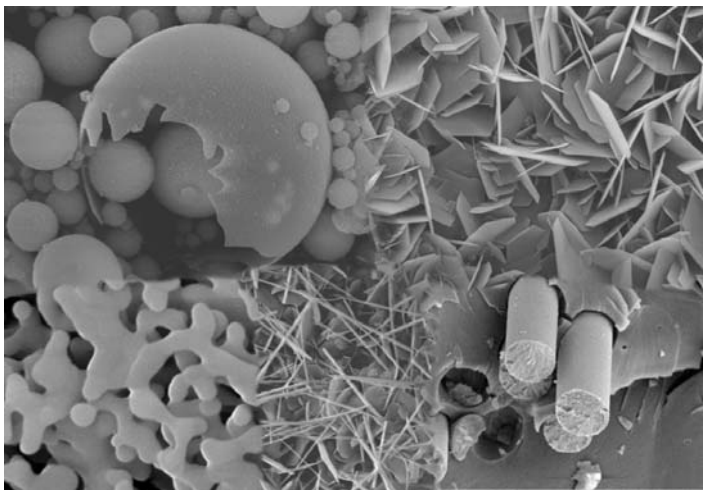
AEMAC

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE MATERIALES COMPUESTOS

MATERIALES COMPUESTOS 05



Editores: **V.Amigó**
J.J. Payá
M.D. Salvador
J.M. Monzó
F. Segovia
V. Borrachero

MATERIALES COMPUESTOS 05

Editores: V.Amigó, J.J. Payá, M.D. Salvador,
J.M. Monzó, F. Segovia, V. Borrachero

AEMAC

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE MATERIALES COMPUESTOS

ACTAS DEL VI CONGRESO NACIONAL DE MATERIALES COMPUESTOS

Valencia, 27-29 de junio de 2005

Organizado por:

Asociación Española de Materiales Compuestos
Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales - UPV
Departamento de Ingeniería de la Construcción y Proyectos de Ingeniería Civil – UPV

COMITÉ LOCAL Y DE EDICIÓN

Jordi Payá Bernabeu

José María Monzó Balbuena

María Victoria Borrachero Rosado

Grupo de Investigación en Química de Materiales

Departamento de Ingeniería de la Construcción y Proyectos de Ingeniería Civil de la Universidad Politécnica de Valencia.

Vicente Amigó Borrás

María Dolores Salvador Moya

Francisco Segovia López

Área de Ingeniería de Materiales

Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales de la Universidad Politécnica de Valencia.

Edita: Editorial de la UPV
Ref. editorial 2005.2523

Depósito legal: V-2458-2005

I.S.B.N.: 84-9705-821-6

Imprime:La imprenta, Comunicación Gráfica, SL

© AEMAC

Esta publicación sólo puede ser reproducida en parte o en su totalidad, fotocopiada, transmitida de cualquier manera o mediante cualquier medio electrónico o mecánico, con permiso previo de los editores. La reproducción de los

MATERIALES COMPUESTOS 05

JUNTA DIRECTIVA DE AEMAC

Federico París
Universidad de Sevilla
Presidente de AEMAC

Francisco Javier Belzunce
Universidad de Oviedo
Vicepresidente de AEMAC

Alejandro Ureña
Universidad Rey Juan Carlos
Secretario de AEMAC

Alfonso Corz (*)
Universidad de Cádiz

Alfredo Güemes (*)
Universidad Politécnica de Madrid

Antonio Miravete (*)
Universidad de Zaragoza

Carlos Navarro (*)
Universidad Carlos III

Jordi Payá (*)
Universidad Politécnica de Valencia

José Luis Pérez (*)
Universidad de Granada

José María Pintado (*)
Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial

(*) Vocales de AEMAC

PRESENTACIÓN

La sexta edición del Congreso Nacional de Materiales Compuestos se celebra en Valencia durante los días 27 a 29 de Junio de 2005. Ya hemos recorrido un largo camino desde que en 1995, la Asociación Española de Materiales Compuestos (AEMAC), a través de nuestros compañeros de la Universidad de Sevilla, decidió materializar por medio de un Congreso Nacional, el interés común entre investigadores y empresas con una actividad importante en el sector de los Materiales Compuestos. Después de aquel MATCOMP95, celebramos exitosamente otras cuatro ediciones: Madrid (1997), Benalmádena (1999), Gijón (2001) y finalmente Zaragoza (2003). Esta cita bianual, que pretendemos que siga siendo el caldo de cultivo del progreso científico y tecnológico, nos lleva en esta ocasión a Valencia, concretamente a la Universidad Politécnica de Valencia, que nos abre sus brazos para seguir trabajando en este ámbito claramente consolidado.

La organización del Sexto Congreso, MATCOMP05, bajo el apoyo incondicional de la Directiva de AEMAC, corre a cargo de la Universidad Politécnica de Valencia a través del Grupo de Investigación en Química de Materiales de Construcción (GIQUIMA) del Departamento de Ingeniería de Construcción y Proyectos de Ingeniería Civil, y del Área de Ingeniería de Materiales del Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales. La Organización ha trabajado intensamente para lograr que éste siga siendo un foro para establecer nuevas relaciones entre grupos investigadores, consolidar las existentes, y en especial, para seguir tejiendo una densa malla entre los centros de investigación y las empresas del sector. En esta ocasión, hemos superado las 130 comunicaciones, lo cual muestra no solamente el grado de consolidación, sino además la creciente participación de nuevos grupos e investigadores. Este número tan elevado de trabajos nos ha obligado, por primera vez en este Congreso, a realizar sesiones adicionales de paneles. En este sentido, el Comité Organizador desea agradecer y valorar el papel del Comité Científico, que consideramos fundamental para la estructuración de las sesiones en las que se ha parcelado la actividad en este congreso.

También queremos desde estas líneas, agradecer la colaboración de las Entidades públicas y Empresas Privadas que han patrocinado generosamente este evento, y mostrar un reconocimiento especial la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos de la Universidad Politécnica de Valencia, por poner a nuestra disposición los medios necesarios relativos a salones y dependencias para el desarrollo del congreso.

Para finalizar, deseamos dar las gracias a los conferenciantes invitados, por su disponibilidad y excelente labor, a todos los autores de las comunicaciones, por su esfuerzo e interés en la participación en este MATCOMP05, y al personal de apoyo que ha estado colaborando desde el inicio para que todas las actividades planeadas se desarrollen de acuerdo al guión.

Valencia, 27 de Junio de 2005

Los editores

ÍNDICE

PRESENTACIÓN

COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA: CARACTERIZACIÓN

Influencia de las intercaras sobre el avance de la grieta en un material compuesto laminado férreo.
M. Pozuelo, F. Carreño, M. Carsí y O. A. Ruano 1

Propiedades térmicas y mecánicas de materiales compuestos de partículas de grafito y Al-12wt%Si
A. Rodriguez, E. Louis, J. Narciso y F. Rodriguez-Reinoso 9

Efecto de la temperatura en el comportamiento mecánico de aleaciones de aluminio reforzadas con carburo de silicio
J. Oñoro; M.D. Salvador; L.E.G.Cambronero; C. Ranninger 17

Propiedades mecánicas del material compuesto Mg-5(%vol)Ti-5(%vol)Y2O3
P. Pérez, G. Garcés, y P Adeva 25

Comparación de la resistencia a la corrosión de materiales compuestos A3xx.x/SiCp en medios clorurados tratados superficialmente mediante tratamientos duplex SiO2/CeO3
M. D. López, A. Pardo, M.C. Merino, J. Rams, R. Arrabal 33

Microestructura y propiedades mecánicas del acero inoxidable 316L reforzado con TiN.
V. Amigó Borrás, E. Martínez Díaz, V. Bonache, Y. Pineda 41

COMPUESTOS DE MATRIZ POLIMÉRICA: ENVEJECIMIENTO Y RECICLADO

Recuperación y reutilización de la fibra de carbono obtenida en el reciclado de composites aeronáuticos.
C. Elizetxea, I. Gaztelumendi. 49

Comportamiento a tracción de un compuesto de matriz termoplástico expuesto a un encadenamiento de daño previa exposición a un ambiente térmico
M. A. García, A. Argüelles, M. A. Castrillo, J. Viña 57

Análisis mecánico y térmico de la degradación en resinas base poliéster reforzadas con fibra de vidrio en agua y solución salina
Mª D. Salvador, V. Amigó, O. Sahuquillo, C. Mª Antolinos, F. Segovia, A. Vicente y C. Sanz 65

Comportamiento frente a agresivos quimicos del polipropileno reforzado con fibras naturales
Valea, A.; Salas, P.F.; Mondragón, I.; González, M.L. 73

Caracterización mecánica y térmica de compuestos poliméricos reforzados con fibra de vidrio en medios orgánicos
Mª D. Salvador, V. Amigó, O. Sahuquillo, C. Mª Antolinos, F. Segovia, A. Vicente y C. Sanz 81

Análisis de la degradación de materiales reforzados con fibra de vidrio de matriz polimérica en medios básicos.
Mª D. Salvador, V. Amigó, O. Sahuquillo, C. Mª Antolinos, F. Segovia, A. Vicente y C. Sanz 89

Reciclado de materiales compuestos cartón-aluminio-polietileno
M.J. Yribarren, M.A. Martinez, J. Abenojar, F. Velasco 97

Tecnologias para la reduccion de la emision de estireno en resinas poliester y gel-coats.propiedades de los sistemas
Valea, A.; Juanes, F.J.; Mondragón, I.; González, M.L. 103

COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA: COMPORTAMIENTO MECÁNICO

Caracterización mecánica y microestructural de materiales compuestos de matriz de aluminio obtenidos por estampación en caliente.
L. Gómez, V. Amigó, M.D. Salvador, D. Busquets 111

Comportamiento a desgaste de materiales compuestos de matriz de aluminio con refuerzo mixto SiC-C
A. Ureña, J. Rams, M. Campo, M. Sánchez 119

Efecto de recubrimientos superficiales mediante tratamiento de electrolisis con sales lantánidas en la resistencia a la corrosión de materiales compuestos A3xx.x/SiCp en medios clorurados
A. Pardo, M.C. Merino, R. Arrabal, F. Viejo, M. Carboneras y A.E. Coy 127

Influencia del tratamiento térmico en la resistencia a la corrosión localizada de materiales compuestos de matriz de aluminio reforzado con SiC
P. Rodrigo, M. V. Utrilla, A. Ureña 135

Mejora de la resistencia a la corrosión de materiales compuestos A3xx.x/SiCp en medios clorurados mediante tratamiento de conversión con sales lantánidas.
A. Pardo, M.C. Merino, R. Arrabal, S. Merino, A. Criado y J.A. Martínez 143

Estabilidad térmica del material compuesto Al/NiAlp
H. Abdollahpour, M. Lieblich y J.L. González-Carrasco, M. Gutiérrez 151

Procesado por extrusión en canal angular (ECAP) del material compuesto pulvimetalúrgico Al/15% vol. $MoSi_2$
D. Alonso Zamalloa, M. Lieblich y D. G. Morris 157

COMPUESTOS DE MATRIZ POLIMÉRICA: FIBRAS NATURALES

Fibras naturales como refuerzo para materiales compuestos.
A. Rubio, C. Elizetxea, I. Gaztelumendi, N. Calleja 163

Determinación del estado de orientación en compuestos de PE con fibras de celulosa mediante medidas de microdureza
C. Fonseca, A. Ochoa, C. González, P. Cardin, M.F. Mina y F. Ania 171

Comportamiento mecánico de Composites de PP/yute.
F. Martí, L. Roca, M. Ventura y M.A. Valera 179

Efecto de la composición de materiales compuestos poliolefina/fibras de celulosa sobre su comportamiento elasto-plástico ante sucesos de impacto
C. González Sánchez, P. García Huerta, M. González Quesada y A. Argüelles 187

Desarrollo de materiales termoconformables con biopolímeros en base almidón y fibras naturales.
C. Escrig, L. Roca, L. Gil, C. Gadea, N. Lopez 195

Modificación de la resistencia al desgaste de la polieterimida dependiendo del refuerzo empleado.
A. Argüelles, G. Blanco, I. Viña, J. González, J. Viña 203

Efecto de diferentes agentes compatibilizantes sobre el comportamiento viscoelástico de materiales compuestos en base polipropileno reforzados con cáscara de arroz
F. Vilaplana, A. Ribes-Greus, F. Martí-Ferrer, A. Benedito-Borrás, C. Sanz-Box 209

COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA: PROCESADO

Influencia del método de mezcla en la distribución de partículas reforzantes en un material compuesto 6061/15% MoSi2.
J. Corrochano Flores, I. Puente Rodríguez, M. Lieblich, J. Ibáñez y J.M. Badía 217

Efecto del tamaño de grano en materiales compuestos Al+TiAl procesados por extrusión de canal angular (ECAP).
M.A. Muñoz-Morris, I. Gutierrez, N. Calderón, D.G. Morris 225

Desarrollo de OMCs reforzados con fibra continua de SiC para aplicaciones aeroespaciales
M. Bausá, M. Bausá, M. García de Cortázar, J. Goñi, J. Coleto 233

Fabricación por proyección térmica de recubrimientos de materiales compuestos de matriz de aluminio reforzados con partículas de SiC protegidas con una capa de SiO2 sol-gel
M. Campo, B. Torres, M.D. Escalera, A. Ureña, J. Rams 239

Obtención por vía PM de precursores de espumas metálicas a partir de compuestos de matriz de aluminio
D. Busquets, A. Cárcel, V.Amigó, E. Comis 247

Desarrollo de materiales compuestos de matriz de titanio reforzados por vía pulvimetalúrgica
V. Amigó, F. Romero, J.J. Candel y M.D. Salvador 255

Procesado por compocasting y caracterización de composites metálicos reforzados con fibrillas de b-SiC obtenidas desde la cascarilla de arroz. Síntesis del reforzante.
M. F. Valencia, H. V. Martínez, F. Chejne y J. Cruz 263

Procesado por compocasting y caracterización de composites metálicos reforzados con fibrillas de b-SiC obtenidas desde la cascarilla de arroz. Fabricación de composites.
H. V. Martínez, M. F. Valencia, F. Chejne y J. Cruz 269

Composites de titanio con refuerzos obtenidos mediante precipitación "in-situ"
M.García de Cortázar, J. Goñi, J. Coleto, I. Agote, M. Bausá, F. Dartigues, Y. Lepetitcorps 277

Estudio de la morfología superficial y del comportamiento mecánico de recubrimientos de sílice generados por sol-gel sobre material compuesto de matriz de aluminio
A.J. López, M.D. López, B. Torres, J. Rams 285

Conformabilidad mediante extrusión en caliente de aleaciones AA6061 con partículas de mármol.
L.E.G. Cambronero, J.Ruiz-Román, M.Sanchez y F.A. Corpas 293

COMPUESTOS DE MATRIZ POLIMÉRICA

Preparación de Nanocomposites Poliméricos por irradiación UV: estabilidad térmica y propiedades ópticas.
M.J.García-Casas, T.Corrales, R. Serna, C.Peinado 297

Análisis, diseño y optimización de panel de suelo de automóvil en fibra de carbono
M. Carrera, J. Cuartero, A. Chiminelli, G.Vargas, N. Tolosana, R. Guzmán, A. Miravete 305

Procesado y caracterizacion de materiales compuestos de matriz cbt mediante VARTM
G. Vargas, A. Chiminelli, N. Tolosana, M. Carrera, A. Miravete 313

Machining of PEEK composites using polycrystalline diamond tools
F. Mata, J.P. Davim 321

Supervisión estructural de tanques criogénicos de material compuesto carbono/epoxi para lanzadores reutilizables
J. M. Pintado, M. Frövel, A. Güemes, E. del Olmo 329

Protección frente a la oxidación de nanofibras de carbono.
F. Rubio, N. Enríquez, S. Chaabo, C. Merino, R. Peña-Alonso, J. L. Oteo 337

Caracterización de la energía dispersiva de la superficie de nanofibras de carbono modificadas térmicamente.
I. Martín-Gullón, J. Rubio, C. Merino, Mª. J. Sánchez, R. Peña-Alonso, J. L. Oteo 345

Estudio de la estabilidad térmica de nanocomposites fenólica-TEOS.
D. Soriano, S. Mazo, J. Rubio, F. Rubio, J. L. Oteo 353

Funcionalización con aire y HNO3 de dos tipos diferentes de nanofibras de carbón
J. Vera, A. Linares, C. Merino, J. Rubio e I. Martín Gullón 361

Recipientes a presión aligerados de metalo-compuestos para presiones de trabajo de 30 MPa
Osadchi Ya.G., Rusinovich U.I., Troshin V.P. 365

COMPUESTOS DE MATRIZ CERÁMICA

Estudio de los parámetros de fabricación de materiales compuestos cerámico/metal: Influencia en las propiedades mecánicas
J. M. Gómez de Salazar, E. León, N. Merino, A. Soria, M. I. Barrena 373

Esmaltes vitrocerámicos basados en fase espinela
F. J. Torres, E. Ruiz de Sola, F. Lucas, A. Belda y J. Alarcón 381

Estudio inicial del desarrollo de materiales compuestos carbono - oxicarburo de silicio para aplicaciones a altas temperaturas.
A. Tamayo, R. Peña-Alonso, J. L. Oteo, F. Rubio, J. Rubio 389

NANOCOMPUESTOS I

Caracterización termo-mecánica de compuestos de matriz polimérica con nanoarcillas base Montmorillonita.
D. García, R. Balart, L. Sánchez, J. E. Crespo 397

Nanocomposites híbrido orgánico-inorgánico basado en interpenetración de polímeros orgánicos e inorgánicos.
M. J. López-Tendero, I. Beleña, C. Guillem, E. Tamayo 405

Materiales bio-nanocomposites funcionales basados en sólidos laminares y polisacáridos
M. Darder, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky 413

Composites de matriz epoxi y nanotubos de carbono sintetizados por CVD
I. Mondragon, G. Mondragon, A. Salazar, C. Marieta, M.A. Corcuera, D. Zilli, S.N. Goyanes, G.H. Rubiolo, A.L. Cukierman 421

Compatibilización de polímeros parcialmente miscibles mediante la incorporación de nanorefuerzos inorgánicos modificados
R. Balart, L. Sánchez, F. Parres, J.E. Crespo 427

Nanocompuestos basados en espumas rígidas de poliuretano y bentonita
P.M. Stefani, L. Manfredi, A. Vazquez 433

Influencia de la morfología de la arcilla en el comportamiento reológico de Composites PP/Ballclays.
F. Martí, A. Ribes 441

Optimización de los parámetros de procesado de material compuesto geopolimérico
M. J. López-Tendero, I. Beleña Pozo, E. Martínez Tamayo, F. López Hortelano 449

Conducting transparent thin films based on Carbon Nanotubes - Conducting Polymers.
N. Ferrer-Anglada, V. Gomis, Z. El-Hachemi, M. Kaempgen S.Roth 457

TECNICAS EXPERIMENTALES: PROPIEDADES MECÁNICAS

Material Híbrido Estructural para Construcción Naval: MaLECoN
Suárez, J.C., Miguel, S., Diez de Ulzurrun, I., Pinilla, P., Herreros, M.A., López, F. 461

Verificación de las mediciones de deformación de sensores de fibra óptica tipo bragg embebidos en probetas de tracción de material compuesto carbono/epoxi AS4/8552
M. Frövel, J. Mª Pintado, F. Cabrerizo, I. Baráibar, A. Güemes 469

Ensayo interlaboratorio de propiedades a tracción de material compuesto carbono/epoxi
J. Mª Pintado, J. G. Carrión 477

Efecto de las condiciones de ensayos en la caracterización a flexión y cortadura de materiales compuestos
F. Segovia, A. Vicente, V. Amigó, Mª D. Salvador, O. Sahuquillo 485

Un nuevo ensayo para la evaluación de los encolados composite-composite
A. Barroso, E. García, G. Peigné, J. Cañas, F. París y V. Mantič 493

Nuevo Sensor Multistar® – DSC midiendo sub-microwattios
R. Riesen, J. E.K. Schawe y F. Català 501

Evaluación de la influencia de parámetros de probeta en las propiedades a tracción de un material compuesto carbono/epoxi
J. G. Carrión, J. Mª Pintado 503

Ensayo de doble viga en voladizo para la propagación de grietas interlaminares en modo I en materiales compuestos: estudio experimental comparativo en tres laboratorios
J. Vicens, I. Baraibar, G. Blanco, J.A. Viña, F. Cabrerizo, B. Corbella, N. Blanco, A. Fernández Canteli, A. Argüelles, J.M. Pintado, J. Costa 511

NANOCOMPUESTOS II

Influencia de los procesos de activación en nanofibras/nanotubos de carbono componentes de materiales compuestos de matriz polimérica
J. M. Gómez de Salazar, C. Merino, A. Clare, M. I. Barrena 519

Caracterización estructural de las primeras nanofibras de carbono de alta calidad fabricadas a escala industrial en Europa: GANF
C. Merino, J.L. González, P. Soto, I. Martín-Gullón, J. Vera, A. Monzón, I. Barrena, J.M. Gómez de Salazar 527

Estudio micromecanico y caracterizacion de materiales compuestos nanofibras de carbono / epoxi
R. Guzmán de Villoria, C. Merino, P.Soto, J. L. González, A. Miravete 535

10.4 (53) Caracterización de la energía superficial de nanofibras de carbono (NFC)
J. Rubio, C. Merino, F. Rubio, R. Peña-Alonso, Mª J. Sánchez, C. Palencia, J. L. Oteo 543

Fabricación de nuevos composites Cobre/Nanofibras de carbono para aplicaciones de gestión térmica en electrónica de alta potencia
J. Bárcena, J. Maudes, J. Coleto 551

Modelos de dispersión de materiales compuestos de nanotubos de carbono / matrices organicas
R. Guzmán de Villoria, M. Carrera, N. Tolosana, J. Cuartero, A. Chiminelli, A.Miravete 559
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón. Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad de Zaragoza. C/ María de Luna, nº 3, 50018 Zaragoza, España

Materiales polímero-cerámico utilizables como barnices resistentes al desgaste
J. Abenojar, M.A. Martínez, F. Velasco 567

Modelos de predicción del valor de la temperatura de reblandecimiento Vicat a partir de modelos de comportamiento de composites
J. López, L. Sánchez, D. García, F. Parres 575

Preparacion de sistemas pvc/abs y medida de sus propiedades
Valea, A.; Garetxana, G.; Mondragón, I.; González, M.L. 581

Propiedades mecanicas y termicas de una resina modacrilica reforzada en funcion de su formulación
Valea, A.; Miguez, J.C.; Mondragón, I.; González, M.L. 589

MODELIZACIÓN EN EXPERIMENTACIÓN

Método simplificado de predicción de la deformación de delaminación en elementos de hormigón estructural reforzados a flexión con FRP
Jordi Pascual Gilabert, Joan Ramon Casas Rius 597

Correlación del parámetro de solubilidad con el parámetro de interacción "A" del EBM
F. Parres, R. Balart, J. López, D. García 605

Nuevo método para la determinación de las propiedades de cortadura en el plano mediante ensayos de flexión oblicua
F. Mujika, N. Carbajal, J. M. Romera, A. Arrese, I. Mondragón 611

Modelización de la fractura de materiales compuestos Ti/SiC
C.González, A. Weck y J. LLorca 619

Cálculo de los Factores de Intensificación de Tensiones Generalizados en uniones adhesivas metal-composite.
A. Barroso, P. Toro, V. Mantič, F. París y J. Ortiz 627

Impacto de baja velocidad de materiales compuestos STITCHED mediante TUFTING
A. Alonso, G. Vargas, A. Miravete,C. Navarro, E. Barbero, S. Sánchez 635

Aplicación del ImageTools e ImageJ al análisis de orientación de fibras largas en materiales compuestos
S. Ferrándiz, J. López, R. Navarro, M. J. Reig 643

Influencia de las tensiones de cortadura interlaminar en el ensayo de flexión en tres puntos
C. Santiuste, E. Barbero, S. Sánchez-Sáez y C. Navarro 651

Mejora y simplificación en la determinación del parámetro característico del modo mixto en el ensayo MMB
N. Blanco, J.M. Mayugo, J. Vicens 659

MATERIALES COMPUESTOS CEMENTICIOS: PROPIEDADES MECÁNICAS

Efecto de las características físico-geométricas de las traviesas de hormigón monobloque en el comportamiento eléctrico de la superestructura de vía de ferrocarril para AVE
I. Carrascal, J.A. Casado, J. A. Polanco y F. Gutiérrez-Solana 667

Influencia de la sílice y la alúmina sobre las propiedades mecánicas y la fiabilidad de materiales compuestos base clinker Pórtland
N. Antón, F. Velasco y J.M. Torralba 675

Comportamiento frente a durabilidad de cementos belíticos obtenidos a partir de cenizas de centrales térmicas
A. Moragues, M. F. Tallafigo, I.Segura, S. Goñi, A. Guerrero, J. S. Dolado 683

Study of Compressive Strength of High Performance Concrete Added with Tire Rubber
I.R.F. Martins, J. L. Akasaki 691

Refuerzo de pilares de hormigón de sección cuadrada con FRP. Estudio experimental.
A. de Diego, A. Recuero, A. Arteaga, C. López 699

Estudio de las propiedades físicas y mecánicas de morteros de reparación del hormigón estructural
M. J. Pelufo Carbonell, L. García Andión, P. Garcés Terradillos 707

Comportamiento frente a la corrosión de morteros de reparación del hormigón estructural
M. J. Pelufo Carbonell, L. García Andión, P. Garcés Terradillos 713

Análisis del comportamiento de la unión entre los morteros de reparación estructural y el hormigón a reparar
M. J. Pelufo Carbonell, L. García Andión, P. Garcés Terradillos 721

Behavior of Tire Rubber Mortar after heating
A. P. M. Trigo, A. C. Marques, J. L. Akasaki 727

Determinación de las propiedades mecánicas y caracterización de morteros históricos: aplicación a la restauración del Palau de la Generalitat de Valencia.
AM López-Buendía, V Climent, JV Sabater, JV Fuente 735

MODELIZACIÓN EN APLICACIONES

13.1 (45) Modelo bilineal de rotura ultima de laminados y su aplicación a sistemas de presión para energía solar
N. Tolosana, A. Alonso, A. Miravete

Aplicación de algoritmos geneticos a la optimización multiobjetivo en aplicaciones de presión
N. Tolosana, J. Cuartero, R. Guzmán de Villoria, M. Carrera, G. Vargas, A. Chiminelli, A. Miravete 741

Análisis de las tensiones axiales en volantes de inercia de materiales compuestos
L. Ripoll, J.L. Pérez Aparicio 749

Comparación de criterios de falla en estados tensionales complejos
J. L. Pérez-Aparicio, R. Palma, R. Bravo 757

Mejora de la dinámica de intercambiadores de herramienta para máquinas de mecanizado de alto rendimiento mediante estructuras multimaterial
G. Aretxaga, G. Castillo, F. Cortés, M. Iragi, M. Mateos, I. Urrutibeascoa 765

MATERIALES COMPUESTOS CEMENTICIOS: CORROSIÓN Y CARACTERIZACIÓN

Activación del humo de sílice densificado para mejorar las prestaciones de los materiales compuestos con matriz cementicia.
D. Martínez-Velandia, J.Payá, J.Monzó, M.V.Borrachero 773

Carbonatación y corrosión de materiales compuestos de matriz cementante: efecto de la dosificación y de la adición de residuo de catalizador de craqueo catalítico (FCC)
E. Zornoza, J. Payá, P. Garcés, M.V. Borrachero, J. Monzó, P. Garcés 781

Extracción electroquímica de cloruros del hormigón armado utilizando como ánodo una pasta de cemento conductora
A. Pérez, M. A. Climent y P. Garcés 789

Caracterización de hormigones de cemento Pórtland con adición de distintos materiales carbonosos.
P. Garcés, L.G[a] Andión, G. Catalá, I. De la Varga, E. Zornoza 797

Materiales compuestos autocompactables de matriz cementicia: efectividad de aditivos para hormigones autocompactables (HAC)
J. Rigueira, M. Bonilla Salvador, E.G. Taengua, J. Paya Bernabeu, P. Serna Ros 805

Estudio del comportamiento de grc con la adición puzolánica FCC frente a procesos de envejecimiento controlado.
León, C; Payá, J; Bonilla, M; Lalinde, L.F; Borrachero, M.V. 813

Inmovilización de metales pesados en materiales compuestos con matriz cementante: efecto de la adición de una puzolana muy reactiva.
A. Mellado, I. Perez, A. Maquieira, J. Monzo, J. Paya 821

Influencia de las puzolanas en materiales compuestos de base cementítica frente al ataque químico.
Girbés, I, Monzó, J, Payá , J, Borrachero, M.V. 829

MODELIZACIÓN: ANÁLISIS

Un modelo de daño de la interfase para la simulación de la deslaminación bajo cargas cíclicas en materiales compuestos
A. Turon, J. Costa, J.A. Mayugo, P.P. Camanho 837

Modelo de daño basado en el estudio micromecánico del agrietamiento transversal de una lámina
J.A. Mayugo, P. Maimí, P.P. Camanho, A. Turon 845

Tratamiento de imágenes y análisis estadístico de la distribución de fibras en un composite de matriz orgánica
D.Trias, J.Costa, J.E.Hurtado, R.Garcia, A.Turon, J.Renart 853

Un método de dos escalas para la simulación probabilística de la sección transversal de un compuesto reforzado con fibras largas
D. Trias, B. Fiedler, T. Hobbiebrunken, P. Maimí, J. Costa, J.E. Hurtado 861

Caracterización numérica de esquinas multimateriales 3-D
J. E. Ortiz, A. Barroso, V. Mantič y F. París 869

Análisis del comportamiento a compresión de un laminado [0,90,0,90] de tejido no ondulado mediante un modelo 3D de elementos finitos.
E. Graciani, A. González, F. París 877

NUEVOS MATERIALES COMPUESTOS DE BASE CEMENTICIA

Valorización de un residuo de naturaleza orgánica procedente del sector agrícola.
M. García de Lomas, M. Frías, I. Menéndez, M.I. Sánchez de Rojas 885

¿Hormigones conductores, hormigones inteligentes?
P. Garcés, E. Zornoza, and L.Gª Andión 893

Comportamiento de morteros de escoria activada alcalinamente reforzados con fibra de vidro AR
F. Puertas, A. Gil-Maroto, M. Palacios, T. Amat 901

Diseño y caracterización de morteros con productos reciclados
T. García, L. Agulló, A. Aguado, R. Gettu 909

Viabilidad de la incorporacion de lodos de papel al cemento como adición puzolánica
O. Rodríguez, M. Frías, M. I. Sánchez de Rojas, I. Menéndez 917

Comparative Studies Between The Rice Husk Ash (RHA) Amorphous And Crystalline.
J. L. Akasaki; M. M. Tashima; C. A. R. da Silva; E. J. da Silva; M. B. Barbosa; J. P. Bernabeu 925

Hormigones ecológicos (green concrete): reutilización de cenizas de lodos de depuradora en la preparación de hormigones
J.M. Pérez Carrión, P. Garcés, y J. Payá, E. García, J. Monzó, M.V. Borrachero 931

Estudio de materiales compuestos de matriz cementicia de altas prestaciones mecánicas, con incorporación de puzolanas.
J.Payá, J.Monzó, M.V.Borrachero, L.Soriano, E.Peris-Mora 939

Ensayos de envejecimiento acelerado sobre materiales compuestos con base de cal o con base mixta de cal y yeso.
V. Piles, M.V. Borrachero, J. Payá, J. Monzó, A. Garcia-Codoñer 947

Una aportación al estudio de GRC con materiales puzolánicos: adición de cenizas volantes de central termoeléctrica de carbón
Lalinde, L.F; Payá, J; Bonilla, M; Borrachero, M.V; Monzó, J. 955

NUEVOS DESARROLLOS

Efecto del pre-tratamiento del precursor de la matriz en las propiedades de materiales compuestos basados en biomasa y brea
P. Álvarez, M. Granda 963

Comportamiento frente a impacto de placas de vidrio/vinilester
S. K. García-Castillo, S. Sánchez-Sáez, E. Barbero, C. Navarro 971

Nanocomposites de Caucho Butadieno Acrilonitrilo (NBR) Reforzados con Nanofibras de Carbono. Efecto del Tratamiento Superficial
J. L. Valentín, M. A. López Manchado, L. Ibarra, P. Posadas, F. Alexander, J-J Pireaux 979

OTRAS TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Caracterización de materiales compuestos de grafito y AlSi12 mediante micro-tomografía de rayos X.
S.A. Sánchez, I. G. Watson, A. Rodriguez, J. Narciso, y F.R.-Reinoso 987

SIMPHOR: Sistema integrado para la medida de porosidad en hormigón mediante ensayos no destructivos.
J.J. Anaya, A.Moragues, L.Esteban, L.Vergara , J.M. Cruz 995

Evaluación mediante termografía IR del daño inducido por impacto en compuestos fabricados por evoRTM
G. Aretxaga, J. Aurrekoetxea, G. Castillo, M. Iragi, M. Sarrionandia, I. Urrutibeascoa 1003

Tensiones residuales en materiales compuestos reforzados con fibras cortas distribuidas aleatoriamente
G. Garcés, G. Bruno y A. Wanner 1009

Caracterización de materiales cementicios mediante medidas de atenuación y velocidad ultrasónica
I. Segura, M.G. Hernández, T. Sánchez , M. Acebes, C. Gonzalo, L.G. Ullate 1017

PHorEx: Medida de porosidad en hormigón mediante extracción de firmas a partir de ruido granular ultrasónico.
J.V. Fuente, V. Climent, J.V. Sabater, P. Marti, J. Gosalbez 1025

ULTIMOS TRABAJOS RECIBIDOS

Nanocomposites Híbridos. Materiales de Baja Densidad y Elevada Resistencia Térmica.
F. Rubio, A. Mazo, R. Peña-Alonso, D. Soriano, A. Tamayo, J. Rubio, J. L. Oteo 1033

CONFERENCIA INVITADA
Hard Materials Developments For Tribological And Metal Cutting Applications
F. Castro, M. Alvarez, J.M. Sanchez, A. Ordoñez 1041

CONFERENCIA INVITADA
A380 y Airbus España. Contribución al desarrollo de los composites
F. de Nicolás 1055

CONFERENCIA INVITADA
Métodos innovadores de inspección de estructuras de materiales compuestos
D. L. Balageas 1065

CONFERENCIA INVITADA
Fiber Reinforced Sprayed Concrete: Technology, Application and Performance
Davide Zampini 1081

CONFERENCIA INVITADA
Diseño de materiales compuestos carbono/carbono
R. Menéndez, C. Blanco y M. Granda 1095

Índice de autores 1103

Influencia de las intercaras sobre el avance de la grieta en un material compuesto laminado férreo

M. Pozuelo*, F. Carreño, M. Carsí y O. A. Ruano

Departamento de Metalurgia Física, CENIM, CSIC, Av. Gregorio del Amo 8, 28040 Madrid, España.
* Actualmente en: Department of Materials Technology, Max Planck Institut für Eisenforschung, Max Planck Strasse 1, D-40237 Düsseldorf, Alemania.

RESUMEN

Se ha procesado un material compuesto laminado (MCL) de 54 capas mediante laminación en caliente de 9 laminados iniciales, constituidos cada uno de ellos por 3 capas de acero de ultraalto carbono (1,11% C) alternadas con otras 3 de acero suave (0,091% C). En este trabajo, se ha estudiado la influencia de las intercaras sobre el avance de una grieta, con el propósito de mejorar la tolerancia al daño del MCL. Sólo las intercaras que actúan como barreras a la propagación de la grieta serán determinantes para incrementar la resistencia a fractura del MCL. En ellas tiene lugar la deflexión de la grieta mediante delaminación entre las capas.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos laminados (MCLs) están constituidos por capas unidas mediante laminación de materiales diferentes o similares y de sus intercaras de unión. La razón de procesar MCLs es la de mejorar la tolerancia al daño de sus materiales constituyentes y éste ha sido el propósito de numerosos estudios (Carreño y col. 2003, Kum y col. 1986, Lesuer y col. 1996, Lesuer y col. 1998, Pozuelo y col. 2003, Pozuelo y col. 2004, Pozuelo y col. 2005).

Las propiedades de tolerancia al daño se refieren esencialmente a la resistencia del material frente a la nucleación y propagación de una grieta. La nucleación de la grieta está controlada por factores intrínsecos del material relacionados con su microestructura. Mientras que en la propagación de la grieta están involucrados mecanismos extrínsecos de fractura, tales como el embotamiento, el puenteado o deflexión de la grieta (Lesuer y col. 1996, Lesuer y col. 1998).

El objetivo de este trabajo es estudiar la influencia de las intercaras de un material compuesto laminado de 54 capas de acero de ultraalto carbono (1,11% C) alternadas con acero suave (0,091% C) sobre el avance de la grieta para incrementar su tolerancia al daño. Como resultado de un procesado de varias laminaciones se han obtenido intercaras microestructuralmente muy distintas y con una influencia a la propagación de la grieta también diferente.

2. MATERIAL Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El MCL denominado CE54, con un espesor de 31 mm, está formado por 54 capas. Estas capas proceden de 9 laminados iniciales, que están a su vez formados por 6 capas cada uno: 3 capas de acero de ultraalto carbono (AUAC), C, junto con otras 3 de acero suave (AS), E, con una proporción en volumen de AUAC de 63% y 37% de AS. Por tanto, el número total de capas del laminado CE54 resulta ser de 9 x 6 = 54. La composición en % masa de los aceros constituyentes es la siguiente: 1,11% C - 0,23% Mn - 0,25% Si - 0,5% Cr- 0,012% Mo para el AUAC y 0,091% C - 0,35% Mn - 0,019% Si - 0,019% Cr para el AS.

Se han caracterizado microestructuralmente, tanto los materiales de partida como el MCL y sus intercaras, mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Además, se ha realizado en el MEB a 15 kV un microanálisis comparativo entre diferentes intercaras del MCL.

Las propiedades de tolerancia al daño del MCL se han analizado mediante ensayos de impacto Charpy y flexión en tres puntos, con probetas normalizadas tipo Charpy con entalla en V de 2 mm. Además, se ha caracterizado mecánicamente cada intercara de forma individual mediante ensayos de cizalla, con unas dimensiones de probeta de 10x4x10 mm^3.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Procesado

El MCL CE54 ha sido procesado mediante laminación en caliente de 9 laminados iniciales, los cuales fueron previamente laminados en caliente a la temperatura del horno de 800º C. La deformación real acumulada en el procesado de cada uno de los 9 laminados iniciales fue de $\varepsilon = -2$. Posteriormente, estos 9 laminados iniciales fueron apilados hasta un espesor total de 31 mm y unidos finalmente para consolidar el MCL mediante el siguiente proceso de laminación. El laminado se mantuvo 25 min en el horno a 764º C y se laminó en cuatro series de 7, 5, 4 y 2 pasadas, con una reducción aproximada cada una de 1 mm, salvo la última que fue de 0,5 mm, hasta un espesor final de 11,3 mm. La deformación real en el proceso de conformado final fue de $\varepsilon = -0,9$.

3.2. Caracterización Microestructural

Las Figs. 1a y b muestran las microestructuras iniciales de los aceros constituyentes. El AS E (Fig. 1a) muestra un tamaño de grano de aproximadamente 20 μm con algunas zonas perlíticas y carburos de hierro decorando las fronteras de grano. El AUAC C (Fig. 1b) presenta una microestructura en su mayoría perlítica, donde las colonias de perlita tienen un tamaño de aproximadamente 15 μm. También se observan carburos proeutectoides en las fronteras de grano.

Las Fig. 1c y 1d muestran la microestructura de estos aceros y sus intercaras una vez ya consolidado el MCL CE54. El AUAC C presenta una microestructura fina con carburos redondeados del orden de 1 μm. El AS E presenta un tamaño de grano ferrítico inferior

a las 10 μm, y menor cuanto más próximo se esté a la intercara entre los dos materiales. Se han obtenido intercaras de dos tipos en el material compuesto CE54 como consecuencia del procesado de varias laminaciones. Unas intercaras, del tipo de la Fig. 1c, son abruptas y sin interdifusión de carbono entre las capas. Otras, del tipo de la Fig. 1d, reflejan una unión menos estable entre los dos aceros y tienen zonas donde la porosidad es más abundante.

La Fig. 2 muestra un microanálisis comparativo entre los dos tipos de intercaras. Se puede observar un pico de oxígeno sobre las intercaras de la Fig. 1d, que revela la precipitación de óxidos y la presencia de poros en estas intercaras. Sin embargo, se comprueba que las intercaras de la Fig. 1c, son abruptas, sin observarse nada relevante sobre las mismas. Las intercaras perfectamente unidas, similares a la Fig. 1c, son las correspondientes a los laminados iniciales con los que se conformó después el material compuesto, ya que la deformación real acumulada en el proceso fue elevada. Las intercaras menos estables con zonas de abundante porosidad y óxidos (Fig. 1d) corresponden a las uniones posteriores que consolidan el compuesto laminado CE54.

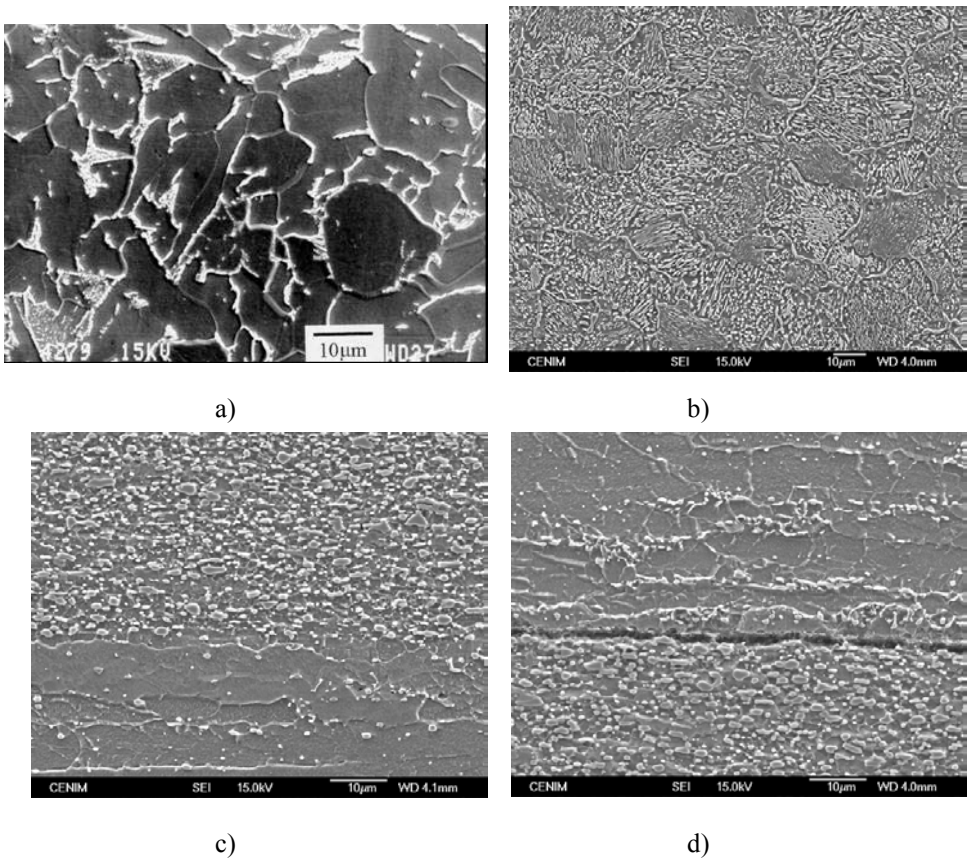


Fig. 1- Microestructuras MEB a) AS E, b) AUAC C, c) y d) dos intercaras diferentes del MCL CE54.

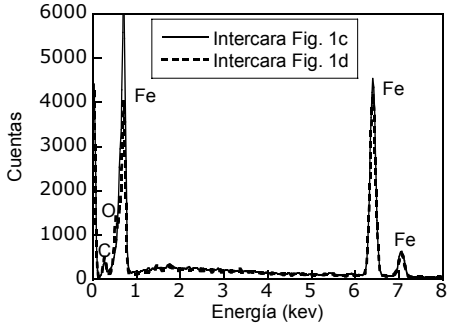


Fig. 2 – Microanálisis comparativo entre los dos tipos de intercaras.

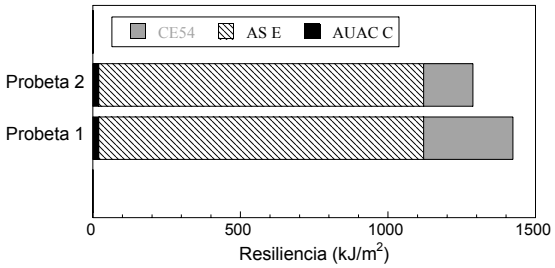


Fig. 3 – Ensayos de Impacto Charpy en la orientación en serie.

3.3 Caracterización Mecánica

Para caracterizar mecánicamente la tolerancia al daño del material compuesto CE54, se realizaron ensayos de impacto Charpy, flexión en tres puntos y cizalla por las intercaras. Estos dos últimos ensayos aportan información adicional sobre el comportamiento de las intercaras en la propagación de la grieta, como se verá a continuación.

Impacto Charpy

La Fig. 3 muestra los resultados de los ensayos de impacto Charpy del MCL CE54 en la orientación en serie, en la que las capas se sitúan perpendicularmente al avance de la grieta, y por tanto, es en esta orientación donde las intercaras ejercen una mayor influencia. Se han representado los valores de Resiliencia (kJ/m^2) de dos probetas ensayadas del MCL y de los materiales monolíticos constituyentes. Se observa un valor de energía absorbida de 1423 y 1288 kJ/m^2 para las probetas 1 y 2 del compuesto laminado CE54, respectivamente. Estos valores multiplican aproximadamente por 70 el del AUAC C (20 kJ/m^2) e incluso son superiores al del AS E (1121 kJ/m^2) monolítico. Por tanto, mediante el procesado del compuesto laminado CE54 se han obtenido unas propiedades a impacto superiores a las de los materiales constituyentes monolíticos. Este hecho no sólo se debe a que el comportamiento a fractura del material sea fundamentalmente dúctil como consecuencia de una microestructura más fina por el procesado, sino a la influencia de las intercaras en el avance de la grieta como se verá seguidamente.

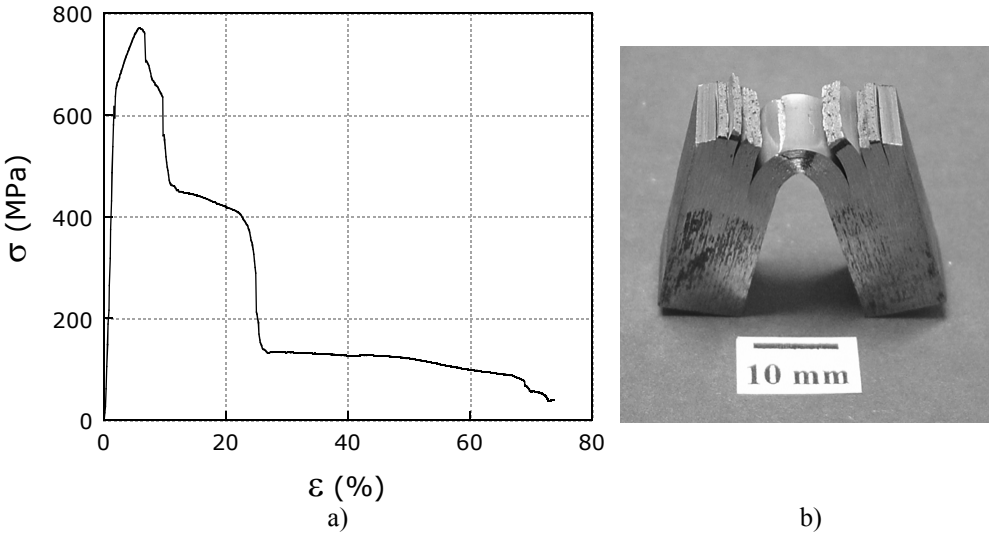
Flexión en tres puntos

En la Fig. 4a se representa el ensayo de flexión en tres puntos de una probeta del material compuesto CE54 en la orientación en serie, cuya macrografía se muestra en la Fig. 4b. Los escalones sobre la gráfica de tensión - deformación revelan la existencia de las intercaras y su influencia sobre la propagación de la grieta. Después de alcanzarse la tensión máxima de 770 MPa tiene lugar la nucleación de una grieta en el vértice de la entalla, que se propaga perpendicularmente a las capas. La tensión que soporta el material disminuye como consecuencia de la rotura de algunas capas hasta que tiene

lugar la delaminación por una intercara próxima, coincidiendo con el tramo horizontal sobre la curva. La deflexión de la grieta es debida a esta delaminación. Ello se traduce en un cambio de trayectoria de la grieta dominante, que va perdiendo intensidad con lo que le es más difícil nuclearse en una siguiente capa. Todo este proceso de rotura de capas y delaminaciones se puede observar macroscópicamente sobre la probeta fracturada de la Fig. 4b. A la tensión de 600 MPa se tiene de nuevo una caída de la tensión que corresponde con la rotura de varias capas, hasta que se produce nuevamente una región de carga más o menos constante en torno a los 400 MPa. Esta región corresponde con la siguiente delaminación, mayor en este caso que la primera por una mayor longitud del tramo horizontal sobre la curva, que se puede observar claramente sobre la probeta fracturada (Fig. 4b). Posteriormente, tiene lugar otra caída de la tensión que indica la rotura del siguiente grupo de capas, hasta finalmente una región de carga constante como consecuencia de la última delaminación. A una deformación superior al 70%, parte de la probeta permanece aún sin romper.

Desde el punto de vista de la propagación de la grieta, los tramos verticales de caídas de tensión correspondientes a la rotura de capas, reflejan unas intercaras invisibles para la grieta, es decir la unión entre capas es tan fuerte que el MCL se comporta como un material monolítico. Estas intercaras son las correspondientes a los procesados de los 9 laminados iniciales (Fig. 1c), donde la deformación aplicada fue muy elevada. Sin embargo, el efecto de las intercaras donde tienen lugar la delaminación y que corresponden con los tramos horizontales de la curva tensión – deformación es muy diferente. En este caso, las intercaras se comportan como barreras a la propagación de la grieta dominante, que prefiere deflexionar mediante la delaminación entre capas que seguir propagándose dando lugar a la rotura completa del material. Estas intercaras favorables a delaminar, son el resultado del procesado final del compuesto CE54 (Fig. 1d), y determinantes para incrementar la resistencia a fractura del MCL.

.



a) b)

Fig. 4 – a) Ensayo de flexión en tres puntos del MCL CE54, b) Macrografía de la probeta ensayada a flexión.

Por tanto, mediante el ensayo de flexión en tres puntos, se tiene constancia de la influencia de las intercaras en aumentar la resistencia a fractura del material. Mediante mecanismos extrínsecos de delaminación tiene lugar la deflexión de la grieta, que sobre la curva de flexión se traduciría en un mayor número de tramos horizontales. Es decir, la curva se extendería hacia deformaciones mayores. Esto implicaría un área mayor bajo la curva, lo que equivale a mayor energía absorbida por la probeta.

El mecanismo de delaminación en una intercara está influenciado por la resistencia de la unión entre capas. Para obtener información adicional de la resistencia de cada intercara individualmente, se realizaron ensayos de cizalla por algunas de las intercaras del material compuesto laminado.

Cizalla

La Fig. 5 muestra los resultados de los ensayos de cizalla realizados por tres intercaras del material compuesto CE54. La forma más general para denominar a cada intercara cizallada es la siguiente: *material/c de cizalla/probeta/intercara*. Así, CE54c11 denomina al material compuesto laminado CE de 54 capas, sometida a cizalla la probeta 1 por la intercara 1. Además, se ha incluido el ensayo del AS E monolítico, denominado Ec2. Este material presenta un límite elástico de cizalla en torno a los 130 MPa, gran endurecimiento por deformación hasta que alcanza la tensión máxima de 260 MPa, y una deformación plástica superior a 8 hasta su rotura.

Para las tres intercaras cizalladas, el límite elástico de cizalla está en torno a los 200 MPa superior al del monolítico E. Esto es debido a la alta resistencia del AUAC que induce al material compuesto laminado un incremento de la resistencia interfacial a cizalla. Además, la deformación plástica que presentan no llega, ni en el mejor de los casos (CE54c11), a la mitad de la que presenta el acero E. La intercara CE54c11 presenta una τ_{max} cercana a los 300 MPa y la mayor deformación plástica de las tres. La fractura se inició en la capa del AUAC, para después terminar rompiendo por la intercara. El que la fractura tenga lugar en medio de una capa en vez de por la propia intercara se debe a una unión fuerte entre las capas que conduce a un aumento del esfuerzo de cizalla. Por otro lado, la τ_{max} de la intercara CE54c12 está en 265 MPa, aunque la fractura por cizalla no tiene lugar en esta intercara sino por otra intercara próxima más frágil. La rotura de la CE54c13 se ha producido al alcanzar la tensión máxima inferior que en las otras dos, en torno a 245 MPa. Esta intercara es mecánicamente menos estable que las otras dos.

Por tanto, las intercaras del MCL muestran una mayor resistencia a cizalla que el monolítico E, lo que refleja una unión fuerte pero no excesiva (τ_{max} inferior a 300 MPa) (Pozuelo y col. 2004). Por otro lado, no presentan un comportamiento muy dúctil. La presencia de óxidos que revelaba el microanálisis sobre las intercaras justifica dicha fragilidad. Estas intercaras son el resultado del proceso final de laminación, mientras que aquellas provenientes de los 9 laminados iniciales, mostrarían un comportamiento más dúctil similar al del monolítico E.

