mecánicas: ensayo de tracción, propiedades micromecánicas y nanomecánicas permite comprender de manera global las propiedades mecánicas de los materiales siendo una metodología útil para el estudio de los polímeros en Ciencia y Tecnología de Polímeros.

Agradecimientos: Los autores desean agradecer el soporte financiero del Ministerio de Economía y Competitividad de España (MAT2014-55778-REDT) Asimismo, Marina P. Arrieta agradece al MINECO por el contrato “Juan de La Cierva” (FJCI-2014-20630).

Referencias

-  Song, J. H., Murphy, R. J., Narayan, R., Davies, G. B. H. (2009). *Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics*. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences, 364(1526), 2127–2139.
-  Arrieta, M. P. (2014). *Films de PLA y PLA-PHB plastificados para su aplicación en envases de alimentos. Caracterización y análisis de los procesos de degradación*. Tesis Doctoral 1840, Universitat Politècnica de València, pp. 1-354. <http://riunet.upv.es/handle/10251/39338>
-  Ferrándiz, S., Arrieta, M. P., Samper, M. D., López, J. (2013). *Prediction of properties value in thermoplastic mixtures applying box equivalent model incompatibility in recycled polymer blends*. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 15, 662–666.
-  Llorente Uceta, M. A., Horta Zubiaga, A. (1991). *Técnicas de Caracterización de Polímeros*. Madrid, España: UNED.
-  Cembrero Cil, J., Pérez Puig, M. A., Rayón Encinas, E., Busquets Mataix, D. Jeronimo, Cembrero Coca, P., Guillamón, M., Marí Soucase, B. (2013). *Introducción a la Nanotecnología. Desarrollo de un proceso teórico práctico mediante la técnica de electrodeposición*. Valencia, España: UPV.
-  Roa, J.J., Rayon, E., Morales, M., Segarra, M. (2012). *Recent Patents on Nanotechnology*. Contact mechanics at nanometric scale using nanoindentation technique for brittle and ductile materials. 6, 2, 142–152.
-  Oncins, G., Roa, J.J., Rayón, E., Díaz, J., Morales, M., Segarra, M., Sanz, F. (2013) *Friction, hardness and elastic modulus determined by AFM-FS and nanoindentation techniques for advanced ceramics materials*. Recent Advances in Ceramic Materials Research. 215–249.