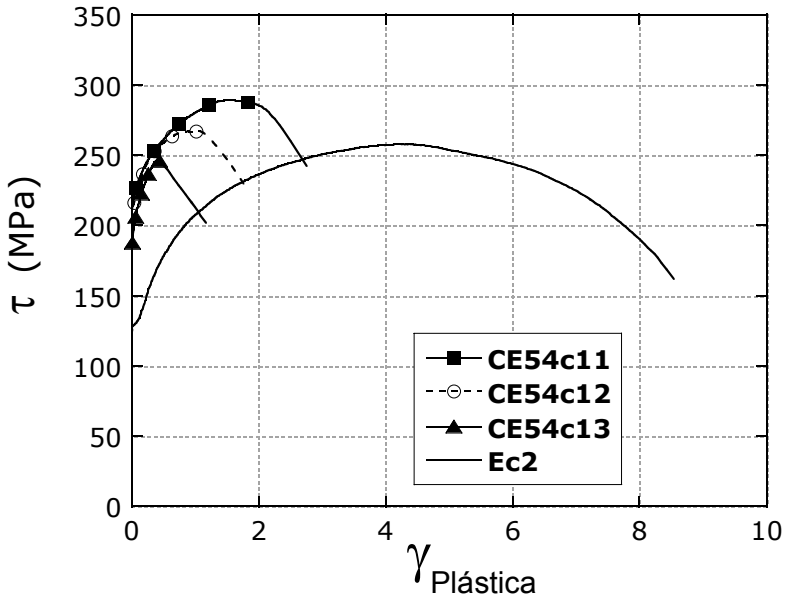


Fig. 5 – Ensayos de cizalla de diferentes intercaras del MCL CE54.

4. CONCLUSIONES

El material compuesto laminado (MCL) de 54 capas ha sido procesado mediante laminación en caliente de 9 laminados iniciales, constituidos cada uno de ellos por 3 capas de acero de ultraalto carbono (1,11% C) alternadas con otras 3 de acero suave (0,091% C). Se han obtenido unas propiedades a impacto del MCL superiores a las de los materiales constituyentes monolíticos, debido a que la fractura es fundamentalmente dúctil como consecuencia de una microestructura más fina tras el procesado y a la influencia de las intercaras. Debido a un procesado de varias laminaciones se han obtenido intercaras microestructuralmente diferentes y con una influencia muy distinta sobre el avance de la grieta. De los ensayos de flexión se concluye que unas intercaras microestructuralmente abruptas y perfectamente unidas (provenientes de los 9 laminados iniciales) son invisibles a la propagación de la grieta, haciendo que el material se comporte como monolítico. En este caso la grieta avanza rompiendo un conjunto de capas. Sin embargo, las intercaras con presencia de óxidos y poros actúan como barrera a la propagación de la grieta, haciendo que ésta deflexione mediante delaminación entre las capas. Éstas intercaras, que provienen de la laminación final, son resistentes a un esfuerzo por cizalla y determinan la buena tolerancia al daño del MCL.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento a la CICYT por el apoyo prestado a través del proyecto MAT2000-2017-C02-01, así como a la Comunidad de Madrid mediante los proyectos CAM 07N/0006/2001 y 07N/0065/2002. Así mismo se agradece a D. Luis del Real Alarcón, por la soldadura de los bloques, a D. Fernando Federico González por su colaboración en la laminación en caliente y a D. Jesús Chao por su asistencia con los ensayos Charpy.

REFERENCIAS

KUM D.W., OYAMA T., RUANO O.A. Y SHERBY O.D. (1986). Development of ferrous laminated composites with unique microstructure by control of carbon diffusion. *Metall. Trans. A., 17, pp. 1517-1521.*

LESUER D.R, SYN C.K, SHERBY O.D, WADSWORTH J, LEWANDOWSKI J.J Y JR HUNT W.H. (1996). Mechanical behaviour of laminated metal composites. *Int. Mater. Rev.,41, 5, pp. 169-197.*

CARREÑO F, CHAO J, POZUELO M Y RUANO O.A. (2003). Microstructure and fracture properties of an ultrahigh carbon steel-mild steel laminated composite. *Scripta Mater., 48, pp. 1135-1140.*

POZUELO M, CARREÑO F Y RUANO O.A. (2004). Comparación de la microestructura y propiedades de impacto de dos materiales compuestos laminados de acero de ultraalto contenido en carbono. *Bol. Soc. Esp. Cerám. V. 43, 2, pp. 207-210.*

POZUELO M. (2004). Procesado y Caracterización Microestructural y Mecánica de Materiales Compuestos Laminados de Elevadas Prestaciones. *Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, Departamento de Física de Materiales.*

POZUELO M, CARREÑO F Y RUANO O.A. (2003) Innovative ultrahigh carbon steel laminates with outstanding mechanical properties. *Mater. Sci. Forum, 426-432, pp. 883-888.*

POZUELO M, CARREÑO F, CARSÍ M Y RUANO O.A. (2005) Influence of interfaces on the mechanical properties of ultrahigh carbon steel laminates. *Enviado a Mater. Trans.*

LESUER D.R, SYN C.K., SHERBY O.D. Y WADSWORTH J., (1998) Laminated metal composites – fracture and ballistic impact behavior, *en Advanced Materials and Processing* (Ed. Iman M.A, DeNale R, Hanada S, Zhong Z y Lee D.N.) pp. 407-416, The Minerals, Metals and Materials Society.

PROPIEDADES TÉRMICAS Y MECÁNICAS DE MATERIALES COMPUESTOS DE PARTÍCULAS DE GRAFITO Y Al-12wt%Si

A. Rodríguez-Guerrero[1,2], E. Louis[2,3,4], J. Narciso[1,2] y F. Rodríguez-Reinoso[1,2]

[1] Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Apartado 99, E-03080, Alicante, Spain
[2] Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA), Universidad de Alicante, Apartado 99, E-03080, Alicante, Spain
[3] Departamento de Física Aplicada, Universidad de Alicante, Apartado 99, E-03080, Alicante, Spain
[4] Unidad Asociada del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Universidad de Alicante, Apartado 99, E-03080, Alicante, Spain

RESUMEN

Los materiales compuestos grafito/aluminio están siendo considerados como candidatos para diferentes componentes en la industria del automóvil, debido a su baja densidad y sus buenas propiedades térmicas y tribológicas. En este trabajo se investigan las propiedades térmicas y mecánicas de materiales compuestos de grafito/Al-12%Si fabricados mediante la técnica de infiltración bajo presión. Se utilizaron cuatro tamaños de partículas alcanzándose empaquetamientos próximos al 52%. Una vez determinada la presión umbral de infiltración, se fabricaron materiales compuestos infiltrando los compactos de partículas a diferentes presiones. Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos resultantes aumentan notablemente al incrementar la presión de infiltración o disminuir el tamaño de las partículas. Sin embargo, las propiedades térmicas se ven menos afectadas por esas variables. Los resultados presentados en este trabajo indican que una selección adecuada de los materiales utilizados (partículas y aleación) y de las condiciones de fabricación pueden permitir la obtención de materiales útiles para su uso en la industria del automóvil.

1. INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años ha ido creciendo la demanda en la fabricación de materiales compuestos ligeros para uso en componentes de automóviles [Haizhi 2003]. Concretamente, los materiales formados por aleaciones de aluminio reforzadas con carbono están siendo evaluados para su empleo como pistones en motores de 2 y 4 tiempos. Entre todas la variedades de carbón, el grafito presenta buenas propiedades lubricantes y tribológicas que, junto con la alta resistencia al desgaste, baja densidad, bajo coeficiente térmico de expansión y la gran facilidad de fabricación de las aleaciones de aluminio, conforman un material compuesto más que apto para su empleo. Además, los pistones fabricados deben poseer una alta conductividad térmica para liberar con rapidez el calor producido durante el proceso de combustión del carburante. A la hora de producir dicho material reforzado de matriz metálica es muy importante estudiar su mojabilidad. Las propiedades del compuesto final están en buena medida determinadas por el contacto en la interfase Al/C [Landry et al. 1998]. Por lo general, el aluminio líquido no moja al grafito, con lo que el contacto entre las dos fases no es bueno. Para paliar este problema se pueden seguir varios procedimientos. Un método muy eficiente es la adición de un elemento aleante que reduzca la tensión

superficial del aluminio líquido y/o mejore la mojabilidad del sistema. En particular la adición de Si, además de mejorar ligeramente la mojabilidad en la interfase grafito/Al e incrementar las propiedades mecánicas, reduce el punto de fusión en casi 100ºC en la proporción eutéctica. Este último punto es importante si se tiene en cuenta que a temperaturas por encima de 600ºC la reacción entre el aluminio y el carbono es muy acusada, lo que conduce a una reducción drástica de las propiedades del material final debido a la formación del compuesto inestable Al_4C_3. Además, esa reducción de temperatura promovida por la adición de silicio disminuye considerablemente la combustión del grafito y evita la pérdida de parte del refuerzo durante el proceso de fabricación. Junto con el Silicio, elementos como el Titanio, Cobre, Magnesio, Calcio, etc...proporcionan un incremento de la mojabilidad en la interfase Al/C [Asthana et al. 2000].

Los métodos de infiltración bajo presión de gas (baja presión) y por squeeze casting (alta presión) son, probablemente, los más adecuados para la producción de gran variedad de formas de piezas de motores. El método de infiltración bajo presión de gas puesto a punto en nuestros laboratorios (García-Cordovilla et al, 1999) permite determinar magnitudes relevantes para el proceso de infiltración tales como la presión umbral (relacionada con la mojabilidad) y la cinética de infiltración.

En este trabajo se presentan los resultados de un estudio de las propiedades térmicas y mecánicas de materiales formados por partículas de grafito de diferentes tamaños y la aleación Al-12wt%Si. La fabricación de las piezas se lleva a cabo mediante el método de infiltración a baja presión. En primer lugar, se debe determinar la presión umbral de infiltración. Rodríguez et al. (2005) discuten con detalle los procedimientos seguidos para su determinación y, en particular, los resultados para las partículas utilizadas en este trabajo. En la fabricación del material compuesto, compactos de partículas de 4 tamaños diferentes se infiltran con aleación Al-12wt%Si a presiones no muy elevadas (no superiores a 4 MPa). A continuación se determinaron las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales compuestos así fabricados. En particular se midió la conductividad y el coeficiente térmico de expansión, y la resistencia máxima a la flexión y la ductilidad. Las variables con las que se pretende relacionar las propiedades obtenidas son el tamaño de partícula y la presión de infiltración.

2. MATERIAL Y PROCEDIMIENTO

2.1 Material empleado

Las partículas de grafito FU4616 empleadas para la fabricación de los materiales compuestos fueron suministradas por Schunk Kohlenstofftechnik GMBH. En la tabla 1 se muestran la propiedades de las partículas, con tamaños que van desde 15 hasta 124 μm. La superficie específica de las partículas se obtuvo mediante la técnica convencional de Brunauer, Emmett y Teller (BET). Las isotermas de adsorción de nitrógeno se midieron con un instrumento Autosorb 6B de Quantachrome Instruments. De todas las partículas utilizadas, las de mayor tamaño presentan una superficie anormalmente superior a las demás. La microscopia electrónica de barrido (SEM) permitió observar una rugosidad muy elevada en estas partículas, sin duda la causa de su alta área específica.

Partículas FU4616	D (μm)	Span	Área específica (m^2/g)	Densidad (g/cm^3)
P1	15.1	1.39	7.72	2.24
P2	27.2	0.99	3.62	2.2
P3	64.0	0.94	0.95	2.18
P4	124.1	0.99	3.76	2.13

Tabla 1. Propiedades de las partículas empleadas para la fabricación de las piezas. El span se define como [D(90)-D(10)]/D(50), donde D(x) es el diámetro por debajo del cual se encuentra el x% de las partículas. Además, se incluyen el área específica y la densidad de las partículas.

La preformas utilizadas en el proceso de fabricación se obtuvieron mediante empaquetamiento de las partículas de grafito. Para este fin, las partículas se compactaron en crisoles de cuarzo (tubos cerrados por un lado) de 17 mm de diámetro interno y 130 mm de longitud, empleando alternativamente vibración y golpes de un pistón desde una altura de 10 cm aproximadamente. En la parte del pistón en contacto con el grafito se colocó un disco de goma para reducir la fractura de las partículas. En cada paso se añaden aproximadamente 0.4 g de partículas, se aplican 3 segundos de vibración débil y 20 golpes. El proceso se repite hasta alcanzar una longitud de 5 cm. Una vez compactadas las partículas se coloca encima de ellas un disco de papel de alúmina con 94% de porosidad para fijarlas y evitar el desempaquetamiento. La determinación de la fracción de volumen requiere pesar el tubo de cuarzo antes y después del proceso de compactación, y medir el diámetro del tubo y la longitud del empaquetado. En la tabla 2 puede observarse que las fracciones de volumen calculadas para los cuatro tamaños de partículas son similares.
Como matriz para el compuesto, se empleó una aleación de aluminio con un 12% en peso de silicio suministrada por la empresa Leichtmetallkompetenzzentrum Ranshofen GMBH (LKR). Otros elementos no superan el 0.23%.

2.2 Proceso de infiltración bajo presión de gas
El experimento de infiltración consiste en forzar a un líquido a infiltrar las muestras de partículas compactadas mediante la aplicación de presión ejercida por un gas. El sistema de infiltración empleado en este trabajo se ilustra en la figura 1. Como puede verse, el sistema se compone de una cámara de presión de acero inoxidable con un diámetro interno de 30 cm, un diámetro externo de 35 cm y una longitud de 42.5 cm. Para sellar herméticamente la cámara se utilizó una junta de fibras orgánicas. La presión máxima que soporta la cámara es de 8 MPa y tiene una válvula de seguridad calibrada a 5 MPa. Dentro de la cámara se sitúa un horno de resistencias. La presión dentro de la cámara se mide mediante un transductor y el vacío con un medidor Pirani. Además del transductor, la cámara tiene un manómetro de presión que nos permite conocer en todo momento la presión de la cámara, actuando como elemento de seguridad. Durante el experimento se mide la presión, el vacío y la temperatura.

Partícula	Presión umbral (kPa)	Vp (%)	Presión infiltración (kPa)	k (W/m K)	Resistencia a la Flexión (MPa)	D (%)	Dureza
P1	1439	0.5	3001	90	122	1.06	30
P2	626	0.51	3222	112	141	1.43	37
P3	283	0.51	630	99	87	0.88	11
		0.51	881	101	91	0.96	15
		0.51	1481	106	112	1.26	23
		0.51	2091	108	113	1.12	29
		0.51	2707	107	146	1.41	37
		0.51	3207	109	157	1.42	41
P4	134	0.49	3321	89	135	1.05	49

Tabla 2. Resultados experimentales para la conductividad térmica k y las propiedades mecánicas de materiales compuestos de partículas de grafito/Al-12wt%Si fabricados mediante la técnica de infiltración a baja presión. Vp es la fracción de volumen de partículas y D (%) es la deformación a fractura.

Dentro de la cámara hay un porta-muestras metálico formado por un tubo metálico de dimensiones ligeramente mayores a las del tubo de cuarzo que contiene el compacto (preforma). El porta-muestras cuelga de la tapa de la cámara, estando unido a una pieza metálica (con forma de pistón) mediante un hilo metálico de aleación con memoria de forma que puede enrollarse. El sistema permite, con la ayuda de un regulador de altura, subir y bajar el porta-muestras.

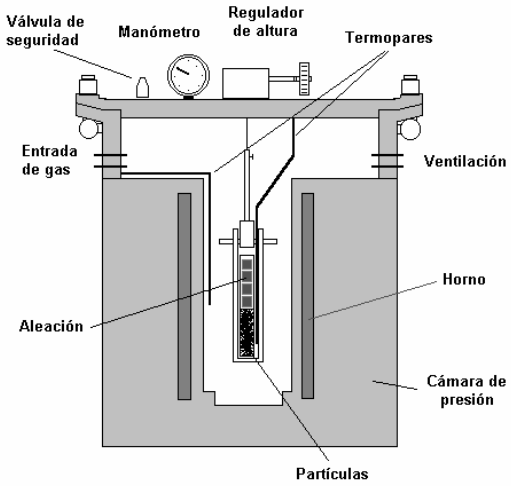


Figura 1. Dibujo esquemático de la cámara de presión.

Una vez preparado el compacto que se va a infiltrar, se coloca encima la aleación de Al-12wt%Si. El tubo con el material se introduce en el porta-muestras y se deja suspendido dentro de la cámara a la altura del horno. La tapa se cierra y se fija mediante 12 tornillos. Se realizan a continuación 3 purgas de gas en la cámara. Cada purga consiste en hacer vacío (10 Pa) dentro de la cámara durante 30 minutos, introduciendo a continuación nitrógeno a 100 kPa. Finalizada la purga comienza el calentamiento hasta alcanzar la fusión de la aleación. Para asegurar que el metal no solidifica al entrar en contacto con la preforma de grafito se calienta la aleación hasta una temperatura 100 grados por encima de su punto de fusión. Durante el tiempo que transcurre hasta conseguir la temperatura deseada, se mantiene el vacío en la cámara con objeto de reducir la cantidad de gas (o aire) en el interior de la preforma.
Transcurrido el tiempo necesario, la aleación se funde impidiendo la entrada de aire o gas en la preforma. Este efecto tiene importancia por dos motivos: i) disminuye la presión parcial de oxígeno, evitando en gran medida la formación de la capa de óxido que cubre el metal, y, ii) eliminar parte de ese aire permite reducir la porosidad en la pieza final. A continuación se introduce el gas para aumentar la presión dentro de la cámara a una velocidad de 200 kPa/s hasta alcanzar la presión deseada, manteniendo la cámara a presión constante durante 2 minutos. Al transcurrir ese tiempo se apaga el horno y se baja el porta-muestras hasta que toca el fondo de la cámara. Esto último permite que el material infiltrado enfríe lo más rápidamente posible, obteniéndose una solidificación direccional. Cuando el material se ha enfriado, se despresuriza la cámara a una velocidad de 400 kPa y se abre para retirar el material infiltrado. El compuesto final se mecaniza y se preparan las probetas precisas para medir sus propiedades térmicas y mecánicas.

2.3 Medida de propiedades térmicas

La conductividad térmica del material compuesto se midió mediante la técnica de flujo de calor unidireccional longitudinal-comparativa, de acuerdo con la norma ASTM E1225-87. Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente, utilizando como foco calorífico agua a 70ºC y latón como material de referencia.
El coeficiente térmico de expansión del material se determinó a partir de las curvas de expansión que sufre un material cuando es calentado y enfriado. Para ello, se siguió la norma ASTM E831-86. Las pruebas de expansión se realizaron con un instrumento TMA Thermomechanical Analyzer 2940 de la compañía TA Instruments. Durante los ensayos, el material se sometió a varios ciclos de calentamiento/enfriamiento en un intervalo de temperatura de 50-300 ºC y en atmósfera de nitrógeno. La velocidad de calentamiento utilizada fue de 3ºC/min y la carga aplicada al material de 0.05N.

2.4 Medida de propiedades mecánicas

En este trabajo se midió la resistencia máxima a la flexión y el porcentaje de alargamiento del material a fractura. Estas propiedades se obtuvieron mediante ensayos de flexión en 3 puntos realizados en una máquina universal INSTRON 4411. Se emplearon probetas rectangulares de 4 mm de espesor, 8 mm de anchura y 32 mm de largo, siguiendo la norma DIN IEC 413. La velocidad de la cruceta fue de 0.1 mm/min y la distancia entre apoyos de 25.6 mm. Las piezas infiltradas se cortaron longitudinalmente para que la dirección del corte coincidiera con la dirección de infiltración.

Además de estas propiedades, se midió la dureza Rockwell F con un aparato INSTRON Wolpert GMBH, utilizando como indentador un bola de acero de 1/16 pulgadas, una precarga de 98 N y una carga principal de 589 N. Se utilizaron las probetas rectangulares ya descritas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Propiedades térmicas

Los resultados de conductividad térmica indican que esta magnitud aumenta con la presión de infiltración (ver Tabla 2). Este comportamiento es consecuencia de la reducción de porosidad producida por el incremento de la presión de infiltración. Aunque el aumento de presión es grande (hasta 11 veces la presión umbral en el caso de las partículas de 64 micras) no se consiguió mejorar considerablemente su conducción térmica. Este ligero incremento se debe a que los huecos dejados por las partículas de grafito se han llenado casi en su totalidad a presiones bajas y un posterior aumento de presión solo ha provocado un leve llenado de la porosidad restante. Los valores más altos de conductividad para piezas infiltradas con Al-12wt%Si a la misma presión corresponden a las partículas de 27.2 micras y los más bajos para las de 15.1 y 124.1 micras. Los valores están en concordancia con los obtenidos a partir de la regla de las mezclas, introduciendo valores de conductividad de 142 W/m K para la aleación y de 30 W/m K para un grafito FU4616 de 15% de porosidad. No se observa una tendencia clara al incrementar el tamaño de las partículas. Por lo general, la conducción térmica de materiales compuestos con partículas depende enormemente de la interfase matriz-partícula. Weber et al. (2003) han explicado la importancia de la conducción térmica en esa interfase. El modelo de Hasselman-Johnson permite conocer el comportamiento conductor de la interfase. En este caso, debido a que la mojabilidad Al/C no es buena, la conducción en la interfase tampoco debe ser alta. Por consiguiente, las partículas infiltradas de menor tamaño dan conducciones más bajas puesto que su superficie de contacto con la matriz es mayor. Sin embargo, en el caso de las partículas de mayor tamaño, la conductividad térmica es baja. Una explicación de este fenómeno es la alta porosidad interna que presentan dichas partículas de grafito. Las partículas de grafito están constituidas por micropartículas sinterizadas orientadas al azar, de tal manera que quedan huecos muy pequeños dentro de la partícula e inaccesibles para el metal. Este efecto repercute levemente en la conducción térmica y es mayor cuanto más grande es el tamaño de partícula.

En la figura 2 se muestra el efecto de la presión de infiltración sobre el coeficiente de expansión térmico para las partículas de 27.2 micras infiltradas con Al-12wt%Si. El coeficiente de expansión no varía para presiones superiores a dos veces la presión umbral. La causa de este comportamiento ya se discutió anteriormente. Es bien sabido que el CTE no presenta variaciones cuando se modifica el tamaño de partícula y sí cuando se varia la fracción de volumen Vp (Shen et al. 1994), por lo que los cuatro tamaños aquí estudiados deben proporcionar resultados similares, como así ocurre.

En definitiva, presiones de infiltración bajas permiten obtener materiales compuestos con buenas propiedades térmicas. Presiones muy superiores a la umbral solo mejoran levemente sus propiedades.

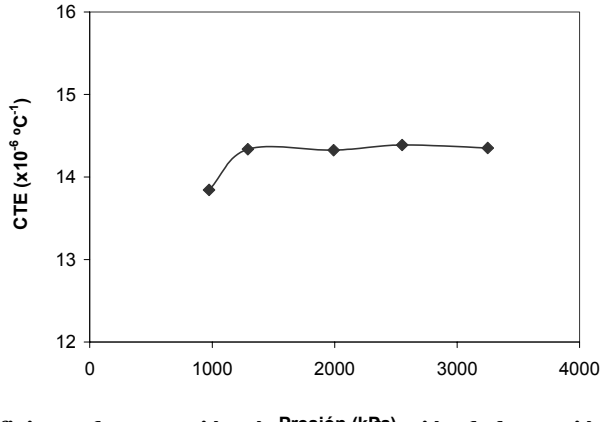


Figura 2. Coeficiente de expansión térmica en función de la presión de infiltración para materiales compuestos de partículas de grafito de 27.2 μm/Al-12wt%Si.

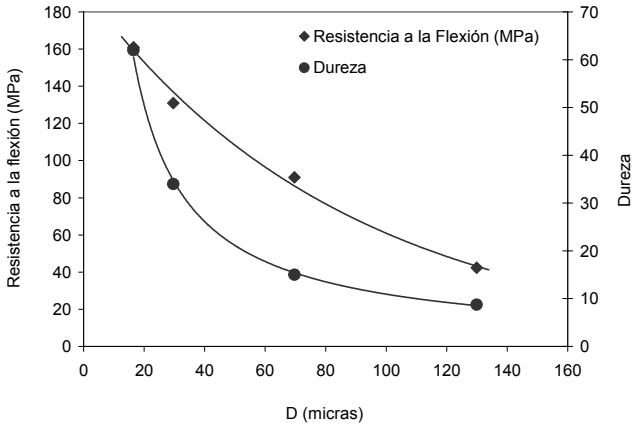


Figura 3. Resistencia máxima a la flexión y dureza Rockwell F en función del tamaño de partícula de grafito para muestras infiltradas a una presión tres veces superior a la umbral.

3.2 Propiedades mecánicas

Los resultados (ver Tabla 2) indican que a medida que se aumenta las presión de infiltración se observa un incremento gradual en las propiedades mecánicas. Esto se debe al creciente llenado de huecos que ocurre a presiones más altas. Así, a mayor cantidad de metal mayor resistencia a la flexión y mayor ductilidad. La fuerte dependencia de las propiedades mecánicas con la presión de infiltración (no observada en el caso de las propiedades térmicas) podría ser debido al papel jugado por la microporosidad en el comportamiento mecánico del material. En principio se observan valores similares de resistencia máxima y ductilidad para distintas partículas infiltradas a la misma presión. Sin embargo, cuando se representa estas magnitudes en función del

tamaño de partícula para la misma presión relativa a la umbral, se obtienen resultados más reveladores (ver Figura 3). Las partículas infiltradas de menor tamaño permiten obtener los valores de resistencia más altos. Las propiedades mecánicas disminuyen monótonamente con el tamaño de partícula.
Los resultados para la dureza Rockwell también se muestran en la tabla 2. Al igual que ocurre para otras propiedades, la dureza aumenta con la presión de infiltración. Como en el caso de la resistencia a flexión, la representación de la dureza en función del tamaño de partícula para la misma presión relativa indica que la dureza disminuye al aumentar el tamaño de partícula.

4. CONCLUSIONES

Los resultados presentados en este trabajo sobre las propiedades térmicas y mecánicas de materiales de partículas de grafito/ Al-12wt%Si fabricados mediante la técnica de infiltración bajo presión de gas, permiten concluir que:

1. Es posible obtener conductividades térmicas tan altas como 112 W/m ºC. La baja conductividades térmica de los materiales obtenidos a partir de las partículas más pequeñas es debida a las pobres propiedades de la interfase aluminio/grafito (baja mojabilidad).
2. El coeficiente térmico de expansión aumenta levemente al aumentar la presión de infiltración. Este aumento es debido a la reducción de porosidad que conlleva el aumento de la presión de infiltración, saturándose para presiones 2 veces superiores a la presión umbral.
3. Las propiedades mecánicas mejoran notablemente al aumentar la presión de infiltración y/o disminuir el tamaño de partícula.

AGRADECIMIENTOS
Se agradece a la Comunidad Europea (proyecto ALICE (GRD 2-2001-50048)) y al ministerio de Educación y Cultura el apoyo financiero y la autorización para publicar este trabajo.

REFERENCIAS
Asthana R. Y Sobczak N. (2000). *JOM-e 52 (1).*
García-Cordovilla, C., Louis, E. y Narciso, J. (1999), Acta Materialia, 47, pp. 4461-4479.
Haizhi Ye (2003), *Journal of Materials Engineering and Performance 12, pp 288-297.*
Landry K., Kalogeropoulou S. Y Eustathopoulos N.(1998), *Mater. Sci. And Eng. A254, pp 99-111.*
Rodríguez A., Sánchez S.A., Narciso J., Louis E. Y Rodríguez-Reinoso F. (2005). *Journal of Materials Science 40 1-5.*
Shen Y-L, Needleman A. Y Suresh S. (1994*). Metall. Mater. Trans. A, 25, 839.*
Weber L., Von Grünigen C. Y Mortensen A. (2003). In Proc, 14,.Symp. DGM. Verbundwerkstoffe und Werkstoffwerbunde, Vienna July 2-4, 2003, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 103.

Efecto de la temperatura en el comportamiento mecánico de aleaciones de aluminio reforzadas con carburo de silicio

J. Oñoro, C. Ranninger
Dept. Ingeniería y Ciencia de los Materiales. ETSI Industriales.
Universidad Politécnica de Madrid, España

M.D. Salvador
Dept. Ingeniería Mecánica y de Materiales. ETSI Industriales.
Universidad Politécnica de Valencia, España

L.E.G. Cambronero
Dept. de Ingeniería de Materiales. ETSI Minas.
Universidad Politécnica de Madrid, España

RESUMEN

La utilización de elementos reforzadores en las aleaciones de aluminio, permite obtener materiales con mejores propiedades mecánicas, tribológicas y térmicas que las aleaciones convencionales. En este trabajo se han estudiado las propiedades, en función de la temperatura, de las aleaciones de aluminio 6061 y 7015 reforzadas con partículas cerámicas de carburo de silicio. El material compuesto fue obtenido por sinterización mediante extrusión en caliente de los polvos prealeados y el refuerzo cerámico. Las propiedades mecánicas de las muestras obtenidas una vez tratadas térmicamente, han sido ensayadas a diferentes temperaturas hasta los 500ºC. Se han ensayado muestras de las mismas aleaciones sin refuerzo para evaluar el efecto del mismo en el comportamiento mecánico. Los resultados muestran como el refuerzo produce una mejora del comportamiento mecánico para ambas aleaciones a todas las temperaturas ensayadas. La aleación 7015 presenta un mejor comportamiento mecánico a temperaturas bajas, mientras que a temperaturas elevadas el comportamiento de ambas aleaciones se va igualando.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos de matriz metálica son materiales de gran atractivo ya que sus propiedades pueden ser mejoradas con la adición de un determinado refuerzo. En particular los materiales compuestos de matriz de aluminio (MCMA) debido a su ligereza han sido estudiados ampliamente utilizando diferentes tipos de refuerzos (Doel et al. 1993) (Lee et al. 2000). Los MCMA reforzados con partículas cerámicas ofrecen un proceso de fabricación relativamente simple y propiedades casi isotrópicas en comparación con los materiales compuestos reforzados con fibras. Adicionalmente, estos compuestos presentan alta resistencia mecánica y rigidez, resistencia mejorada a la termofluencia y mejor comportamiento al desgaste. Presentando además, buena

conductividad térmica y eléctrica. Todas estas propiedades hacen de los MCMA potenciales candidatos para un ancho rango de aplicaciones en las industrias automovilística, ferroviaria, aeroespacial, etc. Debido a ello se han realizado importantes estudios para identificar las relaciones existentes entre microestructura y propiedades mecánicas de los MCMA con diferentes tipos de refuerzos, tanto utilizando partículas como fibras. Las partículas reforzadoras analizadas incluyen nitruros, boruros, carburos y óxidos. En estos trabajos se han estudiado forma, tamaño, orientación y fracción volumétrica de los refuerzos, y su influencia en los mecanismos de fractura y modos de fallo de estos materiales (Hambleton et al. 2001).

Existe una tendencia general, en la industria de la automoción, de reemplazar los aceros por aleaciones de aluminio para reducir el peso de equipos y estructuras. Una de las principales limitaciones de las aleaciones de aluminio es su perdida de propiedades mecánicas al aumentar la temperatura de servicio. La utilización de MCMA reforzados con partículas cerámicas mejora la resistencia mecánica a temperatura ambiente y el comportamiento a temperatura elevada. La evaluación del comportamiento a tracción en caliente se utiliza especialmente para analizar la seguridad de un material frente a sobrecargas mecánicas o térmicas de corta duración. En este trabajo se ha estudiado el comportamiento mecánico al variar la temperatura de dos materiales compuestos con matriz formada por las aleaciones de aluminio 6061 y 7015 reforzadas con carburo de silicio, las propiedades obtenidas se han comparado con las de estas mismas aleaciones fabricadas sin refuerzo. También se ha analizado el efecto de la temperatura y el refuerzo en el comportamiento a fractura de estos materiales.

2. TÉCNICA EXPERIMENTAL

Los polvos de aluminio prealeados han sido fabricados mediante atomización por argon de la aleación fundida, obteniéndose un tamaño de partícula inferior a 75 μm y forma esférica (Figura 1).

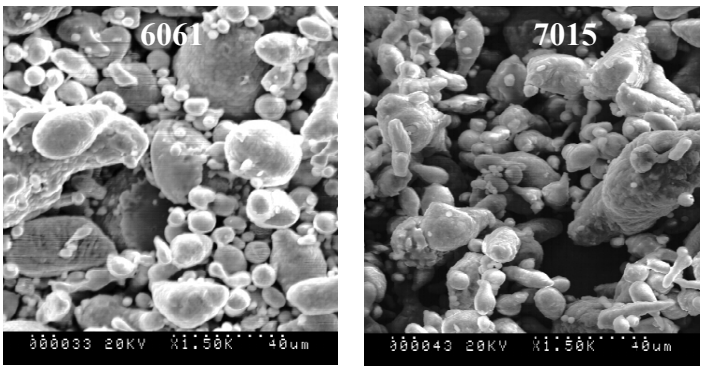


Figura 1.- Morfología de los polvos prealeados utilizados en la fabricación de los MCMA.

Las aleaciones utilizadas para la fabricación de las matrices han sido dos: 6061 (Al-0.65Si-0.87Cu-0.23Cr, <0.2Fe), y 7015 (Al-5.96Zn-0.63Si-1.04Mg-0.23Cu-0.21Cr-

0.04Fe). Las partículas de carburo de silicio (SiC) tenían unas dimensiones entre 6 y 8 μm. Antes de realizar la aleación mecánica, las partículas de aluminio y de carburo fueron mezcladas en un molino de bolas planetario durante doce minutos a 150 rpm. La aleación mecánica fue realizada a continuación en un tambor refrigerado por agua durante treinta minutos a 500 rpm. La atmósfera durante el molido consistió en un flujo de argón de 100 cm^3/h.

Los polvos una vez mezclados fueron compactados en un cilindro de 25 mm de diámetro a una presión de 200 MPa. Los cilindros fueron precalentados a 150ºC y protegidos con una delgada película de una suspensión de grafito en aceite. El material fue calentado a 500ºC y extruido en barras de 10 mm de diámetro y unos 200 mm de longitud. La relación de extrusión fue de 5:2 a una velocidad de 1 mm/s utilizándose una presión máxima de 400 MPa. Tras la extrusión las barras se enfriaron al aire y se trataron térmicamente. Los tratamientos de bonificado fueron los siguientes:

6061: calentamiento durante 1 hora a 530ºC, temple en agua, maduración a 175ºC durante 8 horas.
7017: calentamiento durante 1 hora a 515ºC , temple en agua, maduración a 120ºC durante 6 horas.

Una información más detallada sobre la fabricación y extrusión de los polvos y los tratamientos térmicos realizados se puede consultar en un trabajo anterior: Cambronero et al. (2002).

Se ha realizado una caracterización metalográfica de las muestras para identificar la distribución y morfología de los carburos en el interior de la matriz de aluminio. Todas las barras fabricadas han presentado una distribución homogénea de carburos (Figura 2). Se fabricaron adicionalmente barras de las aleaciones 6061 y 7015 sin partículas reforzadoras para ser ensayadas y evaluadas como materiales de referencia.

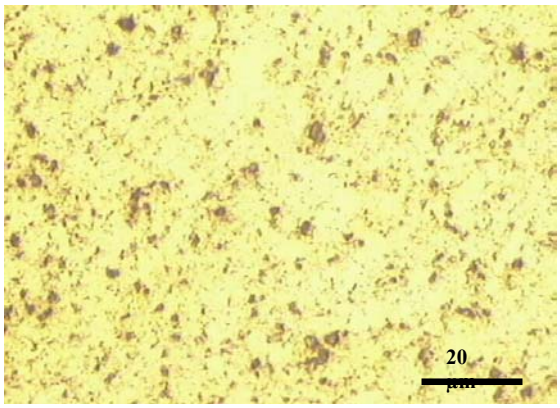


Figura 2.- MCMA. 6061 con refuerzo de SiC.

La dureza de las muestras fue obtenida, utilizando un penetrador Vickers con carga de 3 N aplicada durante 15 segundos, sobre una sección transversal de las barras extruidas,

tomando como resultado el valor medio de cinco medidas. Los ensayos de tracción se realizaron en una máquina universal de ensayos. Todos los ensayos se realizaron a velocidad de desplazamiento constante del pistón (2 mm/min). Los ensayos a elevada temperatura se realizaron en un horno atmosférico con tres zonas independientes de calentamiento que permiten un mejor control de la temperatura del ensayo. Las muestras fueron introducidas dentro del horno y, una vez estabilizada la temperatura dentro del mismo, se esperaban diez minutos antes de comenzar el ensayo.

Se ha realizado la caracterización de las superficies de fractura mediante microscopía electrónica de barrido, donde se ha prestado especial atención al posible efecto de los carburos en los mecanismos de rotura y la morfología de las fracturas obtenidas. Se han comparado las roturas producidas en muestras con y sin refuerzo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los análisis por microscopía óptica y electrónica han mostrado una distribución uniforme de SiC en los MCMA de ambas aleaciones 6061 y 7015, como ha podido verse en la Figura 2. No se ha producido ninguna evidencia de reacción entre los carburos y la matriz de aluminio durante los tratamientos de solubilización.

Los resultados de los ensayos de dureza a temperatura ambiente son mostrados en la Tabla 1. En ellos se puede ver como se produce un importante incremento de dureza de 80 HV hasta 124 HV para la aleación 6061, mientras que el incremento es menor de 138 HV hasta 149 HV para la aleación 7015. Los valores de dureza obtenidos tuvieron pequeña dispersión debido a la distribución uniforme del refuerzo en ambas aleaciones. El mayor incremento de dureza de la aleación 6061 se debe que es una matriz inicialmente más blanda, por tanto, las partículas endurecedoras han producido un mayor efecto. Sin embargo la dureza final sigue siendo más baja que la obtenida para la matriz de la aleación 7015.

MATERIAL	6061	6061+SiC	7020	7020+SiC
DUREZA HV3	80	124	138	149

Tabla 1. Dureza a temperatura ambiente de los materiales estudiados.

Los resultados de los ensayos de tracción a diferentes temperaturas se muestran en la Figura 3. Aquí se puede apreciar como la aleación de aluminio 7015 presenta unas propiedades de carga de rotura más altas tanto en el MCMA reforzado con SiC, como en la matriz sin refuerzo. A todas las temperaturas el MCMA presenta unas propiedades de resistencia más altas, aunque esta diferencia se va reduciendo a medida que la temperatura aumenta, de manera que a 500ºC la aleación sin refuerzo y el MCMA presentan unas propiedades muy próximas. Un comportamiento similar, aunque con valores más bajos se puede apreciar en la aleación 6061.

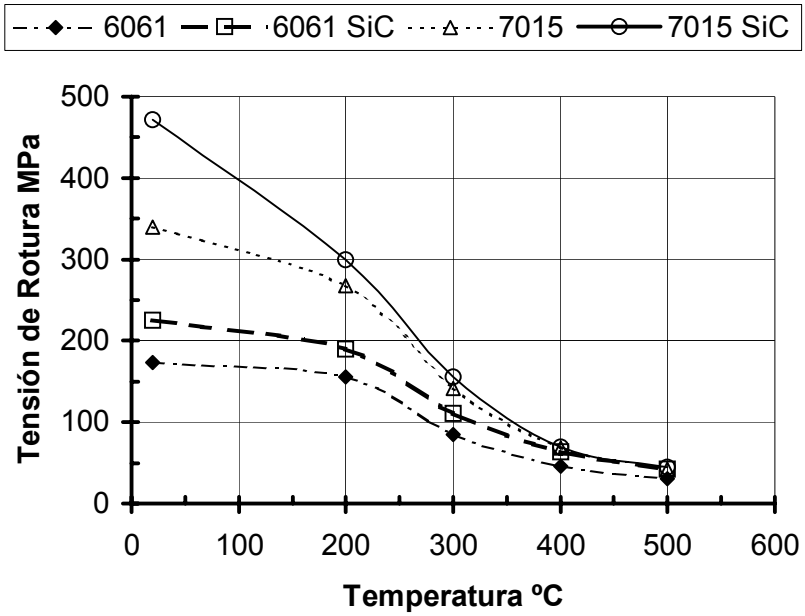


Figura 3.- Tensión de rotura de los MCMA en función de la temperatura

En análisis de la Figura 3 permite apreciar como ambas aleaciones presentan un comportamiento muy semejante al ir aumentando la temperatura. Las propiedades de ambas aleaciones van disminuyendo al aumentar la temperatura, como era de esperar. Este descenso aunque se produce de una manera uniforme, corresponde a la superposición de varios procesos distintos de ablandamiento. La disminución de propiedades empieza a ser significativa en torno a los 200ºC. Entre 200 y 300ºC se produce una reducción de los valores la resistencia de ambas aleaciones a valores inferiores a la mitad de los que alcanzaban a temperatura ambiente. Este descenso es debido a la pérdida del tratamiento térmico de bonificado, al producirse un crecimiento de las fases metaestables precipitadas durante la maduración hasta convertirse en precipitados incoherentes, haciendo que las propiedades mecánicas sufran una importante disminución (ASM 1993). Entre 300 y 400ºC las propiedades de ambos materiales tienden a igualarse, en este intervalo las mayores propiedades mecánicas de la aleación 7015 debidas a la mayor cantidad de aleantes en solución sólida pierde parte de su efecto y su resistencia se debilita hasta valores muy próximos a la aleación 6061. Entre 400 y 500ºC la disminución de propiedades es menos significativa, estamos a unos valores muy bajos, tanto en los MCMA como en las aleaciones de referencia.

Durante todo en intervalo de temperaturas estudiadas se ha comprobado que los refuerzos de SiC han producido una mejora de las propiedades mecánica. Este aumento de propiedades ha ido perdiendo efectividad a medida que la temperatura ha ido en aumento, pero no ha dejado de ser significativo ni siquiera a la temperatura de 500ºC. Las partículas de carburo mejoran la resistencia principalmente por la transferencia de

carga de la matriz al refuerzo a través de las dislocaciones y del campo tensional formado alrededor de cada partícula. El módulo elástico SiC varía poco en el intervalo de temperaturas estudiado, no así la movilidad de las dislocaciones y el módulo elástico de la matriz de aluminio que tiene importantes variaciones. Al aumentar la temperatura la matriz de aluminio va reduciendo su capacidad de transmisión de carga y por tanto disminuye el efecto endurecedor del refuerzo.

El análisis fractográfico ha sido realizado sobre las muestras ensayadas. La Figura 4 muestra la variación macroscópica de la deformación hasta rotura producida en las muestras de MCMA 7015 al ir aumentando la temperatura de ensayo. Este comportamiento ha sido muy similar en las probetas de MCMA 6061 y en las dos aleaciones ensayadas sin refuerzo, aunque en estas últimas la deformabilidad ha sido mayor, especialmente a temperaturas bajas, donde se han obtenido superficies de fractura a 45º de la tensión principal causante de la rotura, que son características de las roturas dúctiles.

Figura 4.- Aspecto macroscópico de las fracturas del MCMA 7015 ensayado a temperaturas de 20, 200, 300, 400 y 500ºC.

La morfología macroscópica de las fracturas a temperatura ambiente de los MCMA ha presentado un cierto carácter frágil, como puede observarse en la Figura 4, donde la muestra ensayada a temperatura ambiente presenta un escalón central a 90º de la tensión principal. Al irse produciendo un aumento de la temperatura de los ensayos, la ductilidad del material se va incrementando. Según puede apreciarse en la Figura 4, a partir de 300ºC la rotura presenta una morfología de copa y cono, asimismo, al ir aumentando la temperatura se va verificando un notable aumento de la extricción y una disminución del área de la rotura final.

La apariencia micromorfológica de las superficies fracturadas puede apreciarse en la Figura 5, los MCMA tanto de matriz 6061 como 7015 presentan una morfología microscópicamente dúctil, con la presencia de una estructura de cúpulas en la interfase matriz-refuerzo. La rotura presentada en la Figura 5 ha sido obtenida en la zona central de la muestra, la presencia de cúpulas es debida a la matriz de aluminio, situándose las partículas de SiC en los huecos dejados por dichas cúpulas como puede apreciarse en la misma. Una morfología similar, aunque en este caso sin la presencia de los carburos, se

ha apreciado en las aleaciones sin refuerzo. También se ha observado que la fractura no crece por un efecto de fractura del refuerzo, que mantiene su forma inicial después de la rotura como puede apreciarse en la Figura 5. El crecimiento de la fractura se ha producido por la interfase matriz-refuerzo.

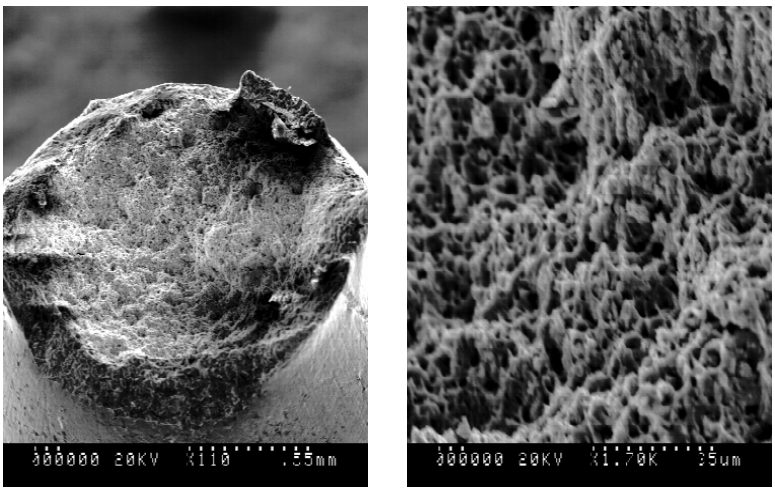


Figura 5. Aspecto macro y micromorfológico de la fractura de MCMA 7015 ensayado a 400ºC.

4. CONCLUSIONES

Los refuerzos de SiC en los MCMA 6061 y 7015 presentan una estabilidad elevada en la matriz durante los procesos de fabricación, tratamientos térmicos y ensayos a alta temperatura realizados.

Los refuerzos de SiC producen un incremento en las propiedades mecánicas, tanto de dureza como de resistencia mecánica, a temperatura ambiente en las dos matrices de aluminio estudiadas 6061 y 7015.

Los refuerzos de SiC producen un incremento de dureza y de resistencia mecánica a tracción a temperaturas hasta 500ºC, aunque el incremento de propiedades se hace menos marcado a medida que aumenta la temperatura. La aleación 7015, de propiedades mecánicas inicialmente más altas, sufre una mayor reducción de propiedades con la temperatura, aproximándose a 500ºC a las propiedades de la aleación 6061.

El análisis de las superficies fracturas muestran un aumento notable de la ductilidad al aumentar la temperatura. Ambos MCMA 6061 y 7015 han presentado a todas las temperaturas ensayadas una morfología de rotura dúctil con presencia de cúpulas en las que se hacían patentes los refuerzos de SiC.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la CICYT la financiación concedida que ha hecho posible la realización de este proyecto.

REFERENCIAS

ASM Special Handbook. (1993). *Aluminum and Aluminum Alloys*, Ed. J.R. Davis. ASM. Materials Park. OH. USA.

CAMBRONERO, L.E.G. et al. (2002) Propiedades tribológicas de las aleaciones AA6061 y AA7020 reforzadas con cerámicas. *VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos, Gandía, España,* pp. 107-113.

DOEL, T.J.A. LORETTO, M.H. and BOWEN, P. (1993). Mechanical properties of aluminium-based particulate metal-matrix composites. *Composites, 24, pp. 270-275.*

HAMBLETON, R. JONES, H. and RAINFORTH W.M. (2001) Effect of alloy composition and reinforcement with silicon carbide on the microstructure and mechanical properties of three silicide dispersion strengthened aluminium alloys. *Mat. Science and Engineering A, 304-306, pp. 524-528.*

LEE, W.S. et al. (2000) The effects of temperature and strain rate in the properties of carbon-fiber-reinforced 7075 aluminum alloy metal-matrix, *Composite Science and Technology, 60, pp. 1910-1983.*

Propiedades mecánicas del material compuesto Mg-5(%vol)Ti-5(%vol)Y_2O_3

P. Pérez, G. Garcés, P Adeva.
Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, CENIM (CSIC), Avda. Gregorio del Amo 8, 28040 , Madrid, España

RESUMEN

En el presente estudio se han sintetizado materiales compuestos de matriz magnesio reforzados por una mezcla a partes iguales de partículas metálicas de titanio y cerámicas de itria. El material fue obtenido mediante una ruta pulvimetalúrgica que incluye las etapas de mezcla, compactación uniaxial en frío y extrusión a 400°C. Las propiedades mecánicas del material fueron determinadas entre temperatura ambiente y 500°C mediante ensayos de tracción en la dirección de extrusión, y comparadas con las de los materiales compuestos reforzados con la misma fracción en volumen, 10%, del refuerzo exclusivamente metálico o cerámico. Los resultados demuestran que el material reforzado con la mezcla de titanio e itria presenta valores casi tan elevados como los del material reforzado con el cerámico, pero con una ductilidad mayor que la de éste último.

1. INTRODUCCIÓN

La baja resistencia mecánica del magnesio y sus aleaciones han limitado su uso en numerosas aplicaciones, especialmente en aquellas que deben soportar temperaturas superiores a 150°C. Por encima de esta temperatura, la activación del deslizamiento en planos prismáticos o piramidales es responsable de una disminución considerable de su resistencia mecánica. Sin embargo, la baja densidad del magnesio, propiedad que la hace muy interesante para la industria del transporte al reducir el consumo de combustibles y de las consiguientes emisiones contaminantes, ha auspiciado el desarrollo de nuevas familias de aleaciones de magnesio con propiedades mecánicas más elevadas (Luo 2004). La mejora de las propiedades mecánicas, a través del control de la composición química y del tratamiento termomecánico, se ha conseguido sobre todo a bajas temperaturas, pero apenas se ha conseguido aumentar la temperatura de trabajo hasta 200-250°C.

El diseño de materiales compuestos de matriz magnesio es una buena alternativa para obtener materiales con elevadas propiedades mecánicas y alta resistencia a la fluencia. Los refuerzos que generalmente se han empleado son cerámicos (Al_2O_3, Y_2O_3, TiB_2, Mg_2Si, SiC, B_4C, etc...). Se sabe que la presencia refuerzos cerámicos apenas aumentan el límite elástico del material, pero producen una disminución apreciable del alargamiento a rotura (Krishnadev et al. 1993**)**. Este comportamiento se ha asociado a una intercara matriz-refuerzo débil, muchas veces causada por una reacción química entre el refuerzo y la matriz durante el procesado del material compuesto, especialmente favorecido en los procesos que implican la presencia de una fase líquida, porosidad o por la generación de daño durante la deformación.

Más recientemente se han desarrollado materiales compuestos de matriz magnesio reforzados con partículas metálicas. En este caso se han empleado metales ligeros inmiscibles en el magnesio, como el titanio, que excluyen el riesgo de la formación de fases que debiliten la intercara matriz-refuerzo (Pérez et al. 2004).
El objetivo del presente estudio es analizar la influencia que tiene sobre las propiedades mecánicas del magnesio la adición en proporciones iguales, 5 % en volumen, de un refuerzo cerámico, Y_2O_3 y otro metálico, titanio. Dichos resultados se comparan con las propiedades mecánicas de dos materiales compuestos reforzados con un 10 % en volumen de Y_2O_3 y un 10 % en volumen de titanio, respectivamente. Se ha utilizado como matriz magnesio de pureza comercial, en vez de aleaciones de magnesio, para eliminar la influencia de ciertas variables, como la presencia de segundas fases, precipitados, etc, en las propiedades mecánicas del material compuesto.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los diferentes materiales compuestos, Mg-5Ti-5Y_2O_3, Mg-10Ti y Mg-10Y_2O_3, donde el titanio y el Y_2O_3 están expresados en porcentaje en volumen, fueron procesados mediante una vía pulvimetalúrgica. En un molino de bolas, se mezclaron para cada material compuesto durante 3 h a 100 r.p.m. polvos comerciales de magnesio puro con un tamaño de partícula inferior a 45 μm con la fracción correspondiente de polvos de titanio, con un tamaño inferior a 25 μm y/o Y_2O_3 con un tamaño inferior a 1 μm. En todos los casos la mezcla se realizó al aire y la relación entre la masa de las bolas y la masa de los polvos fue de 4/1. La mezcla fue posteriormente compactada uniaxialmente en frío hasta alcanzar una densificación cercana al 90 %. Finalmente, el material fue extruido a 400°C con una relación de extrusión de 18/1.
La caracterización microestructural del material así como la observación de las superficies de fractura de las muestras ensayadas se efectuó mediante microscopía óptica (MO) y electrónica de barrido (MEB). Las propiedades mecánicas del material se determinaron mediante ensayos de tracción en la dirección de extrusión entre temperatura ambiente y 500°C, a una velocidad de deformación de 10^{-4} s^{-1}. De las barras se mecanizaron probetas cilíndricas de 3 mm de diámetro y 10 mm de longitud de ensayo.

3. RESULTADOS

1.1 Caracterización microestructural

El tamaño de grano de los polvos de magnesio depende de su tamaño. Debe tenerse en cuenta que el tamaño de los polvos puede oscilar entre partículas de décimas de micra hasta partículas de 45 μm. Así, el tamaño de grano disminuye al disminuir el tamaño de las partículas del polvo de magnesio. La Figura 1 muestra la microestructura inicial de una partícula de polvo de magnesio. Él tamaño del grano es bastante heterogéneo, oscilando entre 1 y 8 μm.
Durante la extrusión, el refuerzo se coloca en las fronteras originales de las partículas de polvo. La distribución es diferente dependiendo del tipo de refuerzo. En el caso del Mg-10Ti, las partículas de titanio se encuentran homogéneamente distribuidas, a lo largo de las fronteras de partícula del polvo (Fig. 2a). En el caso del Mg-10Y_2O_3, las finas partículas de Y_2O_3 se distribuyen continuamente a lo largo de estas fronteras, y en algunos casos aparecen como aglomerados de partículas (Fig. 2b). Finalmente, tanto el refuerzo de titanio como el de Y_2O_3 están homogéneamente distribuidos en el material

compuesto Mg-5Ti-5Y_2O_3 (Fig. 2c). En este material, la itria no llega a aglomerarse, y aparece bien dispersa a lo largo de las fronteras de las partículas de magnesio. Además, se observan pequeñas partículas de MgO, que se generan por la rotura de las capas de óxido existentes en la superficie de las partículas originales de magnesio.
El tamaño de grano en todos los materiales compuestos es muy fino, alrededor de 1-3 μm, y no se ve afectado por el tipo de refuerzo. La figura 2d, presenta la estructura del grano en la matriz de magnesio en el material compuesto mixto. Se puede comprobar

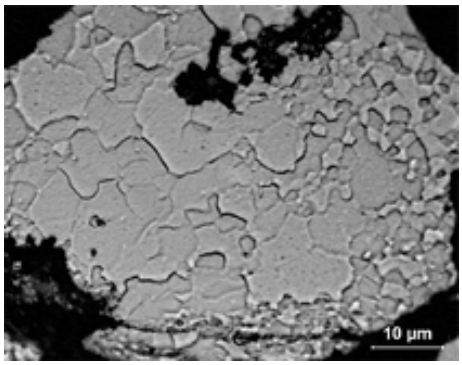


Fig. 1 - Microestructura inicial de los polvos de magnesio.

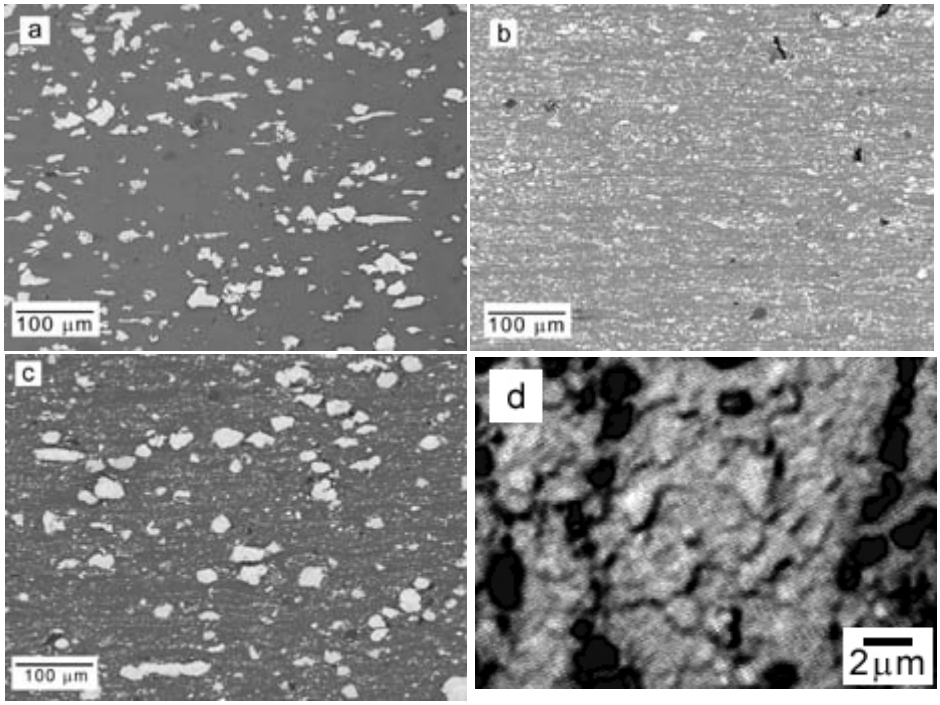


Fig. 2 -Microestructura de los diferentes materiales compuestos objeto del presente estudio. (a) Mg-10Ti. (b) Mg-10Y_2O_3. (c) Mg-5Ti-5Y_2O_3. (d) Estructura del grano en el Mg-5Ti-5Y_2O_3.

que el tamaño de grano en este material es inferior a 1.5 μm, menor que el del polvo original de magnesio. Esto indica que durante la extrusión se produce la recristalización de la matriz de magnesio. Este fenómeno es estimulado por la presencia de las partículas de refuerzo.

1.2 Propiedades mecánicas

La Fig. 3 presenta las curvas tensión real-deformación real para los diferentes materiales compuestos. Dichas curvas se caracterizan por un cierto endurecimiento en el periodo inicial de la deformación, que es seguido por un periodo estacionario, en el caso de los materiales reforzados con partículas de titanio y por una disminución gradual de la tensión en el material reforzado con partículas cerámicas. Todas las aleaciones muestran altos valores de resistencia a temperatura ambiente, entre 225 y 244 MPa, que tienden a disminuir de un modo progresivo a medida que aumenta la temperatura de ensayo, de tal modo que a 500°C la resistencia máxima se sitúa alrededor de 20 MPa. Existen pequeñas diferencias en los valores del límite elástico y de la resistencia máxima dependiendo de la naturaleza del refuerzo. El material reforzado con Y_2O_3 muestra los valores más elevados de límite elástico y resistencia máxima, mientras que el material reforzado con titanio es quien los presenta más bajos (Tabla 1). Tales diferencias no son muy acusadas, alrededor de un 10% a temperaturas inferiores a 300°C y entre un 15 y un 20% a temperaturas superiores. Un comportamiento opuesto se observa al comparar los valores de alargamiento a rotura. El material compuesto mixto presenta valores intermedios (ver Tabla 1). En los tres

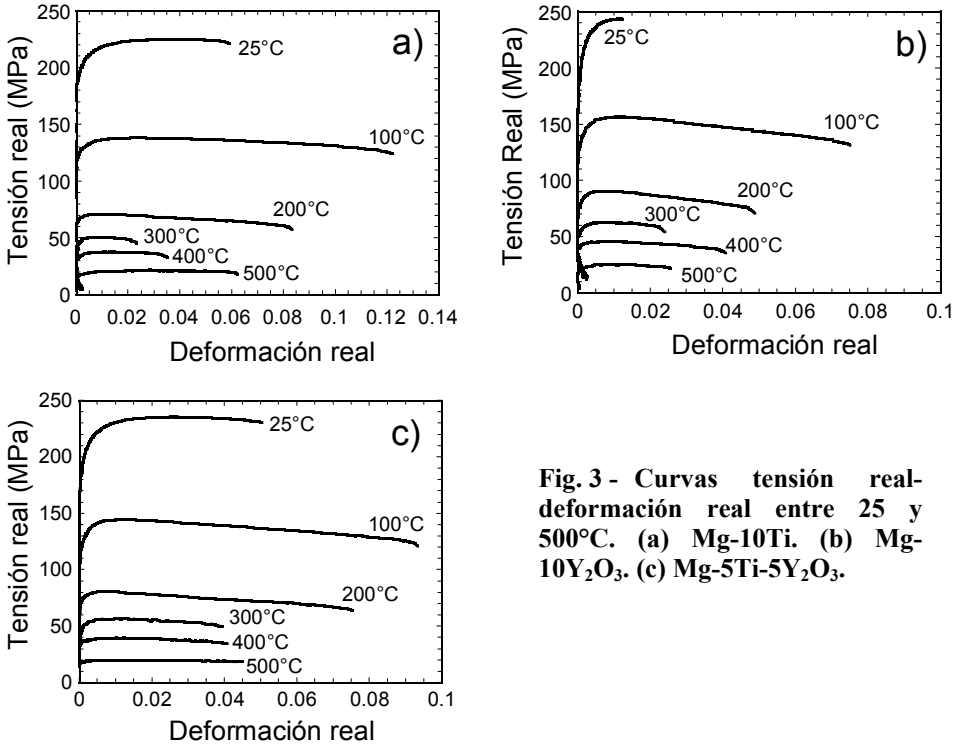


Fig. 3 - Curvas tensión real-deformación real entre 25 y 500°C. (a) Mg-10Ti. (b) Mg-10Y_2O_3. (c) Mg-5Ti-5Y_2O_3.

materiales compuestos los mayores alargamientos se alcanzaron en los ensayos realizados a 100°C.

Material	**T (°C)a**	**LE (MPa)**	**RM (MPa)**	**AL (%)**
Mg-10Ti	25	201	225	5.9
	100	128	139	12.2
	200	68	71	8.3
	300	48	51	2.2
	400	35	37	3.5
	500	18	21	6.2
Mg-10Y_2O_3	25	220	244	1.2
	100	144	156	7.5
	200	86	91	4.8
	300	59	63	2.4
	400	44	46	4.1
	500	23	25	2.5
Mg5Ti-5Y_2O_3	25	207	235	5
	100	132	145	9.2
	200	78	81	7.5
	300	52	57	3.9
	400	38	40	4.1
	500	20	21	4.5

Tabla 1. Variación del límite elástico (LE), resistencia máxima (RM) y alargamiento a rotura (AL) en función de la temperatura de ensayo para cada uno delos materiales compuestos ensayados.

1.3 Superficies de fractura

La observación de las superficies de fractura de las muestras ensayadas muestra una rotura dúctil típica de materiales procesados por técnicas pulvimetalúrgicas. El tipo de fractura es muy similar en todos los materiales compuestos, si bien existen características típicas vinculadas a cada tipo de refuerzo. En la figura 4 se presentan las superficies de fractura de los materiales compuesos Mg-10Ti y Mg-5Ti-5Y_2O_3 ensayadas a temperatura ambiente. Macroscópicamente se aprecian grandes cavidades, que corresponden a zonas donde originalmente había partículas de titanio. No se produce la desunión entre la matriz de magnesio y el refuerzo de titanio, sino que deformación plástica que soporta en esas regiones la propia matriz de magnesio hace que pueda deformar alrededor de la partícula de titanio. Igualmente, se intuye el contorno correspondiente a las partículas originales de polvo. Microscópicamente, se observan gran número de microcavidades, que en el caso del material del titanio están asociadas a la presencia de partículas nanométricas de MgO. En el Mg-5Ti-5Y_2O_3, también hay microcavidades asociadas a la presencia de las partículas de Y_2O_3. Este aspecto puede ser claramente visto en la Fig. 5, correspondiente al material ensayado a 300°C. Se puede comprobar que el tipo de fractura a 300°C es análogo al observado a más altas temperaturas. La imagen de electrones retrodispersados permite distinguir en el interior de algunas microcavidades partículas de Y_2O_3 (mayoría de los pequeños puntos o regiones que aparecen con una tonalidad blanca). La formación de estas

microcavidades indica que la deformación que experimenta la matriz alrededor de las partículas de Y_2O_3 no puede ser soportada por la intercara matriz-refuerzo cerámico, nucleándose una microcavidad. En la imagen de electrones retrodispersados, se observan numerosos puntos blancas, que corresponden a fases constituidas por elementos de mayor número atómico (generalmente titanio o Y_2O_3).

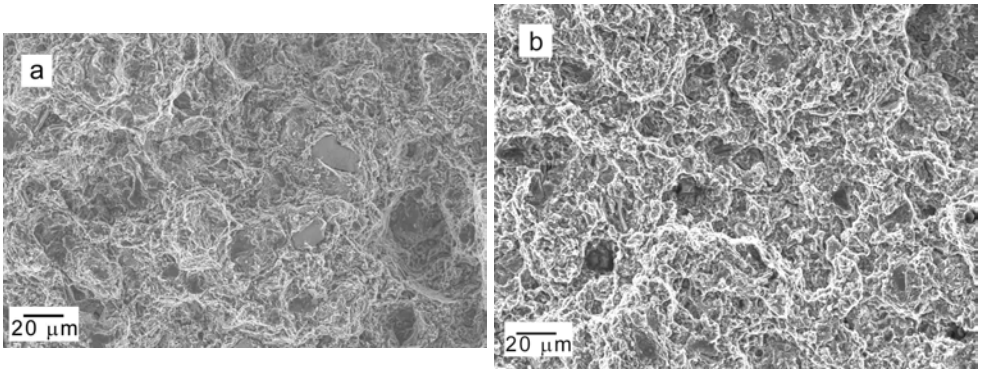


Fig. 4 – Superficies de fractura a temperatura ambiente. (a) Mg-10Ti. (b) Mg-5Ti-5Y_2O_3.

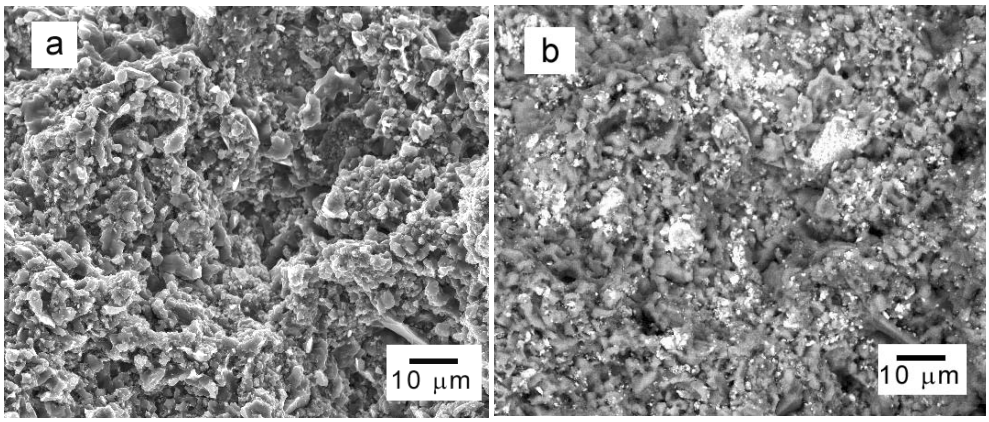


Fig. 5 – Superficie de fractura del material compuesto Mg-5Ti-5Y_2O_3 ensayado a 300°C. (a) Imagen de electrones secundarios. (b) Imagen de electrones retrodispersados

4. DISCUSIÓN

Los ensayos de tracción han demostrado que las propiedades mecánicas de materiales compuestos de matriz magnesio puro obtenidas por una ruta pulvimetalúrgica no varían prácticamente con el tipo de refuerzo, cerámico o metálico, ni con el tamaño del mismo. Muy probablemente las propiedades mecánicas están influidas por el procesado pulvimetalúrgico. Durante la extrusión se produce una gran deformación del polvo de magnesio, pero la identidad de las partículas originales del polvo no se pierde. Las

partículas de óxido resultantes de la fractura de la película de óxido que cubre las partículas de magnesio originales se alinean en las fronteras del polvo extruido e impiden que el grano. Este hecho se acentúa en el material reforzado con partículas de Y_2O_3, ya que por el pequeño tamaño del refuerzo cerámico, inferior a 1 μm, se encuentra también distribuido homogéneamente en las fronteras del polvo de magnesio. Por otra parte, la separación entre las partículas de titanio es mayor incluso que el tamaño de grano del material, con lo que su presencia no contribuye a dificultar el crecimiento del grano. Hay que destacar la elevada estabilidad térmica del material. Así, el tamaño de grano permanece estable hasta 400°C, y solo en los ensayos a 500°C se produce un ligero crecimiento.

La adición del refuerzo, ya sea cerámico o metálico, causa una disminución del tamaño de grano del material compuesto respecto al del polvo demagnesio original. Este afino del grano indica que durante la extrusión la deformación es lo suficientemente grande como para que esa fina estructura pueda recristalizar. Puesto que tal afino del grano no se ha observado en el magnesio puro obtenido a través de la misma vía pulvimetalúrgica (Garcés et al. 2005), se puede concluir que la fracción en volumen del refuerzo es suficiente para estimular la recristalización de la matriz de magnesio.

Considerando que la matriz es magnesio puro, todos los materiales presentan elevados valores del límite elástico y resistencia mecánica, con una cierta ductilidad, especialmente en el caso de los materiales compuestos que contienen titanio como refuerzo. En general, estos valores son superiores a aquellos de materiales compuestos de matriz magnesio puro obtenidos por colada. Aunque las diferencias entre los distintos materiales son pequeñas, se observa una dependencia con el tipo de refuerzo. Distintos mecanismos pueden contribuir a su endurecimiento, alguno de los cuales son comunes para todos los materiales tales como el afino del tamaño de grano, refuerzo producido por las partículas de MgO o el debido a la textura del material, mientras que otros son inherentes al refuerzo como sus propiedades mecánicas (diferentes para el titanio o el Y_2O_3), tamaño, morfología, o fracción en volumen.

Experimentalmente se ha verificado que el magnesio verifica la ley de Hall-Petch hasta temperaturas cercanas a 300°C (Ono et al. 2003). Cabría esperar que ligeras variaciones en el tamaño de grano puedan contribuir a subir o bajar la resistencia mecánica del material compuesto. En cuanto al efecto producido por la dispersión de pequeñas partículas de MgO, no cabe esperar que influya en las diferencias observadas puesto que las condiciones del procesado han sido las mismas para todos los materiales compuestos. Un factor que puede influir es la textura del material compuesto. Es bien conocido que la adición del refuerzo disminuye la intensidad de la textura del material al distorsionar el flujo de la matriz en su entorno. Así, se ha demostrado que la textura del material compuesto reforzado con SiC es inferior a la textura del magnesio puro obtenido siguiendo la misma ruta pulvimetalúrgica, fenómeno que explica la menor resistencia del material compuesto en relación con el magnesio puro (Garcés et al. 2005). Dado el diferente tamaño de las partículas de titanio e Y_2O_3, se podrían esperar pequeñas variaciones en la intensidad de la textura que pudieran explicar las pequeñas diferencias encontradas en las propiedades mecánicas. Actualmente se está estudiando como varía la textura del material con cada tipo de refuerzo a fin de conocer su influencia.

Por último, el tamaño del refuerzo puede influir en activar distintos mecanismos de deformación. El mayor tamaño del refuerzo de titanio, sugiere que el mecanismo que actúa es la transferencia de carga desde la matriz al refuerzo. Esta transferencia es muy efectiva ya que no se produce la descohesión entre ambas fases. Esta ausencia de

descohesión podría explicar la mayor ductilidad de los materiales, ya que en este caso la ruptura se produciría por la gran deformación del magnesio en las zonas circundantes a las partículas. Por el contrario, el mecanismo de Orowan debería operar en el material reforzado con Y_2O_3. Sin embargo, no se considera que sea muy efectivo ya que la mayoría de las partículas de refuerzo se sitúan en la frontera de grano, y la fracción que se encuentre en el interior del grano debe ser muy pequeña. De estar uniformemente distribuida en toda la matriz, la contribución del Y_2O_3 sería mayor. Un factor que afecta a la ductilidad es la naturaleza de la intercara magnesio/ Y_2O_3. la deformación en el magnesio no se acomoda del mismo modo en la intercara con el Y_2O_3, de modo que se nuclean cavidades que hacen que los alargamientos sean menores.

5. CONCLUSIONES

- El material compuesto Mg-5Ti-5Y_2O_3 presenta valores de límite elástico, resistencia máxima y alargamiento a rotura comprendidos entre los valores del Mg-10Ti y del Mg-10Y_2O_3.
- El refuerzo de titanio aumenta la ductilidad del compuesto ya que no existe descohesión en la intercara matriz-partícula de titanio.
- Las pequeñas diferencias en los elevados valores de la resistencia máxima entre los diferentes materiales compuestos pueden provenir de pequeñas variaciones en el tamaño de grano o en la intensidad de la textura.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la CAM la financiación a través del proyecto CAM07N 0075-2002. G. Garcés agradece al MEC la concesión de un contrato dentro del Programa Ramón y Cajal.

REFERENCIAS

LUO A.A. (2004), Recent magnesium alloy development forelevated temperature applications. *Int. Mater. Rev.* 49, 13-30.

KRISHNADEV M.R., ANGERS R., KRISHNADAS NAIR C.G. Y HUARD G (1993).The structure and properties of magnesium-matrix composites. *JOM* 8, 52-54.

PÉREZ P., GARCÉS G Y ADEVA P (2004). Mechanical properties of a Mg-10(vol.%)Ti composite. *Comp. Sci Tech.* 64, 145-151.

GARCÉS G, PÉREZ P Y ADEVA P (2005). Effect of the extrusion texture on the mechanical behaviour of Mg–SiC_p composites. *Scripta Mater.* 52. 615-619.

ONO N., NAKAMURA K Y MIURA S. (2003). Influence of grain boundaries on plastic deformation in pure Mg and AZ31 Mg alloy polycrystals. *Mater. Sci. For.* 419-422, 195-200.

Comparación de la resistencia a la corrosión de materiales compuestos A3xx.x/SiCp en medios clorurados tratados superficialmente mediante tratamientos dúplex SiO_2/Ce_2O_3

M. D. López, J. Rams,
Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos, 28933, Móstoles, Madrid, España
E-mail: mariadolores.lopez@urjc.es

A. Pardo, M.C. Merino, R. Arrabal
Departamento de Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Complutense, 28040, Madrid, España

RESUMEN
Se ha estudiado la resistencia a la corrosión de materiales compuestos de matriz de aluminio (A3xx.x/SiCp) modificados superficialmente con tratamientos dúplex de Ce y SiO_2. El Ce es aplicado superficialmente mediante tratamientos de conversión y electrolisis, y los recubrimientos de SiO_2 se aplican mediante la técnica sol-gel. Se realizaron diferentes recubrimientos dúplex combinando las técnicas anteriormente expuestas. La resistencia a la corrosión de los recubrimientos fue evaluada mediante ensayos gravimétricos en niebla salina según la norma ASTM B 117. La morfología de los recubrimientos y la naturaleza de los productos de corrosión fueron estudiadas mediante MEB, EDS y difracción de rayos X de incidencia rasante, con objeto de determinar la influencia de los tratamientos superficiales en el comportamiento de estos materiales frente al ambiente corrosivo. En general, los materiales modificados superficialmente presentan mejor comportamiento frente a la corrosión en niebla salina que los materiales sin tratar. Por otra parte, la modificación superficial con Ce, seguida de un proceso de recubrimiento de SiO_2 mediante la técnica sol-gel mejora la resistencia a la corrosión de los materiales compuestos A3xx.x/SiCp en ambientes clorurados.

Palabras clave: Recubrimientos; Sol-gel; SiO_2; Cerio; Conversión química; Niebla salina.

1. INTRODUCCION

Desde hace años se han realizado numerosas investigaciones enfocadas a la prevención de la corrosión tanto en aleaciones de Al como en materiales compuestos de matriz de Al. Entre los métodos de protección más utilizados se encuentran los sistemas de pintado, los recubrimientos de conversión, inhibidores orgánicos e inorgánicos, barreras térmicas, etc (Metrote et al. 2001, Twite et al. 1998, Chen et al. 1997).

El proceso sol-gel es una técnica utilizada para producir películas delgadas de óxido sobre determinados sustratos a temperaturas inferiores a las empleadas en los recubrimientos cerámicos tradicionales. Las capas de oxidación formadas sobre la superficie de los materiales, pueden actuar como una capa barrera que protege al material contra la corrosión. (Kato 1992, Osborne 2001, Schmidt et al. 1997).

En algunos sistemas de recubrimiento, la falta de estabilidad en la interfase recubrimiento/sustrato favorece la acumulación de agua e iones, y puede dar lugar a la formación de celdas de corrosión, con el consiguiente deterioro del recubrimiento. Por ello, el objetivo de este trabajo es evaluar la capacidad protectora de recubrimientos dúplex de Ce y SiO_2 en materiales compuestos de matriz de aluminio que operan en medios clorurados.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los materiales ensayados son aleaciones de aluminio A360 y A380 reforzadas con partículas de SiC. Como material de referencia se utilizó la aleación de moldeo A361. A todas las muestras se las sometió a un tratamiento de homogeneización a 500º C durante 2h y temple en agua. La composición química de las matrices de los materiales se muestra en la tabla 1.

Material	Elementos (% en masa)									
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Cr	Zn	Ti	Sr
A361	10,5	0,53	0,1	0,12	0,36	-	-	0,11	-	-
A360/SiC/10p	9,94	0,89	0,007	0,62	0,63	-	-	0,013	0,08	mod.
A360/SiC/20p	9,96	0,94	0,004	0,64	0,64	0,007	0,002	0,006	0,09	0,010
A380/SiC/10p	9,96	0,79	3,45	0,41	0,43	1,39	-	0,030	0,08	mod.
A380/SiC/20p	10,07	0,97	3,13	0,59	0,39	1,44	0,003	0,01	0,08	0,01

Tabla 1. Composición química de los materiales ensayados.

Las condiciones óptimas para realizar los recubrimientos de conversión con sales de Ce siguen la siguiente secuencia: a) desengrasado con alcohol isopropílico en baño de ultrasonidos durante 5 min a 25ºC; b) inmersión en una solución con 2000 ppm de Ce ($CeCl_3 \cdot H_2O$) en 3,5% de NaCl durante 1 h a 50ºC; c) lavado con agua y secado en una estufa a 105º C durante 30 min.

Los recubrimientos mediante electrodeposición de Ce siguen la secuencia: a) desengrasado con alcohol isopropílico en baño de ultrasonidos durante 5 min a 25ºC; b) inmersión en una solución de 75% éter mono-butílico del etilenglicol con 2000 ppm de sal lantánida ($CeCl_3.7H_2O$; $LaCl_3.7H_2O$) y 1,5% NaCl, y posterior aplicación de un potencial de 3 V durante 10 min a 25ºC; c) lavado con agua y secado en una estufa a 105ºC durante 2 h.

La secuencia para realizar los recubrimientos de SiO_2 mediante sol-gel fue la siguiente: a) desengrasado con alcohol isopropílico en baño de ultrasonidos durante 5 min a 25°C, b) inmersión en una solución de TEOS/Etanol/ H_2O en proporción 1:4:4 durante 1 min, c) extracción controlada a velocidad de 10cm/s, d) secado en estufa a 100°C durante una hora y e) tratamiento térmico en horno a 500°C durante 1 hora y posterior enfriamiento en el horno.

Los recubrimientos dúplex realizados fueron los siguientes: a) deposición de Ce mediante conversión y posteriormente recubrimiento con SiO_2 mediante sol-gel (C+S),

b) deposición de Ce mediante electrolisis y posterior recubrimiento con SiO_2 mediante sol-gel (E+S).

Para realizar las medidas electroquímicas de corriente continua se utilizó un montaje de tres electrodos. Como electrodo de referencia se utilizo Ag/AgCl como contraelectrodo grafito y como electrodo de trabajo los materiales objeto de estudio. Las medidas de polarización se realizaron con una velocidad de barrido de 0,1 mV/s desde -300mV hasta 400 mV con respecto al potencial de corrosión. La corriente de corrosión anódica se limitó a 5 mA.

En los ensayos gravimétricos de cámara de niebla salina, se prepararon probetas de unos 18 cm^2 desbastadas hasta grado P1200. Posteriormente se midieron sus áreas, pesaron y se lavaron con acetona. El ensayo en niebla salina se realizó según la norma ASTM B 117.

La caracterización de los materiales modificados superficialmente mediante el tratamiento dúplex de Ce y SiO_2, así como la de los productos de corrosión generados sobre la superficie de los materiales, se realizó por MEB, EDS y DRX de incidencia rasante.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Estudio microestructural

Los materiales ensayados presentan una microestructura típica de los materiales de moldeo. Los materiales con matriz A361 presentan tres tipos de fases diferentes: Si eutéctico en forma de agujas, cristales de α-AlFeSiMn y partículas de SiCp. Los materiales con matriz A380 presentan una microestructura similar, pero la presencia de Cu y Ni en su composición da lugar a la formación de tres tipos diferentes de compuestos intermetálicos: Al_2Cu, AlCuFeMn y AlCuNi (Pardo et al. 2003, Pardo et al. 2004). Cuando se realizan recubrimientos dúplex de Ce mediante conversión y electrolisis y posteriormente se procede al recubrimiento con SiO_2 mediante sol-gel se observa la presencia de óxido de Ce junto con una capa de SiO_2 (figura 1).

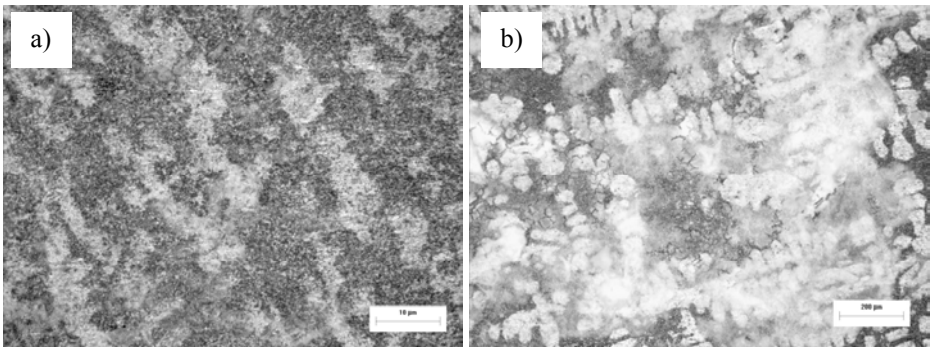


Fig. 1 - Imágenes de la superficie del material 360/SiCp/10p recubierto a) C+S, b) E+S.

3.2. Resultados electroquímicos

En la figura 2 se muestran las curvas de polarización correspondientes a los materiales compuestos sin recubrir y con tratamiento superficial dúplex, ensayados en una disolución de NaCl al 3,5% en masa a temperatura ambiente. El tratamiento superficial con Ce tanto por conversión química como por deposición electrolítica seguido un posterior recubrimiento con SiO_2 mediante sol-gel desplaza las curvas de polarización hacia valores de i_{corr} menores, aumentando la resistencia a la corrosión de los materiales en el medio ensayado.

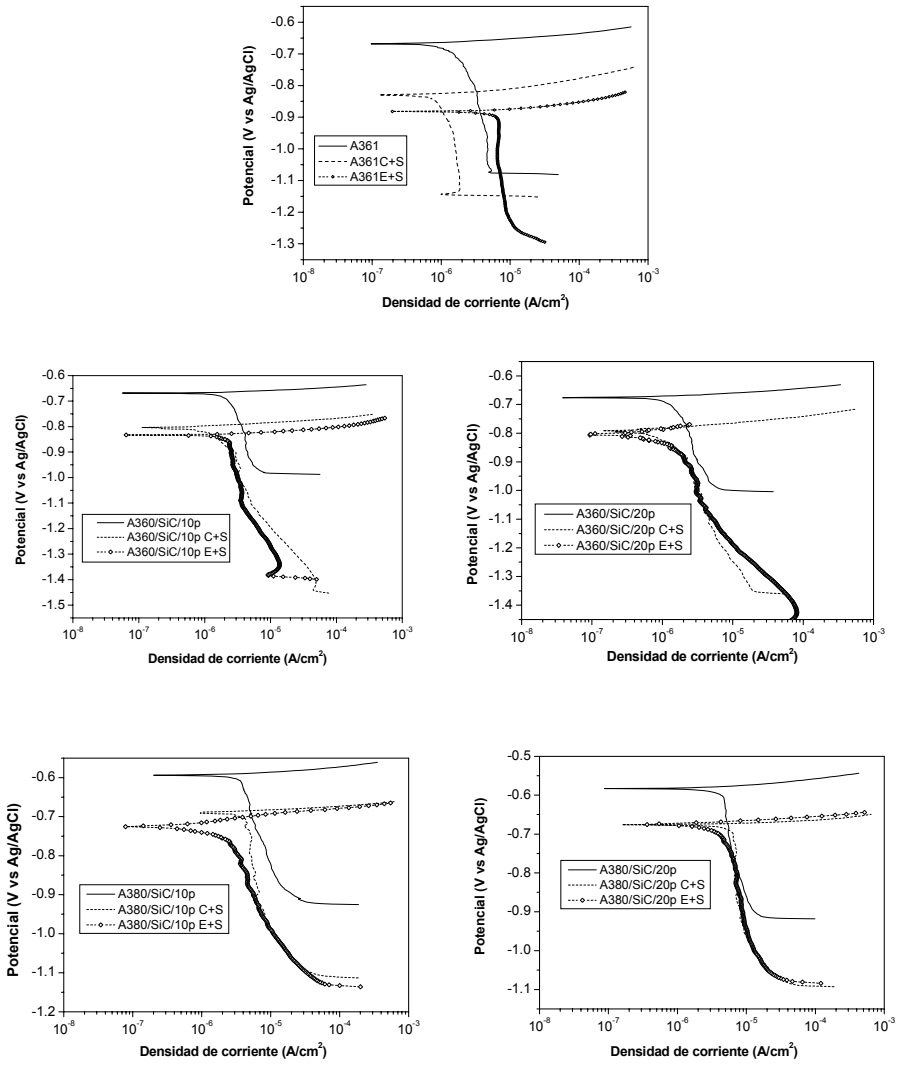


Fig. 2 - Curvas de polarización de los materiales con y sin recubrimiento ensayados en NaCl al 3.5 % en masa.

En la tabla 2 se presentan los valores de R_p obtenidos a partir de las curvas de polarización para los diferentes materiales ensayados en NaCl al 3.5% en masa a temperatura ambiente. La modificación superficial de los materiales mediante los recubrimientos dúplex Ce_2O_3/SiO_2 da lugar a un aumento de la resistencia de polarización, siendo este efecto algo más acusado en los materiales compuestos de matriz A380 cuando la deposición de Ce se realiza mediante electrolisis.

Material	Rp ($\Omega \cdot cm^2$)	Rp $_{C+S}$ ($\Omega \cdot cm^2$)	Rp $_{E+S}$ ($\Omega \cdot cm^2$)	Rp $_{C+S}$/Rp ($\Omega \cdot cm^2$)	Rp $_{E+S}$/Rp ($\Omega \cdot cm^2$)
A361	7536	8458	12867	1.12	1.71
A360/SiC/10p	2739	9720	13866	3.55	5.06
A360/SiC/20p	2714	16200	23070	5.97	8.50
A380/SiC/10p	1539	8220	12120	5.34	7.88
A380/SiC/20p	1591	10539	26040	6.62	16.37

Tabla 2. Valores de Rp correspondientes a los materiales con y sin recubrimientos ensayados en NaCl al 3.5% en masa.

La influencia de la modificación superficial en la velocidad de corrosión en NaCl al 3,5% en masa se observa en la figura 3. La presencia de óxido de Ce y una capa de SiO_2 sobre la superficie de los materiales disminuye significativamente la velocidad de corrosión. En el caso de los materiales con matriz A380, la reducción de velocidad es mayor en el caso de que la deposición de Ce se realice electrolíticamente, mientras que en los otros casos se consiguen resultados similares depositando Ce mediante conversión química.

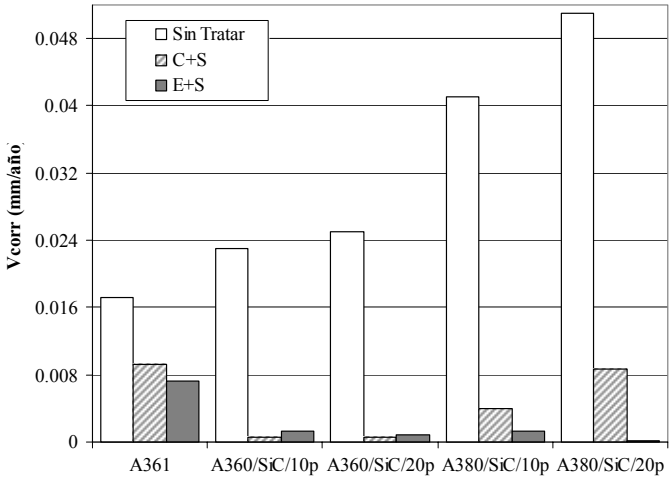


Fig. 3 - Velocidad de corrosión de los materiales con y sin recubrimiento ensayados en NaCl al 3.5% en masa.

3.3. Resultados gravimétricos

La figura 4 muestra la variación del aumento de masa en función del tiempo de exposición en niebla salina de los materiales ensayados. En todos los materiales ensayados se observa como la presencia del tratamiento dúplex CeO_3/SiO_2 disminuye apreciablemente la ganancia de masa, respecto a los materiales sin recubrir. El aumento de ganancia de masa está asociado a un mayor grado de degradación de estos materiales cuando operan en atmósfera salina.

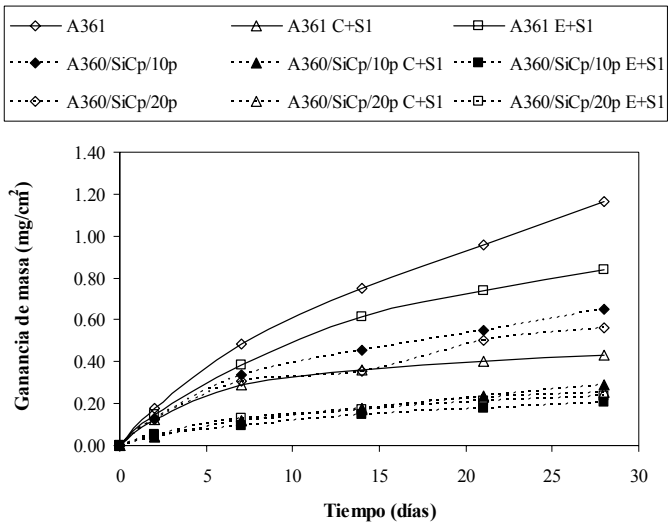


Fig. 4 - Variación de la ganancia de masa con el tiempo de ensayo en cámara de niebla salina.

3.4. Morfología y caracterización de los productos de corrosión

En la figura 5 se muestra la influencia del tratamiento dúplex Ce_2O_3/SiO_2 en la morfología superficial del material A360/SiCp/10p expuesto en atmósfera de niebla salina durante 28 días. El material no recubierto presenta una mayor degradación superficial, debida a la nucleación y crecimiento de una capa de productos de corrosión. El tratamiento dúplex con Ce y posterior recubrimiento con SiO_2 mediante sol-gel mejora significativamente el comportamiento a corrosión en niebla salina. El tratamiento con Ce bloquea la reacción catódica, inhibiendo parcialmente el crecimiento de la capa de productos de corrosión y reduciendo la degradación superficial.

El estudio realizado por DRX de incidencia rasante, para un ángulo de incidencia de 1°, correspondiente al material A360/SiC/10p expuesto 28 días en atmósfera salina se presenta en la figura 6. El producto de corrosión básico que se genera es $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (bayerita). En los materiales compuestos modificados superficialmente con Ce_2O_3/SiO_2 se observa la presencia de picos de intensidad elevados correspondientes a los constituyentes del material compuesto, lo que indica que en estos casos el espesor de los productos de corrosión es pequeño.

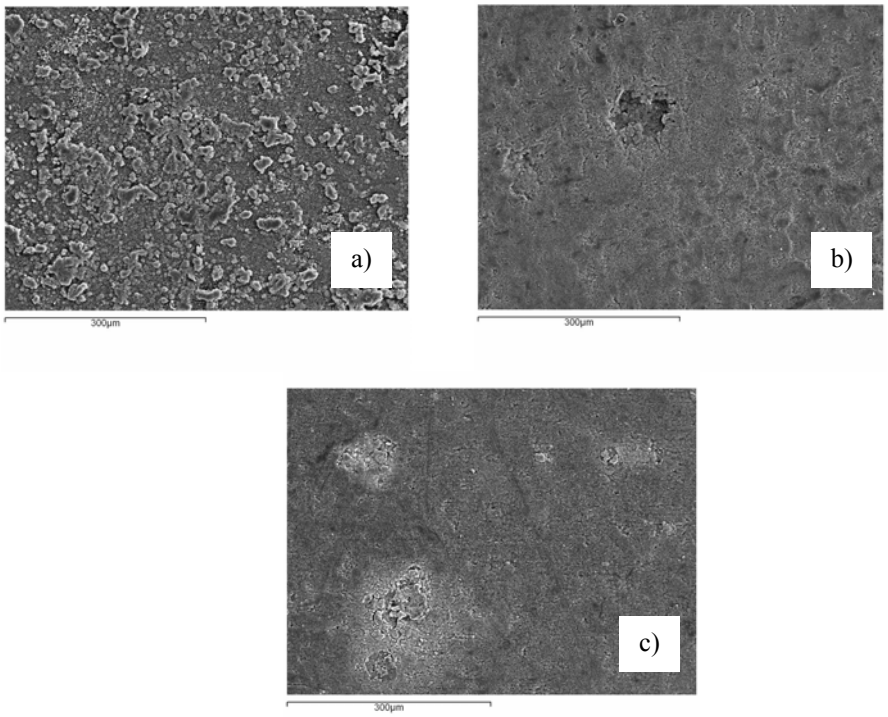


Fig. 5 - Morfología superficial del material A360/SiC/10p expuesto 28 días en niebla salina: a) Sin tratamiento superficial; b) Tratamiento C+S y c) Tratamiento E+S

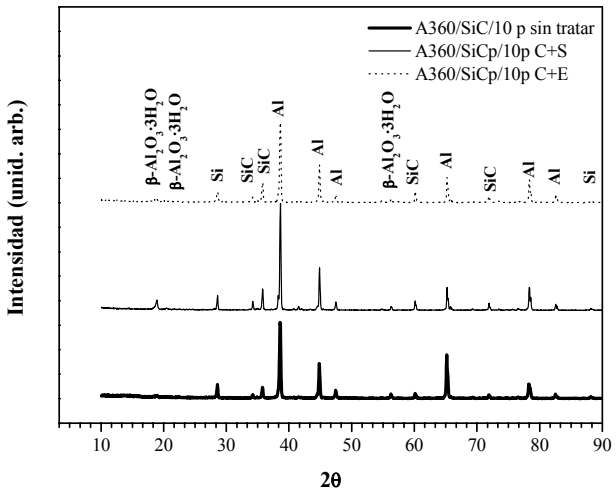


Fig. 6 - Difractograma de rayos X de incidencia rasante (ángulo de incidencia 1º) del material A360/SiC/10p expuesto a la acción de niebla salina durante 28 días.

4. CONCLUSIONES

1. Los recubrimientos superficiales dúplex Ce_2O_3/SiO_2 aumentan la resistencia a la corrosión del material cuando opera en medios clorurados, dando lugar a un aumento de la resistencia de polarización y una disminución de la velocidad de corrosión generalizada.

2. El tratamiento con Ce y el posterior recubrimiento con SiO_2 mediante sol-gel inhiben parcialmente el crecimiento de la capa de productos de corrosión, reduciendo significativamente la degradación superficial.

3. En los materiales con matriz A380 la reducción de velocidad es mayor en el caso de que la deposición de Ce se realice electrolíticamente, mientras que en los otros casos se consiguen resultados similares depositando Ce mediante conversión química.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia y Tecnología la financiación de este trabajo (Proyecto MAT2003-4931-C02-02).

REFERENCIAS

METROTE, T.L., PARKHILL, R. L. Y. KNOBBE, E. T (2001). Passivation of metal alloys using sol-gel-derived materials- a review. *Progress in Organic Coatings, 41, pp. 233-238.*

TWITE, R.L. Y BIERWAGEN, G. P. (1998). Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminium aerospace alloys. *Progress in Organic Coatings, 33, pp. 91-100.*

CHEN, C. Y MANSFELD, F. (1997). Corrosion protection of an Al6092/SiCp metal matrix composite. *Corrosion Science, 39, pp. 1075-1082.*

KATO, K. (1992). Preparation of SiO_2 films from $Si(OC_2H_5)_4$-C_2H_5OH-H_2O solutions without catalysts. *Journal of Materials Science, 27, pp. 1445-1448*.

OSBORNE, J.H. (2001). Observations on chromate conversion coatings from a sol-gel perspective. *Progress in Organic Coatings, 41, pp. 280-286.*

SCHMIDT, H., LANGENFELD, S. Y NAβ, R. (1997). A new corrosion protection coating system for pressure-cast aluminium automotive parts. *Materials & Design, 18, pp. 309-313.*

PARDO, A., MERINO, M.C., MERINO, S., LÓPEZ, M.D., VIEJO, F. Y CARBONERAS, M. (2003). Influence or reinforcement grade and matrix composition on corrosion resistance of cast aluminium matrix composites (A3xx.x/SiCp) in a humid environment. *Materials and Corrosion, 54, pp. 311-317.*

PARDO, A., MERINO, M.C., MERINO, S., LÓPEZ, M.D., VIEJO, F. Y CARBONERAS, M. (2004). Influence of SiCp content and matrix composition on corrosion resistance in cast aluminium matrix composites in salt fog. *Corrosion Engineering, Science and Technology, 39, pp. 82-88.*

Microestructura y propiedades mecánicas del acero inoxidable 316L reforzado con TiN

V. Amigó Borrás, E. Martínez Díaz, V. Bonache, Y. Pineda*

Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, U. Politécnica de Valencia
Camino de Vera, S/N, Valencia 46022, España
*Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia – Tunja

RESUMEN

Los aceros inoxidables pulvimetalúrgicos tienen un rango de aplicaciones muy amplio, principalmente en la industria automotriz (válvulas para control de temperatura) y en la industria química (filtros). Sin embargo, las propiedades de estos materiales son inferiores comparadas con aceros del mismo tipo fabricados por vías convencionales (laminados).
En el presente trabajo se pretende evaluar el efecto sobre las propiedades mecánicas de la adición de Nitruro de Titanio (TiN) a la matriz de acero inoxidable austenítico 316L. Los materiales compuestos se han fabricado siguiendo una ruta pulvimetalúrgica: los polvos de la matriz de acero inoxidable 316L se mezclan en molino planetario con las partículas de refuerzo en cantidades de 3, 6 y 9 % en volumen, seguido de compactación uniaxial en matriz flotante a 700 MPa mediante el empleo de una prensa uniaxial y completando el proceso con la sinterización en vacío a diferentes temperaturas (1150, 1200 y 1250 ºC) durante 90 minutos, para poder estudiar la influencia de éstas en las diferentes propiedades obtenidas.

La caracterización microestructural de los MMCs y el estudio de la interacción matriz/refuerzo se realiza mediante técnicas de microscopía óptica y electrónica y los estudios de las propiedades mecánicas se presentan mediante ensayos de flexión en verde y sinterizadas así como de dureza.

1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos de matriz metálica reforzados con diferentes tipos de partículas han tenido un considerable interés a lo largo de estos últimos años ya que ofrecen una relativa facilidad al hora del procesado y buenas propiedades mecánicas comparados con los compuestos reforzados con fibras, incrementando su uso como materiales estructurales y en aplicaciones de la industria aeroespacial, automotriz, química y del transporte (S.C. Tjong; K.C. Lau, 2000). El uso de aleaciones base hierro o acero como matriz para los MMCs ha llamado recientemente la atención de los investigadores. Las aleaciones base hierro son las mas utilizadas debido a su bajo costo y buenas propiedades mecánicas. Las aleaciones base acero, especialmente las de acero inoxidable austenítico, exhiben alta resistencia, rigidez y ductilidad comparada con el

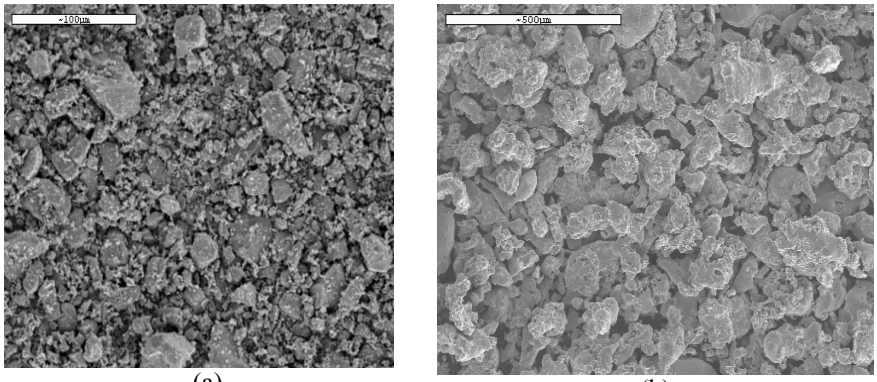
aluminio (S.C. TJong; K.C. Lau, 1999). Sin embargo, los aceros inoxidables austeníticos tienen una baja resistencia al desgaste debido a su baja dureza. La incorporación de partículas cerámicas dentro de la matriz de acero inoxidable puede mejorar ostensiblemente sus propiedades al desgaste. Las partículas cerámicas que pueden ser usadas como refuerzo para los MMCs incluyen carburos y óxidos (E. Pagounis; V.K. Lindroos, 1998; X. Liu et al. 2000; E. Pagounis et al. 1996).
La metalurgia de polvos es una ruta de proceso atractiva para fabricar compuestos de matriz de acero debido al amplio rango de porcentajes de refuerzo que pueden ser utilizados y porque la distribución de las partículas llega a ser bastante uniforme (S.N. Patankar et al. 2000; W.-F. Wang, 1999; J. Abenojar et al. 2003; Ö.N. Dogan et al. 1999). Además, las reacciones en la interfase metal – cerámico pueden ser evitadas usando procesos en estado sólido. Comparado con las sus aleaciones no reforzadas, los compuestos de matriz de acero ofrecen alta dureza y resistencia al desgaste y su modulo elástico es el mas alto de todos los materiales maquinables y materiales que pueden ser endurecibles. De otra parte, como en todos los compuestos de matriz metálica, la disminución en las propiedades de fractura (ductilidad, tenacidad) son esperadas. Finalmente, la resistencia a la corrosión de estos compuestos también es interesante.
El propósito del presente trabajo es presentar la producción de compuestos con matriz de acero inoxidable y analizar los factores que influyen en las propiedades mecánicas y la microestructura.

2. TRABAJO EXPERIMENTAL

Se ha empleado como matriz polvos de acero inoxidable austenítico AISI 316L atomizados por agua de la casa Höganäs AB (Suecia) con una tamaño de partícula <150 μm y de morfología irregular (Figura 1b).
La matriz se ha reforzado con polvos de nitruro de titanio, TiN, de la casa Alfa Aesar que tiene un 99.8 % de pureza, un tamaño de partícula 2 – 5 μm, una densidad a 20 ºC de 5,22 g/cm^3 y una morfología irregular (Figura 1a).
Los compuestos se han obtenido adicionando a la matriz el polvo de nitruro de titanio (TiN) en porcentajes volumétricos de 3, 6 y 9 %; realizando una molienda en seco sin lubricante para homogenizar la mezcla en un molino planetario RETSCH PM 400/2 con una jarra de acero inoxidable y 50 bolas de 10 mm de diámetro también de acero inoxidable, una relación masa – bolas de 1:4 a 180 rpm durante una hora.
Posteriormente los polvos se compactaron mediante prensado uniaxial en una matriz flotante con forma de probeta de flexión a 700 MPa (J. Abenojar et al. 2002; F. Velasco et al. 2003, J. Abenojar et al. 2003, F. Velasco et al. 2001, E.M. Ruiz-Navas et al. 2001) adicionando estearato de aluminio a las paredes de la matriz para realizar una fácil extracción del compacto en verde. Siguiendo con la ruta pulvimetalúrgica los compactos se sinterizaron en un horno de vacío tubular CARBOLITE modelo HVT15/75/450 a diferentes temperaturas (1200, 1250 y 1300 ºC). El ciclo de sinterización comienza desde la temperatura ambiente (25 ºC aprox.) subiendo hasta la temperatura deseada con una rampa de calentamiento de 10 ºC/min, manteniendo ésta durante 90 minutos y un posterior enfriamiento dado por el propio horno nuevamente hasta la temperatura de inicio. La atmósfera de vacío aplicada durante la proceso de sinterizado ha sido de 10^{-5} mbar.

Se llevó a cabo una caracterización de los polvos a través del estudio morfológico con microscopía electrónica (SEM) para observar la forma de las partículas y

granulométrico en un equipo Malvern Instruments modelo Mastersizer 2000 para conocer la distribución de las partículas. Seguidamente se caracterizaron las probetas de flexión obtenidas tomando dimensiones en verde y tras su sinterización para analizar el cambio dimensional y llevando a cabo pruebas de porosidad interconectada mediante el método de Arquímedes (ASTM B 328 – 96).



(a) (b)

Fig.1. Imágenes SEM de la morfología de los materiales empleados: a) Polvo de TiN, b) Polvo de 316L

Finalmente la caracterización mecánica se obtuvo de los ensayos de flexión (UNE – EN ISO 3325) empleando una prensa marca INSTRON modelo 4323 y de dureza vickers haciendo comparaciones de las diferentes temperaturas de sinterización y porcentajes de refuerzo teniendo en cuenta también la matriz sin reforzar. El estudio microestructural se obtuvo mediante cortes transversales de la muestras una ves ensayadas a flexión, embutiendo en caliente y desbastándolas hasta llegar a pulido espejo, luego se realizaron micrografías, mediante microscopía óptica y electrónica de barrido, en estado de pulido y atacadas químicamente mediante reactivo oxálico al 10%, pudiendo de esta manera observar la distribución del refuerzo, las fases existentes, el tamaño de grano y la existencia o no de precipitados.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizaron las mediciones de la velocidad de flujo y densidad aparente tanto del polvo base como de los compuestos (Fig. 2). Se observa que a medida que aumenta el porcentaje de refuerzo la velocidad de flujo también lo hace, sin embargo, no hay una diferencia significativa entre los valores de los compuestos y el valor del material base (Fig. 2a).

Los valores de densidad aparente son mayores que los del material base esto es debido a la baja dureza del material de refuerzo y por otra parte las reducciones en la densidad aparente de los compuestos es debido al bajo peso específico de las partículas de refuerzo (Tjong 1999) (Fig. 2b).

En la figura 3 observamos la densidad que se obtiene tanto en verde como luego de sinterizar a diferentes temperaturas.

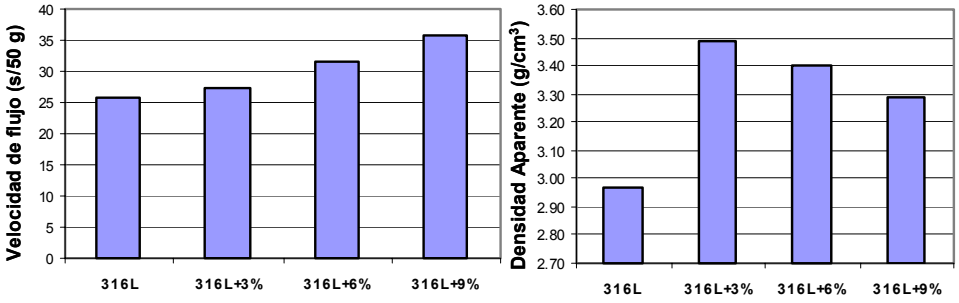


Fig. 2. a) Velocidad de flujo, b) Densidad aparente

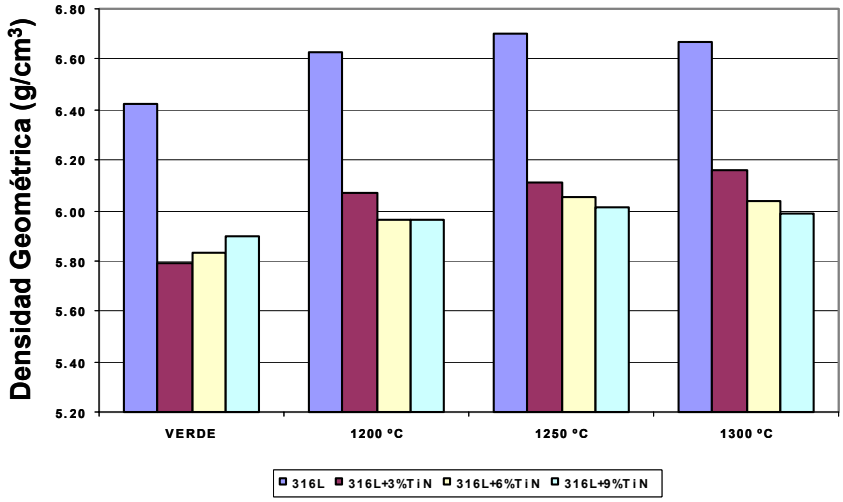


Fig. 3. Gráfica de densidades para las diferentes temperaturas de sinterización

Se observa que la densificación siempre tiene valores mayores que cuando se encuentran en verde para cualquiera de las temperaturas de sinterización. Los materiales compuestos presentan mas baja densidad que el material base para cualquier temperatura de sinterización debido a que la adición de partículas obstaculiza el proceso de sinterización y también la baja densidad del refuerzo reduce la densidad del compuesto.

Los resultados obtenidos para la caracterización mecánica mediante el ensayo de flexión se muestran en la figura 4.

En la gráfica las muestras en verde muestran una resistencia máxima a flexión creciente con en al aumento del porcentaje de refuerzo, sin embargo, cuando se sinteriza a diferentes temperaturas los compuestos reducen sustancialmente esa resistencia máxima, teniendo en cuenta que el fallo a flexión ha sido por fractura (Abenojar, 2003).

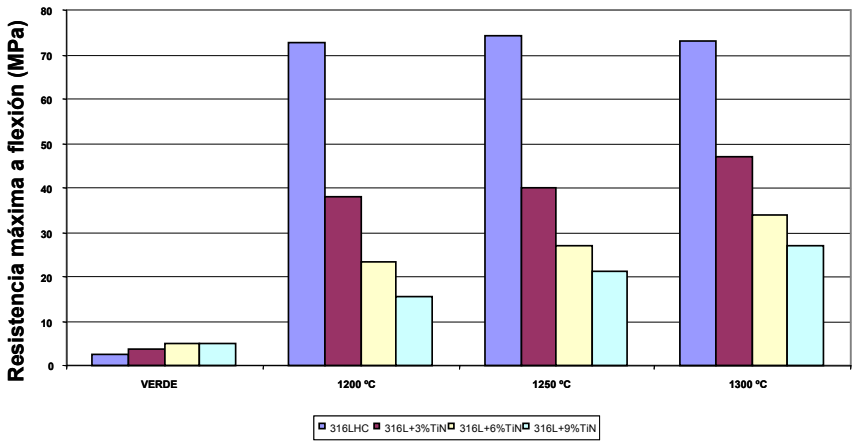


Fig. 4. Gráficas de resistencia máxima a flexión.

La caracterización mecánica se complementa con ensayos de dureza mostrados en la figura 5.

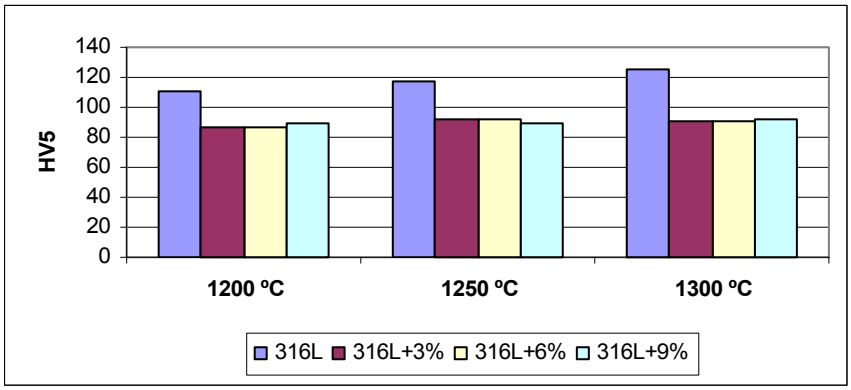


Fig. 5. Gráficos de ensayos de dureza.

Se observa claramente una disminución en la dureza con respecto a la matriz sin reforzar pero a medida que aumenta el porcentaje de refuerzo se mantiene prácticamente invariable, es decir, que el porcentaje de refuerzo no es una consecuencia del aumento de la dureza para el material compuesto. Y a medida que aumenta la temperatura de sinterización lo hace levemente la dureza. La caracterización microestructural so observa en la figura 6 y 7, en estado de pulido y de ataque.

En estas figuras se pueden observar la distribución del refuerzo, la localización de la porosidad, figura 5, y también el tamaño y la morfología de los granos, así como la fase que se forma en el borde de grano debido a la interacción entre la matriz y el TiN.

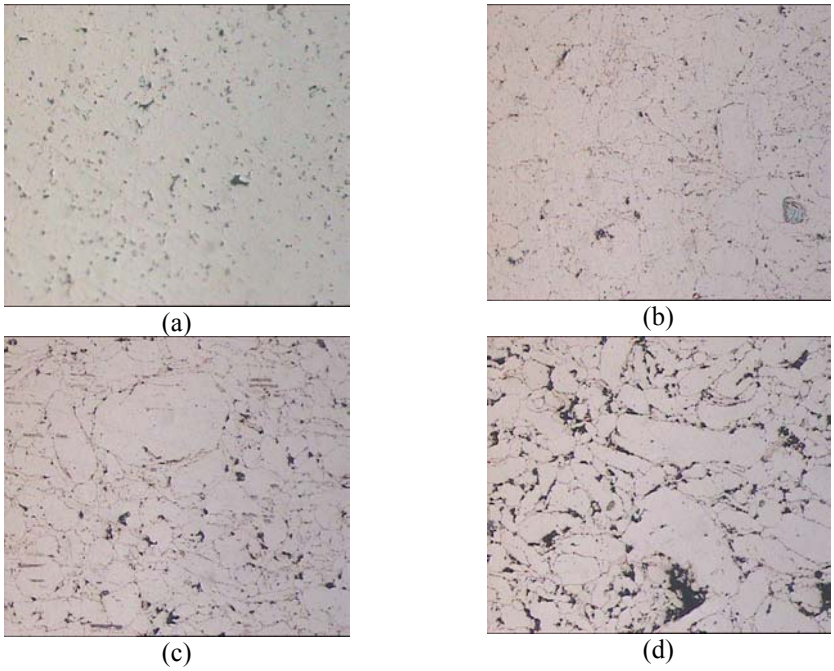


Fig. 6. Imagen de microscopía óptica en estado de pulido de las muestras sinterizadas a 1200ºC. a) 316L, b) 316L+3% TiN, c) 316L+6% TiN, d) 316L+9% TiN.

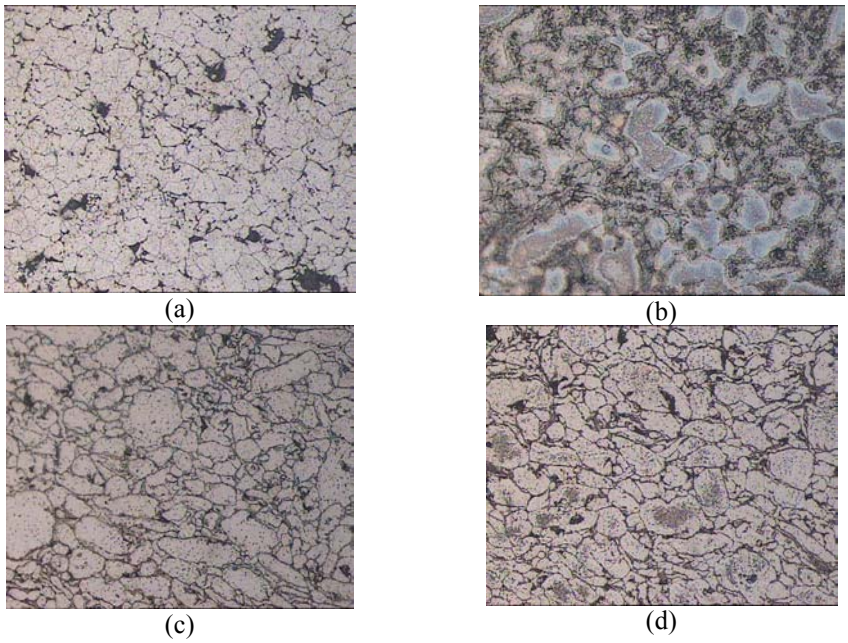


Fig. 7. Imagen de microscopía óptica de las muestras atacadas sinterizadas a 1250ºC. a) 316L, b) 316L+3% TiN, c) 316L+6% TiN, d) 316L+9% TiN.

4. CONCLUSIONES

- La vía pulvimetalúrgica es una técnica adecuada para la obtención de materiales compuestos de matriz de acero inoxidable.
- El material sin reforzar posee una mayor densidad que los compuestos obtenidos, además que la densidad también decrece con el porcentaje de refuerzo y la temperatura de sinterización.
- La interacción matriz/refuerzo restringe la completa densificación de los compuestos.
- La resistencia a flexión se mantiene invariable con el aumento del porcentaje de refuerzo y a su vez aumenta levemente con el aumento de la temperatura de sinterización.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la CICYT por su financiación a través del proyecto MAT2001-1123-C03-02

REFERENCIAS

PAGOUNIS, E. y LINDROOS, V.K. Processing and properties of particulate reinforced steel matrix composites, Materials Science & Engineering A, 1998, 221 – 234.

PAGOUNIS, E., TALVITIE, M. y LINDROOS, V.K. Consolidation behavior of a particle refinforced metal matrix composite during HIPing, Materials Research Bulletin, 1996, 1277 – 1285.

RUIZ-NAVAS, E.M., ANTÓN, N., GORDO, E., NAVALPOTRO, R. y VELASCO, F. Wear behavior of a ferritic stainless steel with carbides manufactured through powder metallurgy, Journal of Materials Engineering and Performance, 2001, 479 -483.

VELASCO, F., LIMA, W.M., ANTÓN, N., ABENOJAR, J. y TORRALBA, J.M. Effect of intermetallic particles on wear behaviour of stainless steel matrix composites, Tribology International, 2003, 547 – 551.

VELASCO, F., GORDO, E., ISABEL, R., RUIZ-NAVAS, E.M., BAUTISTA, A. y TORRALBA, J.M. Mechanical and wear behaviour of high – speed steels reinforced with TiCN particles, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2001, 319 – 323.

ABENOJAR, J., VELASCO, F., BAUTISTA, A., CAMPOS, M., BAS, J.A. y TORRALBA, J.M. Atmosphere influence in sintering process of stainless steel matriz composites reinforced with hard particles, Composites Science and Technology, 2003, 69 – 79.

ABENOJAR, J., VELASCO, F., TORRALBA, J.M., BAS, J.A., CALERO, J.A. y MARCÈ, R. Reinforcing 316L stainless steel with intermetallic and carbide particles, Materials Science & Engineering A, 2002, 1 – 5.

DOGAN, Ö.N., HAWK, J.A., TYLCZAK, J.H., WILSON, R.D. y GOVIER, R.D. Wear of titanium carbide reinforced metal matrix composites, Wear, 1999, 758 – 769.

TJONG, S.C. y LAU, K.C. Abrasion resistance of stainless steel composites reinforced with hard TiB_2 particles, Composites science and technology, 2000, 1141 – 1146.

TJONG, S.C. y LAU, K.C. Sliding wear of stainless steel matrix composite reinforced with TiB_2 particles, Materials Letters, 1999, 153 – 158.

PATANKAR, S.N., CHANDRASEKARAN, M. y TAN, M.J. Matrix reinforcement interaction in SiC/316L stainless steel composite, Journal of Materials Science Letters 19, 2000, 613 – 615.

W.-F. Wang. Effect of Tin addition on the microstructure development and corrosion resistance of sintered 304L stainless steel, Journal of Materials Engineering and Performance, 1999, 649 – 652.

X. Liu, E. Pagounis, J. Hellman, V.K. Lindroos. The influence of reinforcement particle size distribution on the mechanical behavior of a stainless steel/TiN composite, Metallurgical and Materials Transactions A, 2000, 309 – 318.

Recuperación y Reutilización de Fibra de Carbono obtenida en el Reciclado de Composites Aeronáuticos

C. Elizetxea, I Gaztelumendi
Unidad de Transporte, Fundación Inasmet-TECNALIA

RESUMEN

El desarrollo de este proyecto de investigación de dos años de duración ha permitido demostrar que tanto técnicas químicas, como la digestión de resina con ácido nítrico, como técnicas térmicas, como la de pirólisis en ambiente controlado, pueden ser aplicadas para el reciclado de composites termoestables con base epoxy, obteniéndose una fibra de carbono que puede ser utilizada como refuerzo corto para nuevos materiales.
El hecho de dar una salida a la fibra de carbono obtenida como producto de un proceso de reciclado justifica su utilización, y además, se ha demostrado que puede ser combinada con materiales termoplásticos como el polipropileno (PP) o la poliamida (PA) en porcentajes de hasta un 30% confiriendo muy buenas propiedades mecánicas al composite generado, a un precio comparable al de materiales actualmente utilizados y cerrando el ciclo completo de reciclado, al utilizarse el material reciclado en una nueva aplicación.
Como última alternativa, siempre sería posible valorizar este tipo de materiales energéticamente aprovechando las posibilidades que presentar para ser utilizados como combustible.

1. INTRODUCCIÓN

La utilización de materiales compuestos o composites en la industria aeronáutica ha ido creciendo desde que, en los años 70 en el mercado americano y los años 80 en el europeo, comenzaran a ser utilizados en la aviación comercial en sustitución de los materiales clásicos (metales), principalmente debido a su capacidad de reforzar en direcciones preferenciales, su elevada rigidez y resistencia específica y su mejorado comportamiento a fatiga y corrosión
Actualmente las principales razones que justifican su utilización en este sector van orientadas hacia la reducción del peso estructural del avión, a la reducción del número de ensamblajes necesario en la estructura del avión (evitar zonas remachadas) y, finalmente a la, reducción de las operaciones de mantenimiento durante el tiempo de vida útil del avión.
Pero cuentan con ciertas limitaciones que frenan su uso por causas tan importantes como el elevado coste de la material prima y de la mano de obra para la fabricación de piezas grandes, la necesidad de largos desarrollos junto con la complejidad asociada al diseño y la dificultad de obtener las certificaciones de material necesarias. El balance entre las ventajas y las desventajas que estos materiales presentan, ha llevado a que su utilización suponga actualmente un 20% en el peso de la estructura de un avión

comercial. Ahora bien, las tendencias futuras apuntan hacia un incremento importante de este porcentaje, con el fin de obtener reducciones tanto en el peso como en el coste, aumentando en condiciones de seguridad y reduciendo el impacto medioambiental.
Históricamente, los composites más utilizados son los que utilizan la fibra de carbono como elemento de refuerzo y la resina epoxy, de naturaleza termoestable, como elemento ligante. Estos composites de fibra de carbono se utilizan para aplicaciones con elevados requerimientos estructurales, ahora bien, también se utilizan fibra de vidrio para piezas de menores exigencias mecánicas y reforzados con Kevlar® para aplicaciones que exijan buen comportamiento en impacto.
Considerando que el tiempo de vida medio de un avión es de 20 años, y que las piezas en material compuesto no se reparan sino que directamente se sustituyen, el sector aeronáutico empieza a encontrarse con una gran cantidad de material de desecho al que tiene que dar una salida, ya que actualmente la única vía de tratamiento es la de ser depositado en vertederos autorizados donde todavía sean aceptados.
De hecho, en el mercado aeronáutico, las tendencias futuras apuntan ya a la sustitución de materiales termoestables por otro tipo de materiales como los termoplásticos (Mezzacasa et al., 2002) o los materiales híbridos plástico/metal tipo GLARE® (GLARE®, 2001), aunque las razones que justifican este cambio son debidas más a criterios económicos (automatización del proceso, abaratamiento del coste de mano de obra, fabricación en serie (STORK, 2001), obtención de materiales con propiedades mecánicas mejoradas, etc...) que a criterios de reciclabilidad (Anonimous, 1996).
Teniendo en cuenta que las fibras de carbono se utilizan únicamente en aplicaciones de grandes exigencias mecánicas y donde el precio no es un factor determinante, el hecho de dar salida a esta fibra de carbono permitirá su utilización como refuerzo de fibra corta en otro tipo de materiales, como por ejemplo, los termoplásticos de serie larga, pudiendo así presentarse como materiales alternativos de uso tanto por propiedades como por precio.
El principal objetivo de este proyecto ha consistido en poner a punto una técnica de reciclado que permita la recuperación de la fibra de carbono a partir de piezas aeronáuticas desechadas, para posteriormente ser combinada con diferentes matrices termoplásticas y evaluar sus propiedades mecánicas.

2. EXPERIMENTAL

Tres han sido las técnicas de recuperación consideradas para la obtención de la fibra de carbono:

a) Proceso Químico de Digestión de Resina, tal y como se procede en el cálculo del porcentaje en fibra de carbono de un material compuesto. Esta técnica analítica es realizada bajo la norma ASTM D 3171 y consiste en la digestión, mediante ácido nítrico al 65% en ebullición, de la resina de forma que se recupera la fibra de carbono. La fibra de carbono obtenida es lavada sucesivamente con acetona y, una vez limpia, se seca para su posterior utilización.
b) Proceso Térmico de Pirólisis en atmósfera inerte. En primer lugar es necesario realizar un análisis termogravimétrico con una balanza marca SETARAM, modelo TG-DTA92 para obtener la temperatura óptima a la cual la resina se piroliza y la fibra queda inalterada. Esta temperatura oscila entre 390-410ºC. El ensayo se realiza en un horno pirolítico horizontal marca ERAUS, modelo ROF4150, en las siguientes condiciones: atmósfera inerte (Argón), calentamiento desde 25 hasta 400ºC a 10ºC/min;

mantenimiento a 400ºC durante 1 hora. Una vez finalizada la pirólisis, la separación del residuo carbonoso de la resina de la fibra de carbono se realiza fácilmente por procesos mecánicos.

c) Proceso de Recuperación Energético (Incineración), se realiza la combustión completa del composite, midiéndose el poder calorífico obtenido, según la norma ASTM D 3286-96 con su posterior análisis elemental, para valorar tanto la toxicidad de los humos como la de los residuos de combustión.

Como pieza a reciclar se ha seleccionado una semi-ala de un miniavión fabricado en Inasmet. Esta pieza ha sido fabricada con preimpregnados de resina epoxy reforzada con fibra de carbono, con la siguiente secuencia de laminación: tejido biaxial 0-90/tejido unidireccional/ tejido biaxial 0-90 por apilamiento manual y curado en autoclave a 60ºC y con 0,5 bar de vacío. Debido a la estrecha relación con la empresa AIRBUS, se ha podido conseguir asimismo una pieza real, que únicamente ha sido sometida a la técnica de reciclado térmico de pirólisis por expreso deseo de AIRBUS España y, que posteriormente, aparecerá referenciada como PR (Pieza Real).

La fibra de carbono obtenida por ambas vías, química y pirólisis ha sido combinada en diferentes porcentajes, 10 y 30 %, con dos diferentes resinas termoplásticos PP ELTEX P HV 200 de SOLVAY y PA, 6 BESTNYL S100VI 01BN de TRIESA.

El proceso de mezcla ha sido llevado a cabo en una extrusora bihusillo de laboratorio APV MP 19 TC 25 dotada de dos husillos co-rotantes que garantiza un buen grado de mezcla por acción tanto del calor como de la cizalla, evitando la degradación del material. Una vez que el extruído es conformado en la boquilla en forma de "churro o macarrón", puede enfriarse bien en contacto con el aire o bien con agua, mediante inmersión en un baño. La extrusora APV MP 19 TC 25 está dotada con un baño de refrigeración por agua donde el material se enfría y sufre los procesos de contracción propios de un material termoplástico. A continuación del baño se dispone de una granceadora o cortadora que permite obtener granzas a partir del material extruído. El acople del extruido a la máquina granceadora provoca el estiramiento del material que es regulado por la velocidad de arrastre, en función del tamaño de granza a obtener.

La Tabla 1 muestra los valores de las variables del proceso de extrusión para cada una de las matrices termoplásticas.

Matriz	Temperatura Husillo(ºC)	Potencia (kW)	Vel. Motor (rpm)	Vel. Alimentación
PP	210/210/210/210/210	50	380	0.8 (PP) y manual (fibra)
PA	180/230/230/230/220	50	380	0.8 (PA) y manual (fibra)

Tabla 1.- Condiciones de Extrusión.

Con estas condiciones de extrusión han sido preparadas un total 12 diferentes formulaciones de material, 6 por cada una de las matrices termoplásticas. Con el fin de caracterizarlas mecánicamente, cada formulación ha sido inyectada, en las condiciones que muestra la Tabla2, para obtener probetas de Tracción según la norma ISO 527, y poder ser comparadas tanto entre sí como con materiales comerciales.

Matriz	Temperatura Husillo(ºC)	Presión (bar)	Dosificación (cm^3)	V. Flujo (cm^3/s)	t. enf (s)
PP	165/175/180/185/195	800	24	60	30
PA	210/215/220/220/225	1.100	24	45	30

Tabla 2.- Condiciones de Inyección.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La fibra recuperada mediante el tratamiento químico ha sido analizada por microscopía electrónica de barrido (SEM) y comparada con la fibra virgen. A pesar de presentar buen aspecto, puede apreciarse la presencia de restos de resina. Las fibras obtenidas a partir del proceso de pirólisis presentan una capa superficial de carbonilla que es fácilmente eliminada por fricción. Esta carbonilla se corresponde con la resina carbonizada a la temperatura del proceso, ya que se destruye la resina pero se altera la calidad de la fibra.

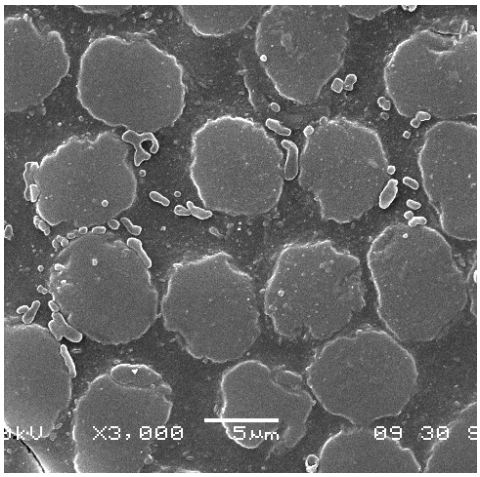


Fig. 1- Fibra Reciclada Químicamente

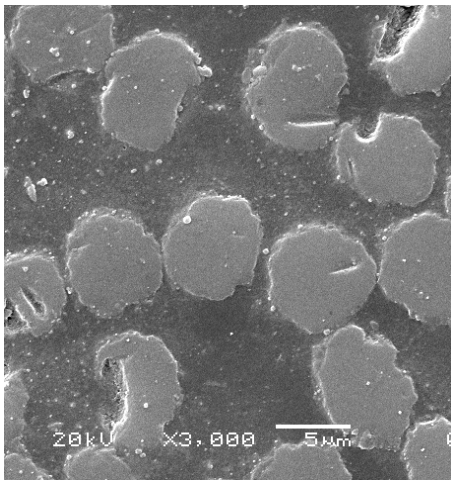


Fig.2- Fibra Virgen (sección1)

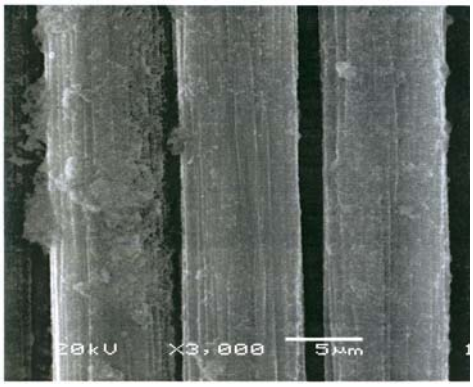


Fig. 3- Fibra Reciclada Químicamente

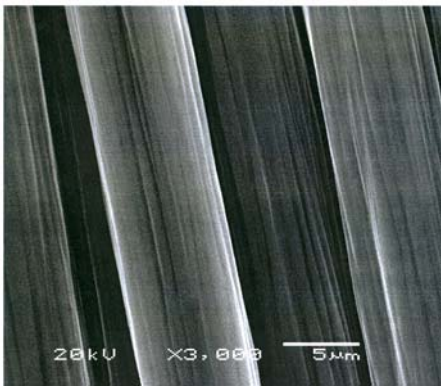


Fig. 4- Fibra Virgen(sección 2)

Tal y como se ha apuntado en el apartado 2, la caracterización de las diferentes formulaciones ha sido llevada a cabo mediante el ensayo de Tracción. Las figuras 5, 6, 7, 8, 9 y 10 muestran los resultados tanto para Resistencia, Módulo y Deformación a Rotura tanto para el PP como para la PA6.

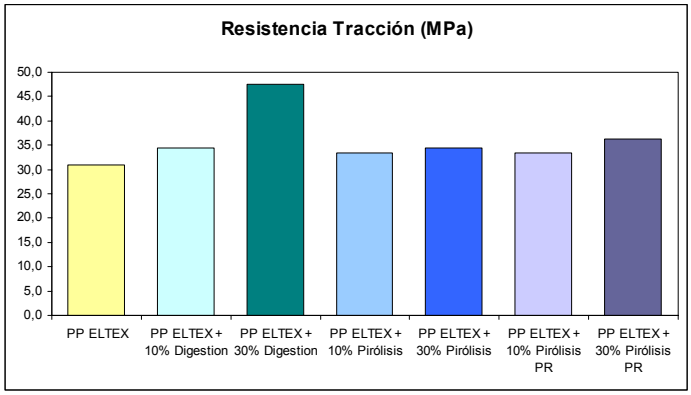


Fig. 5- Resistencia Tracción PP

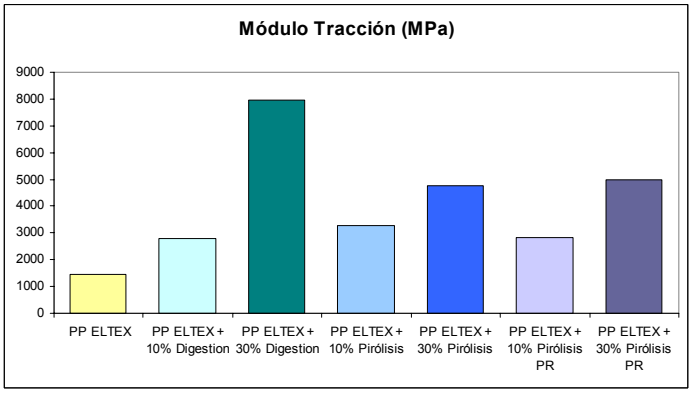


Fig. 6- Módulo Tracción PP

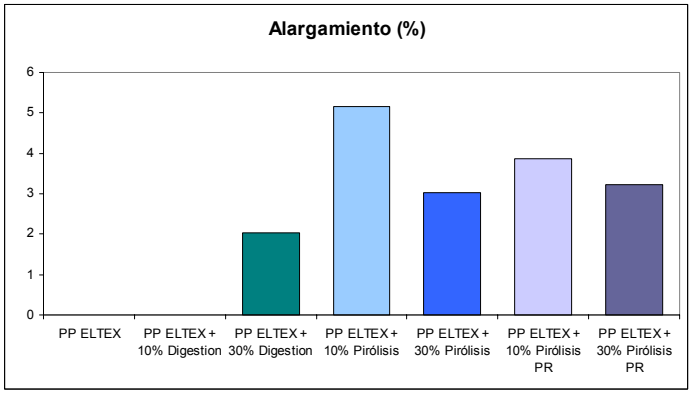


Fig.7- Alargamiento a Rotura PP

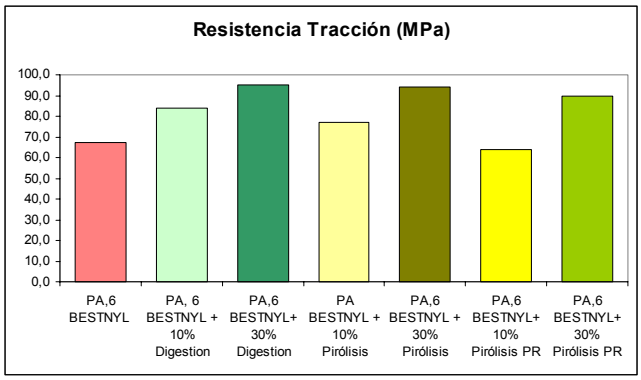


Fig. 8- Resistencia Tracción PA,6

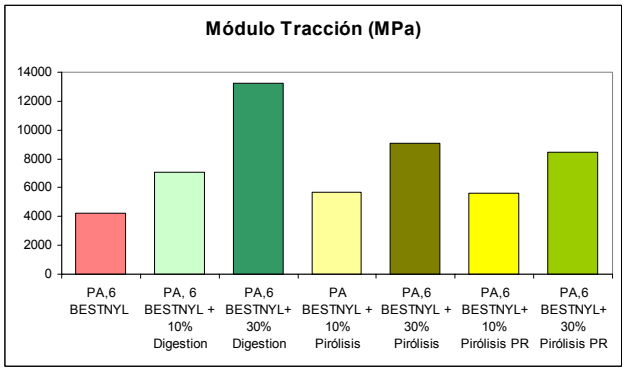


Fig. 9- Módulo Tracción PA,6

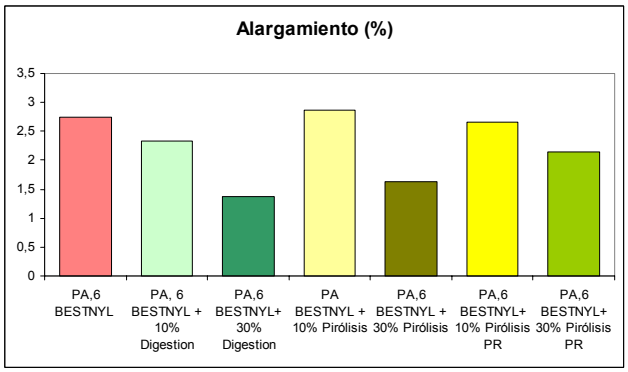


Fig. 10- Alargamiento a Rotura PA,6

Según los valores obtenidos en los ensayos mecánicos se puede concluir que la adición de fibra de carbono reciclada en la matriz de PP aumenta ligeramente la resistencia a la tracción, pero el cambio más drástico se produce en el módulo, aumentando hasta más de cinco veces el valor del polipropileno. En cuanto a la poliamida, el módulo aumenta casi tres veces su valor cuando se refuerza con fibra reciclada. En ambos casos, se puede comprobar que existe una mejora de propiedades al reforzar el termoplástico con

fibra reciclada de cualquiera de las técnicas, pero sobre todo con la fibra obtenida por digestión.

Respecto a la técnica de digestión, se ha visto que los resultados mecánicos aumentan espectacularmente frente a los valores de la resina sin reforzar, siendo esta técnica la mejor en cuanto a propiedades mecánicas. Desde el punto de vista medioambiental hay que considerar que la tecnología química de digestión se basa en una técnica analítica utilizada en los composites reforzados con fibra de carbono para calcular su porcentaje de fibra de refuerzo. Como técnica analítica que es, está orientada al tratamiento de pequeñas cantidades de material y, aunque técnica y económicamente esta tecnología resulta viable, para el reciclado de composites aeronáuticos, desde el punto de vista medioambiental presenta serias dificultades. El hecho de trabajar con productos químicos tóxicos como es el caso del ácido nítrico, que para que sea más efectivo debe ser calentado, hace necesario el trabajar con altas medidas de seguridad. A la hora de considerar un ciclo de reciclado es necesario valorar si el efecto de conseguir, en este caso fibra de carbono reciclada, va a generar más residuos o de categoría más tóxica que el material inicial, y este efecto se da en esta tecnología química por lo que no se justifica su utilización en gran escala.

Las técnicas de pirólisis presentan como residuos de reacción gases y humos que conveniente tratados y limpios no suponen un efecto medioambiental tan negativo como el observado con la tecnología química de la digestión. Los resultados mecánicos, sin ser tan altos como en al caso de la digestión, llegan a ser hasta cuatro veces superiores al módulo del PP sin reforzar y el doble que la poliamida sin reforzar.

La tercera vía de reciclado estudiada, la de incineración, ha permitido demostrar la posibilidad de valorización energética de estos materiales. Mediante un ensayo normalizado y llevado a cabo en colaboración con el Instituto de Carboquímica del CSIC en Zaragoza, se ha determinado el poder calorífico (Tabla 3) de estos materiales compuestos epoxy/carbono y se ha comparado con el que presentan otros materiales considerados como combustibles (madera, fuel-oil, carbón, etc...) Además se ha procedido al análisis elemental de los compuestos de combustión realizado sobre los humos.

PODER CALORÍFICO SUPERIOR	7158 kcal/kg
PODER CALORÍFICO INFERIOR	7020 kcal/kg

Tabla 3. Poder Calorífico Composites Epoxy/Fibra de Carbono

Carbono	82.86 %
Hidrógeno	2.68 %
Nitrógeno	2.86 %
Azufre	0.00

Tabla 4. Análisis Elemental de Humos.

Las emisiones de nitrógeno al realizar la combustión y los bajos valores del poder calorífico hacen que no se pueda considerar esta técnica como la más adecuada para el reciclado de las piezas aeronáuticas de desecho. Los materiales típicos utilizados como combustibles presentan valores de poder calorífico de alrededor de 15000 kcal/kg y aunque los productos obtenidos no son tóxicos, deberían ser tratados como indican las

respectivas normativas y legislaciones.

4. CONCLUSIONES

Atendiendo a las propiedades mecánicas conseguidas en las formulaciones evaluadas puede concluirse que, en el caso del polipropileno, las mejoras más sustanciales se presentan en el valor del módulo, consiguiendo duplicar su valor al añadir un 10% de fibra reciclada. En el caso de refuerzos con un 30% de fibra reciclada se consigue triplicar este valor por la vía térmica y valores de hasta 6 veces superiores en la vía química. La poliamida se observan también mejoras sustanciales en los valores de resistencia así como en los de módulo, pero el incremento no es tan superior como en el caso del polipropileno.

Atendiendo a criterios económicos y teniendo en cuenta que el material de partida debe ser considerado como material de desecho sin coste adicional, la valoración económica debe realizarse sobre el tratamiento utilizado. Para la vía química debe considerarse el coste del ácido nítrico, el tiempo necesario para el lavado de la fibra (debe ser lavado tres veces aguas y una última con acetona), el tiempo de secado de la misma y el tiempo para el tratamiento del material residual que consiste en nítrico con resina disuelta en su interior. En el caso de la vía térmica la fibra se obtiene prácticamente limpia tras la combustión de la resina. Aparecen unos restos de carbonilla en la superficie de las fibras que con una suave agitación puede ser eliminada. Es un proceso más rápido que el de la digestión química.

Como principal conclusión se puede afirmar que aunque técnicamente sean viables las tres vías de obtención de la fibra de carbono estudiadas, medioambientalmente únicamente puede considerarse la recuperación de la fibra de carbono a gran escala por la técnica de la pirólisis.

En el caso de la vía química, ésta debe limitarse a una técnica analítica pero no puede trasladarse su utilización a gran escala debido a la toxicidad de los productos iniciales y a los subproductos de reacción.

En el caso de la incineración con recuperación energética, los valores de poder calorífico obtenidos no son lo suficientemente elevados para poder considerar ésta como la mejor de las técnicas para esta tipología de residuos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Programa SAIOTEK del Gobierno Vasco y al programa PROFIT del Ministerio de Ciencia y Tecnología por la financiación recibida para la realización de este estudio.

REFERENCIAS

GLARE® (2001) An innovative structural material for the aerospace industry. FOKKER Aerostructures B.V.

ANONIMOUS (1996). Recycling of production waste from the fibre-reinforced plastic industry. Composites, nº 14.

STORK (2001). The aerostructures company with integrator know-how". FOKKER Aerostructures B.V.

MEZZACASA, R., MARKAIDE, N., ATORRASAGASTI G. et ELIZETXEA C. (2002). Materiales Tricotados Híbridos: la base de una nueva generación de composites Termoplásticos Termoconformados. PLAST'21.

COMPORTAMIENTO A TRACCION DE UN COMPUESTO DE MATRIZ TERMOPLASTICA EXPUESTO A UN ENCADENAMIENTO DE DAÑO PREVIA EXPOSICION A UN AMBIENTE TERMICO.

M. A. García, J. Viña
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica.
A. Argüelles, M. A. Castrillo
Departamento de Construcción e Ingeniería de Fabricación.
Universidad de Oviedo. Campus Universitario de Gijón. 33203 Gijón.

RESUMEN

La resistencia de las fibras cerámicas que se utilizan de forma habitual como refuerzo en materiales compuestos, poseen una resistencia muy variable, debido a la presencia de grietas o defectos superficiales que pueden verse propagados ante la presencia de determinados medios agresivos. En este estudio se examina la degradación producida por varios daños encadenados en un material compuesto de matriz termoplástica y refuerzo de fibra de vidrio dispuesto en forma de tejido. Los daños simulados han sido los siguientes: fatiga hasta un millón de ciclos a una tensión máxima del 20% de la resistencia a tracción, daño a impacto con una energía de 5.07 J, y por último el envejecimiento higrotérmico en condiciones de 95% H.R. y temperatura de 70ºC durante 360 horas presentando cada uno de ellos pérdidas cercanas al 10%, con la excepción del daño por fatiga con una pérdida del 20%. Previamente a estos daños el material ha sido expuesto a una temperatura de 150ºC durante 360 horas. La degradación del material tras el proceso de encadenamiento bajo cada una de las condiciones impuestas muestra un aumento que se cuantifica en disminuciones entre un 20 y un 35% de pérdida de resistencia respecto a la presentada por el material en estado natural.
Palabras claves: resistencia a tracción, fibra de vidrio, PEI, fatiga, impacto, envejecimiento higrotérmico, envejecimiento térmico.

1. INTRODUCCION

La tecnología moderna requiere de materiales con una variedad de propiedades, con un bajo coste de obtención y con una alta versatilidad para ser transformado en elementos estructurales en los procesos de fabricación. Una de las razones de la evolución técnica e industrial de los países desarrollados es que, cuando fue preciso, la industria encontró entre los materiales existentes, las propiedades necesarias para prestaciones extremas. Las

industrias de polímeros y materiales compuestos crecen rápidamente, al igual que las proyecciones de desarrollo de las nuevas cerámicas.

Las tecnologías modernas asociadas a la producción industrial contemporánea, demandan un desarrollo de productos cuya realización está vinculada al uso de materiales con propiedades muy bien determinadas y a la selección de procedimientos mejor adaptados al éxito económico de los productos. Las nuevas líneas generales de producción, tienden a conformar materiales más fiables ligeros y resistentes con una economía de recursos óptima.

En el estudio del comportamiento mecánico de los materiales, el envejecimiento consiste en someter un material a la exposición durante un tiempo prolongado ante uno o varios agentes agresivos, que puedan conducir a cambios en su estructura y/o propiedades, lo que podría provocar su posible deterioro y daño o una mejora. En los últimos años distintos grupos de investigadores han dirigido su interés al estudio del comportamiento de materiales compuestos ante ambientes o situaciones agresivas, con la finalidad de conocer el posible efecto de estas exposiciones sobre los constituyentes del material, o sea la matriz, el refuerzo y la intercara fibra-matriz. En este trabajo el envejecimiento del material utilizado viene determinado por la degradación de una de sus propiedades mecánicas, la resistencia a tracción. El seguimiento de la degradación física de los materiales se puede realizar regularmente por una simple observación que revele la aparición de deslaminación, fractura de la muestra, etc.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El material evaluado en el presente trabajo ha sido suministrado por "Ten Cate Advanced Composites" (Holanda) en forma de planchas con unas dimensiones aproximadas de 480x480 mm^2 y se encuentra constituido por una matriz termoplástica (polieterimida) con una disposición en forma de tejido con armadura tipo 8 Harness Satin. El material utilizado como refuerzo es tejido de fibra de vidrio tipo E con una fracción volumétrica de fibras del 67%.

El estudio del comportamiento de este material compuesto, se basa en la evaluación del valor de resistencia máxima a tracción, determinado a partir de ensayos de tracción efectuados sobre probetas normalizadas que han pasado por cada uno de los daños correspondientes. La probeta normalizada empleada para la realización de todos los ensayos tiene unas dimensiones de 200 mm de longitud y 1,6 mm de espesor. Los ensayos de tracción se han llevado a cabo en una máquina universal de ensayos INSTRON modelo 5582. La velocidad de desplazamiento del bastidor en todos los ensayos ha sido de 5 mm/min.

Se han simulado varios envejecimientos y daños, basándose en estudios previos realizados en esta misma línea de investigación por distintos equipos que realizaban similares tipos de envejecimientos: envejecimiento térmico a 150 ºC con un periodo de permanencia de 15

días, envejecimiento acelerado en una cámara higrotérmica a 70 ºC y 95% de H.R. durante un periodos de 15 días, daño por impacto y daño por fatiga. Una vez cumplidos esos envejecimientos con la secuencia de daño preestablecida cada probeta envejecida se sometió a un ensayo de tracción con objeto de determinar la resistencia residual.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

El principal objetivo de este trabajo es el estudio de la variación de la resistencia a tracción de un material compuesto de matriz polimérica reforzada con fibra de vidrio. Del análisis individual de los daños se observa que es el daño a fatiga el que induce un mayor efecto sobre el material, con pérdidas en torno al 20 %, situándose el efecto del resto de los daños sobre el 10 % como puede apreciarse en la figura 1.

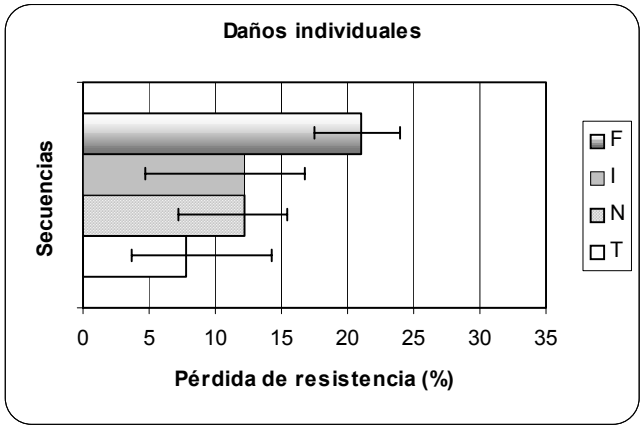


Figura 1. Valores de pérdida de resistencia residual obtenidos para cada uno de los daños.

En la figura 2 se muestran los resultados obtenidos en cuanto a pérdida de resistencia máxima a tracción obtenidas sobre cinco probetas normalizadas para cada una de las parejas de envejecimientos realizados indicando el valor medio y la dispersión. Los resultados de pérdida de resistencia oscilan en valores comprendidos entre un 12 y un 28%. En esta figura se aprecia que aquella pareja que presenta una mayor pérdida es la envejecimiento térmico (T)-daño por fatiga (F) con valores cercanos al 28%. Sin embargo la opción envejecimiento térmico-envejecimiento higrotérmico (N) presenta un ligero aumento frente a considerar solamente este último daño.

En la figura 3, donde se muestran los resultados obtenidos al someter a las probetas a tres ensayos consecutivos, se observa que las mayores pérdidas de resistencia residual (entre el 25% y el 30%) se dan en las combinaciones cuyo segundo daño provocado ha sido por fatiga. Por otro lado, también en estos casos es donde se presenta una mayor dispersión en

los resultados. Por otro lado, si se comparan los dos barras superiores de la misma figura con la primera de la figura 2 se observa que en el caso de la serie TFI (I, daño por impacto) la amplitud de los resultados es grande, cayendo el valor medio próximo al mínimo. En general, entre todos los ensayos realizados con tres daños la pérdida de resistencia residual oscila entre un 15% (TNF) y un 29% (TFN).

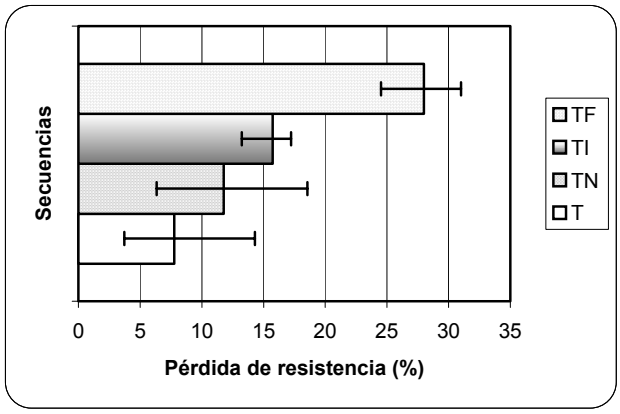


Figura 2. Valores de pérdida de resistencia residual obtenidos considerando dos daños consecutivos.

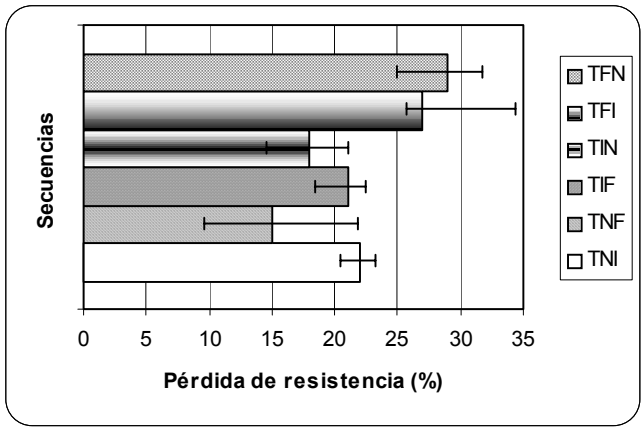


Figura 3. Valores de pérdida de resistencia residual obtenidos considerando tres daños consecutivos.

De la evaluación de las distintas secuencias consideradas y representadas en la figura 4 se desprende que a nivel general la alternancia del daño no influye de forma apreciable en el

descenso de la resistencia última a tracción del material situándose esta pérdida entre un 28 y un 30%, siempre inferior al sumatorio de la pérdida originada por cada uno de los daños simulados. Además, se muestra una clara uniformidad en los resultados obtenidos con las seis series comparadas. En el caso de que el daño a fatiga preceda al de impacto de forma consecutiva se observa una mayor dispersión en los resultados.

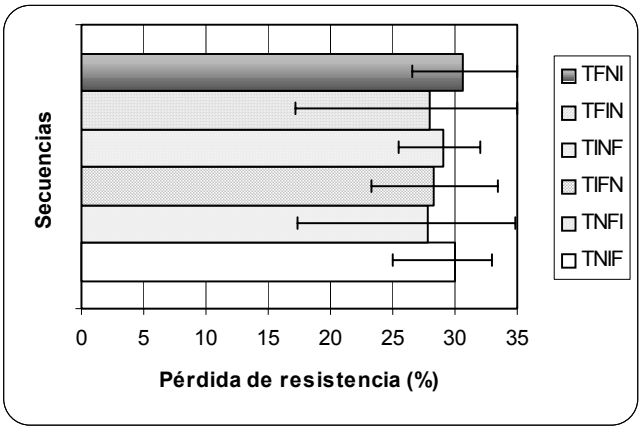


Figura 4. Valores de pérdida de resistencia residual obtenidos para cada secuencia.

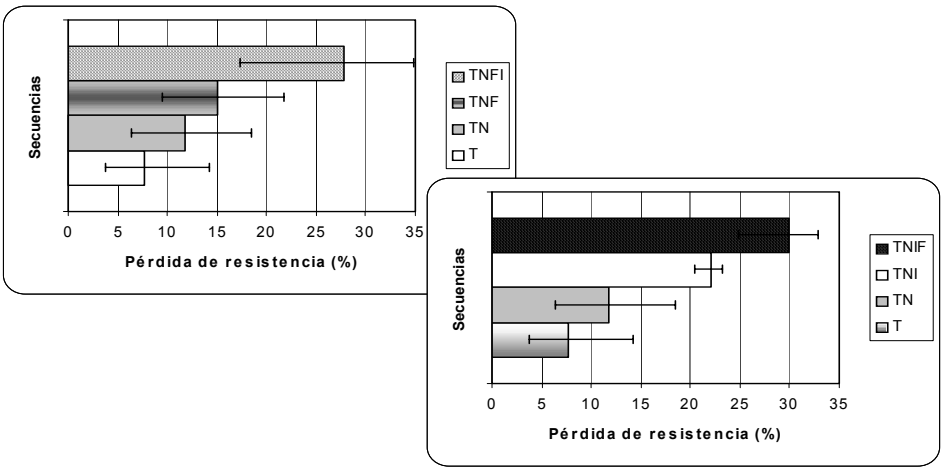


Figura 5. Valores de pérdida de resistencia residual obtenidos para los encadenamientos de daño TNFI y TNIF.

En las figuras 5, 6 y 7 se han representado los resultados obtenidos para los encadenamientos TNFI, TNIF, TIFN, TINF, TFIN y TFNI.

En la figura 5 donde se comparan los encadenamientos TNFI y TNIF se observa que en el caso de este último los porcentajes de aumento de pérdida en cada encadenamiento son similares, en cambio para TNFI el daño por impacto final incrementa la pérdida en más de un 10%.

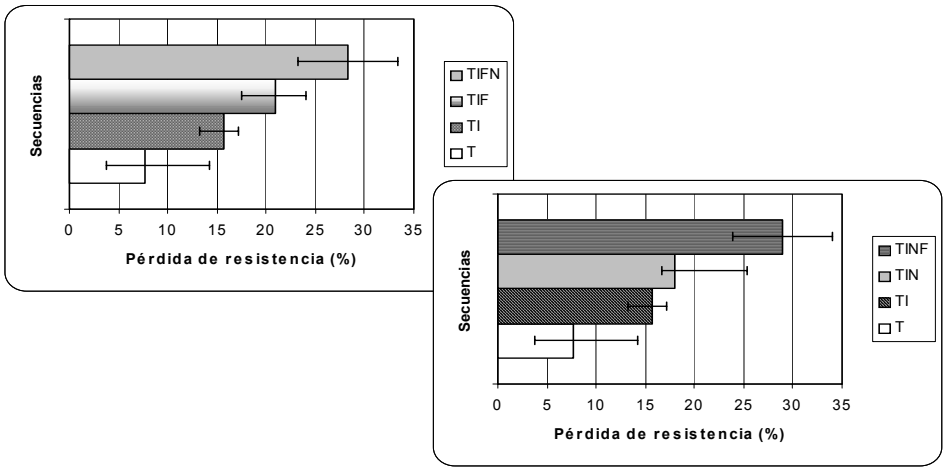


Figura 6. Valores de pérdida de resistencia residual obtenidos para los encadenamientos de daño TIFN y TINF.

En el caso de la secuencia TINF según se representa en la figura 6, el ultimo daño (F) representa un 40% de la pérdida total debido a la generación de grietas durante los tres primeros daños que tras avanzar durante el proceso de fatiga posterior deterioran de forma importante este material.

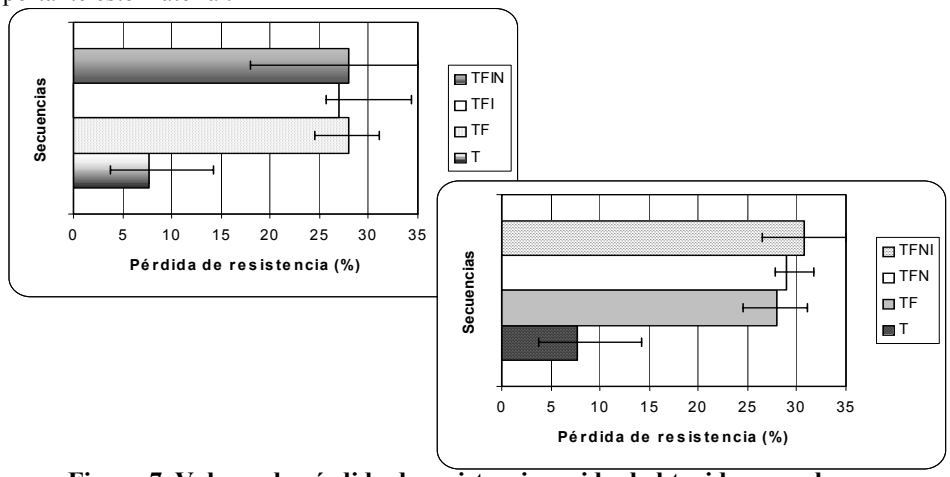


Figura 7. Valores de pérdida de resistencia residual obtenidos para los encadenamientos de daño TFIN y TFNI.

Según se observa en la figura 7 el orden de realización de los daños, impacto y envejecimiento higrotérmico, tiene un comportamiento similar mostrando poca influencia en el resultado final alcanzado. El segundo de los daños ejecutado (F) representa una pérdida en torno al 20%, idéntica a la que se presenta al considerar tan solo este daño.

4.- CONCLUSIONES

El orden en que se ejecuten los daños aquí analizados resulta determinante como se aprecia en los resultados obtenidos en algunos casos para la valoración de la propiedad mecánica evaluada.

Los valores de pérdida de resistencia residual a tracción obtenidos en aquellas secuencias donde se considera más de un envejecimiento o daño son inferiores al sumatorio de las pérdidas individuales de cada uno de los daños considerados, con la excepción de la pareja envejecimiento térmico – daño por fatiga TF.

Siempre que el daño por impacto se realiza precediendo a la fatiga de forma consecutiva, las pérdidas globales en la resistencia residual a tracción alcanzadas son iguales o mayores a las obtenidas en aquellas situaciones en que estos mismos daños se presentan en orden inverso.

Se aprecia que en algunas series que presentan el daño a fatiga anterior al impacto como en la serie envejecimiento térmico-daño por impacto-daño por fatiga (TIF) las pérdidas de resistencia que se originan son similares al daño producido únicamente en el proceso de fatiga (TF).

5.- REFERENCIAS

D´AMORE,CAPRINO A.,NICOLAIS, L., AND MARINO, G. (1999). “Long-Term Behavior of PEI and PEI-Based Composites Physical Aging”. Composites Science and Technology, 59, pp. 1993-2003.

KAUSHAL, S., TANKALA, K., RAO, R. M., AND KISHORE. (1991). “Some Hygrothermal Effects on the Mechanical Behavior and Fractography of Glass-Fiber Epoxy Laminates with Transverse Matrix Cracks”. Journal of Materials Science, 26, pp. 6293-6299.

VIÑA, J., CASTRILLO, M. A., ARGÜELLES, A., AND VIÑA, I. (2002). “A Comparison Between the Static and Fatigue Properties of Glass-Fiber and Carbon-Fiber Reinforced Polyetherimide Composites after Prolonged Aging”. Polymer Composites, 23, pp. 619-623.

GARCIA, M. A. (2002). Tesis Doctoral.

MUNSON MC-GEE, S.H. (1996). “Effects of hygrothermal exposure on the mechanical properties of injection molded glass-fiber reinforced poly(phenylene sulfide)”. Polymer Composites, 17, nº3, pp. 393-399.

DAVIES, G. A. O., HITCHINGS, D., ZHOU, G. (1996). "Impact damage and residual strengths of woven fabric glass/polyester laminates". Composites Part A, 27A, pp. 1147-1156.

FERREIRA J.A.M., COSTA J.D.M.,RICHARDSON, M.O.W. (1997). "Effect of noch and test conditions on the fatigue of a glass-fibre reinforced polypropylene composite" Composites Science and Technology, 57, pp. 1243-1248.

Análisis mecánico y térmico de la degradación en resinas base poliéster reforzadas con fibra de vidrio en agua y solución salina

Mª D. Salvador, V. Amigó, O. Sahuquillo, C. Mª Antolinos, F. Segovia, A. Vicente
Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, Universidad Politécnica de Valencia, España.

C. Sanz
AIMPLAS. Parque Tecnológico de Paterna, Valencia, España.

RESUMEN

El presente trabajo se centra en el estudio y caracterización de la degradación de materiales compuestos desde el punto de vista mecánico, térmico, microscópico y analítico. Se emplearon dos tipos de resinas base poliéster, reforzadas con tres disposiciones diferentes de fibra de vidrio tipo E, obteniendo los compuestos mediante laminación manual. Las muestras se mantuvieron en inmersión en agua y solución salina (3.5 % peso), para tiempos largos de exposición, para obtener información sobre la evolución de las propiedades mecánicas. El estudio se complementa con la evaluación de la degradación en fibras de vidrio sin resina. Observando que se produce un descenso generalizado de las propiedades mecánicas con el tiempo de degradación, siendo más acusado en compuestos de poliéster, que se constata con el aumento de la temperatura de transición vítrea para poliéster, no observándose en compuestos de viniléster.

1. INTRODUCCIÓN

Las atractivas propiedades que presentan los materiales compuestos, base poliéster, reforzados con fibras de vidrio ha despertado un creciente interés a nivel industrial debido que se presentan como unos materiales con precio competitivo, buenas características mecánicas como relación resistencia-peso, buen comportamiento frente a la corrosión y mantenimiento mínimo, como mencionan Karama et al. (1993), Karbhari (1994), Liu et al. (1999) y Segovia et al. (2000). Durante su vida en servicio, cualquier material esta sujeto a transformaciones microestructurales y morfológicas, como consecuencia del envejecimiento físico y/o químico. Algunos son los trabajos dedicados al efecto que, medios acuosos y salinos, Faza et al. (1993), Subramaniam et al. (1993), Boinard et al. (2000), Mcclurg et al. (2002), Nishizaki et al. (2002) y Chu et al. (2005). Es por ello fundamental comprender los mecanismos que provocan la degradación del material; con el objetivo de optimizar las características, además de obtener información sobre la vida en servicio del material, para lo que es necesario tiempos largos de degradación.

El objetivo que persigue el siguiente estudio es analizar el efecto de la degradación en las propiedades mecánicas, viendo como afecta a la estructura desde el punto de vista microscópico, apoyando el estudio en la caracterización térmica e infrarroja.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Material

Se han empleado dos matrices diferentes de resina base poliéster. Poliéster insaturado (P4 TV-29), base ácido ortoftálico y glicoles standard disueltos en estireno y viniléster (Atlac A-430.01), base bisfenol-A disuelto en estireno, ambas suministradas por Basf S.A. Se empleará fibra de vidrio tipo E como refuerzo, con tres disposiciones que responden a la diferente orientación de las fibras en el tejido: mat, tafetán y multiaxial de fibra continua, suministrados por INP-96, S.L., JEMP España y γ-Tensor Alcoy S.L, respectivamente. La siguiente tabla resume las principales características.

Compuestos	UPTF	UPMX	UPMAT	VETF	VEMX	VEMAT
Matriz Resina	Poliéster insaturado (UP) 35% estireno, 1,2 kg/m^3			Viniléster (VE) 40% estireno, 1,2 kg/m^3		
Nombre Resina	Poliéster: P4 TV-29			Viniléster: Atlac A-430.01 (bisfenol-A)		
Tipo de Refuerzo	Tafetán (TF)	Multiaxial (MX)	MAT (MAT)	Tafetán (TF)	Multiaxial (MX)	MAT (MAT)
Fibra tipo E	300 g/m^2 1:1, 90º	770 g/m^2 1:1, 0/45	300 g/m^2	300 g/m^2 1:1, 90º	770 g/m^2 1:1, 0/45	300 g/m^2

Tabla 1. Características de las resinas y las fibras.

2.2 Preparación de las muestras

La obtención de los laminados de material compuesto, se ha realizado utilizando un proceso de laminación manual tal como refleja un trabajo realizado anteriormente Salvador et al. (2003).

2.3 Condiciones de degradación

Las muestras de material compuesto se mantuvieron en inmersión en agua (pH = 7.71) y solución de cloruro sódico (NaCl al 3,5% peso, pH = 6.32). Llevando a cabo la degradación química según la norma UNE 53-029-82, extrayéndose muestras a los tiempos establecidos para llevar a cabo la caracterización, alcanzando tiempos máximos de degradación de 18000 horas. Las muestras extraídas, se aclaran con agua destilada, se secan y se mantienen en desecador con gel de sílice al menos durante 24 horas antes de ser observadas, evaluadas y ensayadas.

2.4 Ensayos mecánicos

La caracterización mecánica de las muestras se lleva a cabo mediante ensayos de tracción y flexión a tres puntos con una máquina universal de ensayos INSTRON 4204, equipada con extensómetro de 50 mm y célula de carga de 50 kN para tracción (UNE-EN-ISO 53280) y de 1 kN para flexión (UNE-EN-ISO 14125). El ensayo de impacto Charpy se realizó empleando un péndulo CEAST equipado con martillos de 7,5 y 15 J, de acuerdo con la norma ISO 179-1. Los ensayos de dureza Barcol se realizan con un durómetro analógico según UNE 53270.

2.5 Caracterización microestructural

Esta se lleva a cabo mediante una lupa con cabezal triocular y adaptador fotográfico, con aumentos entre 10x y 63x y mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) en un microscopio JEOL 6300, trabajando a 10 kV y 15 cm de altura, realizando metalización previa de las muestras con oro como metal conductor. Evaluando como el proceso de degradación afecta a la resina, fibra e interfase.

2.6 Calorimetría diferencial de barrido

Se llevaron a cabo los ensayos mediante calorimetría diferencial de barrido con señal modulada, mediante un DSC Q100 de TA Instruments, equipado con un sistema de refrigeración para baja temperatura. Se tomaron muestras de 5-10 miligramos, encapsuladas en portas de aluminio. El análisis se llevo a cabo en modo modulado MDSC, con nitrógeno como gas de purga, como alternativa al DSC convencional al no obtenerse resultados satisfactorios para este último. Se realizaron dos ciclos de calentamiento a 2 ºC/min, entre -30 hasta 180 ºC para los compuestos de poliéster y entre 0 y 200 ºC para los de viniléster.

2.7 Espectroscopia infrarroja

El análisis infrarrojo por transformada de Fourier se llevó a cabo por transmisión en un espectrómetro Nicolet 510. Las muestras se prepararon en pastillas de bromuro potásico. El espectro se registró como la media de 10 barridos, con una resolución de 4 cm^{-1} y en el rango 4000-400 cm^{-1}.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Comportamiento mecánico

La inmersión de los compuestos en medios con carácter neutro, lleva asociado un aumento del peso de las muestras, que se ve favorecido con el tiempo de inmersión debido a la absorción del disolvente. En la Figura 1, se muestran los resultados de la variación de peso en función del tiempo de degradación en cloruro sódico.

A partir de 2200 horas, se produce una disminución generalizada del peso de los compuestos, así como un aumento en los valores de dureza de la muestra. Esta disminución de peso se atribuye a la hidrólisis y la consiguiente disolución de resina, siendo más significativa en los compuestos de poliéster, coincidiendo con Chin et al. (2001).

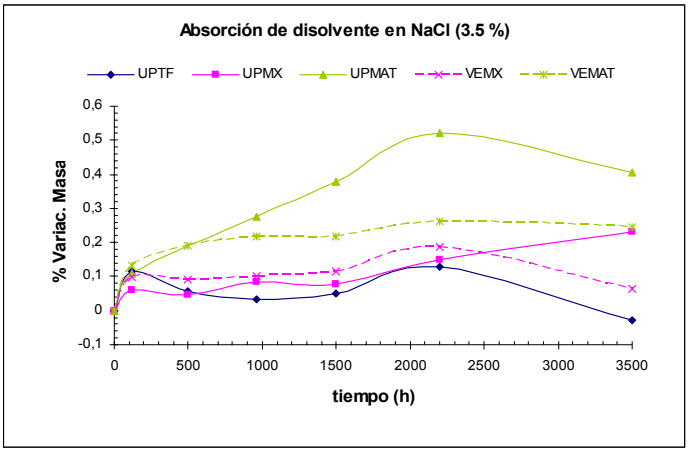


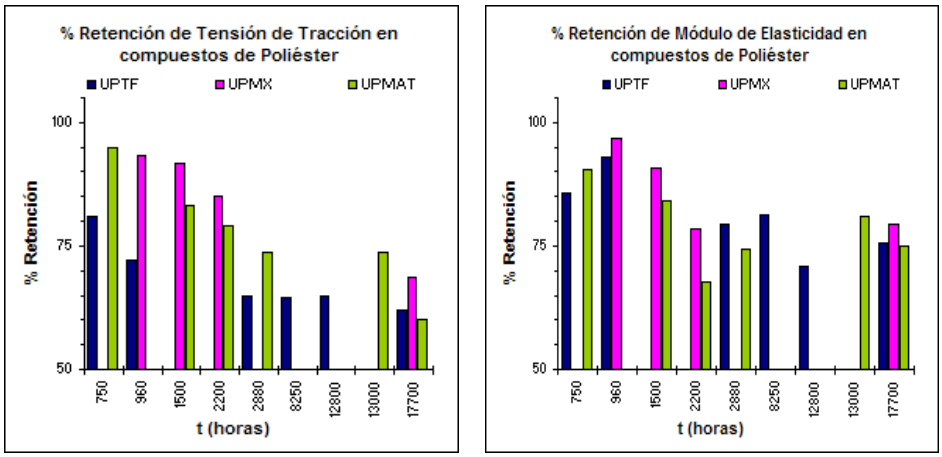
Fig. 1- Cambios de peso en resinas de poliéster y viniléster.

Al igual que ocurre en flexión y tracción con los valores de tensión máxima y de módulo de elasticidad, donde se produce una disminución con el tiempo de degradación. Siendo más significativa dentro de las primeras 2800 horas (120 días) de inmersión y más susceptible a la degradación los compuestos de poliéster. Presentando después unos valores de propiedades mecánicas que tienden a estabilizarse. Van de Velde et al. (2001) establece en un mes el descenso de propiedades más acusado para poliéster isoftálico pultruído en solución salina.

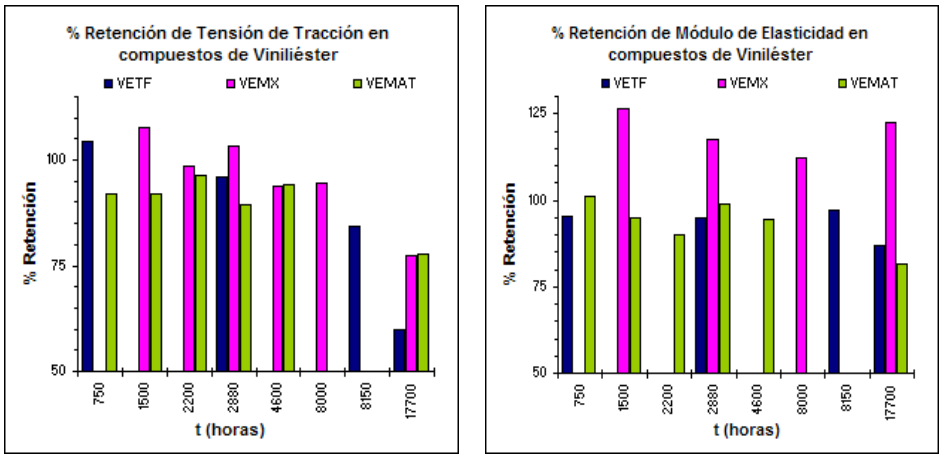
El análisis del comportamiento mecánico de los compuestos inmersos en agua y en solución salina, realizados en estudios anteriores Salvador et al. (2003), permite trabajar los resultados de ambos medios de forma conjunta englobándolos dentro de medios neutros, al presentar comportamiento mecánico similar.

En Fig. 2 se representan los porcentajes de retención de tensión y de módulo de elasticidad para el ensayo de tracción. En tracción, la disminución de tensión máxima y módulo de elasticidad, para 2800 horas de inmersión, está entre el 20-30% para compuestos de poliéster y entre 5-10% para el viniléster. En flexión, pueden alcanzar valores de disminución próximos al 40% y al 10% en poliéster y viniléster respectivamente.

La pérdida de propiedades mecánicas se justifica según Van de Velde et al. (2001), por la hidrólisis del poliéster en disoluciones acuosas o por solubilización de componentes de bajo peso molecular presentes en la matriz, que de acuerdo con Sonowala et al. (1996) van a contribuir a la desunión fibra-resina y a la plastificación de la resina debido a la absorción de disolvente.



(a)



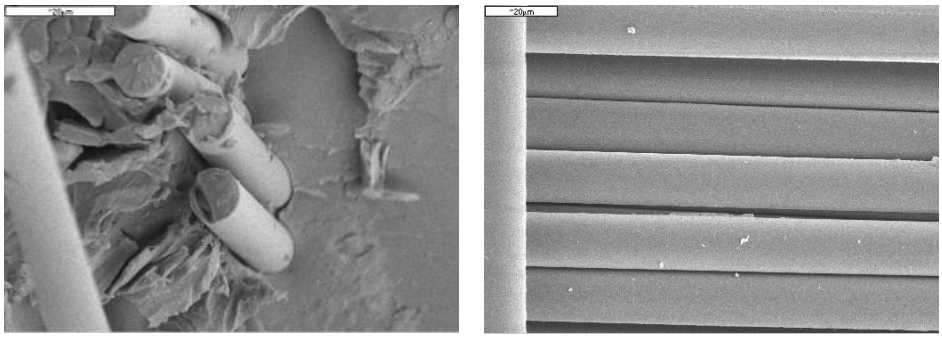
(b)

Fig. 2- Porcentaje de retención de propiedades de tracción en (a) compuestos de poliéster y (b) compuestos de viniléster.

3.2 Caracterización microestructural

Se observaron, superficies y secciones de las zonas de fractura de los materiales compuestos una vez ensayados, mediante microscopia electrónica de barrido (MEB). En disoluciones con carácter neutro, agua y cloruro sódico, la reducción en las propiedades mecánicas se debe a que la degradación se centra fundamentalmente en la matriz, ver Figura 3 (a). Debido a mecanismos de plastificación y de hidrólisis, no viéndose afectadas las fibras de refuerzo, de acuerdo con Sonowala et al. (1996), Van de Velde et al. (2001), y Kajorncheappunngam et al. (2002), al mantener la integridad y no romper por el mismo plano que lo hace la matriz. Además se ve afectada la interfase

resina-fibra, debido a que las fibras aparecen con superficies lisas y presentan mecanismo de pull-out, evidencia de que se ha producido fallo de adhesión, quedando constatado mediante la observación de fibras de vidrio sin resina degradadas, que permite confirmar que no se produce ataque sobre la fibra como muestra la Figura 3 (b).



(a) **(b)**

Fig. 3- Imágenes MEB (a) UPMAT-13000 horas en NaCl- x1500.
(b) Fibra TF-3000 horas en Agua- x1000.

3.3 Calorimetría diferencial de barrido / Espectroscopia infrarroja

Se observa de forma general un aumento de la temperatura de transición vítrea (Tg), obtenida para los dos calentamientos realizados en cada ensayo para cada tiempo de degradación, es decir, Tg_2 es mayor que la Tg_1, correspondiéndose con la Tg del segundo y primer calentamiento respectivamente. El tiempo de degradación provocará un aumento en la temperatura de transición vítrea, especialmente en compuestos de poliéster, donde se alcanzan incrementos de hasta 8 ºC en inmersión en agua y NaCl, para tiempos de degradación de 18000 horas. Mientras que en el viniléster no se aprecia, debido a que se trata de una matriz mejorada frente a la degradación.

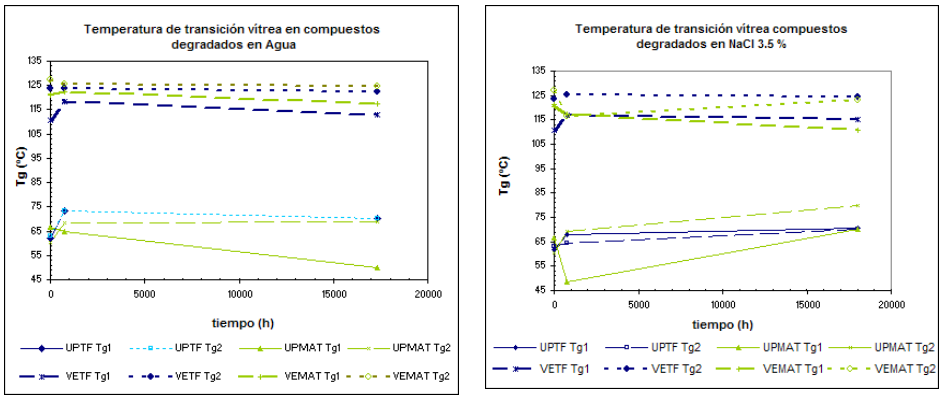
El aumento en la Tg es consistente con la degradación hidrolítica y la consecuente disolución con pérdida de segmentos de bajo peso molecular, puesto que produce una fragilización y un aumento de la Tg, con incrementos según Chin et al. (2001) de 6 ºC y 4 ºC en poliéster isoftálico y viniléster sin reforzar en medios neutros.

Corroborándose con los resultados de espectroscopia infrarroja, donde el efecto de la degradación es menos agresivo en el viniléster al tener una menor variación en la intensidad de los picos, debido a que los grupos éster son terminales y se encuentran protegidos por grupos metilo, mientras que en el poliéster están distribuidos a lo largo de la cadena principal, siendo más accesibles a reacciones, de acuerdo con Chin et al. (2001).

Para compuestos de poliéster degradados en agua durante 18000 horas, se observó un descenso en la intensidad del pico O-H stretching a 3473 cm^{-1} y del doblete del carboxilato 1584-1600 cm^{-1}. En los compuestos de viniléster, el pico a 3473 cm^{-1} (O-H stretching) también disminuye, al igual que el 1727 cm^{-1} para el C=O, mientras que

1182 cm^{-1} (C-O stretching) sufre un ligero aumento. Dichas evoluciones también se manifiestan más notablemente con el tiempo de degradación.

Para el mismo tiempo de degradación, en compuestos de poliéster degradados en NaCl se observó el mismo comportamiento que en agua, excepto para el pico 1727 cm^{-1} (C=O) que aumenta. De igual modo ocurre en el viniléster, diferenciándose únicamente en el C-O stretching, que en NaCl disminuye.



(a) **(b)**

Fig. 4- Variación de la temperatura de transición vítrea con el tiempo de degradación en (a) agua y (b) NaCl 3.5%.

4. CONCLUSIONES

Las propiedades mecánicas disminuyen con el tiempo de inmersión, produciéndose una pérdida más significativa en las primeras 2800 horas de degradación. El descenso se pone más de manifiesto en los valores de tensión que en los de módulo de elasticidad. Estando en concordancia con los resultados de variación de peso, donde el aumento inicial en la masa, se corresponde con un mayor descenso en las propiedades mecánicas. No observándose degradación en las fibras de refuerzo del compuesto, centrándose el ataque fundamentalmente en la matriz polimérica así como en la interfase, mediante mecanismos de hidrólisis y disolución que provocarán el incremento de la temperatura de transición vítrea con el tiempo de degradación en compuestos de poliéster, no variando en el viniléster. Hecho que se constata con los espectros obtenidos, donde se determina que el viniléster es menos susceptible a la degradación, al presentar una menor disminución en los picos, debido a que los grupos éster son terminales y se encuentran protegidos por grupos metilo, mientras que en el poliéster están distribuidos a lo largo de la cadena principal estando más expuestos a la degradación.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Servicio de Microscopia de la Universidad Politécnica de Valencia, por poner sus instalaciones y equipos a nuestra disposición.

REFERENCIAS

BOINARD, E., PETHRICK, R.A., DALZEL-JOB, J. Y MACFARLANE, C.J. (2000) Influence of resin chemistry on water uptake and environmental ageing in glass fiber reinforced composites-polyester and vinil ester laminates. *J Mater Sci, 35*, pp. 1931-1937.

CHIN, J.W., AOUADI, K., HAIGHT, M.R., HUGHES, W.L. Y NGUYEN, T. (2001). Effects of water, salt solution and simulated concrete pore solution on the properties of composite matrix resins used in civil engineering applications. *Polymer Composite, vol. 22, No.2*, pp. 282-297.

CHU, W. Y KARBHARI, V.M. (2005). Effect of water sorption on performance of pultrded E-glass/vynilester composites. *Journal of materials in civil engineering, vol. 17, No.1*, pp. 63-71.

FAZA, S.S., GANGARAO, H.V.S. Y AJJARAPU, S. (1993). Strength and stiffness degradation of fiber reinforced polymers under accelerated environmental conditioning. *38th International SAMPE Symposium*, pp. 1967-1977.

KAJORNCHEAPPUNNGAM, S., GUPTA, R.K. Y GANGARAO V.S. (2002). Effect of aging environment on degradation of glass-reinforced epoxy. *J Compos Constr, 6, 1*, pp. 61-69.

KARAMA, M., TOURATIER, M. Y PEGORAROL, P. (1993). Test of accelerated aging composite materials in shipbuilding. *Proceedings ICCM-9*, Madrid.

KARBHARI, V.M. (1994). Impact and flexure properties of glass/vinyl ester composites in cold regions. *J Cold Reg Eng, 8, 1*, pp. 1-20.

LIU, H.K., TAI, N.H. Y LIN, S.Y. (1999). Compressive strength of hybrid composite tubes after low energy impacts. *J Compos Tech Res, 21, 2*, pp. 65-74.

MCCLURG, J.A. Y AUGHAN J.G. (1993). Characterization of degradation for pultruded glass reinforced composite materials when immersed in high temperature water. *38th International SAMPE Symposium*, pp. 2134-2143.

NISHIZAKI, I. Y MEIARASHI S. (2002). Long-term deterioration of GFRP in water and moist environment. *J Compos Constr, 6, 1*, pp. 21-27.

SALVADOR, M.D., AMIGÓ, V., SAHUQUILLO, O., ANTOLINOS, C.M., SEGOVIA, F., VICENTE, A. Y SANZ, C. (2003). Evaluación de la degradación de GPRF en disoluciones neutras y básicas. *Materiales compuestos 03*, AEMAC 2003, Zaragoza, España, pp. 33-41.

SEGOVIA, F., FERRER, C., SALVADOR, M. D. Y AMIGÓ, V. (2000). Influence of processing variables on mechanical characteristics of sunlight aged composites. *Polym Degrad Stabil, 71, 1*, pp. 179-186.

SONAWALA S.P. Y SPONTAK R.J. (1996). Degradation kinetics of glass reinforced polyesters in chemical environments I. Aqueous Solutions. *J Mater Sci, 31*, 4745-4756.

SUBRAMANIAM, N., BUM, F. D. Y DHARANI, L.R. (1993). Effects of moisture and other contaminants in friction composites. *Polym Eng Sci, 33, 18*, pp. 1204-1211.

VAN DE VELDE, K. Y KIEKENS, P. (2001). Effects of chemical environments on pultruded E-glass reinforced polyesters. *J Compos Tech Res, 23, 2*, pp. 92-101.

Comportamiento frente a agresivos químicos del polipropileno reforzado con fibras naturales

A.Valea, P.F. Salas, I. Mondragón, M.L. González
Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente,

RESUMEN

Los termoplásticos combinan propiedades de ligereza, solidez, resistencia a intemperie y capacidad de moldeo. Su potencial de crecimiento ha sido evidente a lo largo de las últimas décadas y un notable exponente del mismo ha sido el polipropileno. Mrece citarse al respecto que, contrariamente a las predicciones que se realizaban al comienzo de la década de los 80 acerca de la evolución de los materiales poliméricos, preconizando el auge de los nuevos polímeros ingenieriles y de altas prestaciones, en detrimento de los polímeros clásicos, se puede constatar que en la actualidad la producción de termoplásticos se reparte con un 87% para los "commodities", un 12% para los ingenieriles y menos del 1% para los de altas prestaciones. En consecuencia, el estudio de nuevas áreas de aplicación en base al desarrollo de nuevos productos relacionados con la matriz de polipropileno está plenamente justificada.
Durante una primera etapa el refuerzo mas comúnmente utilizado ha sido la fibra de vidrio en sus diferentes presentaciones, dando lugar a unos materiales versátiles, con excelentes prestaciones a un costo razonable.

1. INTRODUCCION

Desde el 16 de Julio de 2001 el vertido de los materiales compuestos basados en polímeros y refuerzo de fibras de vidrio ha quedado prohibida en todos los países de la UE, quedado como única alternativa claramente viable la recuperación energética, pero la presencia de fibra de vidrio de refuerzo hace incluso limitada a esta posibilidad.

Dada esta problemática, las industrias fabricantes de materiales composites se han empeñado en la búsqueda de materiales alternativos con prestaciones similares a las existentes y en este sentido las fibras naturales son un vector claro de desarrollo, incluso con ciertas ventajas en ciertos campos de aplicación como en el aislamiento acústico (en construcción) ya que presenta mejores propiedades acústicas, disminuyen la vibración, contribuyen a la seguridad pasiva, pueden ser triturados, reutilizados y quemados produciendo un menor contenido de cenizas. Además el tacto que presentan es agradable tanto durante la fase de elaboración y procesado como en el producto final.

Además de ventajas en el campo técnico, también se pueden encontrar ventajas en el campo económico ya que muchas de estas fibras (cañamo, yute, fique, lino, algodón, sisal, seda, etc.) proceden de diversos países en vías de desarrollo donde su cultivo y producción están ampliamente desarrollados, sus costos son reducidos y constituiría un excelente recurso explotable.

El presente trabajo solo desarrollará el estudio sobre las posibilidades que ofrecen las fibras de cañamo para ser empleadas en la fabricación de materiales compuestos, en concreto como matriz se utilizará PP isotáctico que es un termoplástico de gran consumo (commodity) ya que precisamente en este composite han demostrado gran interés los fabricantes del sector del automóvil.

En los materiales compuestos las interacciones que se presentan a través de la interfase entre la fibra y la matriz son claves cara al comportamiento del mismo. En este estudio, deliberadamente, no se hará ningún tratamiento que mejore la compatibilidad de la fibra de cañamo con la matriz polimérica, por lo que los resultados que se discutirán serán mejorables siempre que se utilicen compatibilizantes (agentes de acoplamiento) o bien que se modifique la fibra (de naturaleza hidrofílica) para mejorar la compatibilidad con la matriz hidrofóbica. Este aspecto ha sido estudiado con posterioridad.

La presencia de la fibra puede afectar la naturaleza de la cristalización en el polipropileno y en consecuencia induce un amplio abanico de comportamientos complejos que se traducen en las propiedades del composite.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

El polipropileno utilizado en este trabajo es DBBC 1640 101-XA12 cuyas especificaciones se encuentran en la dirección <www.campusplastics.com>. El refuerzo utilizado ha sido fibras de cañamo empleado sin cortar formadas por un haz. A estas fibras no se les ha dado ningún tipo de tratamiento con agentes de acoplamiento y se han extraído a tracción de una bala controlada procedentes de la empresa CELESA (Tortosa-Tarragona). El único tratamiento ha sido el secado a 90 ºC en una estufa Selecta Digiterm (± 0,2 ºC) durante 24 horas.

Para la preparación del composite se llevó a cabo un proceso de mezclado en fundido en una máquina de rodillos calefactados Landa y Cía regulando la temperatura de los rodillos a 180 ºC. El proceso de mezclado ha consistido en el fundido del PP por la acción combinada del calor y cizalla durante 5-6minutos, seguido de la adición lenta de las fibras de cañamo, sin tratar ni cortar, en un 20% en peso, en la dirección perpendicular al eje de los rodillos calientes tratando de conseguir una distribución lo más homogénea posible. Esta etapa se prolongó durante 15 minutos con el fin de que desapareciera la fracción de fibras y quedasen totalmente embebidas en el PP fundido.

Pasado este trabajo de mezclado se separan los rodillos y se extrae un flan de material que se deja enfriar. Este flan rectangular se tritura en un molino de cuchillas que posee una rejilla de paso de luz de 5mm, dando una granza de tamaño adecuado para ser inyectada. Con la granza procedente del proceso anterior se preparan probetas con geometría y dimensiones normativas utilizando una prensa de inyección Meteor 40. La temperatura de la prensa de inyección en la zona de alimentación fue de 148 ºC, en la zona de compresión de 152 ºC y en la zona de dosificación 154 ºC. El tiempo total de inyección fue de 13 segundos; la permanencia en el molde de 8 segundos y la segunda presión de inyección 25 bar.

Las probetas en todos los casos fueron dimensionadas utilizando un calibre digital Mitutoyo Digit (± 0,01mm) y pesadas con una balanza analítica AND (± 0,1 mg).

La agresión de las probetas se llevo a cabo en tubos de ensayo con tapón roscado de diámetro 25 mm provisto de juntas toroidales de teflón para introducir las probetas de impacto, HDT, tracción y dureza.

El medio de agresión ha sido una mezcla de cloruro de hidrógeno (Panreac, Q.P) y de ácido nítrico (Panreac, Q.P) en proporción 3 a 1 respectivamente.
Se han medido las probetas contempladas por la norma para cada tipo de ensayo y se han separado probetas como testigos (sin someter a agresión) con el fin de tomarlas como referencia.

Se han observado diariamente las probetas, por si se presentará un cambio que hiciera variar el método experimental planificado. Transcurridos 7 días se extraen las probetas de tracción e impacto. Después de 14, 19 y 23 días se repite el procedimiento. A medida que se sacan las probetas del líquido de agresión se lavan con abundante agua, se neutralizan con disolución diluida (0,01 M) de NaOH y se vuelven a lavar. Por último, se introducen en la estufa a 70 ºC hasta pesada constante.
La temperatura de deflexión bajo carga (HDT) se ha medido siguiendo UNE 53075-79 en un equipo Jaime Bot i Riera con comparadores de precisión de las medidas.
Las propiedades en tracción han sido llevadas a cabo sobre una máquina universal de ensayos Instron modelo 4206 de acuerdo con norma UNE 53023-86 a una velocidad de desplazamiento de la cruceta de 1mm/min.
Las características de impacto se han llevado a cabo de acuerdo con norma DIN 53021-81 utilizando un péndulo de impacto Charpy Jaume Bot i Riera con maza de 7,5 J.
Las medidas de densidad se han llevado a cabo por el método de la balanza hidrostática empleando una balanza analítica AND (± 0,1 mg,), como líquido se ha utilizado metanol (Panreac Q.P) de 0,791 g/ml de densidad.
Las características morfológicas, la adhesión interfacial entre matriz PP y refuerzo de fibras de cañamo así como las características fractográficas se han evidenciado por microscopia electrónica de barrido (SEM) con un equipo Jeol 5510.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados obtenidos en todos los ensayos se recogen seguidamente en función de la variable a comparar:

- Probetas no sometidas a agresivos químicos (probetas testigo)
- Probetas sometidas a agresivos químicos después de determinados periodos de tiempo.

3.1 Resultados de la densidad

Las probetas testigo no mantiene la densidad promedio que les correspondería (de la aplicación de la regla de las mezclas) para una matriz de polipropileno (80% PP de densidad 910 kg/m^3) con cañamo (20% de cañamo de densidad 1480,0 kg/m^3) ya que la densidad media medida para las probetas testigo ha sido de 985 kg/m^3. Se puede razonar este comportamiento en base a que la disminución de la densidad puede deberse a un volumen “aparente” mayor como consecuencia de una adhesión defectuosa de las fibras

de cañamo con el polímero (PP) y también puede deberse al enmarañamiento entre las fibras (que son largas) y en consecuencia una incompleta humectación por la matriz, lo que conllevará a un volumen excesivo que hace disminuir la densidad.
Cuando se estudia el comportamiento de las probetas 7 días después de ser agredidas el valor de la densidad es 1012,0 kg/m^3, valor que se aproximaría al de la mezcla (que debería ser (1024,0 kg/m^3) y además corresponde al valor más alto de las mediciones realizadas. La interpretación puede buscarse en que la agresión durante una semana ha motivado la agresión e incorporación de la sustancia agresora.
Cuando el tiempo de agresión aumenta hasta 14 días el valor medido de la densidad es de 1010,0 kg/m^3, sustancialmente igual que al cabo de 7 días. Esta situación de mantenimiento de la densidad se extiende a todo el periodo estudiado (hasta 23 días de agresión) ya que sus valores oscilan entre 1005,0 kg/m^3 y 1012,0 kg/m^3.
En la Figura 1, se muestra la variación de la densidad de los materiales agredidos frente al tiempo de agresión.

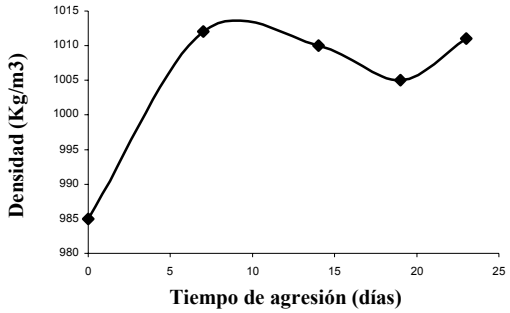


Fig. 1- Variación de la densidad con el tiempo de agresión.

3.2 Resultados de dureza
Experimentalmente se observa al tacto que la superficie de las probetas que han sido agredidas por el agresivo químico se presenta cauchosa y pueden notarse las fibras de refuerzo.
La dureza que se obtiene para las probetas testigo es 26,95 ºSh D, a medida que progresa el tiempo de agresión el valor de la dureza Shore D disminuye. Así al cabo de 7 días de agresión la dureza es 26,55 ºSh D. Después de 14 días de agresión la dureza es de 26,45 ºSh D y después de 19 días la dureza medida es 26,45 ºSh D. Es decir se nota una reducción en la dureza Shore D no demasiado importante (1,48%) en los primeros 7 días de agresión, como consecuencia probablemente del ataque que sufre tanto el polipropileno, debido a sus carbonos terciarios, como la propia fibra de cañamo por parte del agresivo ácido-oxidante. Sin embargo, para tiempos superiores de agresión el material si bien sufre una ligerísima pérdida de dureza ésta puede considerarse insignificante. En la Figura 2 se puede ver la evolución de la dureza Shore D a lo largo del tiempo de agresión.

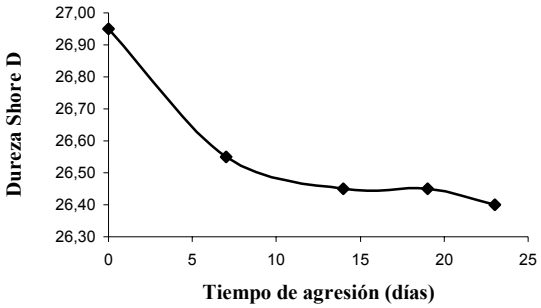


Fig. 2- Variación de la Dureza Shore D a lo largo del tiempo de agresión.

3.3 Resultados de impacto

La evolución con el tiempo de agresión de la resistencia a impacto se representa en la Figura 3. Como es conocido las medidas de resistencia a impacto presentan una elevada dispersión, por lo que apenas sorprende la desviación de los resultados obtenidos.

Los valores de resistencia a impacto para las probetas testigo le sitúa por término medio en $56 \cdot 10^{-3}$ J/mm^2. Al cabo de 7 días de agresión la resistencia a impacto es de $47 \cdot 10^{-3}$ J/mm^2 lo que significa una notable disminución de esta propiedad (16,2% respecto a las probetas testigo) probablemente como consecuencia de la agresión del ácido/oxidante sobre los carbonos terciarios de la matriz de polipropileno que induce posiblemente microfisuraciones sensibles a impacto.

Superado este periodo de agresión y hasta 14 días de ataque parece producirse una estabilización en la resistencia a impacto ya que el valor de resistencia a impacto medido es de $51 \cdot 10^{-3}$ J/mm^2 es decir algo superior al medido sobre la probeta agredida durante 7 días aunque inferior (en un 8,7%) al de las probetas testigo.

La resistencia a impacto que se ha medido sobre probetas agredidas durante 19 días es $49 \cdot 10^{-3}$ J/mm^2 (lo que representa una reducción del 13% frente a las probetas testigo) es decir, algo menor que la resistencia medida sobre la probetas agredidas durante 14 días.

Finalmente la resistencia a impacto que se ha medido sobre probetas agredidas durante 23 días es de $52 \cdot 10^{-3}$ J/mm^2 (lo que representa una reducción del 6,4% con respecto a las probetas testigo). Dada la variabilidad que se presenta en las medidas de impacto quizá lo más prudente es aceptar una ligera disminución en la resistencia a impacto por encima de los 7 días de agresión, aunque la mayor pérdida de resistencia a impacto se produce durante los 7 primeros días de agresión, al igual que otras propiedades.

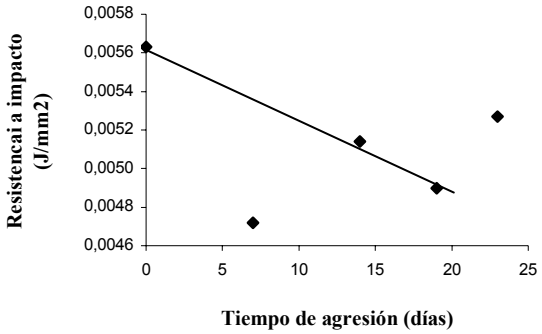


Fig. 3- Variación de la resistencia a impacto con el tiempo de agresión.

3.4 Resultados de tracción

Como puede apreciarse en la Figura 4, los valores del módulo elástico parecen decrecer a medida que se prolonga el ataque por parte del agresivo ácido/oxidante probablemente por la degradación oxidativa sobre la matriz de polipropileno y por otro debido a la acción sobre grupos OH de la fibra de cañamo. De hecho, al cabo de 7 días de agresión se produce una pérdida en el valor del módulo próxima al 10%.

Al cabo de 14 días de agresión nuevamente se aprecia una rigidificación del material con un aumento en el módulo elástico que puede ser debido a que superada la etapa de degradación durante los 7 primeros días de agresión, se ha producido la eliminación de fases solubles (en medio ácido/oxidante del agresivo) de la fibra de cañamo y simultáneamente se ha mejorado la compatibilidad de la fibra con la matriz de polipropileno al hacerse menos hidrofílica por reacción con el medio de agresión, lo que conduciría a un aumento en el valor del módulo.

Al cabo de 19 días de agresión el valor del módulo disminuye hasta 2802 MPa, lo que representa una pérdida de alrededor del 10% con respecto a las probetas testigo, consecuencia lógica del avance en el ataque químico por parte del medio agresivo.

La misma tendencia se aprecia en las probetas extraídas después de 23 días de agresión que indican un valor del módulo elástico de 2129 MPa, es decir, una pérdida de 30% con respecto al valor del material sin someterlo a agresión (probetas testigo).

En la Figura 4 se muestra la evolución temporal de pérdida del módulo elástico en el material como consecuencia de la agresión. Como puede deducirse la característica más notable es la pérdida de la rigidez estructural con el tiempo.

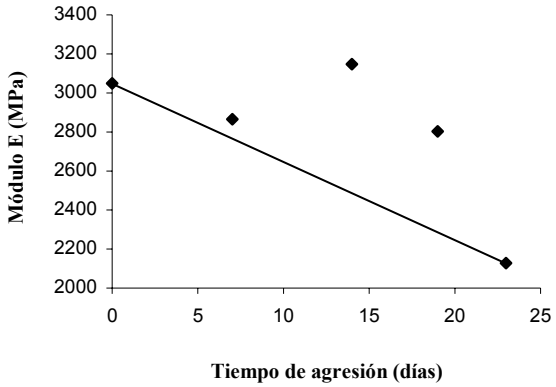


Fig. 4 – Variación del módulo elástico en tracción en función del tiempo de agresión.

La resistencia en tracción para las probetas testigo puede estimarse en 33,0 MPa. Cuando se estudia la evolución temporal se aprecia claramente una disminución en la resistencia en tracción al progresar el tiempo de agresión de agresión, probablemente por la misma razón antes anotada para el módulo de elasticidad.

Al cabo de 7 días de agresión el resultado de la resistencia es de 26,36 MPa que presenta una pérdida del 22,3% con respecto a la probeta testigo inicial. Puede anotarse nuevamente que el efecto más importante en cuanto a la pérdida de resistencia se produce durante los primeros 7 días de agresión (en los que pierde el 22,3% de resistencia) ya que en el intervalo comprendido entre los días 7-14 la pérdida de resistencia representa solo un 7,43% (respecto a la resistencia en tracción en el día 7).

Después de 19 días de agresión se nota una estabilización en la resistencia en tracción ya que el valor medido fue de 24,65 MPa y para 23 días de agresión se mantiene también esencialmente constante en 24,47 MPa.

Globalmente considerando la agresión durante 23 días ha producido una pérdida de resistencia en tracción del 27% con respecto a las características de la probeta testigo inicial, aunque la mayoría del efecto degradativo se produce durante los 7 primeros días de agresión tal como se aprecia en la Figura 5.

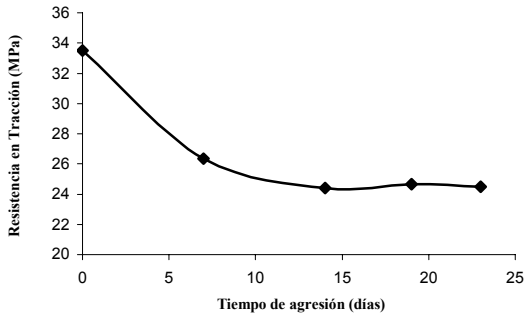


Fig. 5- Variación de la resistencia en tracción con el tiempo de agresión.

En cuanto al alargamiento total a rotura coincide con el alargamiento en el punto de fluencia debido al tipo de material empleado (PP). Como se representa en la Figura 6 el alargamiento total a rotura aumenta progresivamente al aumentar el tiempo de agresión, lo cual es coherente con la pérdida de módulo elástico y de resistencia del material. Los valores de 1,80% de alargamiento son bajos y podrían ser indicativos de una falta de adherencia entre la fibra de cañamo y la matriz, a la vez que de una rigidificación de la propia matriz de PP posiblemente causada por un aumento en la cristalización del PP (motivado por la fibra) o bien durante el enfriamiento posterior al mezclado o bien durante el enfriamiento después de la inyección de las probetas.

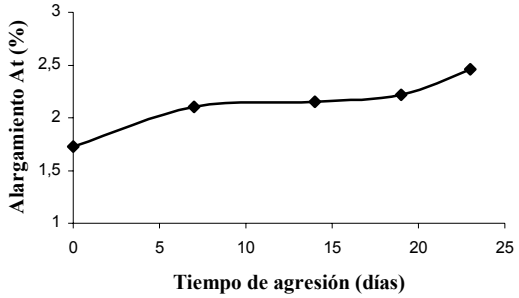


Fig. 6- Alargamiento total a rotura (%) en función del tiempo de agresión.

Después de una agresión durante 7 días el alargamiento medido ha sido de 2,10%, lo que significa un aumento de 21,39%, lo que representa que sin duda ha mejorado la interfase fibra-matriz posiblemente como consecuencia de los efectos descritos anteriormente para justificar el aumento del alargamiento.
Después de 14 días de agresión el alargamiento medido ha sido de 2,15%, lo que representa solo un 2,38% más que el alargamiento del material después de sufrir agresión durante 7 días. Otro tanto se puede decir con respecto al alargamiento para los materiales agredidos durante 19 días cuyo valor es de 2,22% (aumento del 3,3% con respecto al material agredido durante 14 días) o el valor del alargamiento después de 23 días de agresión que resultó ser 2,46% (que representa un 10,8% mas que el alargamiento del material agredido durante 19 días).En resumen, puede deducirse que el mayor efecto en cuanto al aumento en el alargamiento se produce en los 7 primeros días de agresión del material.

BIBLIOGRAFIA

1. "Compuestos de polipropileno reforzado con fibras vegetales. Una alternativa ecológica para la industria del automóvil". Revista de Plásticos Modernos, 81, 538, 467-475 (2001)
2. VALEA,A.; GONZÁLEZ,M.L.; MONDRAGÓN, I.; "Vinyl ester and unsaturated polyester resins in contact with different chemicals: Dynamic Mechanical behavior". J. Applied Polymer Science, 71(1), 21-28 (1999)
3. CANTERO,G.; ARBELAIZ,A.; MUJIKA,F.; VALEA,A.; Mondragón,I.; "Mechanical behaviour of wood/polypropylene composites effects of fibre treatment and ageing processes" Journal of Reinforced Plastics and Composites, 22, nº1, 37-50 (2003).

Caracterización mecánica y térmica de compuestos poliméricos reforzados con fibra de vidrio en medios orgánicos

M.D. Salvador V. Amigó, O. Sahuquillo, C.Mª Antolinos, F. Segovia, A. Vicente
Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, Universidad Politécnica de Valencia, España.

C. Sanz
AIMPLAS. Parque Tecnológico de Paterna, Valencia, España.

RESUMEN

El presente trabajo se basa en la caracterización mecánica y térmica de compuestos obtenidos mediante laminación manual, en resinas de poliéster insaturado y viniléster, con tres refuerzos diferentes de fibra de vidrio tipo E, degradados por inmersión en combustibles orgánicos comerciales, diesel y gasolina sin plomo de 95 octanos, para tiempos de exposición de hasta 20000 horas. El análisis de las propiedades mecánicas permitirá la caracterización del comportamiento mecánico en función del tiempo de degradación. Se amplia el estudio con técnicas de análisis microscópico en superficies y secciones fracturadas, análisis térmico y espectroscopia infrarroja, que complementan los ensayos de caracterización mecánica. La degradación de los refuerzos de fibras de vidrio sin resina, idénticos a los empleados en los compuestos analizados nos ayudarán a conocer, el efecto de la degradación sobre las fibras desnudas.

1. INTRODUCCIÓN

La aplicación de materiales plásticos en la industria adquiere una importancia cada vez mayor debido fundamentalmente, a las propiedades mecánicas que presentan junto a una muy baja densidad y bajo costo, además de ofrecer una solución alternativa cuando las propiedades estructurales y la resistencia a la corrosión se convierte en un factor clave (Van de Velde et al. 2001). Requieren un menor mantenimiento, cuando se exponen a medios químicos agresivos durante un periodo prolongado de tiempo.

Muchos son los estudios dedicados al efecto de la degradación sobre las propiedades de los compuestos en medios acuosos y salinos (Nishizaki et al. 2002, Van de Velde et al. 2001), ácidos, alcalinos (Van de Velde et al. 2001, Valea et al. 1998) y solventes orgánicos (Siddaramaiah et al. 1999, Sonowala et al. 1996). En estos estudios se pone de manifiesto la diferente sensibilidad de las resinas de poliéster y viniléster, utilizadas habitualmente en la fabricación de depósitos y tuberías. La degradación puede propiciar cambos estructurales indeseables, que pueden localizarse en la matriz polimérica, en las fibras de refuerzo o en la interfase reduciendo la durabilidad del material. De ahí que surja la necesidad de conocer la respuesta de estos materiales y su comportamiento ante la degradación química en medios orgánicos, no sólo para optimizar las características del material, sino a fin de poder predecir su vida útil, por lo que se hace necesario

acudir a tiempos largos de degradación.

El objetivo del presente trabajo es la evaluación de la degradación, a partir de la caracterización mecánica y térmica de materiales compuestos base poliéster reforzados con fibra de vidrio, en medios orgánicos. Además se complementa con el estudio de la degradación de los refuerzos de fibra de vidrio sin resina, en medios orgánicos.

2. PROCESO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Se han utilizado dos tipos diferentes de resinas base poliéster, suministradas por Basf. La primera se trata de un poliéster no saturado P4 TV-29, de base glicólica y/o ftálica, de densidad 1.2 k/m^3, con contenido en estireno del 35%, que se encuentra acelerada y tixotropica. La segunda resina es un viniléster palatal A-430.01, con bisfenol A, de densidad 1.2 k/m^3 y con contenido en estireno del 40%, en este caso no se suministra preacelerada. Se utiliza como refuerzo, fibra de vidrio tipo E con tres disposiciones diferentes, según Salvador et al. (2003). En la siguiente tabla se muestra la nomenclatura adoptada, de la combinación de las dos resinas anteriores con los tres tipos de disposiciones de fibra que se han obtenido.

Tipo de Resina / Tipo de refuerzo	Poliéster (UP)	Viniléster (VE)
Tafetán (TF)	UPTF	VETF
Multiaxial (Mx)	UPMx	VEMx
Mat (MAT)	UPMAT	VEMAT

Tabla 1. Nomenclatura de la fibra y resina.

Los materiales compuestos objeto de estudio se han obtenido mediante un proceso de laminación manual, realizado en un trabajo anterior según Salvador et al. (2003).

2.2 Medios de degradación

Se sometieron a degradación por inmersión con tiempos máximos de 20000 horas, según la norma UNE 53-029-82, en los siguientes medios orgánicos: diesel y gasolina sin plomo de 95 octanos. El proceso de acondicionamiento de las muestras, antes de ser observadas, evaluadas y ensayadas, se ha realizado según Salvador et al. (2003).

2.3 Ensayos de cambio de masa

Se lleva a cabo el seguimiento de la variación de peso en el material, evaluando los cambios producidos en la masa de las mismas: primero se pesa el material antes de ser degradado y después se van realizando extracciones de muestras según las distintas horas de ensayo programadas. Todas las muestras una vez extraídas han de pasar un mínimo de 24 horas en el desecador, con el fin de eliminar la humedad de las probetas. Una vez transcurridas estas horas, se procede a pesar cada probeta en una balanza de precisión de 0.1 mg de resolución. Por diferencia de pesada se obtiene la variación de peso de un material degradado en un medio para unas determinadas horas de ensayo (Nishizaki et al. 2002).

2.4 Ensayos mecánicos
En la caracterización mecánica, las muestras se someten a ensayos de tracción y flexión en una maquina universal de ensayos INSTRON 4204, equipada con extensómetro de 50 mm, con célula de carga de 50 kN para el ensayo de tracción de acuerdo con la norma UNE 53-189-79, y 1kN para el ensayo de flexión de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 14125:1999. El ensayo de impacto Charpy se realizó sobre probetas rectangulares con un péndulo CEAST equipado con martillos de 7.5 y 15 J, de acuerdo con la norma ISO 179-1993. Los ensayos de dureza Barcol se realizan con un durómetro analógico Barcol.

2.5 Caracterización microestructural
La observación superficial de las muestras, se lleva a cabo mediante un estereomicroscopio o lupa con cabezal triocular y adaptador fotográfico y de vídeo, a aumentos entre 10x y 63x. Se realizará también, microscopía electrónica de barrido (MEB) en un microscopio JEOL 6300, trabajando a 10KV y 15 cm de altura, con metalización previa con oro de las muestras durante 90 segundos. Con ambas técnicas se analizan los efectos de la degradación a nivel superficial, en la resina, fibra e interfase y el modo de rotura de las fibras.

2.6 Caracterización química
Mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), se lleva a cabo la evaluación de las muestras en función del tiempo de degradación. El registro de los espectros por transmisión se llevó a cabo utilizando un espectrofotómetro infrarrojo Nicolet 510, con rango de frecuencias de 4000 cm^{-1} hasta 400 cm^{-1}, resolución de equipo de 4 cm^{-1}, preparando las muestras mediante método de pastillas de bromuro potásico, y llevando a cabo los ensayos con 10 barridos.

2.7 Caracterización térmica
Mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), se evalúan las muestras en función de la temperatura. No se obtienen resultados aclaratorios mediante la técnica de DSC convencional, por lo que el análisis se lleva a cabo en modo modulado (MDSC), utilizando un DSC Q100 de TA Instruments con dispositivo de refrigeración para baja temperatura, en atmósfera de nitrógeno, de acuerdo con la norma ISO 11357-1:1997. Se realizaron dos ciclos de calentamiento para eliminar la historia térmica de las muestras, con una velocidad de calentamiento a 2ºC/min, entre –30 y 180ºC para los compuestos de poliéster, y entre 0 y 200ºC para los de viniléster.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Cambio de masa
Los resultados obtenidos de los cambios de masa de las muestras en función del tiempo de exposición en la gasolina sin plomo se muestran en la figura 1. Se observa un incremento inicial del peso de las muestras debido a la difusión y penetración del disolvente orgánico a través de las grietas y poros superficiales, siendo más significativo en los compuestos de matriz poliéster localizado entre 400 y 1000 horas de degradación. Para ambos tipos de resina, se observa que a partir de las 1000 horas, se produce una disminución del peso en los compuestos, debida a la hidrólisis y a la disolución de resina, siendo más significativa de nuevo en los compuestos de poliéster.

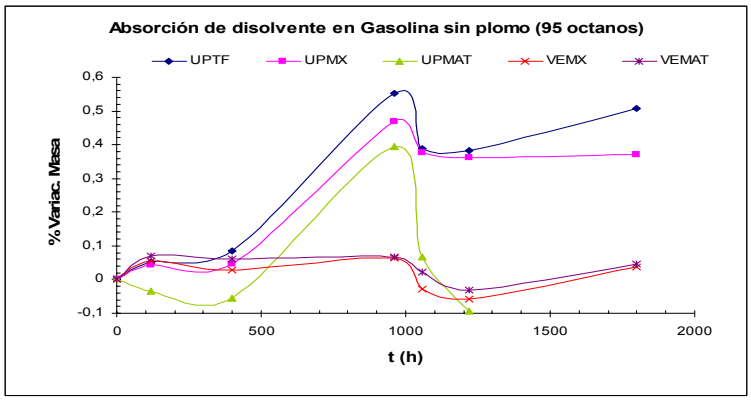
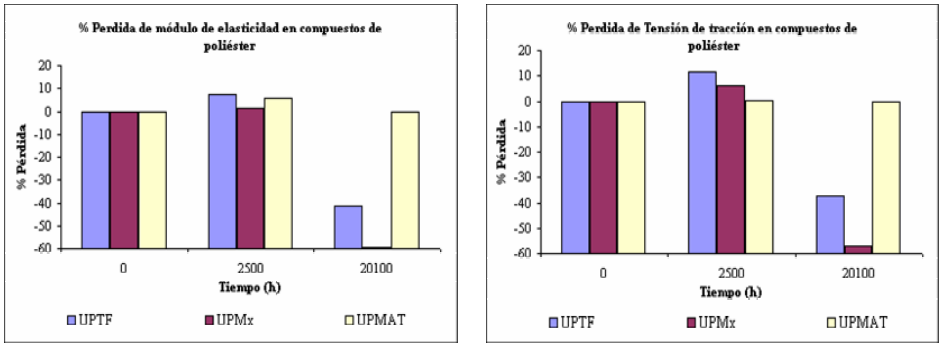
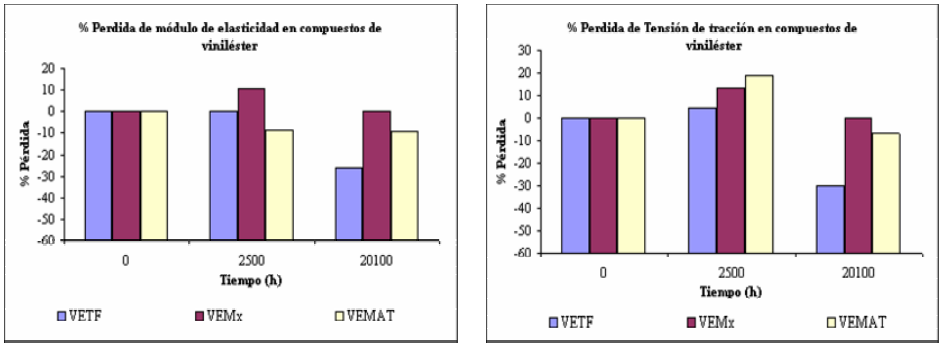


Fig. 1- Cambios de masa de resinas de poliéster y viniléster.

3.2 Propiedades mecánicas



(a)



(b)

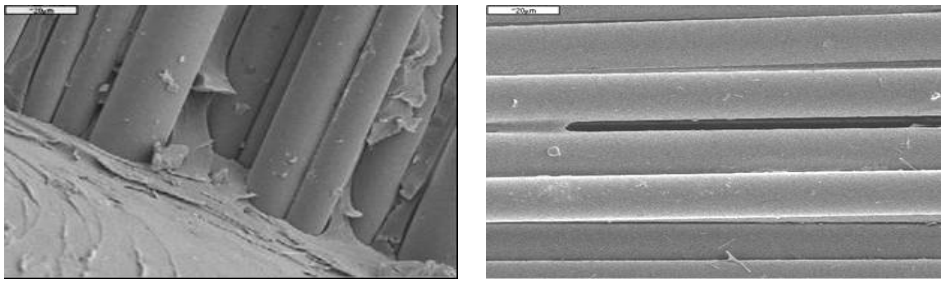
Fig. 2- Porcentaje de pérdida de propiedades de tracción en (a) compuestos de poliéster y (b) compuestos de viniléster.

Los resultados obtenidos determinan que, tanto para el diesel como para la gasolina sin plomo, las propiedades mecánicas aumentan ligeramente o permanecen constantes durante las primeras 2500 horas de degradación, con un descenso más acusado para tiempos superiores de degradación, que se relaciona con los mecanismos de plastificación e hidrólisis de la matriz. Debido a que en ambos solventes el comportamiento mecánico es similar, se agrupan los medios en el tratamiento de las propiedades mecánicas, como se realizó en un trabajo anterior (Salvador et al. 2003). En la figura 2 se representan los porcentajes de pérdidas de propiedades para el ensayo de tracción.

Para flexión, se obtiene que los valores de tensión máxima y módulo de elasticidad presentan un aumento poco acusado o constante hasta las 2500 horas, con un fuerte descenso de propiedades para tiempos superiores de degradación. Teniendo unas perdidas en el poliéster del orden del 85% y 90% para tensión y módulo respectivamente, para 20100 horas de degradación, lo que denota mayor absorción de disolvente. Situándose en 45% para tensión y 55% en módulo para el viniléster. Para tracción, durante las primeras 2500 horas de degradación, se observa que los valores de tensión y módulo de elasticidad, aumentan ligeramente, y es a partir de dicho tiempo cuando se produce la disminución drástica de propiedades, siendo más importante la caída en el poliéster, entorno al 40% y 60% para tensión y módulo respectivamente, lo que denota una mayor desunión en la interfase, y entorno al 8% en tensión y 30% para módulo en compuestos de viniléster. En cuanto a los resultados de impacto y dureza, observamos que la dureza sufre un importante descenso en el poliéster y se mantiene prácticamente constante en el viniléster; para el ensayo de impacto, se observa que los valores de la resistencia a impacto incrementan durante las primeras 1000 horas, y para tiempos posteriores, se mantiene prácticamente constante en los compuestos de poliéster y continua incrementando para los compuestos de viniléster.

3.3 Caracterización microestructural

La observación mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) de las superficies y secciones de las zonas de fractura de los materiales compuestos una vez ensayados, permiten la evaluación de la degradación, así como la detección de las zonas más susceptibles de degradación. Los principales efectos observados, tanto para poliéster como para viniléster, más significativos en el primero, son: degradación de la resina, a partir de poros superficiales, que van a permitir la entrada de disolvente al compuesto.



(a) **(b)**

Fig. 3- Imágenes MEB,
(a) Diesel-VETF-14600 horas- x1000 (b) TF-3000 horas- x1000

Las fibras no se ven afectadas por la degradación, puesto que en las secciones transversales, se puede observar roturas con predominio de mecanismos de pull-out, además, de que la superficie de las fibras aparece limpia y sin restos, indicativo de que el fallo se ha producido por fallo de adhesión en la interfase provocada por la plastificación de la matriz, ver figura 3 (a). En cuanto a la caracterización de las fibras de vidrio con disposición tafetán sin resina, mediante MEB, se observa que las fibras no se ven afectadas por la degradación, ver figura 3 (b).

3.4 Ensayos de Espectroscopia Infrarroja

Los espectros infrarrojos evidencian que el viniléster es menos susceptible a la degradación que el poliéster debido al hecho de que los grupos funcionales éster son terminales y están protegidos por los grupos metilo, sin embargo en el poliéster están distribuidos a lo largo de la cadena principal, siendo más fácilmente accesibles para la reacción. Los espectros obtenidos, reflejan los picos indicativos de los materiales orgánicos, a 3450 cm^{-1}, 1725/1625 cm^{-1} (doble pico) y 1050 cm^{-1}, que se atribuyen al enlace del hidrogeno O-H, enlace carboxilato (COO-) y al O-H, respectivamente (Chin et al. 2001). Con respecto al tiempo de degradación, comparado con el material sin degradar, tal como muestra la figura 4, se observa que el pico a 3450 cm^{-1} (grupo funcional O-H), disminuye de intensidad para el poliéster, y permanece constante para el viniléster; a 1250-1130 cm^{-1} (grupo funcional ester C-O) disminuye de intensidad para ambas resinas, y se produce una pequeña variación en el pico de C=O a 1625 cm^{-1}.

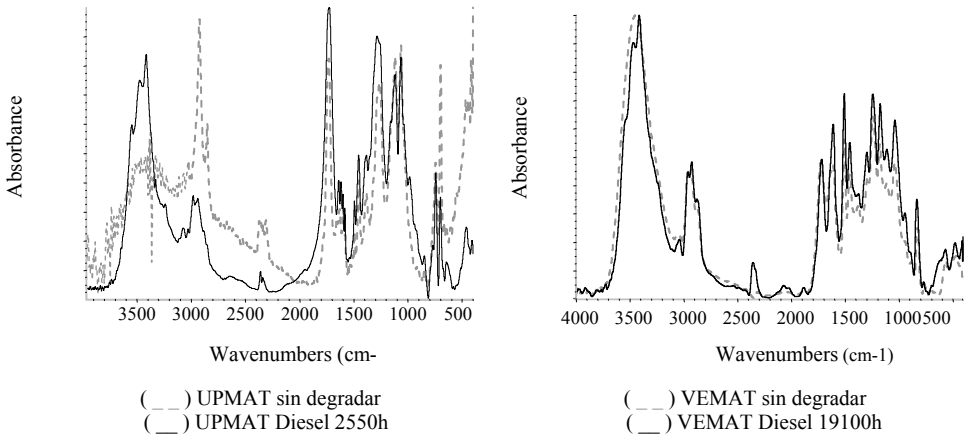


Fig. 4- Espectro infrarrojo en (a) poliéster y (b) viniléster.

3.5 Calorimetría diferencial de barrido

Los resultados corroboran los mecanismos de degradación observados en las caracterizaciones anteriores, plastificación e hidrólisis, para tiempos cortos y para tiempos largos de degradación. Se observa, de manera general para cualquier tiempo de degradación y en todos los compuestos, que la temperatura de transición vítrea (Tg) para el segundo calentamiento (Tg_2) es mayor que la del primer calentamiento (Tg_1). En ambos medios, se observa que el valor de Tg_1 aumenta ligeramente del orden de 5ºC, tanto en poliéster como en viniléster para 2500 horas de degradación. En tiempos largos

de degradación, en gasoil se mantiene constante para poliéster, y disminuye para viniléster del orden de 10ºC, en la gasolina sin plomo disminuye acusadamente del orden de 47ºC para el poliéster, disminuyendo o manteniéndose constante en el viniléster.

Con respecto a la Tg_2, en ambos medios hasta 2500 horas de degradación, se produce un aumento del orden de 8ºC en compuestos de poliéster, manteniéndose constante para tiempos superiores. En viniléster para gasoil, se produce un descenso inicial hasta las 2500 horas, aumentando para tiempos superiores. En cambio en la gasolina sin plomo tras las primeras 2500 horas prácticamente se mantiene constante.

El aumento de la Tg con el tiempo de la degradación, es consistente con la disolución observada en IR, debida a la pérdida por hidrólisis de segmentos de bajo peso molecular que provocan la fragilización y por tanto el aumento de la Tg (Chin et al. 2001).

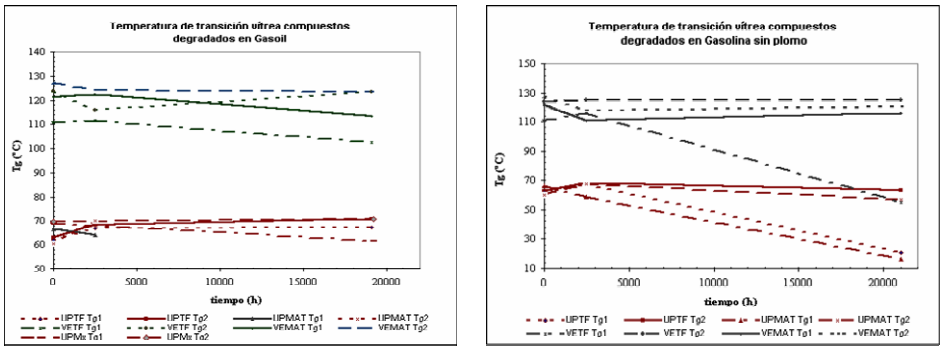


Fig. 5- Variación de la temperatura de transición vítrea con el tiempo de degradación en Gasoil y Gasolina sin plomo

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos, ponen de manifiesto que tanto el diesel como la gasolina sin plomo no tienen un efecto significativo en las propiedades mecánicas de los compuestos durante las primeras 2500 horas de degradación. Para tiempos superiores, sufren un importante descenso, relacionando el descenso en el modulo de elasticidad con la plastificación e hidrólisis de la matriz, así como la desunión fibra-matriz, como se observa en los resultados de MEB. Los compuestos de viniléster presentan un mejor comportamiento respecto a las propiedades mecánicas y físicas que los compuestos de poliéster, que se ven más afectados por la degradación como corroboran los resultados de infrarrojo con variaciones más significativas en la intensidad de los picos.

En compuestos de poliéster la Tg_2 aumenta para tiempos de degradación de 2500 horas, manteniéndose constante para tiempos superiores. Con respecto a la Tg_2, en ambos medios hasta 2500 horas de degradación, se produce un aumento del orden de 8ºC en compuestos de poliéster, En viniléster para gasoil, se produce un descenso inicial hasta las 2500 horas, aumentando o manteniéndose constante para tiempos superiores.

A nivel de superficie se observa una decoloración, relacionada con la producción de cambios químicos en la resina, que se comprueban a través de espectrometría de masas.

AGRADECIMIENTOS
Los autores desean agradecer al Servicio de Microscopia de la Universidad Politécnica de Valencia, por poner sus instalaciones y sus equipos a nuestra disposición.

REFERENCIAS
CHIN, JW., AOUADI, K., HAIGHT, MR., HUGHES, WL. Y NGUYEN, T. (2001). Effects of water, salt solution and simulated concrete pore solution on the properties of composites matrix resins used in civil engineering applications. *Polymer Composite, 22*, pp. 282-297.
NISHIZAKI, I.., MEIARASHI, S. (2002). Long-term deterioration of GFRP in water and moist environment. *Journal of Composites for Construction, 6*, pp. 21-27.
SALVADOR M.D., AMIGÓ V., SAHUQUILLO O., ANTOLINOS C.Mª, SEGOVIA F., VICENTE A.Y SANZ, C. (2003). Evaluación de la degradación de GPRF en disoluciones neutras y básicas. *Materiales compuestos 03*, pp.33-41
SIDDARAMAIAH, SURESH, S. V., ATUL, V. B., SRINIVAS, D. Y GIRISH, S. J. (1999). Effect of Aggressive Environmental on Composite Materials. *Journal Appl Polymer Science, 73*, pp. 795-799.
SONOWALA, SP., SPONTAK, RJ. (1996). Degradation kinetics of glass- reinforced polyester in chemical environments II: Organic solvents. *Journal of Materials Science, 31*, pp. 4757-4765.
VALEA, A., GONZÁLEZ, M. L. Y MONDRAGON, I. (1998). Influence of cure schedule and solvent exposure on the Dynamic Mechanical Behaviour of a Vinyl Ester Resin Containing Glass Fibers. *Journal Appl Polymer Science, 70*, pp. 2595-2602.
VAN de VELDE, K., KIEKENS, P. (2001). Effects of chemical environments on pultruded E-glass reinforced polyesters. *Journal of Composites Technology & Research*, 23, pp.92-101.

Análisis de la degradación de materiales reforzados con fibra de vidrio de matriz polimérica en medios básicos

Mª D. Salvador, V. Amigó, O. Sahuquillo, C. Mª Antolinos, F. Segovia, A. Vicente
Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, Universidad Politécnica de Valencia, España.

C. Sanz
AIMPLAS. Parque Tecnológico de Paterna, Valencia, España.

RESUMEN

El análisis de la degradación de compuestos reforzados con fibra de vidrio, en medios químicos alcalinos, centra el objetivo del siguiente trabajo. Se llevó a cabo el estudio en materiales compuestos obtenidos por laminación manual, a partir de dos tipos de resinas base poliéster, con tres disposiciones de refuerzo de fibra de vidrio de tipo E. Los materiales se mantuvieron en inmersión para tiempos largos de degradación, en los siguientes medios NaOH (4% peso) y NaClO (15% vol.). Se evaluaron las propiedades mecánicas, microscópicas, caracterizando la degradación química mediante calorimetría diferencial de barrido y espectroscopia infrarroja. Complementando el estudio con la degradación de fibras de vidrio sin resina. Mostrando los compuestos una primera etapa de pérdida drástica de propiedades mecánicas para tiempos cortos de degradación, y una posterior estabilización de los valores mecánicos.

1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos de poliéster reforzados con fibra de vidrio han despertado un especial interés debido a las atractivas propiedades que ofrecen destacando, bajo precio, elevado nivel de tensiones de fractura, resistencia a impacto, buena relación resistencia-peso, facilidad de procesado y buen comportamiento frente a la corrosión, como mencionan Karbhari (1994), Liu et al. (1999) y Segovia et al. (2000). Actualmente, se está incrementando el número de aplicaciones de materiales compuestos base poliéster reforzado con fibra de vidrio, dentro del campo de la ingeniería civil. Aplicaciones donde el material se encuentra en contacto continúo con medios de carácter alcalino. Algunos son los trabajos dedicados al efecto de los medios alcalinos, Siddaramaiah et al. (1999), Van de Velde et al. (2001) y Karbahari (2005), sobre diferentes resinas y sus propiedades. Es por ello fundamental comprender los mecanismos que provocan la degradación del material, que pueden propiciar cambios estructurales indeseables reduciendo la durabilidad del material, para lo que es necesario acudir a estudios de tiempos largos de degradación.

El objetivo del presente trabajo es estudiar el efecto de la degradación en materiales compuestos obtenidos por estratificación manual, a partir de los cambios en las propiedades mecánicas. Complementando el estudio con la caracterización microscópica y calorimetría diferencial de barrido, que ayuden a clarificar la caracterización de la degradación que está teniendo lugar.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Material

Se han empleado dos matrices diferentes de resina base poliéster: poliéster insaturado (P4 TV-29), base ácido ortoftálico y glicoles standard disueltos en estireno y viniléster (Atlac A-430.01), base bisfenol-A disuelto en estireno, ambas suministradas por Basf S.A. Como refuerzo se empleó fibra de vidrio tipo E, con tres disposiciones que responden a la diferente orientación de las fibras en el tejido: mat, tafetán y multiaxial de fibra continua, suministrados por INP-96, S.L., JEMP España y γ-Tensor Alcoy S.L, respectivamente. La siguiente tabla resume las principales características.

Compuestos	UPTF	UPMX	UPMAT	VETF	VEMX	VEMAT
Matriz Resina	Poliéster insaturado (UP) 35% estireno, 1,2 kg/m^3			Viniléster (VE) 40% estireno, 1,2 kg/m^3		
Nombre Resina	Poliéster: P4 TV-29			Viniléster: Atlac A-430.01 (bisfenol-A)		
Tipo de Refuerzo	Tafetán (TF)	Multiaxial (MX)	MAT (MAT)	Tafetán (TF)	Multiaxial (MX)	MAT (MAT)
Fibra tipo E	300 g/m^2 1:1, 90º	770 g/m^2 1:1, 0/45	300 g/m^2	300 g/m^2 1:1, 90º	770 g/m^2 1:1, 0/45	300 g/m^2

Tabla 1. Características de las resinas y las fibras.

La obtención de los laminados de material compuesto, se ha realizado utilizando un proceso de laminación manual tal como refleja un trabajo realizado anteriormente Salvador et al. (2003).

2.2 Condiciones de degradación

Las muestras se mantuvieron en inmersión en disoluciones con carácter básico, sosa (NaOH 4% peso) y hipoclorito sódico (NaClO 15% vol.) hasta tiempos máximos de 19000 horas, ver acondicionamiento en Salvador et al. (2003).

2.3 Ensayos mecánicos

La caracterización mecánica de las muestras se realizó fundamentalmente sobre los resultados obtenidos a partir de los ensayos de tracción y flexión a tres puntos, realizados empleando una máquina universal de ensayos INSTRON 4204, equipada con extensómetro de 50 mm y célula de carga de 50 kN para tracción (UNE-EN-ISO 53280) y de 1 kN para flexión (UNE-EN-ISO 14125). El ensayo de impacto Charpy se realizó empleando un péndulo CEAST equipado con martillos de 7,5 y 15 J, de acuerdo con la norma ISO 179-1. Los ensayos de dureza Barcol se realizan con un durómetro

analógico según norma UNE 53270.

2.4 Caracterización microestructural
Se realizó empleando un estereomicroscopio con cabezal triocular y adaptador fotográfico, con aumentos entre 10x y 63x y mediante microscopia electrónica de barrido (MEB), con un microscopio JEOL 6300, trabajando a 10 kV y 15 cm de altura, equipado con un equipo de microanálisis por energías dispersivas de rayos X (EDX), llevando a cabo la metalización previa de las muestras con oro como metal conductor. Evaluando como el proceso de degradación afecta a la resina, fibra e interfase.

2.5 Calorimetría diferencial de barrido
Como alternativa al DSC convencional y tras no obtener resultados satisfactorios, se llevaron a cabo ensayos mediante calorimetría diferencial de barrido de señal modulada. Se tomaron muestras de 5-10 miligramos, encapsuladas en portas de aluminio analizadas en un TA Instruments DSC Q100 calorímetro diferencial de barrido equipado con un sistema de refrigeración. Se realizaron dos ciclos de calentamiento a 2 ºC/min, de -30 ºC hasta 180 ºC para los compuestos de poliéster y entre 0 y 200 ºC para los de viniléster.

2.6 Espectroscopia infrarroja
El análisis infrarrojo por transformada de Fourier se llevó a cabo en modo transmisión en un espectrómetro Nicolet 510. Las muestras se prepararon en pastillas de bromuro potásico. El espectro se registró como la media de 10 barridos, con una resolución de 4 cm^{-1} y en el rango 4000-400 cm^{-1}.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Cambios de peso
La inmersión en medios con carácter alcalino (NaOH pH = 13.64), lleva asociado una disminución de la masa de la muestras desde las primeras horas de inmersión. Este descenso se hace más importante con el tiempo de degradación. La disminución está asociada con la disolución de productos de reacción, hidrólisis y lixiviación, según Sonowala et al. (1996) y Van de Velde (2001). En los compuestos de poliéster, se produce una disminución más significativa de la masa en las primeras 880 horas, para posteriormente mantenerse prácticamente constante. Pueden alcanzarse valores de perdida de masa importantes del 10-13% en poliéster-tafetán y poliéster-multiaxial y de hasta el 22% para el poliéster-mat. En los compuestos de viniléster en cambio se produce un ligero aumento en la masa a partir de las 400 horas de degradación, debido a que tras la disolución inicial, es capaz de absorber disolvente.

En la Figura 1, se muestran los resultados obtenidos, en función del tiempo de exposición, para todos los compuestos estudiados inmersos en una disolución de sosa.

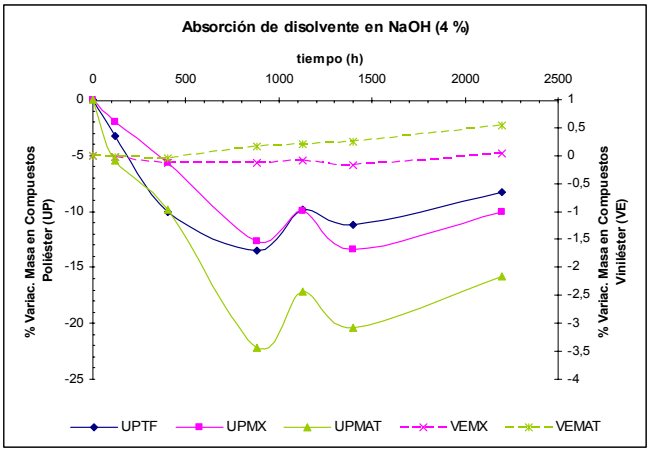


Fig. 1- Variaciones de masa en las resinas de poliéster y viniléster.

La naturaleza reactiva de los pH altos provoca la hidrólisis, se rompen enlaces y se hidroliza la resina de poliéster, degradando el laminado según la mecanismo (1) propuesto por Sonowala et al. (1996). Las pérdidas de peso ocasionadas por la reacción de lixiviación son mucho más importantes en el poliéster que en el viniléster.

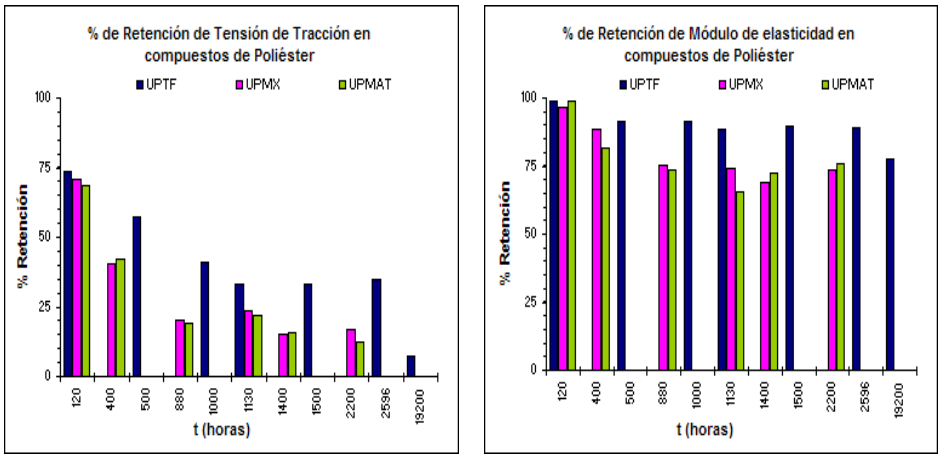
3.2 Propiedades mecánicas

El análisis de las propiedades mecánicas de los compuestos inmersos en solución de sosa y de hipoclorito sódico, que se ha realizado en estudios anteriores Salvador et al. (2003), permite trabajar los resultados de ambos medios de forma conjunta englobándolos dentro de medios básicos, al presentar comportamiento mecánico similar.

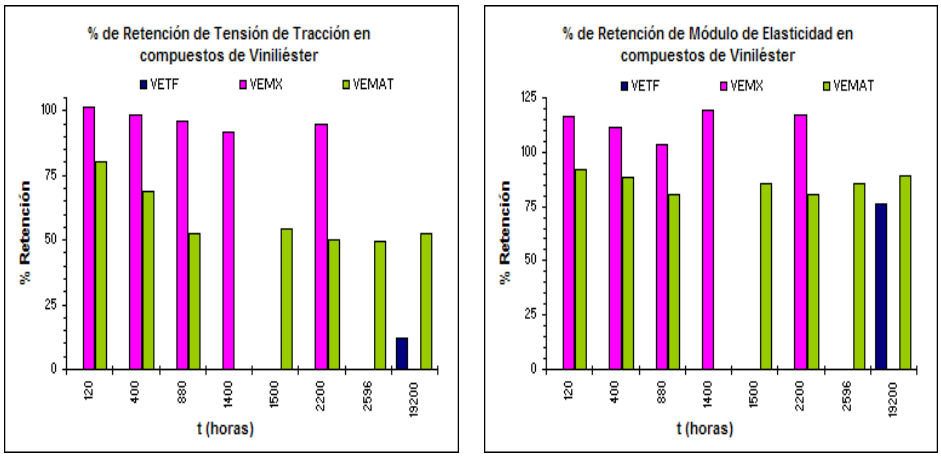
En flexión y en tracción, se observa una disminución generalizada en el valor de la tensión máxima y del módulo de elasticidad con el tiempo de degradación. La disminución de las propiedades es mucho más significativa dentro de las primeras 1500 horas (63 días) de inmersión y en compuestos de poliéster al ser más susceptible a la degradación. Presentando después unos valores de propiedades mecánicas que tienden a estabilizarse. En Fig. 2 se representan los porcentajes de retención de tensión y de módulo de elasticidad para el ensayo de tracción.

A la vista de los resultados se puede determinar que los compuestos de viniléster tienen un mayor porcentaje de retención de propiedades de tracción. La caída en los valores de tensión son superiores a los del módulo de elasticidad. Produciéndose mayores pérdidas en los compuestos de poliéster que en los de viniléster, al tener menos protegidos los grupos éster que son más susceptibles a la hidrólisis. En tracción, la disminución de las propiedades para 1500 horas de inmersión, se encuentra entre el 80% para la tensión máxima y del 30 % para el módulo en compuestos de poliéster y entre 50% y 15% en el viniléster. En flexión, pueden alcanzar valores de disminución próximos al 65% y 50%, para tensión y módulo, en compuestos de poliéster, y del 40% y 35% en los compuestos de viniléster, para 1500 horas. La caída de las propiedades de tracción relacionadas con

la integridad de la fibra es superior a las de flexión que representa relación con la plastificación de la matriz.



(a)



(b)

Fig. 2- Porcentaje de retención de propiedades de tracción en (a) compuestos de poliéster y (b) compuestos de viniléster.

3.3 Caracterización microestructural

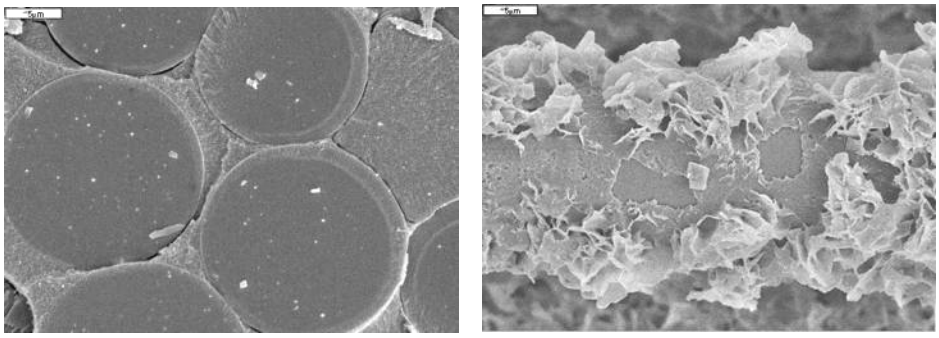
Los compuestos de poliéster son más susceptibles al ataque químico que los de viniléster en medios alcalinos. Se produce una reacción irreversible que da lugar a la formación de fracturas o grietas en la matriz, en los refuerzos de fibra, produciendo también la descohesión en la interfase, de acuerdo con Van de Velde et al. (2001) y Kajorncheappunngam et al. (2002), lo que hace disminuir la resistencia a tracción de la fibra y por tanto del compuesto.

La resistencia a tracción, proporciona una medida de la integridad de la fibra de refuerzo y del alcance de la desunión en la interfase, puesto que la fibra de vidrio es la principal responsable de soportar las cargas mecánicas. El mecanismo que tiene lugar sobre la fibra de vidrio queda referenciado con mecanismos propuestos por Sonowala et al (1996):

$$\text{Si-O-Si} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Si-O-Na} + \text{SiOH} \quad (1)$$

$$\text{Si-O-R} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Si-O-Na} + \text{ROH} \quad (2)$$

En el poliéster las fibras rompen por el mismo plano de fractura que la resina, por tanto supone que las fibras han visto afectadas por la degradación, ver Figura 3 (a). Hecho que se corresponde con los datos mecánicos, puesto que la caída de las propiedades de tracción (integridad de la fibra) es superior a las de flexión (plastificación de la matriz). En el viniléster las fibras no rompen exactamente por el mismo plano que la resina, existe un cierto grado de pull-out de acuerdo con Sonowala et al (1996), por tanto las fibras no se han visto tan afectadas por la degradación al ser una resina mejorada.



(a) **(b)**

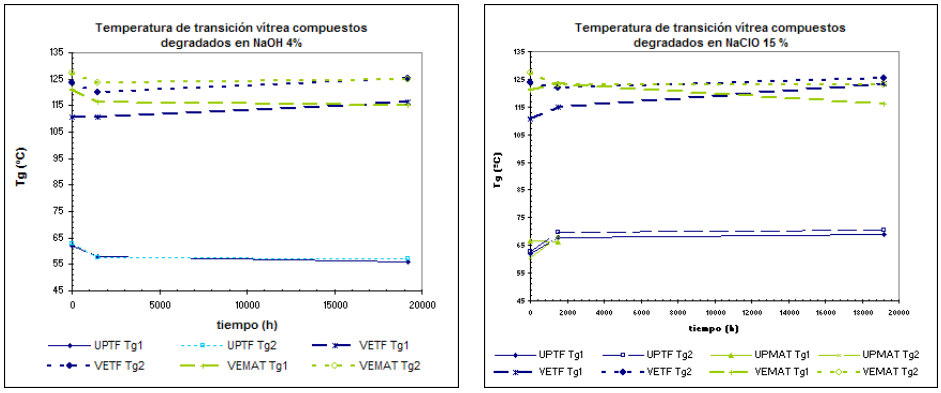
Fig. 3- Imágenes MEB (a) UPTF-14000 horas en NaOH- x3000.
(b) Fibra TF-750 horas en NaOH- x3000.

La observación de fibras de vidrio sin resina degradadas en NaOH durante 750 horas, mediante MEB, nos muestra de forma gráfica el efecto de la degradación sobre la fibra, ver Figura 3 (b). Se produce un aumento de volumen de la fibra en la parte más superficial, debido a que se produce un esponjamiento. La información del microanálisis por EDX, para el estudio realizado hasta 3000 horas de degradación, indica una disminución en la composición de la fibra de vidrio cercana al 10% en silicio y entorno al 5% en aluminio, con aumentos del 5% en sodio y del 8% en calcio, lo que corroboraría los mecanismos propuestos por Sonowala et al (1996).

3.4 Calorimetría diferencial de barrido / Espectroscopia infrarroja

Se realizaron dos calentamientos, comparando las temperaturas de transición vítrea (Tg) que se obtuvieron, para NaOH y NaClO, se puede observar que para cada tiempo de degradación el valor de la Tg_2 es mayor que el de la Tg_1, correspondiéndose con la Tg del segundo y primer calentamiento respectivamente.

El tiempo de degradación provocará una disminución en la Tg, excepto en los compuestos de poliéster degradados en NaClO, donde se produce un aumento de 8ºC de con la degradación. Para el poliéster en NaOH tenemos un descenso de 6ºC para tiempos largos de degradación de 19000 horas. En ambos medios de degradación, en compuestos de viniléster se observa un descenso de la Tg para 1500 horas, produciéndose a partir de este tiempo un aumento de la Tg en compuestos reforzados con tafetán, de forma que la Tg a 19000 horas es 2ºC superior a la inicial. En cambio para los compuestos reforzados con mat, tras el descenso inicial el valor de la Tg se mantiene constante y es 3ºC inferior a la inicial. El descenso generalizado de la Tg con la degradación es consistente con el descenso en las propiedades mecánicas.



(a) **(b)**

Fig. 4- Variación de la temperatura de transición vítrea con el tiempo de degradación en (a) NaOH y (b) NaClO.

Corroborándose con los resultados de espectroscopia infrarroja, donde el efecto de la degradación es menos agresivo en el viniléster al tener una menor variación en la intensidad de los picos, debido a que los grupos éster son terminales y se encuentran protegidos por grupos metilo, mientras que en el poliéster están distribuidos a lo largo de la cadena principal, siendo más accesibles a reacciones, de acuerdo con Chin et al. (2001).

En compuestos de poliéster degradados NaOH durante 19000 horas, se observó un descenso en la intensidad del pico O-H stretching a 3473 cm^{-1}, un aumento en el doblete del carboxilato 1584-1600 cm^{-1} y un descenso del pico del C=O a 1727 cm^{-1}. Los resultados son extensibles a los compuestos de poliéster degradados en NaClO, exceptuando que el pico C=O a 1727 cm^{-1} que no va a variar. En los compuestos de viniléster en ambos medios, el pico O-H stretching a 3473 cm^{-1} también disminuye, mientras que el C-O stretching 1182 cm^{-1} sufre un ligero aumento. Dichas evoluciones también se manifiestan más notablemente con el tiempo de degradación.

4. CONCLUSIONES

A medida que aumenta el tiempo de inmersión las propiedades mecánicas van a descender, produciéndose una disminución más significativa en las primeras 1500 horas

de degradación. La pérdida de propiedades es más sensible a los valores de tensión que a los de módulo de elasticidad. Relacionándose con los valores de variación de peso, donde la disminución inicial, se corresponde con el mayor descenso en las propiedades mecánicas. Los efectos de la degradación se focalizan en todos los componentes del material compuesto: matriz, refuerzo e interfase. Mediante EDX nos ayuda a estimar disminuciones en la cantidad de silicio y aluminio, así como aumentos en sodio y calcio en la fibra sin resina degradada. La temperatura de transición vítrea disminuye con el tiempo de degradación, siendo consistente con el descenso en las propiedades mecánicas. Los espectros constatan que el viniléster es menos susceptible a la degradación, coincidiendo con lo obtenido en las propiedades mecánicas, al presentar una menor disminución en los picos debido a que los grupos éster son terminales y se encuentran protegidos por grupos metilo, mientras que en el poliéster están a lo largo de la cadena principal.

AGRADECIMIENTOS
Los autores desean agradecer al Servicio de Microscopia de la Universidad Politécnica de Valencia, por poner sus instalaciones y equipos a nuestra disposición.

REFERENCIAS
CHIN, J.W., AOUADI, K., HAIGHT, M.R., HUGHES, W.L. Y NGUYEN, T. (2001). Effects of water, salt solution and simulated concrete pore solution on the properties of composite matrix resins used in civil engineering applications. *Polymer Composite, vol. 22, No.2*, pp. 282-297.
KAJORNCHEAPPUNNGAM, S., GUPTA, R.K. Y GANGARAO V.S. (2002). Effect of aging environment on degradation of glass-reinforced epoxy. *J Compos Constr, 6, 1*, pp. 61-69.
KARBHARI, V.M. (1994). Impact and flexure properties of glass/vinyl ester composites in cold regions. *J Cold Reg Eng, 8, 1*, pp. 1-20.
KARBHARI, V.M., CHU, W. (2005). Degradation kinetics of pultruded E-glass/vinylester in alkaline media. *ACI Materials Journal, 102, 1*, pp. 34-41.
LIU, H.K., TAI, N.H. Y LIN, S.Y. (1999). Compressive strength of hybrid composite tubes after low energy impacts. *J Compos Tech Res, 21, 2*, pp. 65-74.
SALVADOR, M.D., AMIGÓ, V., SAHUQUILLO, O., ANTOLINOS, C.M., SEGOVIA, F., VICENTE, A. Y SANZ, C. (2003). Evaluación de la degradación de GPRF en disoluciones neutras y básicas. *Materiales compuestos 03*, AEMAC 2003, Zaragoza, España, pp. 33-41.
SEGOVIA, F., FERRER, C., SALVADOR, M. D. Y AMIGÓ, V. (2000). Influence of processing variables on mechanical characteristics of sunlight aged composites. *Polym Degrad Stabil, 71, 1*, pp. 179-186.
SIDDARAMAIAH, SURESH, S.V., ATUL, V.B., SRINIVAS, D Y GIRISH, S. J. (1999). Effects of Aggressive Environmental on Composite Materials. *J Appl Polym Sci, 73*, pp. 795-799.
SONAWALA S.P. Y SPONTAK R.J. (1996). Degradation kinetics of glass reinforced polyesters in chemical environments I. Aqueous Solutions. *J Mater Sci, 31*, 4745-4756.
VAN DE VELDE, K. Y KIEKENS, P. (2001). Effects of chemical environments on pultruded E-glass reinforced polyesters. *J Compos Tech Res, 23, 2*, pp. 92-101.

Reciclado de materiales compuestos cartón-aluminio-polietileno

M.J. Yribarren, M.A. Martinez, J. Abenojar, F.J. Velasco.

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingenieria Química.
Universidad Carlos III de Madrid

RESUMEN

En este trabajo se propone una manera de reciclaje de los envases bricks consistente en unir varios de ellos tal y como quedan después de usados, con lo que se obtiene un nuevo material compuesto laminado. Este proceso se realiza en una prensa de platos calientes, utilizando el polietileno. Se han estudiado las diferentes variables que se deben tener en cuenta, así como los valores de las mismas que permiten que el nuevo material pueda ser obtenido. Se ha caracterizado mecánicamente mediante ensayos de flexión en tres puntos obteniéndose resultados comparables a los de algunas maderas utilizadas para tableros.

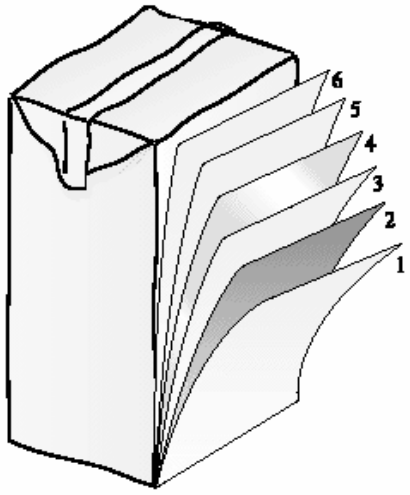
1. INTRODUCCIÓN

En 1951, R. Rausing presentó en Suecia un sistema de envasado con características únicas: en un proceso continuo se vaciaba la leche en un envase en forma de tetraedro, compuesto de papel recubierto de polietileno. En 1952 se suministró al mercado nacional suizo la primera máquina para fabricar los envases en forma de tetraedro, y dos años más tarde se creó la primera para el mercado de exportación y en 1961 se introdujo una versión modificada del envase cambiando la forma e incluyendo una lámina de aluminio.

Esta tecnología fue proclamada en 1989 por el International Food Institute como el descubrimiento más importante en la industria alimentaria durante los últimos cincuenta años. El envase se denominó BRICK y la empresa Tetra Pak lo empezó a comercializar con el nombre de Tetra Brik.

Este envase tiene la finalidad de crear una barrera aséptica capaz de proteger a los alimentos de la luz, la humedad, el oxígeno, los sabores desagradables y los microorganismos; por otra parte evita que las vitaminas y las cualidades nutritivas del comestible se deterioren.

Para cumplir con los objetivos expuestos anteriormente, el brick es un envase complejo que se compone de tres materiales diferentes: cartón (procedente de celulosa virgen), polietileno y aluminio en seis láminas superpuestas: cuatro de polietileno, una de aluminio y una de papel (elaborado con pasta virgen) (Fig. 1 y 2). Además de estos materiales, Tetra Pak utiliza tintas de base acuosa con pigmentos orgánicos y sin metales pesados, para el diseño exterior del envase.



*Composición del laminado:
1)Polietileno: proporciona estanqueidad al exterior (0,05 mm).
2)Cartón: para aumentar la rigidez y resistencia (0,40 mm)
3)Polietileno: capa de adherencia (0,05 mm)
4)Aluminio: barrera contra el oxígeno, los olores y la luz (6.5 μm)
5)Polietileno: capa de adherencia. (0,05 mm)
6)Polietileno: proporciona estanqueidad al alimento líquido (0,05 mm)

*Composición en peso:
5% aluminio
20 % polietileno
75 % papel

Fig. 1- Composición de los bricks

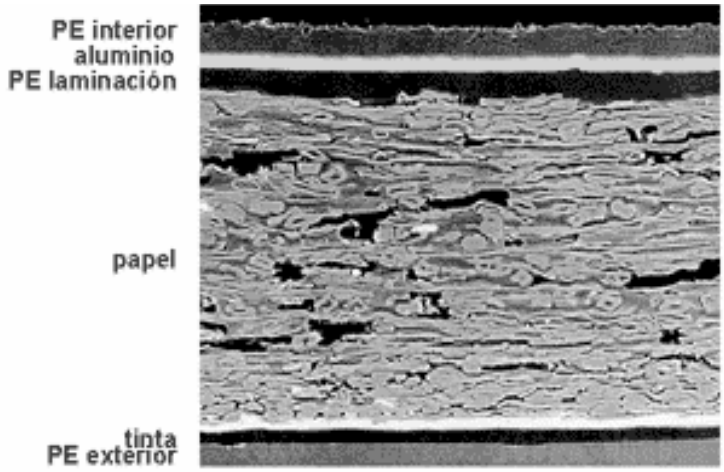


Fig. 2- Capas de un brick

Pero, a pesar de sus prestaciones, es un envase de un solo uso que aumenta considerablemente la cantidad de desperdicios. En España se producen más de 110.000 T/año de bricks.

La recogida selectiva en España mezcla los brick con otros envases o con papel. El método más común de separación es todavía el manual. Las máquinas de separación usan corrientes de Foucault para detectar los envases con aluminio.

Las empresas fabricantes defienden que éstos son reciclables: más de 182.000 toneladas se reciclaron en Europa en 1999, pero solo equivale al 21% de los fabricados. El resto termina en las incineradoras, muchas veces influidos por las propias empresas que incluyen propaganda engañosa en sus envases (Fig. 3). Debido a la presencia de

polietileno y aluminio la combustión de estos envases sí producen residuos contaminantes.
El hidropulpado es el proceso básico que se usa para separar las fibras de papel del aluminio y el polietileno. Es un proceso costoso lo que unido al bajo coste de producción de polietileno y la dificultad de separar el aluminio del polietileno hacen poco rentable el proceso de separación.

Fig. 3- Recorte de un envase para bebidas.

El proceso de reciclaje que se propone en este trabajo no precisa la separación de los distintos materiales y no necesita añadir otros productos químicos, lo cual también supone una mayor bondad con el medioambiente.

2.- PARTE EXPERIMENTAL.

2.1.- Preparación de muestras

El proceso de reciclado que se propone es compactar varias láminas de brick en una prensa de patos calientes hasta que obtengan unas piezas suficientemente consistentes. Dado que hay cuatro variables que parecen influir en el proceso (temperatura, presión, espesor y tiempo), de acuerdo con Mongomery (1991), se han seleccionado sus valores de acuerdo con un diseño factorial de los experimentos. Se realizarán $2^{(4-1)} = 8$ combinaciones de variables (muestras). Los valores elegidos se presentan en las cuatro primeras columnas de la tabla II. De cada una de ellas se prepararon 6 probetas.

2.2.- Caracterización de las muestras

Para la evaluación de los resultados se ha utilizado el ensayo de flexión en tres puntos. La distancia entre apoyos (L) fue de 110 mm. Los parámetros medidos son la fuerza aplicada "P" y la deformación inducida "δ". De ellos se deducen:

Tensión normal: $\sigma_{max} = 3PL/2ba^2$

Tensión tangencial en la fibra neutra: $\tau_{max} = 3P/2ba$

Deformación según el eje x (deformación cortante): $\varepsilon_x = 2\delta h/L^2$

Módulo de Young: $E = \sigma_{max} / \varepsilon_x$

siendo "h" la distancia de la superficie a la fibra neutra, "a", en ancho de la probeta y "b" su altura

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 4 se presenta una probeta ya ensayada. Se observa como la delaminación se

produce por las capas del catón, material que es menos resistente. En la Fig. 5 se presenta una de las curvas típicas obtenidas durante los ensayos de flexión. El valor máximo corresponde al momento en que comienza el proceso de delaminación. Se observa como el material sigue presentando una resistencia remanente, aunque esta va descendiendo según aumenta la deformación. Para obtener el módulo de Young, dado que la respuesta del material no es elástica lineal a cargas próximas a la de delaminación, se realizó un ajuste solo de la zona lineal.

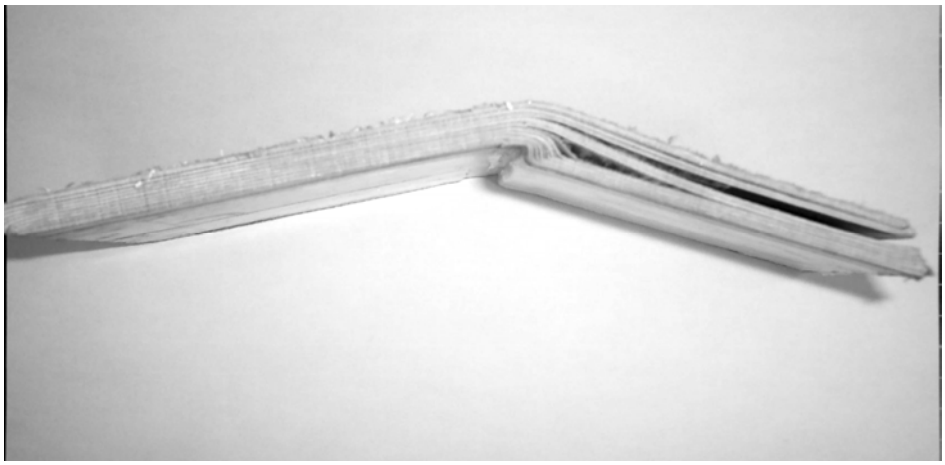


Fig. 4- Probeta después del ensayo

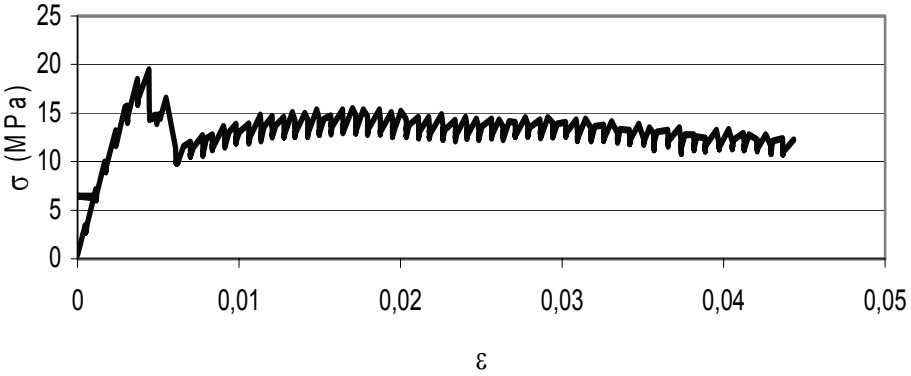


Fig. 5- Grafica σ–ε del ensayo de flexión (probeta 1.1)

Ensayo de flexión	1	2	3	4	5	6	7	8
$\sigma_{máx}$ (MPa)	22	27	25	25	32	20	19	23
$\tau_{máx}$ (MPa)	0.87	0.91	0.89	0.94	2.21	1.41	1.36	1.53
$\varepsilon_{\sigma máx}$ (%)	0.26	0.35	0.23	0.45	0.32	0.58	0.49	0.52
E (MPa)	10100	14300	12000	10800	9900	4900	4300	5000

Tabla I: Resultados medios de los ensayos de flexión

Los resultados de los ensayos se presentan en la tabla I. La muestra 5 (T=120°C, t=10 min, e=20 capas y P=1 MPa) presenta una mayor resistencia a flexión, La muestra 3 (T=120°C, t=20 min, e=10 capas y P=1 MPa) tiene mayor módulo de Young. Estas probetas presentan una tensión máxima de 25-32 MPa y una deformación de 0.23-0.58 % que son aceptables, y un Módulo de Young de 4800-12000 MPa.

El alto número de variables dificulta la interpretación directa de los resultados y sugiere el estudio del diseño factorial para determinar qué factores son más significativos

En la tabla II se muestran las sumas de los resultados de las réplicas para cada grupo de probetas. A continuación se calculan los estimadores de las tensiones máximas, de la deformación en este punto y del Módulo de Young, con el fin de determinar las variables que más afectan a cada propiedad.

En la tabla III se presentan las estimaciones de los efectos obtenidos utilizando el diseño 2^{4-1} sobre: a) las tensiones máximas normal y tangencial (pues son proporcionales); b) sobre la deformación sufrida en el punto de máxima tensión; c) el Módulo de Young. En negrita se muestran los efectos más significativos.

Muestra	T (°C)	t (min)	e (capas)	P (MPa)	Suma de $\sigma_{máx}$ (MPa)	Suma de $\tau_{máx}$ (MPa)	Suma de ε	Suma de E (MPa)
1	140	1	20	20	**111.85**	**4.36**	**0.0129**	**50640**
2	140	1	10	10	**133.12**	**4.57**	**0.0176**	**71668**
3	140	0.5	20	10	**125.64**	**4.46**	**0.0113**	**59984**
4	140	0.5	10	20	**126.35**	**4.71**	**0.0226**	**54242**
5	120	1	20	10	**160.38**	**11.03**	**0.0158**	**49375**
6	120	1	10	20	**98.38**	**7.06**	**0.0288**	**24322**
7	120	0.5	20	20	**96.59**	**6.78**	**0.0247**	**21737**
8	120	0.5	10	10	**114.07**	**7.67**	**0.0262**	**25003**

Tabla II: Variables y sumas de los resultados de las réplicas para cada grupo de probetas

En las tensiones máximas (normal y tangencial), el factor que más parece influir es la presión. Al aumentar la presión, mejora la capacidad de mojado del polietileno fundido para la unión entre placas lo cual mejora la resistencia de la pieza.

En la deformación en el punto de máxima tensión, el factor más influyente es el espesor seguido de la temperatura. En el caso de aumentar el espesor, el calor que llega al centro de la probeta puede no ser suficiente para fundir el polietileno, con lo que las láminas interiores no quedan perfectamente pegadas, aunque a simple vista sí lo parezca. Cuando se somete a flexión piezas con alto espesor, las uniones resisten solo pequeñas tensiones transversales y las láminas empiezan a despegarse, deslizando fácilmente unas sobre otras. Por otro lado, al aumentar la presión aumenta la deformación alcanzada antes de la rotura ya que las uniones entre capas son mejores.

En el módulo de Young, el factor que más influye es el espesor. La estimación de este factor es negativa. Al aumentar el espesor, disminuye el Módulo de Young, es decir, el material es más rígido cuantas más capas tenga.

Alias	Estimaciones		
	Tensiones máximas	Deformación en tensión máxima	Módulo de Young
$L_T \rightarrow$ **T+P·t·e**	-1.127	0.001525 **(T)**	-325.05
$L_t \rightarrow$ **·t+T·Pe**	-2.054	0.000485	-1751.95
$L_e \rightarrow$ **e+T·P·t**	-1.377	0.001555 **(e)**	-5804.85 **(e)**
$L_P \rightarrow$ **P+T·e·t**	5.002 **(P)**	-0.000905	2754.45
$L_{Tt} \rightarrow$ **T·t+P·e**	2.946	-0.000245	77.54
$L_{Te} \rightarrow$ **T·e+P·t**	-3.325	-0.000075	-1853.65
$L_{te} \rightarrow$ **P·t+T·e**	-2.756	0.000145	-943.75

Tabla III: Estimación de los efectos en el diseño 2^{4-1}

4.- CONCLUSIONES

En este trabajo se ha demostrado que es posible la fabricación del material propuesto a partir de brick mediante el aporte de calor y presión sin necesidad de otros adhesivos.

Comparando la tensión máxima obtenida para éste material con la de la madera podremos determinar si es posible la sustitución de ésta en algunas aplicaciones. La resistencia a la flexión del abeto blanco es 66 MPa y la del roble 10 MPa (Vignote-2000)

Mediante el diseño factorial se ha detectado que presión y espesor son factores determinantes, siempre que la temperatura sea suficiente para fundir el polietileno en todas las capas internas.

Se han sentado las bases para poder desarrollar paneles de material reciclado mediante compactación en caliente. Se evita así su "reciclado por combustión" o por repulpado donde se generan residuos gaseosos y/o sólidos importantes.

AGRADECIMIENTOS

Nuestro agradecimiento al Instituto Tecnológico de Química y Materiales "Alvaro Alonso Barba" de la Universidad Carlos III de Madrid por su colaboración.

REFERENCIAS

http://www.cartonbebidas.com> [Consulta: Diciembre 2003]
MONTGOMERY, D. C. *Diseño y Análisis de experimentos.* México. Iberoamericana. Cop. 1991
VIGNOTE, S.. JIMÉNEZ, F.J. *Tecnología de la madera.* 2ª ed. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Madrid-2000

Tecnologías para la reducción de la emisión de estireno en resinas poliéster y gel coats. Propiedades de los sistemas.

Valea,A.; Juanes,F.J.; Mondragón,I.; González,M.L.
Dpto. Ingeniería Química y del Medio Ambiente de la Univ. País Vasco- E.H.U.

RESUMEN

Las emisiones de estireno son probablemente la mayor fuente de preocupación en el sector del poliéster reforzado con fibra de vidrio (PRFV). Aproximadamente la mitad del volumen de resinas de poliéster insaturado pasa por procesos de fabricación y transformación que utilizan técnicas de moldes abiertos. Estas técnicas contribuyen considerablemente al nivel de emisiones (6-14% del total del peso de la resina se pierde a causa de la evaporación del estireno). Bajo esta problemática la industria del poliéster reforzado con fibra de vidrio está estudiando las posibilidades de reducir al máximo las emisiones de estireno. La legislación europea limita la emisión de compuestos orgánicos volátiles (VOC`s) a concentraciones en el rango de 100-150 mg/m^3. Como resultado del programa de investigación de DSM Composite Resins durante los años 90 para reducir las emisiones de estireno surgen las resinas del tipo Synolite, las series 5530 y 5540 contienen típicamente un 30% de estireno y se pueden procesar como una ortoftálica estándar . En el estudio realizado se ha llegado a que la emisión de estireno para estas resinas Synolite 5530 se reduce en un 37,6% con respecto a las ortoftálicas estándar.

Palabras clave: Poliésteres, vinilésteres, reducción de la emisión de estireno L.S.E, tecnologías de contacto, proyección simultánea

1. INTRODUCCION

Las emisiones de estireno son probablemente la mayor fuente de preocupación en el sector del poliéster reforzado con fibra de vidrio (PRFV). El estireno tiene la doble función de actuar como disolvente y como agente de copolimerización, a través de los dobles enlaces de la propia resina, con el fin de dar una red tridimensional que es la que confiere las propiedades típicas a las resinas de poliéster insaturado .No obstante parte de este estireno se emite en forma de vapor, particularmente en procesos que utilizan técnicas de molde abierto, por lo que, tanto los operarios como el medio ambiente, quedan expuestos al mismo. Debe destacarse que el estireno no está considerado como un disolvente (según la Directiva Europea de 11 Marzo 1999) sino como un comonómero reactivo.

Aproximadamente la mitad del volumen de resinas de poliéster insaturado pasa por procesos de fabricación y transformación que utilizan técnicas de moldes abiertos. Estas técnicas contribuyen considerablemente al nivel de emisiones (6-14% del total del peso de la resina se pierde a causa de la evaporación del estireno). Bajo esta problemática la

industria del poliéster reforzado con fibra de vidrio está estudiando las posibilidades de reducir al máximo las emisiones de estireno. Las primeras resinas de baja emisión de estireno para laminados en molde abierto fueron introducidas hace 20 años y han ido ganando participación de mercado en UE y USA. Las vías para lograr esta reducción en la emisión de estireno incluyen: a) Modificación de las resinas de base que contengan menor cantidad de estireno, o bien utilizando diferentes monómeros (MMA, diciclopentadieno, etc.) en la resina. b) Utilización de depresores de la emisión de estireno incorporados en la formulación de la resina.. c) Nuevas tecnologías de tratamiento y de aplicación. d) Modificaciones de las prácticas de operación y de la instalación de aparatos añadidos para el tratamiento de las emisiones.

País	TLV-TWA (ppm)	TLV-STEL (ppm)
Alemania	20	40 (30 min)
Austria	50	100 (15 min)
Bélgica	50	100 (15 ppm)
Dinamarca	25	25(1)
España	50(20(2))	100 (40(2)) (15 min)
Finlandia	20	100 (15 min)
Francia	50	-
Holanda	25	50 (15 min)
Italia	5	100 (15 min)
Luxemburgo	20	40 (30 min)
Noruega	25	37,5 (15 min)
Reino Unido	199(4)	250 (10 min)
Suecia	20(3)	50 (15 min)
Suiza	50	100 (4x10 min)

(1) Límite máximo
(2) R:D. 374/01
(3) 10 ppm para nuevas instalaciones
(4) Obligación de reducir al máximo posible

Tabla 1: Límites TLV-TWA y TLV-STEL aceptados en diferentes paises

Sector Industrial	Ktm/año
Transporte	552,2
Uso de disolventes	485,8
Extracción y distribución de combustibles fósiles	294,1
Procesos de producción	218,7
Combustión (hogar, industria)	54,2
Tratamiento y eliminación de residuos	25,2
Producción de energía	10,7
TOTAL	1640,9

Tabla 2: Emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOC´s) en Europa 2000

Además hay que considerar: las condiciones del lugar de trabajo (distribución, ventilación, etc.); tamaños y formas de los moldes; métodos de aplicación; normativa local en materia de VOC`s Las exigencias en la legislación europea sobre emisiones de

estireno han ido aumentando y probablemente lo seguirá haciendo en los próximos años basado en criterios de salud y medioambientales, por lo tanto cabe esperar un respeto estricto a los TWA actuales de alrededor de 50 ppm y tendiendo a valores TWA próximos a los 20 ppm, y con frases de riesgo más exigentes. Además hay una clara tendencia en las políticas comunitarias hacia la reducción de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOC's) para controlar la contaminación atmosférica.

En Lyon (1987) la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) actualizó la clasificación del estireno desde el grupo 3 "no clasificable" al grupo 2B "posible carcinógeno para los humanos". Esta reclasificación fue el resultado de la revisión de la IARC del sistema de clasificación y de las consideraciones del óxido de estireno, un agente transitorio que se forma durante el metabolismo del estireno, que en estudios previos había demostrado que cuando se administraba a ratas era capaz de inducir tumores. En 1992 el Centro Europeo de Toxicología y Ecotoxicología de sustancias químicas (ECETOC) concluyó que los efectos carcinógenos del estireno sobre el hombre deben ser muy débiles. En 1994 la IARC reconsideró el estireno y aunque la experimentación acumulada sobre su efecto en animales y personas no había evidenciado efectos adversos siguió manteniéndose la clasificación en el grupo 2B. En 1998 un grupo de expertos europeos decidió no clasificar al estireno como R45 (puede provocar cáncer) ni como R48 (puede provocar serios daños a la salud). En el 2002 se ha vuelto a reconsiderar la clasificación y se ha llegado a la conclusión de que no existen evidencias suficientes para cambiar la clasificación. En el cuerpo humano el estireno se convierte en óxido de estireno y éste se metaboliza rápidamente (contrariamente a lo que sucede en los estudios sobre ratas) a fenilglicol. Entre el 60% y 80% de fenilglicol se metaboliza a ácido mandélico y aproximadamente el 30% lo hace a ácido fenilglicoxílico. Estos dos últimos productos se pueden identificar en la orina sin dificultad, que es la vía de eliminación en su mayor parte dentro de las 24 horas de su inhalación. Aunque no se han encontrado datos preocupantes sí debe prestarse cierta atención por las razones siguientes:
1)Exposiciones prolongadas pueden producir irritación. 2) La inhalación de estireno al actuar sobre el sistema nervioso central produce somnolencia, dolor de cabeza, etc. que son síntomas que causan alarma y por tanto son causa de preocupación a lo largo de los años. Como respuesta, la industria de los PRFV implantó voluntariamente un código de buenas prácticas que, ante este problema concreto, se materializó recomendando a todos los industriales que manejan estireno mantener concentraciones en los lugares de trabajo por debajo de 50 ppm (valores TWA para 8 horas). En el momento actual este código se considera superado ya que especificaciones particulares y legislaciones nacionales o comunitarias proponen valores por debajo de esta concentración. No obstante hay países, como el Reino Unido, donde la legislación mantiene 100 ppm, sigue en vigor este código

En los tres últimos años se ha suscitado un cierto debate en torno a la posible incidencia del estireno sobre el OPS (organo psyco syndrome). Este síndrome OPS es un daño irreversible del tejido cerebral causado por una exposición a largo plazo de disolventes orgánicos que se ha detectado en el colectivo de pintores que habían sido expuestos durante muchos años a los disolventes de pinturas. El síndrome OPS se caracteriza por dolor de cabeza, dolores crónicos y una sensible pérdida de memoria. Aunque el OPS sigue estando asociado principalmente a disolventes de pinturas, en algunos países,

como Holanda y Dinamarca, se estudia la posible relación con el estireno y es posible que este debate se extienda a otros países. No hay conclusiones definitivas de estudios toxicológicos sobre efectos de carcinogénesis, mutagénesis, efectos sobre la fertilidad, sensibilización, etc., por lo que no es probable, aunque tampoco imposible, que pueda producirse la reclasificación del estireno como perteneciente al grupo 2ª (posible carcinogénico, según la IARC) lo que sin duda supondría un duro revés para la industria del poliéster reforzado con fibra de vidrio.

No hay actualmente clasificación del estireno para el medio ambiente y la propuesta del HSE inglés es de no clasificarle como " peligroso para el medio ambiente".El estireno es fácilmente biodegradable y por tanto no es probable que persista en el medio ambiente. Este tiene una vida media de 3-4 horas y rápidamente se descompone a dióxido de carbono y agua bajo condiciones aeróbicas, y algo mas tarde (unas 12-14 horas) bajo el agua. La experiencia actual demuestra que el estireno no se bioacumula en organismos vegetales ni animales acuáticos. Aún cuando no parezca ser persistente ni bioacumulable es necesario mencionar que tampoco son destacables las emisiones de estireno procedentes de la industria de los PRFV, que se puede estimar en 1,5 kton/año, sobre todo si se comparan con otras emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOC´s) procedentes de otras actividades industriales.

La legislación europea limita la emisión de compuestos orgánicos volátiles (VOC`s) a concentraciones en el rango de 100-150 mg/m^3. Como los límites aceptables en el lugar de trabajo se expresan en ppm debemos convertir los valores anteriores de emisión a esta unidad. En el caso del estireno a 20ºC resulta 1ppm = 4,33 mg/m^3. Por tanto, la concentración de estireno antes de su extracción de la nave hacia el exterior debe estar por debajo de 23-34 ppm. La alternativa es estudiar las posibles vías mediante las cuales se reduzca la emisión de estireno ya que de este modo también se puede reducir el consumo energético y la inversión en los equipos de extracción. Como se discutirá a continuación, existe un considerable recorrido en las tecnologías y en las propias resinas a emplear para poder alcanzar estos objetivos.

1.1 - Incorporación de depresores de la emisión de estireno

Esta solución es aplicable a todas las gamas de resinas: ortoftálicas y DCPD. Es poco eficaz durante la fase dinámica de proyección y es muy eficaz durante la fase estática, incluyendo polimerización y postmoldeo. Los primeros depresores de la emisión de estireno fueron ceras parafínicas que se introdujeron en el mercado de los PRFV en la década de los 80 de un modo accidental, ya que se trataba de resolver otro problema (aditivo tack-free).

El curado de muchas resinas de poliéster está inhibido por el oxígeno del aire dando como resultado una falta de curado en la superficie del laminado. El laminado está bien curado en el interior pero en la superficie queda a "tack". La utilización de una cera parafínica disuelta en la resina que aflora a la superficie evita el contacto con el oxígeno del aire y posibilita que la superficie cure también de una forma satisfactoria. Este mecanismo obviamente puede ser operativo también para evitar que el estireno, en el que se halla disuelta la resina, se evapore ya que el film superficial de la cera parafínica se comporta como una barrera que dificulta la difusión y evaporación del mismo. De este modo surgen las resinas llamadas LSE (low styrene emission) o resinas de baja

emisión de estireno. Las resinas LSE contienen aditivos, basados frecuentemente en ceras alifáticas, de forma que al evaporarse cierta cantidad de estireno se produce la separación del aditivo formando una película superficial en el laminado (por ello al aditivo generalmente se le llama agente filmógeno). Esta película dificulta la emisión de estireno, lo cual resulta no solamente en una reducción de las emisiones sino frecuentemente en una mejora en las propiedades mecánicas ya que hay mas estireno para copolimerizar. Sin embargo, las ceras parafínicas presentan también algunos inconvenientes derivados, por un lado de que, frecuentemente, es necesaria la utilización de un disolvente que no es totalmente eliminado durante el curado y por otro de que la propia cera actúa como "plastificante" (aumentando el volumen libre intermolecular) por lo que deteriora, en cierta medida, las propiedades mecánicas y térmicas. Además las ceras de parafina evitan la adhesión interlaminar entre capas sucesivamente aplicadas, lo que puede originar graves problemas de delaminación. Ciertamente que este problema puede resolverse lijando la superficie previamente curada hasta eliminar la capa superficial de aditivo LSE, antes de aplicar la segunda laminación. Esta operación, como casi todas las operaciones mecánicas, son largas, costosas y dificultan el ciclo de fabricación. Actualmente se incorporan agentes filmógenos mas avanzados que además del propio filmógeno llevan promotores de adhesión, que permiten el enlace entre capas sucesivas de laminado sin necesidad de esta operación mecánica de eliminación.

1.2.- Reduccion de la emisión de estireno mediante el uso de monómeros diferentes al estireno

Sustituir el diluyente y monómero copolimerizante estireno por otros monómeros de más elevada temperatura de ebullición y por tanto de menor presión de vapor a la misma temperatura, con lo que evidentemente se deben reducir las emisiones. Los monómeros alternativos son mas caros y además no presentan tan fácil disponibilidad como el estireno. A estas negativas circunstancias se debe sumar la carencia de suficientes datos toxicológicos. El desarrollo de un programa de investigación en la toxicología de un producto químico que se pretenda utilizar de forma masiva, exige costosas inversiones durante un prolongado lapso de tiempo con el fin de evaluar la idoneidad del monómero alternativo.

1.3.- Resinas de bajo contenido en estireno

Desde hace unos años se han puesto en el mercado resinas que tienen menor contenido en estireno que las resinas estándar; a estas resinas se las ha llamado "resinas ecológicas". Esta solución es eficaz en el caso de laminado manual, por proyección y aplicación de gel-coat. En una resina ortoftálica de uso general, el porcentaje de estireno se sitúa aproximadamente en el 40-45%. Sin embargo, presentan algunos inconvenientes: a) si la cantidad de estireno se reduce aproximándose a la cantidad estequiométrica quedarían muchos puntos de insaturación en las moléculas de poliéster libres, lo que se traduciría en una menor resistencia mecánica y sobre todo química y a intemperie.b) En segundo lugar, una menor cantidad de estireno (como disolvente) sin modificar la masa molecular de la cadena polimérica, conduciría a aumentar la viscosidad, lo cual dificulta considerablemente la manipulabilidad de la resina y la proyección de la misma, reduciendo además la humectación de la fibra de refuerzo.

2.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como resultado del programa de investigación de DSM Composite Resins durante los años 90 para reducir las emisiones de estireno surgen las resinas del tipo Synolite, las series 5530 y 5540 contienen típicamente un 30% de estireno y se pueden procesar como una ortoftálica estándar , no incorporan aditivos depresores de la emisión de estireno, por lo que la reducción en la emisión de estireno es importante también durante la fase dinámica de aplicación. En las Tabla 3,4 y 5 se recogen algunas propiedades medidas sobre resinas Synolite 5530 y 5540.

Características	Synolite 5530	Synolite 5540	Resina ortoftálica estandar
Estireno monómero	30	30	40-45
Viscosidad Brookfield baja cizalla	950	900-1050	850-1000
Viscosidad alta cizalla	300	290	250-350
Tiempo de gel (min)	25-28	20-25	20-25

Tabla 3: Propiedades de la resina líquida

Propiedad	Synolite 5530	Ortoftálica estandar (reactividad media)
Resistencia a tracción (MPa)	60-65	60-70
Módulo de tración (MPa)	3200	3200-3500
Alargamiento a rotura (%)	2,0-2,5	2,0-2,5
H.D.T (ºC)	78	75

Tabla 4: Propiedades mecánicas de una resina Synolite 5530 comparada con una resina estándar ortoftálica (reactividad media)

Propiedad	Synolite 5540	Ortoftálica estándar (reactividad alta)
Resistencia a tracción (MPa)	67-71	80
Módulo en tracción (MPa)	3200	3600-3900
Alargamiento a rotura (%)	2,5-2,7	2,4
Resistencia a flexión	120	150
H.D.T (ºC)	92	90

Tabla 5: Propiedades mecánicas de una resina Synolite 5540 comparada con una resina estándar ortoftálica (reactividad alta)

En la Figura 1 se muestran los resultados para un ensayo AVK (que mide la pérdida de peso de una resina no catalizada mantenida a 20ºC bajo un flujo continuo de aire de 0,4 $m \cdot s^{-1}$ de forma que la superficie de la resina se perturba de forma continua con el fin de eliminar la actuación de cualquier agente filmógeno o depresor físico de la emisión de estireno que pudiera estar presente en la formulación). Este ensayo está pensado para simular el proceso dinámico de emisión de estireno de las resinas de poliéster insaturado (sin catalizar). Entre los resultados se ha representado también, con fines de comparación, resultados para una resina ortoftálica estándar y también los

correspondientes a esta misma resina ortoftálica estándar a la que se ha añadido un 0,5% w de depresor de la emisión de estireno.

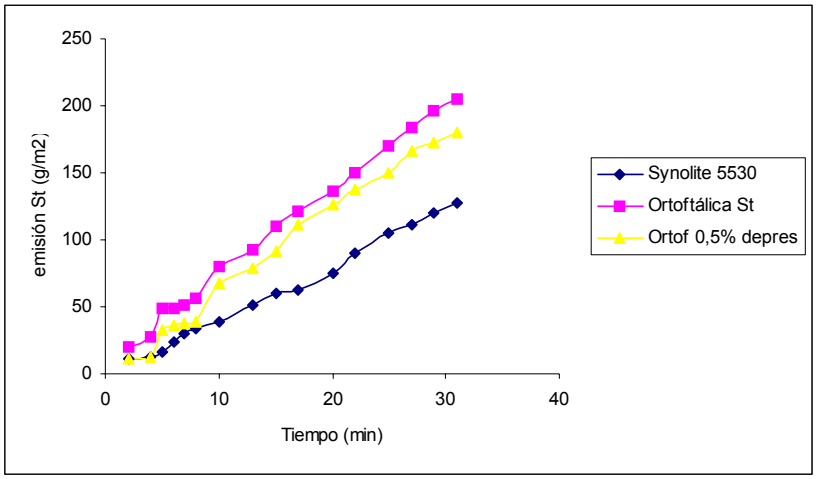


Figura1: Evolución temporal de la emisión de estireno para las tres resinas que se citan (sin catalizar) según ensayo AVK

En la Figura 1 se aprecia la evolución en la emisión de estireno para estas resinas Synolite 5530, observándose una reducción de la emisión de estireno de un 37,6% comparada con una resina ortoftálica estándar y una reducción del 29,1% con respecto a una resina ortoftálica estándar a la que se ha añadido un depresor de la emisión de estireno.

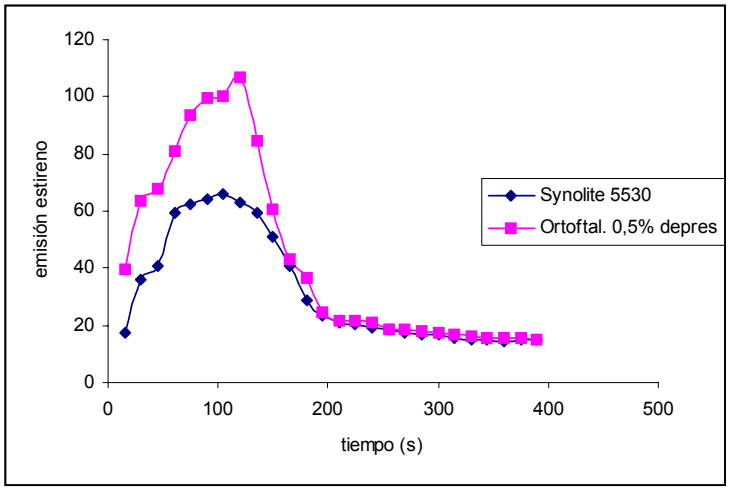


Figura 2: Evolución temporal de la emisión de estireno (ppm) para las dos resinas que se citan

Otra forma de presentar los resultados de la emisión de estireno es mediante la aplicación de resina por proyección y utilizando la técnica de detección por

fotoionización para monitorizarlo. En la Figura 2 se muestran los resultados para esta resina Synolite 5530 y para una resina ortoftálica estándar aditivada con 0,5% w. De depresor de la emisión de estireno. Puede verse que los máximos de emisión de estireno ocurren durante la fase dinámica de la aplicación, tal como cabe esperar, y merece destacarse que precisamente en esta etapa se reduce en un 34% la emisión de estireno en la resina Synolite 5530 respecto a la ortoftálica LSE confirmando los resultados anteriores.

AGRADECIMIENTOS: Los autores desean agradecer a la Universidad del País Vasco-E.H.U. y al Gobierno Vasco las ayudas económicas para llevar a cabo este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

DARBY, P.; BATES, A.; (2001)"Reducing emissions by resin formulation" Reinforced Plastics. December (2001)
DELANEY, B.; (200) "Styrene monomer in the composite resins industry" Proceeding BPF Conference . September (2000)
Editor; "Clean up your act!. Reinforced Plastics . March (1996)
GPRMC. Organización Europea de Plásticos Reforzados/Materiales Compuestos; "Resinas UP. Guía Técnica". (2004)
HERNANDEZ, R.D.; (2000) "Why use a styrene supressant additive". Reinforced Plastics. October (2000)
KASPER, A.; (2002)"The styrene risk assessment; effects and challenges for the european polyester industry". JEC April (2002)
LACOVARA, B.; (1999) "Reducing emissions with styrene supressants". Proceedings C.F.A. (1999).
LUESKEN, M.; (1998) "Boat builders benefit from low styrene resins". Reinforced Plastics (1998).
LUESKEN, M.; (1999) "New developments in unsaturated polyester resin technology to reduce styrene emission" Presentation AVK Annual Meeting (1999).
MARCH, G.; (2001) Reduced styrene content offers answer for the LSE" Reinforced Plastics. December (2001)
Styrene Information and Research Center; (1998) "Styrene information fact sheet". November (1998)

Caracterización mecánica y microestructural de materiales compuestos de matriz de aluminio obtenidos por estampación en caliente.

L. Gómez, V. Amigó, M.D. Salvador, D. Busquets.
Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, Universidad Politécnica de Valencia. Camino de Vera s/n, (46022) Valencia, Spain.

RESUMEN.

Polvos de aleación de aluminio conteniendo diferentes fracciones volumétricas de partículas de B_4C y SiC, fueron molidos en un molino planetario usando una razón de carga bolas/polvo de 5:1 y un tiempo de molienda de 10 horas y una velocidad de rotación de las vasijas de 360 rpm. La caracterización de los polvos molidos fue llevada a cabo mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Mediante la compactación de estos polvos en una prensa uniaxial a 400 MPa, se obtuvieron compactos que luego fueron estampados en una prensa de fricción. Los resultados de los ensayos mecánicos muestran un aumento en las características mecánicas a medida que aumenta la fracción volumétrica del refuerzo, asimismo, se observa un mayor endurecimiento por precipitación en función del contenido y del tipo de refuerzo. Por otro lado, la caracterización microestructural, realizada mediante SEM y AFM, permitieron establecer una relación entre la microestructura y propiedades de estos materiales.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos de matriz aluminio (AMCs) reforzados con partículas, obtenidos por vía pulvimetalúrgica exhiben propiedades superiores al material base o matriz independientemente de la técnica utilizada para su obtención (German, 1994). Ejemplos de estas técnicas son: el compactado isostático en caliente (HIP) y el compactado isostático en frío (CIP), generalmente seguidos de sinterización bajo atmósferas controladas. Una técnica alternativa es el compactado uniaxial seguido de procesos secundarios de consolidación de polvos como la extrusión o la estampación en caliente por medio de los cuales logra un endurecimiento por deformación y en algún grado, endurecimiento por dispersión de óxidos sobre el material base, debido a la enorme cantidad de trabajo realizado sobre el material. Si el proceso es llevado a cabo sobre materiales compuestos de matriz aluminio AA6061 (AMCs), las piezas obtenidas pueden ser tratadas térmicamente para obtener un endurecimiento por envejecido y así mejorar sus propiedades mecánicas. Aunado a esto, el endurecimiento del material se ve favorecido por la presencia de partículas de refuerzo (O'Donnell 2001, Torralba 2003, Kaczmar 2000, Dowson 2000, Johannesson 2001) generalmente de mayor dureza que la matriz, las cuales actúan como núcleos de formación de nudos de dislocaciones. Una característica atractiva de la estampación en caliente frente a la extrusión es que

mediante esta técnica se pueden obtener piezas de geometrías y complejidad variadas a partir de polvos compactados en verde.
Previo a estos procesos, la manera como se lleva a cabo la preparación de la mezcla de los polvos es de vital importancia para lograr una distribución homogénea de los refuerzos en la matriz y por ende lograr un material con características deseables. Por ello, la molienda de alta energía es un proceso que permite obtener excelentes prestaciones en materiales compuestos ya que durante este se puede controlar eficientemente la microestructura (Suryanarayana 2001, Besterci 1999). La aplicación de esta técnica en polvos como la aleación AA6061 en los cuales las partículas constituyentes contienen una capa importante de óxido permite obtener un material con una dispersión de óxidos muy fina que a su vez contribuye con el endurecimiento del material final. Por otro lado, al ser la matriz de esta aleación más dúctil que las partículas de refuerzo, se puede obtener un material con una unión íntima en la interfase matriz/refuerzo, la cual es importante consolidar en procesos subsiguientes.

Este hecho conlleva a considerar la utilización de la aleación AA6061 como matriz de material compuesto, ya que además de ello, esta aleación posee una excelente relación resistencia/peso o resistencia específica y buena resistencia a la corrosión, entre otras propiedades mecánicas aceptables, combinado con la posibilidad de producir dispersión de óxidos procedentes de la superficie oxidada de los polvos de esta aleación durante la molienda y consecuentemente un endurecimiento del material debido a procesos de consolidación como por ejemplo, la estampación en caliente.

Investigaciones realizadas sobre los AMCs, demuestran que la resistencia a la rotura es elevada por efecto de endurecimiento debido a la formación de precipitados coherentes aciculares (β") (, Suárez 2002, Kamat 1999) y aunque el proceso no está completamente explicado, describen el efecto del refuerzo como núcleo de crecimiento de granos durante el tratamiento térmico y sugieren que este proceso está influenciado por distintos parámetros; morfología, tamaño, distribución, coeficiente de expansión térmica, mojabilidad mutua en la interfase así como la naturaleza química de los refuerzos, entre otros.

2. EXPERIMENTAL

La caracterización de estos polvos fue llevada a cabo mediante un granulómetro Mastersizer 2000 de Malvern y mediante un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM 6300. Por otro lado, empleando un difractómetro Bruker AXS D5005, se realizaron barridos en un amplio rango a fin de observar las posibles formaciones de nuevas fases durante la molienda y para la caracterización de la estructura cristalina del material. La tabla I recoge las características resaltantes de los polvos utilizados en este trabajo.

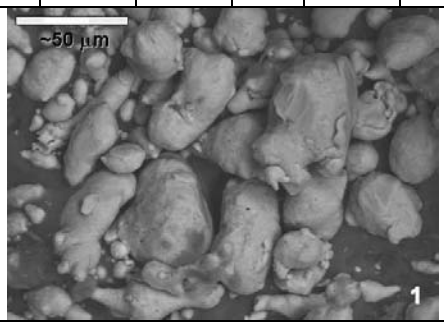
Las mezclas de polvos de AA6061 y polvos de B_4C y SiC, en fracciones volumétricas de 2.5; 5.0, 7.5 y 10% en volumen, se llevaron a cabo en un molino planetario Retsch PM 400/2, con una velocidad de rotación de 360 rpm, durante 10 horas. En todos los casos se utilizó una relación masa de bolas/masa de polvo de 5:1 y 1 % en peso de estearato de aluminio como ACP. Los polvos obtenidos fueron compactados uniaxialmente en una prensa manual Graseby/Specac de 25 tons (~222 kN), hasta una

presión de 400 Mpa, en una matriz fija de acero inoxidable, obteniendo compactos en verde de 25 mm de diámetro y entre 20 y 30 mm de altura.

Tabla I. Polvos utilizados en esta investigación.

%Mg	%Si	%Cu	%Cr	%Fe	%Al
1.04	0.63	0.23	0.21	0.03	Bal.

Fig. 1. Matriz AA6061
Tamaño y morfología: 50.2 μm – esférico.
Densidad: 2.70 g/cm^3
Red Cristalina: FCC
Parámetro de red: a = 4.0494 Å
Grupo espacial: Fm3m
Proveedor: Aluminium Powder Co. Inglaterra.
Método de producción: Atomización por gas.



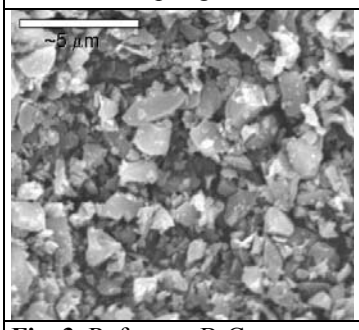
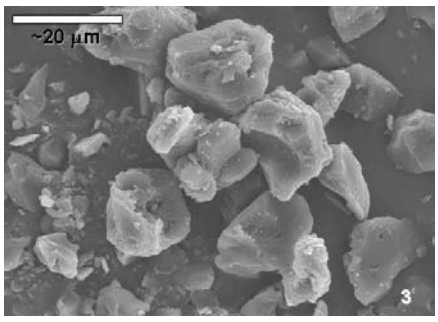


Fig. 2. Refuerzo: SiC
Tamaño y morfología: 1.9 μm – poligonal
Densidad 3.20 g/cm^3
Red cristalina: Hexagonal
Parámetros de red: a = 3.0730 Å,
c = 15.0790 Å
Grupo espacial: P63mc
Proveedor: Alfa Aesar Company Alemania.
Método de producción: Síntesis por reacción.

Fig. 3. Refuerzo: B_4C
Tamaño y morfología: 12.3 μm – poligonal
Densidad 2.52 g/cm^3
Red cristalina: Rombohédrica
Parámetros de red: a = 5.06003 Å,
c = 12.0860 Å
Grupo espacial: R-3m
Proveedor: Alfa Aesar Company Alemania
Método de Producción: Síntesis por reacción.

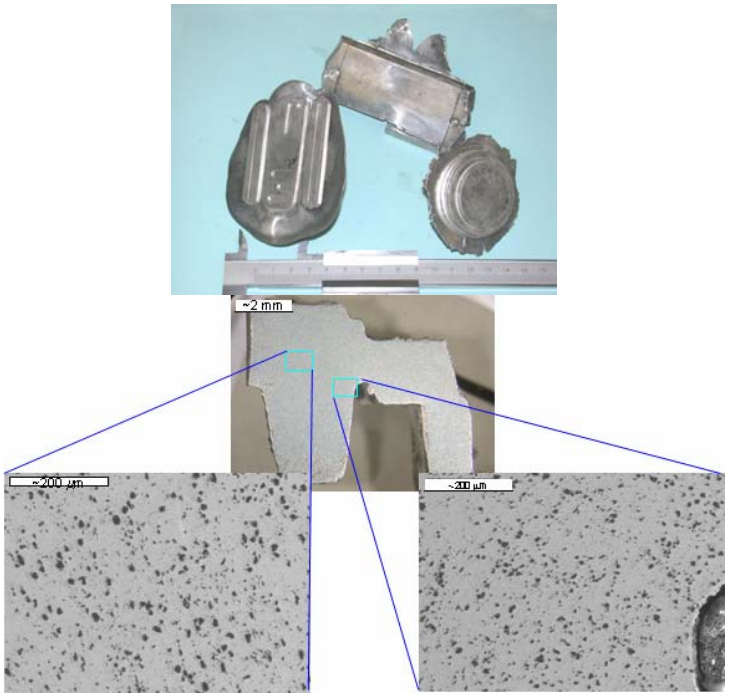


Los compactos fueron precalentados a 360 ºC y luego sometidos a estampación en una prensa de fricción Gamei de 300 tons (~2670 kN) con una carga de impacto del 60% nominal. Un conjunto de muestras fue sometido a tratamiento térmico de envejecimiento T6; mediante una solubilización a 530 °C durante 1 hora, temple en agua y posterior envejecimiento durante 8 h a 175 °C. Las características mecánicas fueron determinadas mediante ensayos de tracción en una máquina de ensayos universal

Instron 4204. Aplicando la norma ASTM B328, se determinó la densidad real de las piezas estampadas. Se reportan la densidad porcentual en función del contenido de refuerzo y del tipo de refuerzo.
La caracterización microestructural de los materiales estampados, se realizó mediante microscopía electrónica de barrido en un microscopio JEOL JSM 6300. Asimismo se utilizó la microscopía de fuerza atómica (AFM), para analizar la distribución de las partículas y fases presentes en el material.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La distribución granulométrica de los polvos utilizados en esta investigación muestra una relación de tamaño de polvos matriz/refuerzo de 4:1 para el caso del B_4C y de 27:1 para el SiC con respecto a la aleación AA6061, si se toma en cuenta el tamaño promedio de las partículas en cada caso. Lo cual evidencia que junto a las características descritas en la tabla I, estos polvos cumplen con los criterios de tamaño, morfología y características mecánicas, exigidos en el diseño de materiales compuestos.



a) b)

Fig. 4. a) Algunos de los materiales obtenidos mediante estampación. b) Imágenes SEM (izquierda y derecha) correspondientes a las zonas señaladas (centro) del corte transversal de un producto obtenido directamente de la estampación. El material corresponde a un AMC reforzado con 7.5% en volumen de B_4C. Se puede observar la distribución uniforme de las partículas de refuerzo.

Mediante la estampación, se logró la densificación y obtención de formas geométricas con un moderado grado de complejidad y alta precisión, empleando los compactos en verde de la aleación base y los AMCs reforzados con B_4C (Fig. 4a) y SiC. Se observó

que estos productos de estampación no requieren de herramientas costosas para lograr la forma final, por lo que se deduce que este proceso fue llevado a cabo exitosamente si se toma en cuenta la plasticidad que presenta la aleación 6061 durante la alta deformación sufrida. De igual manera, los AMCs reforzados con B_4C, también presentaron buen comportamiento plástico que permitió su formabilidad, aún para aquellos con contenidos de al menos un 91 % en peso de aleación de aluminio (correspondiente al AMC con 10% vol. de B_4C). En general, la estructura obtenida para los materiales compuestos reforzados con B_4C y SiC, mostró una distribución homogénea de las partículas de refuerzo en la matriz, observándose poca porosidad en estos materiales. Como constancia, en la figura 4b, se muestra un corte transversal de un AMC reforzado con 7.5% de B_4C con geometría mas o menos compleja. En ésta se puede observar un detalle de una de las zonas críticas concentradoras de esfuerzos. La distribución de partículas indica un flujo uniforme del material durante el estampado.

La buena distribución de partículas de refuerzo observada en los materiales compuestos corresponden en gran medida a la mezcla realizada en el molino planetario, de aquí que a pesar de la gran deformación sufrida por el material durante la estampación se pueda obtener un material con una unión muy íntima entre las partículas de refuerzo y la matriz, como se observa en la imagen de AFM, de la figura 5, obtenida sobre la misma superficie mostrada en la figura 4b.

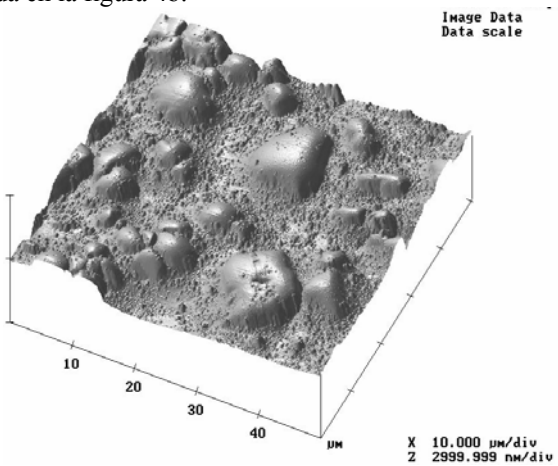
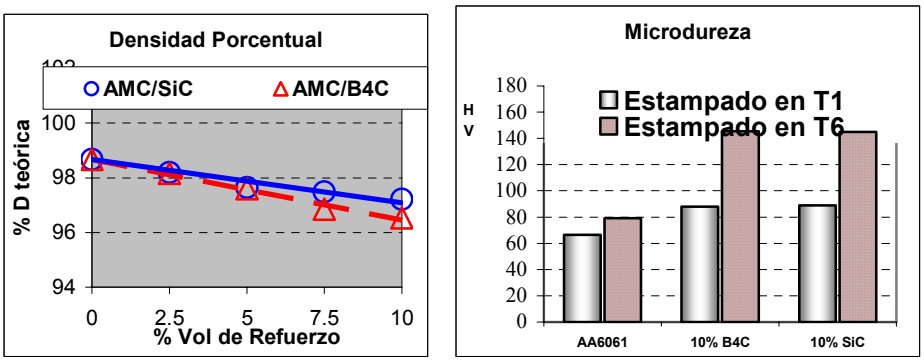


Fig. 5. Imagen AFM de la superficie de un AMC reforzado con 7,5% en volumen de B4C obtenido por estampación.

La densidad teórica de los compuestos de aluminio reforzados con B_4C y SiC viene determinada por la regla de las mezclas, pero en general, la densidad porcentual de los materiales obtenidos por estampación disminuye a medida que aumenta el contenido de refuerzo. Esta disminución es mas acusada en el caso de los AMC reforzados con B_4C, como se muestra en la figura 6a. La morfología y la relación tamaño de matriz/refuerzo parecieran ser la causa principal de una menor densidad de las muestras en función del refuerzo. Mientras esto sucede la microdureza del material (medida sobre la matriz), tiene un aumento significativo para materiales con alto contenido de refuerzo (figura 6b)

La resistencia máxima exhibida por los AMCs, señalada en la figura 7, en general aumenta con la fracción de refuerzo. Se obtiene mayor endurecimiento durante la estampación con los AMCs reforzados con SiC, posiblemente porque las partículas de refuerzo quedan más embebidas dentro de la matriz, resultando una unión íntima en la interfase matriz/refuerzo. Pero al realizar tratamiento térmico T6 sobre todos estos materiales, los AMCs reforzados con B_4C presentan una respuesta mas adecuada al endurecimiento por precipitación, debido posiblemente a la presencia de mayor cantidad de dislocaciones generadas durante el proceso de estampación cuando las partículas de refuerzo de B_4C (de mayor tamaño que las de SiC) intentan romper la matriz generando tensiones en la interfase, lo que influirá en la cinética de precipitación.



a) b)

Fig. 6. a) Densidad porcentual en función de la fracción de refuerzo y b) microdureza para algunos materiales compuestos estampados según el estado o tratamiento térmico y su comparación con la matriz de aleación de aluminio.

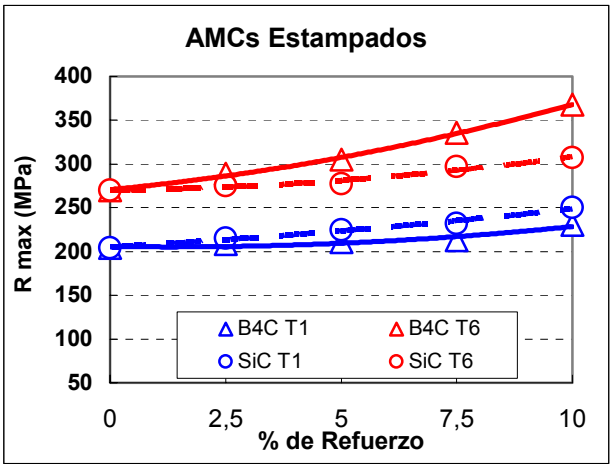


Fig. 7 Resistencia máxima para los materiales compuestos reforzados con B_4C y SiC, de los AMCs obtenidos mediante estampación.

El análisis fractográfico realizado mediante SEM, revela la plasticidad de los materiales compuestos aquí tratados. En la figura 8, se presentan vistas de las superficies de rotura por tracción para AMCs estampados en estado T6. En las fracturas se revela el carácter menos dúctil en los materiales obtenidos por estampación y tratados térmicamente. Esta imagen también revela la existencia de las estructuras laminares producidas por la gran cantidad de deformación sufrida.

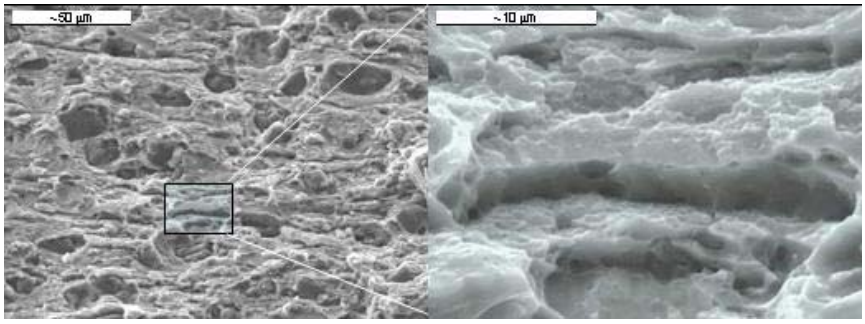


Fig. 8. Detalle de la fractura de un material compuesto reforzado con 10% en volumen de B_4C, estampado en estado T6. Se observa una transición dúctil-frágil en estos materiales debido a la alta deformación sufrida en el proceso de estampación.

4. CONCLUSIONES

Empleando condiciones controladas de fabricación es posible desarrollar materiales compuestos de matriz de aluminio reforzados con partículas cerámicas, mediante el proceso de estampación en caliente, lográndose obtener materiales con geometrías y formas complejas y con posibilidades de aplicarlos en la industria. Durante este proceso, se realiza una gran cantidad de trabajo sobre el material produciéndose un endurecimiento por deformación bastante importante. Se comprueba que el tamaño de partícula de refuerzo tiene una influencia importante en el endurecimiento por precipitación en materiales que han tenido gran cantidad de deformación.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha estado parcialmente financiado por el proyecto del Plan Nacional de Materiales MAT2003-08873-C03-03.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Besterci M. Dispersion-Strengthened Aluminium Prepared by Mechanical Alloying. Pp. 4, Cambridge International Publishing, UK, 1999.

Dowson, G. “Introduction to Powder Metallurgy, the process and its products”. European Powder Metallurgy Association – Education & Training. (2000).

German, Randall M. “Powder Metallurgy Science”, pp18, 2nd ed. Princeton, New Jersey, USA.1994.

J. B. Fogagnolo, F. Velasco, M. H. Robert and J. M. Torralba. "Effect of mechanical alloying on the morphology, microstructure and properties of aluminium matrix composite powders". Materials Science and Engineering A, Vol. 342, Issues 1-2, (2003) Pages 131-143.

Johannesson, B., Ogin, S. L., Surappa, M. K., Tsakiropoulos, P., Brynjolfsson, S. and Thorbjornsson, I. Ö. "Effect of reinforcement geometry on matrix stresses in three aluminium metal matrix composite systems". Scripta Materialia, Vol. 45, Issue 8, (2001) pp 993-1000.

Kaczmar, J.W., Pietrzak, K. & Wlosinski, W. "The Production and Application of Metal Matrix Composite Materials". Journal of Materials Processing Technology. vol. 106, (2000) pp 58-67.

Kamat, S.V., Hirth, J.P. and Mehrabian, R. "Mechanical properties of particulate-reinforced aluminum-matrix composites". Acta Metall Vol. 37 Nº 9, (1999) pp 2395-2402.

O'Donnell, G. and Looney, L. "Production of aluminium matrix composite components using conventional PM technology". Materials Science and Engineering A, Vol. 303, Issues 1-2, (2001) pp. 292-301.

Ruiz-Navas E.M., Da Costa, C. E., Lopez, F.V. & Castello, J.M.T. "Mechanical Alloying: A Method to Obtain Metallic Powder Composite Materials". Revista Metalúrgica (Madrid). Vol.36. Nº 4, (2000) pp 279-286.

Suárez, O. M. "Precipitation hardening of a novel aluminum matrix composite". Materials Characterization, Vol 49, Issue 2, (2002), pp 187-191.

Suryanarayana, C., Ivanov, E. and Boldyrev, V. V. "The Science and technology of mechanical alloying". Materials Science and Engineering Vol. A304-306 (2001) pp. 151-158.

Torralba, J. M., Da Costa, C. E and Velasco, F. "P/M aluminum matrix composites: an overview". Journal of Materials Processing Technology, Vol. 133, Issues 1-2, (2003) pp. 203-206.

Comportamiento a desgaste de materiales compuestos de matriz de aluminio con refuerzo mixto SiC-C

A.Ureña, J. Rams, M. Campo y M. Sánchez
Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología. Universidad Rey Juan Carlos. Móstoles (Madrid), España.

RESUMEN

En esta investigación se contempla la fabricación y el análisis del comportamiento a desgaste de materiales compuestos de matriz de aluminio con refuerzo de SiC y con refuerzo mixto de SiC y carbono. Los materiales compuestos se han fabricado empleando aleaciones de Al-Mg-Si (AA6061) reforzadas con un 20 % en volumen de partículas de SiC, así como con un refuerzo mixto formado por el mismo contenido en partículas de SiC, junto a la adición de un 2 % en volumen de fibra corta de carbono. El estado superficial del refuerzo fue modificado mediante la aplicación previa de recubrimientos de SiO_2 mediante sol-gel, para el caso de las partículas de SiC, y de cobre y níquel por electroless en el caso de las fibras de carbono. Se han realizado ensayos de desgaste sobre los diferentes materiales compuestos fabricados, con el propósito de realizar un estudio comparativo. La microestructura de los nuevos materiales compuestos con refuerzo mixto y las superficie de desgaste se han caracterizado por técnicas de microscopía (óptica y SEM) y microanalíticas (EDX). Los resultados obtenidos demuestran una mejora en el comportamiento a desgaste de los materiales con refuerzo mixto gracias al efecto lubricante de las fibras de carbono.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos de matriz de aluminio con refuerzo cerámico (SiC, grafito, Al_2O_3) tienen un gran interés en la industria aeroespacial y más recientemente en la industria del automóvil debido fundamentalmente a sus buenas propiedades mecánicas, y de resistencia a la corrosión y al desgaste. Sin embargo, su desarrollo sigue estando limitado por los problemas que surgen durante los procesos de fabricación que involucran una etapa en fase líquida, sobre todo en los procesos de colada. Estos son, fundamentalmente, la baja mojabilidad del refuerzo y la elevada reactividad interfacial a altas temperaturas, que da lugar a la formación de carburo de aluminio (Al_3C_4) responsable de la degradación química y mecánica de la intercara formada (Kim et al. 1993).

Una forma de evitar esta degradación química consiste en la aplicación de un recubrimiento protector sobre los refuerzos (Rajan et al. 1998) de forma que se mejore su mojabilidad frente al aluminio fundido, a la vez que se limita la formación de productos de reacción. Se han empleado diferentes tipos de recubrimientos metálicos y cerámicos, así como múltiples métodos de síntesis, entre los que están la oxidación (Ureña et al. 2001), el electroless (Abraham et al. 1990 y 1992) y los procesos sol-gel (Rams et al. 2004). Investigaciones previas han demostrado que un diseño adecuado de

las intercaras matriz-refuerzo en los materiales compuestos de matriz de aluminio con refuerzo cerámico discontinuo (tanto de partículas de SiC como de fibras cortas de C) permite aumentar la mojabilidad, a la vez que se reduce la reacción interfacial. Este es el caso de la utilización de los recubrimientos de SiO_2 por el método sol-gel sobre las partículas de SiC (Ureña et al. 2004) y de los recubrimientos de Cu o Ni sobre las fibras de C (Ureña et al. 2004). El método sol-gel permite obtener capas de sílice amorfa sobre las partículas de SiC que, mediante modificaciones en el proceso de fabricación, presentan una porosidad y reactividad química controladas. Y, por tanto, es posible regular el grado de interacción entre el refuerzo y el aluminio (Rams et al. 2004 y Ureña et al. 2004). El empleo de fibras recubiertas de cobre o de níquel también aumenta la mojabilidad, aunque en este caso no inhibe la reactividad interfacial (Ureña et. al 2004), ya que estos recubrimientos metálicos se disuelven en la matriz durante el proceso de fabricación del material dejando en contacto las fibras con el metal fundido.
En el presente trabajo se estudia la microestructura de los materiales compuestos con refuerzo mixto y su comportamiento a desgaste, comparándolo con el desgaste de los materiales compuestos con el refuerzo de partículas de SiC, para evaluar el efecto lubricante de las fibras de grafito.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

En este estudio, se ha empleado como matriz de los materiales compuestos la aleación AA6061 (95,5% Al; 1,47% O; 1,23% Mg; 0,94% Si; 0,432% Cu; 0,378% Cr; 0,0623% Fe) suministrada por Aluminium Powder Company en polvo. Los refuerzos utilizados han sido partículas de SiC fabricadas por Navarro S.A. con la denominación F-360 y un diámetro medio de 26 μm; y fibras de carbono AS4 de alta resistencia, suministradas por Hexcel Composites, con un diámetro medio de 7,2 μm y una longitud media de 250 μm.

2.2. Recubrimiento de las partículas de SiC por sol – gel

Los recubrimientos de SiO_2 depositados sobre las partículas de SiC se obtuvieron por un proceso sol-gel utilizando como precursor tetraetoxisilano (TEOS), etanol como disolvente en una relación molar 11:1 y agua destilada en una relación 5:1. La hidrólisis se ha llevado a cabo a pH – ácido durante 2 horas a temperatura ambiente, siendo la concentración del sol de 204 g/L. Seguidamente, las partículas de SiC se agregaron al sol, manteniendo la mezcla bajo agitación durante 2 horas y en reposo durante 30 minutos más. Una vez recubiertas las partículas de SiC se lavaron con etanol y se secaron a 120 ºC. Finalmente, se sometieron a un tratamiento térmico de 1 hora a temperaturas de 500 y 725 ºC, obteniéndose recubrimientos de sílice con distintas estructuras y características químicas.

2.3. Recubrimiento de las fibras de C por electroless

El recubrimiento de las fibras conlleva una etapa inicial de limpieza consistente en un lavado con acetona y secado posterior a 110 ºC durante 15 minutos. Para lograr una cierta rugosidad en la superficie de las fibras, éstas se sometían a un tratamiento de oxidación superficial en un horno en aire a 500 ºC durante 10 minutos. A continuación se aplicaba el proceso de recubrimiento que constaba de tres etapas: sensibilización, activación y metalización. Las dos primeras etapas eran comunes para los dos recubrimientos. En la etapa de sensibilización, las fibras se introducían en una

disolución de 12 g/L de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ y 40 mL/L de HCl durante 15 minutos y se agitaban en ultrasonidos, se lavaban con agua destilada y se sumergían durante 10 minutos en la disolución de activación (0,2 g/L de $PdCl_2$ y 2,5 mL de HCl). Las disoluciones de metalización empleadas eran distintas para cada tipo de recubrimiento. En el caso del recubrimiento de cobre, la composición de la disolución era 10 g/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 45 g/L de EDTA, 20 g/L de NaCOOH, 16 mL de HCHO al 36 % y NaOH para ajustar el pH a 13; esta etapa se llevaba a cabo por inmersión de las fibras durante 3 minutos en esta disolución a una temperatura de 40 ºC. Mientras que para el recubrimiento de Ni se empleaba la siguiente disolución: 40 g/L $NiSO_4 \cdot 2\ H_2O$, 20 g/L $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$, 100 g/L $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2\ H_2O$ y NH_3 para controlar el pH. Esta etapa se realizaba durante 4 minutos y a una temperatura de 80 ºC. Los espesores medios de los recubrimientos obtenidos han sido de 0,7 μm en el caso del cobre y de 0,9 μm para el níquel.

2.4. Fabricación de materiales compuestos

Los materiales compuestos se prepararon mediante ensayos de fusión de pastillas de 13 mm de diámetro y 3 mm de espesor obtenidas por compactación en frío (P = 520 MPa) de una mezcla homogénea de los polvos de la aleación de aluminio AA6061 con la correspondiente cantidad de refuerzo. Se han empleado tres proporciones de refuerzo, un 20 % de partículas de SiC, un 2 % de fibras de grafito y un refuerzo mixto con un 20 % de SiC y un 2 % de C del peso total. En todos los casos se han utilizado refuerzos sin recubrir y con los recubrimientos de sílice por sol – gel en el caso de las partículas de SiC y de níquel o cobre para las fibras de C. Estas pastillas se han sometido a ensayos de fusión controlados a vacío ($4 \cdot 10^{-5}$ mbar) hasta una temperatura de 750 ºC a la que se mantenía durante 30 minutos.

2.5. Ensayos de desgaste por "*ball – on – disc*"

Se han realizado ensayos de desgaste sobre los distintos materiales compuestos fabricados para estudiar como afectan la adición de grafito y los diferentes recubrimientos empleados sobre los refuerzos a su comportamiento a desgaste. Los ensayos de desgaste se realizaron usando el método de "*ball – on – disc"* sobre las pastillas de material compuesto desbastadas superficialmente mediante diferentes lijas hasta una granulometría de 600. El ensayo de desgaste se realizó en un tribómetro en condiciones secas y con los siguientes parámetros de ensayo: bola de acero de 6 mm de diámetro, diámetro de huella de 8 mm, carga de 10 N y una velocidad de 200 r.p.m, para un recorrido total de 150 m. Se registró la profundidad de la huella dejada por la bola de acero y la evolución de los coeficientes de rozamiento durante el ensayo.

La microestructura de los materiales compuestos y las características superficiales de los materiales después de los ensayos de desgaste se han caracterizado por microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM) en un microscopio electrónico de barrido ambiental Philips ESEM- XL30.

3. RESULTADOS

3.1. Caracterización microestructural de los materiales compuestos con refuerzo mixto SiC/C

La observación de las muestras por microscopía óptica y electrónica de barrido, permitió evaluar la distribución del refuerzo y analizar la aparición de fases o

precipitados en la matriz. En la figura 1 se muestran las imagénes de SEM obtenidas para algunos de los materiales compuestos estudiados. En el material con los refuerzos sin recubrir (figura 1a) se observa una distribución homogénea y uniforme tanto de las partículas de SiC como de las fibras de C en la matriz de aluminio. La presencia de las partículas de SiC como refuerzo en la matriz mejoran la distribución de las fibras de carbono, ya que durante la solidificación del material las fibras no son empujadas por el frente de solidificación y así se puede observar su presencia en todo el volumen del material. Cuando se emplean fibras recubiertas con cobre o níquel (figuras 1b, c y d) estás tienden a aglomerarse en la matriz. Este defecto esta asociado a los problemas de agregación que surgen cuando se trabaja con fibras recubiertas y se intentan mezclar con el polvo de aluminio no alcanzándose una contribución homogénea de los constituyentes. Además, en los materiales compuestos de refuerzo mixto en los que las fibras estaban recubiertas de níquel (figura 1c y d), se observan una gran cantidad de compuestos intermetálicos distribuidos por la matriz y alrededor de los refuerzos. En el caso del recubrimiento de cobre (figura 1b), también se observa la presencia de agregados intermetálicos, aunque en una menor proporción, mientras que para los materiales con los refuerzos sin recubrir (figura 1a), apenas se observaba la presencia de intermetálicos.

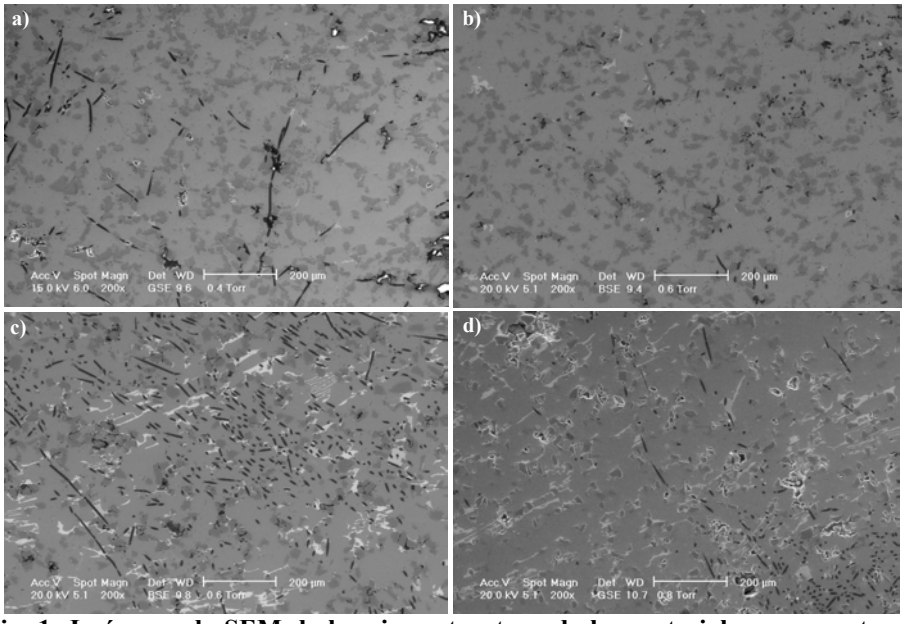


Fig. 1- Imágenes de SEM de la microestructura de los materiales compuestos con el refuerzo mixto: a) sin recubrir, b) C con el recubrimiento de Cu y SiC con el recubrimiento de sílice sol-gel tratado a 500 ºC y C con el recubrimiento de níquel y SiC con el recubrimiento de sílice tratado a 500 ºC (c) y 725 ºC (d).

La observación por SEM de estos materiales también permitió el estudio en mayor detalle de la reactividad interfacial y el análisis composicional de los diferentes precipitados y productos de reacción. En la figura 2 se muestran los precipitados mayoritarios encontrados alrededor de los refuerzos. El análisis de su composición por EDX presentaba los picos del Al, Si, O y Ni o Cu para el caso de fibras recubiertas de

níquel o cobre respectivamente. Estos elementos provienen de la reacción de los recubrimientos de SiO_2 de las partículas y de níquel o cobre de las fibras con el aluminio fundido. No se observa degradación interfacial o formación de Al_4C_3 alrededor de los refuerzos lo que indica que los recubrimientos depositados sobre los refuerzos actúan como barreras protectoras.

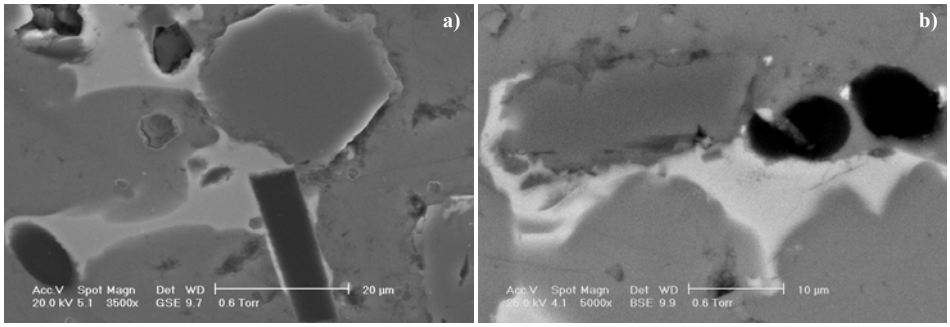


Fig.2- Imágenes de SEM de los precipitados que rodean los refuerzos en los materiales compuestos mixtos de partículas de SiC recubiertas de sílice sol-gel tratada a 500 ºC y fibras de carbono recubiertas de níquel (a) y de cobre (b).

3.2. Desgaste

Para evaluar el desgaste se ha aplicado la ecuación de Archard (Archard et al. 1953) cuando en los ensayos se alcanzaba el régimen estacionario y suponiendo que la dureza del material se mantenía constante durante el ensayo. La ecuación utilizada fue la siguiente:

$$Q = K\frac{W}{H} \tag{1}$$

donde W es la carga normal aplicada que es de 10 N, H es la dureza de la superficie del material y Q es el volumen retirado de la superficie por unidad de distancia recorrida. Como volumen Q se ha considerado el volumen de la bola de acero que penetra en el material. La constante K se denomina coeficiente de Archard y es adimensional.
Aplicando la ecuación (1), los valores de K obtenidos para los distintos materiales ensayados son del orden de 10^{-2}. Este resultado nos permite estimar que fundamentalmente en todos los casos se produce principalmente un desgaste abrasivo de dos cuerpos cuando se alcanza el estado estacionario.

Los estudios realizados por SEM de las superficies de desgaste han permitido deducir que en los materiales compuestos reforzados sólo con las partículas de SiC (figura 3a y b) la trayectoria no es homogénea, es decir, que existe un desgaste no uniforme, observándose zonas donde el material está acumulado y surcos en la dirección de deslizamiento. Existe un desgaste abrasivo, en el cual el material es eliminado de la superficie de desgaste. Analizando a mayores aumentos estas superficies (figura 3b), se observa que las superficies de desgaste están cubiertas de este material que ha sido arrastrado durante el deslizamiento y que tiende a acumularse a ambos lados del surco. El análisis de este material de desgaste ha indicado que se trata mayoritariamente de la matriz de aluminio deformada plásticamente junto con restos de la bola de acero, como

se ha podido observar en el estudio de las secciones transversales perpendiculares a la superficie de desgaste. Además, en estas superficies desgaste no se observa la existencia de fracturas o grietas.
Por otro lado, en los materiales compuestos con el refuerzo mixto de partículas de SiC y C (figura 3c y d) se observa que las superficies de desgaste son más uniformes y están totalmente cubiertas del material que ha sido arrastrado durante el deslizamiento. A mayores aumentos (figura 3d) se observa que en la superficie de desgaste no hay surcos y que existen pequeñas inclusiones que provienen de la bola de acero, como indica el pico de Fe que aparece en el análisis de EDX.

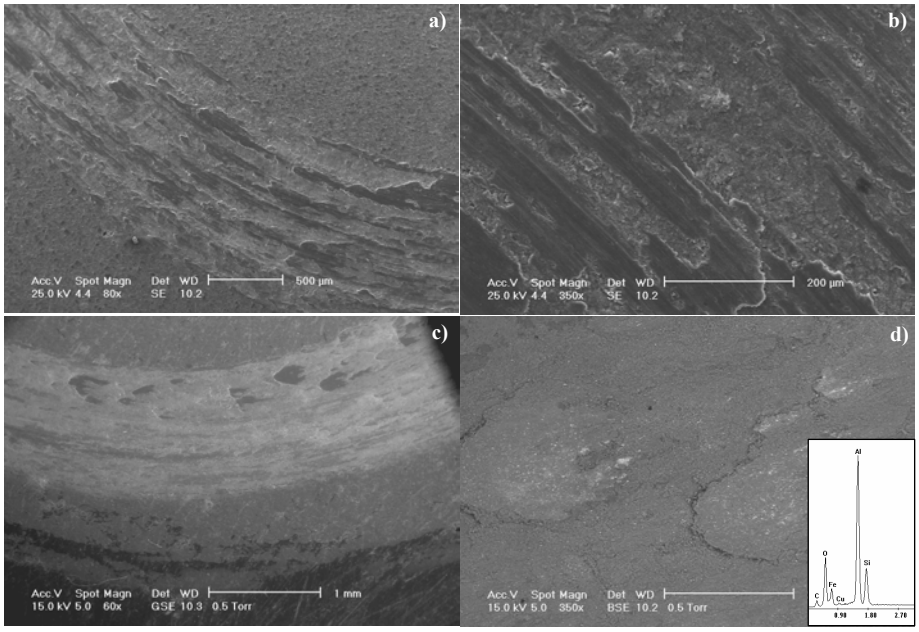
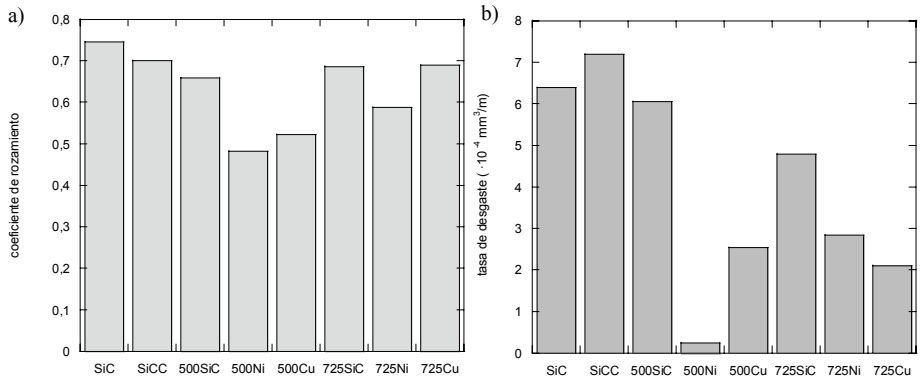


Fig.3- Imágenes de SEM de las superficies de desgaste del material compuesto reforzado con partículas de SiC (a y b) y con partículas de SiC y fibras de carbono (c y d).

En la figura 4 se recogen los valores del coeficiente de rozamiento y de la tasa de desgaste obtenidos para los materiales estudiados. Podemos observar que el coeficiente de rozamiento disminuye cuando las partículas de SiC están recubiertas de sílice respecto a cuando no lo están, debido a que se inhibe la degradación de las partículas y a que se incorpora silicio a la matriz por reacción entre la capa de sílice y el aluminio fundido (figura 4a). Al añadir las fibras de carbono, el coeficiente de rozamiento disminuye aún más, debido a su comportamiento lubricante. Esta reducción es más significativa al recubrir las fibras de Ni o de Cu lo que puede asociarse a la formación de una elevada proporción de intermetálicos de Al_3Ni en la matriz del material compuesto. En la figura 4b se observa que en general el empleo de recubrimientos sobre los refuerzos disminuye el valor de la tasa de desgaste.



donde : SiC = 20 % SiC_p; SiCC = 20% SiC_p- 2% C_f; 500 = 20% SiC_p recubierta SiO_2 sol-gel 500 ºC; 725 ºC = 20% SiC_p- SiO_2 sol-gel 725 ºC; Ni = 2% C_f recubierta de Ni; Cu = 2% C_f recubierta de Cu.

Fig.4- Coeficiente de rozamiento (a) y tasa de desgaste (b) de los diferentes materiales compuestos estudiados.

CONCLUSIONES

1. Los materiales compuestos con refuerzo mixto presentan una distribución homogénea de los refuerzos cuando las fibras no llevan un recubrimiento metálico.
2. Los recubrimientos de sílice sobre las partículas de SiC mejoran el comportamiento a desgaste al evitar la degradación de las partículas.
3. Las fibras de carbono actúan como lubricante en el comportamiento a desgaste de los materiales compuestos reforzados con partículas de SiC, dando lugar a coeficientes de rozamiento más bajos.
4. El recubrimiento de las fibras de carbono con Ni o Cu disminuye aún más el coeficiente de desgaste debido a la formación de una elevada proporción de fases intermetálicas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Educación y Ciencia el apoyo económico para la realización de la presente investigación. (Proyecto MAT 2004-06018 y MAT 2003-04931-C02-02).

REFERENCIAS

ABRAHAM, S. PAI, B.C. SATYANARAYANA, K.G. VAIDYAN, V.L. (1990). *J. Mater Sci. 25, p. 2839. y* (1992) *J Mater Sci. 27,* p. 3479.
ARCHARD, J.F. (1953). Contact and rubbing of flat surfaces. *J. Appl. Phys. 24,* pp. 981-988.
KIM, J.K.Y MAY, Y.W. (1993). *Materials Science and Technology: structure and properties of composites*. (Ed. TW.Chou), pp.229-289.VCH, Weinheim ,13.
RAJAN, T.P.D. PILLAI, R.M.Y PAI, B.C. (1998). Review Reinforcement coatings and interfaces in aluminium metal matrix composites. *J. Mater. Sci., 33,* pp.3491-3503.

RAMS, J. CAMPO, M. Y UREÑA, A. (2004). Sol-Gel Coatings as Active Barriers to Protect Ceramic Reinforcement in Aluminium Matrix Composites. *Adv. Eng. Mat. 6*, pp. 57- 61.

RAMS, J. CAMPO, M. Y UREÑA, A. (2004). Sol Gel coatings to improve processing of aluminium matrix SiC reinforced composite materials. *J. Mat. Res.,19 (7),* pp. 2109 - 2116.

UREÑA, A. ESCALERA, M. D. RODRIGO, P. BALDONEDO, J. L. Y GIL, L. (2001). Active coatings for SiC particles to reduce the degradation by liquid aluminium during processing of aluminium matrix composites: study of interfacial reactions. *J. Microscopy. 201 (2),* pp.122-136.

UREÑA, A. RAMS, J. ESCALERA, M. D. Y CAMPO, M. (2004). Estudio de la protección del refuerzo de partículas de SiC mediante barreras activas por sol-gel en materiales compuestos de matriz de aluminio. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43 (2)*, pp.135-138.

UREÑA, A. RAMS, J. ESCALERA, M.D. Y SÁNCHEZ, M. (2004). Interacción entre el aluminio fundido y las fibras de carbono recubiertas con cobre y con níquel en materiales compuestos de matriz metálica. *Bol Soc Esp Ceram V. 43* pp. 409-412.

UREÑA A, RAMS J, ESCALERA, M.D.Y SÁNCHEZ, M. Characterization of interfacial mechanical properties in aluminium/carbon fibre composites by the nanoindentation technique. *Comp Sci Tech. In press*

Efecto de recubrimientos superficiales mediante tratamiento de electrolisis con sales lantánidas en la resistencia a la corrosión de materiales compuestos A3xx.x/SiCp en medios clorurados

A. Pardo, M.C. Merino, R. Arrabal, F. Viejo, M. Carboneras, A.E. Coy

Departamento de Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Complutense, 28040, Madrid, España

RESUMEN

Se ha estudiado la influencia de la proporción de partículas reforzantes de SiC y de la composición de la matriz en la resistencia a la corrosión de materiales compuestos de matriz de aluminio (A360/SiC/10p, A360/SiC/20p, A380/SiC/10p, A380/SiC/20p) modificados superficialmente mediante tratamientos de electrolisis con sales lantánidas. Los tratamientos con Ce y La se realizaron a partir de una solución orgánica de sales de estos elementos en éter mono-butílico del etilenglicol. El estudio de la resistencia a la corrosión se realizó tanto mediante medidas electroquímicas de corriente continua como con ensayos gravimétricos en niebla salina de acuerdo con la norma ASTM B 117. Tanto la morfología de los recubrimientos como la naturaleza de los productos de corrosión se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido y rayos X, con objeto de determinar la influencia de los cambios microestructurales producidos por los tratamientos en el comportamiento de estos materiales frente al ambiente corrosivo. El grado de protección alcanzado con Ce es ligeramente mayor que el obtenido con sales de La. El proceso de corrosión está más influenciado por la concentración de elementos aleantes en la matriz que por la proporción de partículas reforzantes de SiC.

1. INTRODUCCIÓN

La resistencia a la corrosión es un parámetro de vital importancia para la puesta en servicio de materiales compuestos de matriz de aluminio con refuerzo discontinuo, ya que en este tipo de materiales, priman las propiedades mecánicas (Greene 1997, Monticelli et al. 1995).

Normalmente los sistemas anticorrosivos empleados para los materiales de aluminio contienen cromatos. Sin embargo, debido a la elevada toxicidad del Cr(VI) es necesario buscar alternativas ecológicas, como los elementos lantánidos. Estos elementos pueden actuar como inhibidores catódicos protegiendo a una gran variedad de aleaciones de aluminio (Fahrenholtz et al. 2002, Kendig et al. 2003).

Actualmente se busca mejorar estos tratamientos mediante activación térmica y/o electroquímica y también mediante el uso de aditivos como el peróxido de hidrógeno (Hughes et al. 2004, Lin et al 1992).

El objetivo del presente trabajo es el estudio de la modificación superficial de materiales compuestos A3xx.x/SiCp mediante tratamientos de electrolisis a partir de sales de Ce y La con objeto de protegerlos frente a la corrosión en atmósfera de niebla salina.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los materiales ensayados son aleaciones de aluminio A360 y A380 reforzadas con partículas de SiC. Como material de referencia se utilizó la aleación de moldeo A361. Todas las muestras fueron homogeneizadas a 500ºC durante 2 h y templadas en agua. La composición química de las matrices de los materiales se muestra en la tabla 1.

	Elementos (% en masa)									
Material	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Cr	Zn	Ti	Sr
A361	10,5	0,53	0,1	0,12	0,36	-	-	0,11	-	-
A360/SiC/10p	9,94	0,89	0,007	0,62	0,63	-	-	0,013	0,08	mod.
A360/SiC/20p	9,96	0,94	0,004	0,64	0,64	0,007	0,002	0,006	0,09	0,010
A380/SiC/10p	9,96	0,79	3,45	0,41	0,43	1,39	-	0,030	0,08	mod.
A380/SiC/20p	10,07	0,97	3,13	0,59	0,39	1,44	0,003	0,01	0,08	0,01

Tabla 1. Composición química de los materiales ensayados.

El tratamiento de modificación superficial mediante electrolisis consistió: a) desengrasado con alcohol isopropílico en baño de ultrasonidos durante 5 min a 25ºC; b) inmersión en una solución de 75% éter mono-butílico del etilenglicol con 2000 ppm de sal lantánida ($CeCl_3 \cdot 7H_2O$; $LaCl_3 \cdot 7H_2O$) y 1,5% NaCl, y posterior aplicación de un potencial de 3 V durante 10 min a 25ºC; c) lavado con agua y secado en una estufa a 105ºC durante 2 h.

Las medidas electroquímicas de corriente continua se realizaron en una celda con tres electrodos. Como electrodo de trabajo se usaron los materiales objeto de estudio, como contraelectrodo grafito y como electrodo de referencia Ag/AgCl. Las medidas de polarización se realizaron con una velocidad de barrido de 0,3 mV/s desde -300mV hasta 400 mV con respecto al potencial de corrosión. La corriente de corrosión anódica se limitó a 5 mA.

Los ensayos gravimétricos en cámara de niebla salina se realizaron según la norma ASTM B 117.

La caracterización de los materiales tratados con Ce y La, así como la de los productos de corrosión generados sobre la superficie de los materiales, se realizó por microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia de energías dispersivas (EDS) y difracción de rayos X de incidencia rasante (DRX).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Microestructura

Los materiales ensayados A360/SiCp presentan una microestructura típica de los materiales de moldeo con α-Al dendritas, y tres tipos de cristales situados en los espacios interdendríticos (Si eutéctico, α-AlFeSiMn y SiCp). Los materiales con matriz A380 con Cu y Ni, presentan el mismo tipo de microestructura, pero diferentes tipos de compuestos intermetálicos (Al_2Cu, AlCuFeMn y AlCuNi) (Pardo et al. 2005). La figura

1 muestra las imágenes obtenidas mediante MEB de la superficie del material A360/SiC/10p después de tratarlo por electrolisis con Ce y La respectivamente. Los óxidos de los elementos lantánidos se depositan principalmente sobre los compuestos intermetálicos, el refuerzo y el silicio eutéctico bloqueando de este modo las zonas catódicas de estos materiales. Los resultados obtenidos en este trabajo confirman que el tratamiento por electrolisis con elementos lantánidos mejora drásticamente la protección de estos materiales en atmósfera de niebla salina.

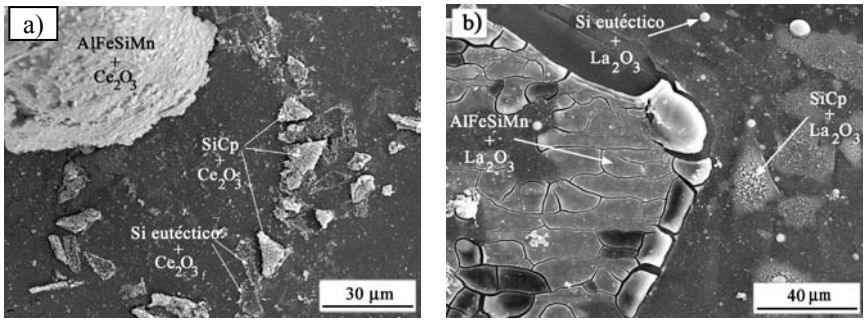


Fig. 1 – Morfología del material A360/SiC/10p después del tratamiento por electrolisis con a) Ce y b) La.

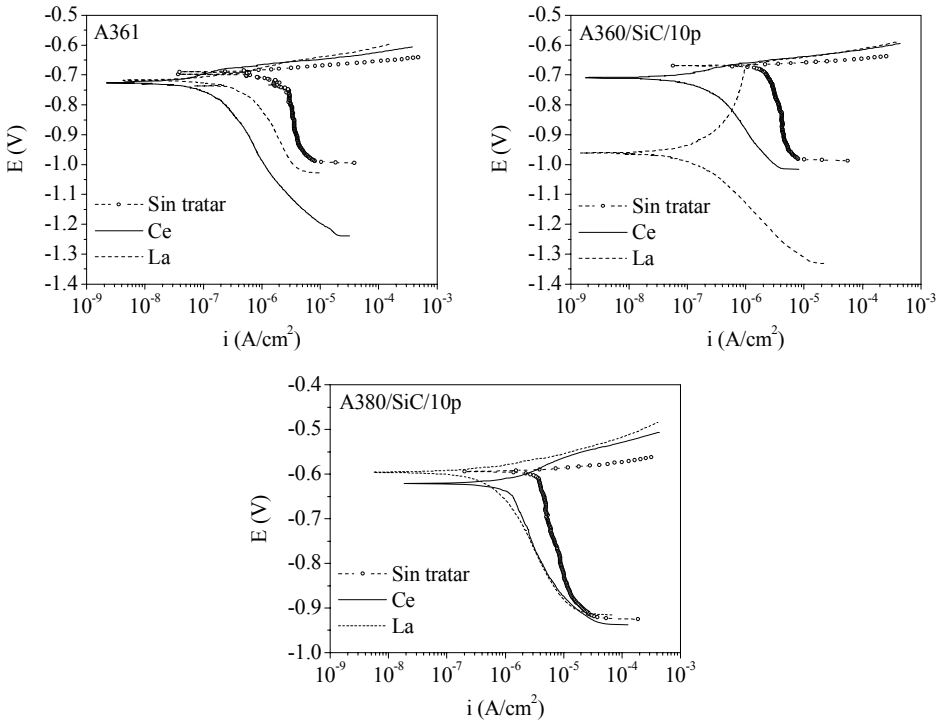


Fig. 2 - Curvas de polarización de los materiales ensayados en 3,5% NaCl a temperatura ambiente.

3.2 Resultados electroquímicos

La figura 2 muestra las curvas de polarización anódica de los materiales sumergidos en una disolución de 3,5% NaCl a temperatura ambiente antes y después de tratarlos por electrolisis con Ce o La.

La deposición de Ce y La bloquea parcialmente la reacción catódica desplazando las curvas de polarización hacia menores valores de intensidad de corrosión (i_{corr}) y mayores valores de resistencia de polarización (Rp). La adición de refuerzo da lugar a intercaras activas matriz/refuerzo que quedan taponadas durante el tratamiento de electrolisis, mejorando así la protección frente al ataque localizado por picadura, tal y como demuestran las mayores diferencias observadas entre el E_{corr} y el E_{pic}.

Sin embargo, en los materiales con matriz A380 la presencia de Cu favorece la formación de compuestos intermetálicos catódicos frente a la matriz de aluminio siendo la protección frente al ataque localizado menos efectiva. Los valores de R_p obtenidos a partir de las curvas de polarización se muestran en la tabla 2.

Material	Rp ($\Omega \cdot cm^2$)	Rp_{Ce} ($\Omega \cdot cm^2$)	Rp_{La} ($\Omega \cdot cm^2$)	Rp_{Ce} - Rp ($\Omega \cdot cm^2$)	Rp_{La} - Rp ($\Omega \cdot cm^2$)
A361	7536	295300	283245	287764	275709
A360/SiC/10p	2739	207700	273500	204961	270761
A360/SiC/20p	2714	170500	71470	167786	68756
A380/SiC/10p	1539	15400	29810	13861	28271
A380/SiC/10p	1591	13510	8764	11919	7173

Tabla 2. Resistencia de polarización de los materiales antes y después de ser sometidos a recubrimientos electrolíticos con sales lantánidas.

La deposición superficial tanto de óxidos de Ce como de La aumenta en dos órdenes de magnitud la resistencia de polarización en los materiales compuestos con matriz A360. En los materiales A380 el par galvánico Al/Cu disminuye la capacidad de protección de estos materiales, aunque si bien es cierto, la R_p aumenta en un orden de magnitud.

La figura 3 muestra la influencia de los recubrimientos electrolíticos en la velocidad de corrosión en 3,5% NaCl. Los óxidos depositados sobre la superficie de los materiales reduce drásticamente la velocidad de corrosión. De nuevo se pone de manifiesto que la adición de Cu a la matriz disminuye su capacidad de protección, debido a la acción del par galvánico Al/Cu. Tanto el Ce como el La otorgan un nivel de protección similar, siendo algo superior el del cerio, tal y como demuestran los valores de Rp y Vcorr.

3.3 Resultados gravimétricos

En la figura 4 se muestra la variación de ganancia de masa en función del tiempo de exposición en niebla salina de los materiales ensayados. La adición de Ce o La dificulta el crecimiento de la capa de productos de corrosión. Tanto el material de referencia A361 como los materiales compuestos que no contienen Cu en la matriz presentan muy poca degradación durante los 28 días de ensayo. El aumento de la proporción de SiCp

no tiene un efecto significativo en la resistencia a la corrosión de los materiales tratados superficialmente.

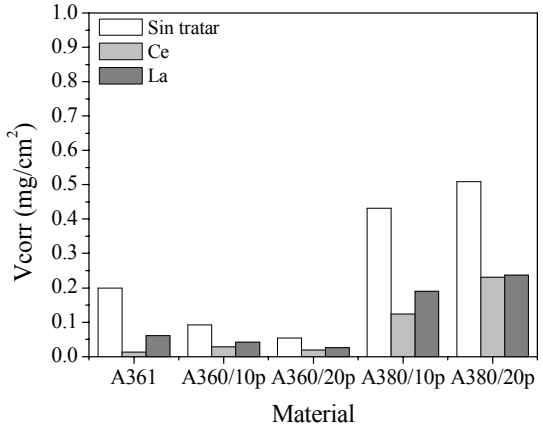


Fig. 3 - Velocidades de corrosión de los materiales antes y después de tratarlos mediante electrolisis con sales lantánidas.

Los materiales con matriz A380 presentan un mayor grado de degradación asociado a la presencia del par galvánico Al/Cu, que estimula la nucleación y el crecimiento de la capa de productos de corrosión.

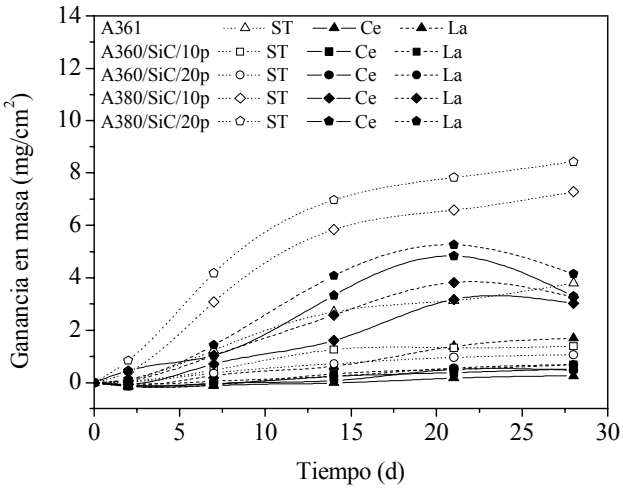


Fig. 4 - Variación de la ganancia en masa en función del tiempo de exposición en niebla salina de los materiales ensayados.

3.4 Morfología y caracterización de los productos de corrosión

La figura 5 muestra el efecto del tratamiento de electrolisis con Ce y La en la morfología superficial del material A380/SiC/10p después de 28 días de exposición a la atmósfera de niebla salina. La capa original y protectora de Al_2O_3 en el material sin

tratar presenta signos tanto de ataque localizado por la acción de los iones Cl^- como de ataque generalizado asociado a la nucleación y crecimiento de una nueva capa de productos de corrosión. El recubrimiento electrolítico a partir de sales de Ce y La reduce el grado de degradación bloqueando parcialmente la reacción catódica, debido a que la deposición de Ce_2O_3 y La_2O_3 tanto sobre los compuestos intermetálicos como sobre el Si eutéctico y la matriz, lo que aumenta la resistencia a la corrosión de estos composites.

El espesor de la capa disminuye drásticamente con la adición de Ce o La mediante tratamientos de conversión (Figura 6). La adición de SiCp disminuye la superficie de la matriz de aluminio lo que conduce a menores espesores de la capa de corrosión. La resistencia a la corrosión en la atmósfera de niebla salina está muy desfavorecida en los composites cuya matriz contiene un 3% Cu. Estos composites presentan numerosos compuestos intermetálicos ricos en cobre, que estimulan la acción del par galvánico Cu/Al y presentan los mayores espesores de la capa de productos de corrosión asociados a una mayor velocidad de degradación.

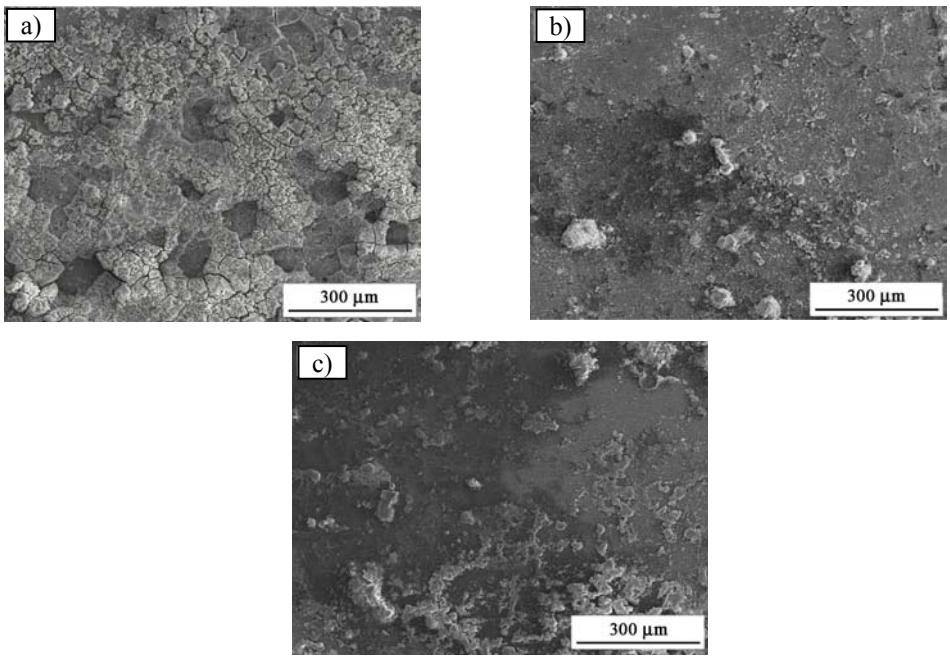


Fig. 5 - Morfología superficial del material A380/SiC/10p expuesto 28 días en niebla salina: a) Sin tratamiento superficial; b) Tratamiento de electrolisis con Ce y c) tratamiento de electrolisis con La.

La figura 7 muestra el estudio realizado por difracción de rayos X de incidencia rasante (ángulo de incidencia 1º) al material A380/SiC/10p después de 28 días de exposición al ambiente salino. El producto de corrosión es básicamente $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, llamado también bayerita. La presencia de picos de intensidad elevada correspondientes a los constituyentes del material compuesto, cuando este ha sido tratado por electrolisis con

Ce o La, indica que en estos casos el espesor de la capa de productos de corrosión es muy pequeña.

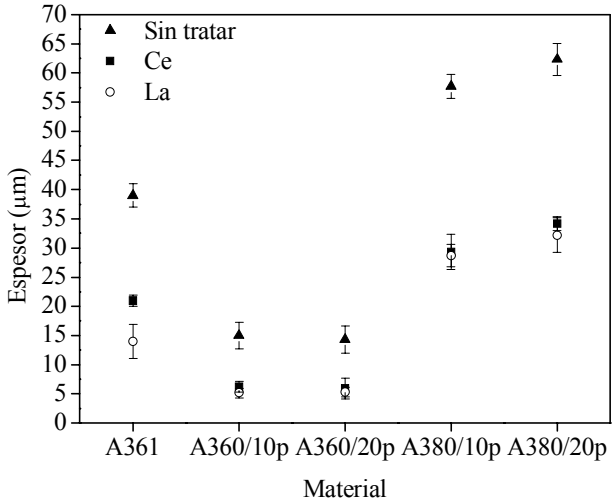


Fig. 6 - Espesores de la capa de productos de corrosión para todos los materiales expuestos durante 28 días a la atmósfera de niebla salina.

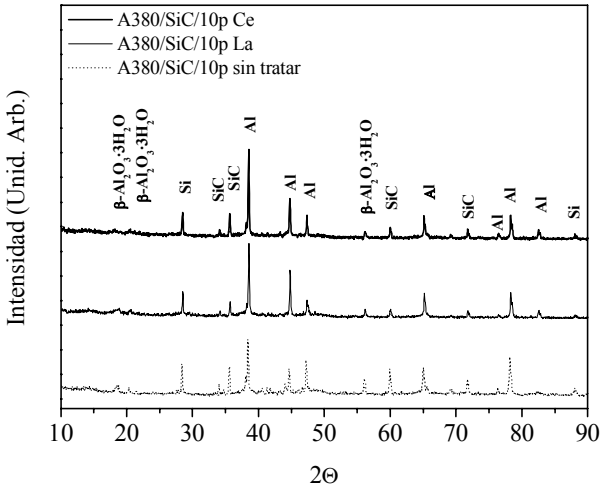


Fig. 7 - Difractograma de rayos X de incidencia rasante (1º) del composite A380/SiC/10p tratado y sin tratar con sales lantánidas.

4. CONCLUSIONES

1. Los recubrimientos superficiales por electrolisis a partir de sales de Ce o La, son muy efectivos como protección frente a la corrosión en medios clorurados que simulan

atmósferas marinas. Estos óxidos bloquean la reacción catódica inhibiendo parcialmente el crecimiento de la capa de productos de corrosión y estabilizando la capa original protectora de Al_2O_3.

2. La adición de SiCp disminuye ligeramente la resistencia a la corrosión (particularmente al ataque localizado por picadura), debido a que la presencia de partículas reforzantes rompe la continuidad de la capa protectora de Al_2O_3. Sin embargo el espesor de la capa de corrosión no se ve afectada por el proceso de corrosión, ya que su formación depende de la cantidad de Al disponible en la superficie del material.

3. El proceso de corrosión está fuertemente afectado por la adición de Cu a la matriz de Al. El cobre forma con el aluminio compuestos intermetálicos de naturaleza catódica que aceleran el grado de degradación de estos materiales cuando operan en atmósfera de niebla salina.

4. El poder protector del Ce es similar al del La cuando la deposición de sus óxidos se realiza por electrolisis.

REFERENCIAS

GREENE, H.J. y MANSFELD, F. (1997). Corrosion protection of aluminum metal matrix composites. *Corros., 53, pp. 920-927*.

MONTICELLI, C., ZUCCHI, F., BONOLLO F., BRUNORO, G., FRIGNANI, A. y TRABANELLI, G. (1995). Application of electrochemical noise análisis to study the corrosion behavior of aluminum composites. *J.Electrochem. Soc., 142, pp. 405-410.*

FAHRENHOLTZ, W., O´KEEFE, M., ZHOU, H. y GRANT, J. (2002). Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection of aluminum alloys. *Surf. Coat. Tech. 155, pp. 208-213.*

KENDIG, M.W. y BUCHHEIT, R.G. (2003). Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings. *Corrosion, 59, pp. 379-400*.

HUGHES, A.E., GORMAN, J.D, MILLER, P.R., SEXTON, B.A., PATERSON, P.J.K. y TAYLOR, R.J. (2004). Development of cerium-based conversion coatings on 2024-T3 Al alloy after rare-earth desmutting. *Surf. Inter. Anal. 36, pp. 290-303*

LIN, S., SHIH, H. y MANSFELD, F. (1992). Corrosion protection of aluminum-alloys and metal matrix composites by polymer-coatings. *Corros. Sci. 33, pp. 1331-1349.*

PARDO, A., MERINO, M.C., VIEJO, F., FELIÚ Jr, S., CARBONERAS, M. y ARRABAL, R. (2005). Corrosion behavior of cast aluminum matrix composites (A3xx.x/SiCp) in chloride media. *J. Electrochem. Soc. Aceptado para su publicación.*

PARDO, A., MERINO, M.C., MERINO, S.M VIEJO, F., CARBONERAS, M. y ARRABAL, R. (2005). Influence of reinforcement proportion and matrix composition on pitting corrosion behaviour of cast aluminium matrix composites (A3xx.x/SiCp). *Corros. Sci. Aceptado para su publicación.*

Agradecimientos. Los autores expresan su gratitud al MCYT por la financiación de este trabajo (MAT2003-04931-C02-01) (AP2002-4163).

Influencia del tratamiento térmico en la resistencia a la corrosión localizada de materiales compuestos de matriz de aluminio reforzado con SiC

P. Rodrigo, M. V. Utrilla, A. Ureña
Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, Madrid, España.

RESUMEN

Los materiales compuestos están concebidos principalmente para obtener una mejora de las propiedades mecánicas, pero es muy importante conocer su comportamiento frente al medio al que van a ser expuestos. En este trabajo se evalúa la susceptibilidad a la corrosión localizada de materiales compuestos de matriz de aluminio, teniendo en cuenta la influencia que tiene el tipo de refuerzo y su orientación en la matriz de la superficie que va a estar expuesta al medio agresivo y cómo afectan los tratamientos térmicos a la resistencia a la corrosión del material. Se ha observado que el tratamiento térmico mejora la resistencia mecánica del material sin disminuir el comportamiento a corrosión, incluso mejorando éste en el caso de envejecimiento natural.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos de matriz metálica normalmente se diseñan para que ofrezcan buenas propiedades mecánicas, y no tanto para que tengan resistencia a la degradación ambiental. Como resultado de ello, algunos MMCs pueden sufrir una severa degradación, sobre todo en medios clorurados (Yue et al. 1999).

Tanto el comportamiento frente a la corrosión a temperatura ambiente de materiales compuestos de matriz de aluminio (Al-MMCs) con aplicación en ambientes marinos, como las características estructurales, los criterios de diseño y los recubrimientos para la protección de éstos dependen fundamentalmente del tipo de refuerzo empleado (Davies, 1994) .

En general, los MMCs de matriz de Al reforzados con SiC son más susceptibles al ataque por corrosión que sus componentes por separado. En disolución acuosa el SiC puede actuar como electrodo inerte y, por tanto, es posible la corrosión galvánica con el Al. Los intermetálicos que se forman en las proximidades del SiC permiten un ataque por corrosión preferente en la interfase SiC-matriz (Yue et al. 1999). Estos intermetálicos desarrollados para obtener una mejora de las propiedades mecánicas pueden disminuir la resistencia a la corrosión de la aleación, ya que algunas de estas fases son eléctricamente más nobles que la matriz, actuando como cátodos (Szklarska-Smialowska, 1999). En el caso del material compuesto 2124/SiCw, según McIntre et al. (1990) sugiere que las partículas ricas en Cu unidas a SiCw son sitios favorables para la nucleación de picaduras, conclusión a la que llegó basándose principalmente en

resultados EDX con los que fue detectado un alto contenido en Cu el interior de las picaduras.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Se han utilizado dos materiales comerciales fabricados por vía pulvimetalúrgica y posteriormente extruidos, constituidos por la misma matriz AA2009, cuya composición química se muestra en la Tabla I. Ésta es una aleación Al-Cu-Mg desarrollada exclusivamente para la fabricación de DRAs para uso aeroespacial y que se caracteriza por tener un porcentaje muy bajo de impurezas. Dicha matriz está reforzada con un 15% de carburo de silicio con distintas morfologías: en forma de partículas, AA2009/SiC/15p, y en forma de whiskers, AA2009/SiC/15w.

Tabla 1. Composición nominal de la aleación AA2009.

Cu	Mg	Zn	Si	Fe	O	Otros (total)	Al
3,2-4,4	1,0-1,6	0,10	0,25	0,07	0,6	0,15	resto

2.2. Ensayos de corrosión localizada

Los ensayos se realizaron en una disolución al 3,5% en peso de NaCl. Se comenzó trabajando a un potencial catódico de -1400 mV, incrementando éste hasta alcanzar los 5 mA/cm^2 y volviendo hasta -1400 mV, con una velocidad de barrido de 0,3 mV/s. La disolución se desaireó durante una hora con N_2 antes de comenzar el ensayo.

En los materiales en estado de recepción se han estudiado dos planos del material respecto a la dirección de laminación: uno de ellos paralelo a ésta (cara LTc) y el otro perpendicular (cara TLTc).

El estudio de la influencia del tratamiento térmico en el comportamiento a corrosión se realizó sobre muestras sometidas a envejecimiento artificial (T6), consistente en la solubilización de las muestras, seguida de temple en agua-hielo y maduración a 190 ºC, los tiempos de envejecimiento fueron el de subenvejecimiento y el de pico determinados mediante ensayos previos (Rodrigo, 2005) y dependen del material ensayado. También se estudiaron los materiales en condición de envejecimiento natural (T4), es decir, solubilizados, templados en agua/hielo y madurados a temperatura ambiente alrededor de 700 horas.

Se han calculado tres variables; el potencial de corrosión (Ecorr) que es el que presenta la muestra en la disolución antes de desairear, el potencial de picadura (Epic), a partir del cual se comienzan a formar las picaduras y el potencial de repasivación (Erp), por debajo del cual el material es capaz de regenerar la capa pasiva. Cada ensayo se realizó sobre al menos cuatro muestras, para verificar la repetibilidad de las medidas y poder calcular valores medios ya que al presentar los materiales compuestos una microestructura heterogénea se consigue, así, un valor más real de cada variable,

Para identificar los lugares preferentes para la iniciación de picadura se realizaron curvas de polarización que se detuvieron en torno a 50 mV por encima de Ecorr, sobre algunas probetas pulidas. Además, se realizaron cortes transversales a la superficie

expuesta al medio agresivo en muestras en las que se había realizado el ensayo completo de polarización cíclica para evaluar cómo avanza el ataque en el material. Estas probetas se observaron mediante MO y SEM.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Materiales en estado de recepción

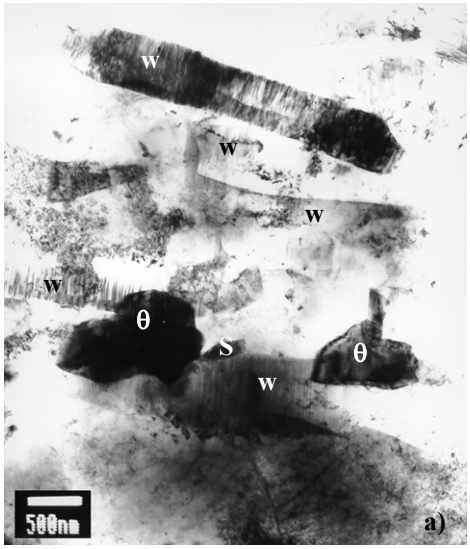
Los valores de Epic obtenidos son muy similares en ambos materiales, independientemente de la sección de material que se estudie, así como el potencial de repasivación. Esto indica que la orientación del refuerzo en el plano que se expone al medio agresivo no produce variaciones significativas en estos datos, al ser éstos función principalmente de la composición del material. Por el contrario, existen importantes diferencias en los valores de Ecorr del material reforzado con whiskers dependiendo de la cara que se ensaye; así la cara LTc presenta un comportamiento más noble que la TLTc. La influencia del hechurado es más importante en el material reforzado con whiskers que en el de partículas, debido a que la relación de forma de aquellos es mayor de 1. La tabla 2 muestra los valores obtenidos para ambos materiales.

Esta diferencia sólo puede ser atribuida a la orientación relativa del refuerzo en el material, ya que en la cara LTc los whiskers presentan su superficie lateral, mientras que en la cara TLTc su plano basal. Esto implica que un aumento en la proporción de intercara presente en la superficie expuesta hace disminuir el potencial de corrosión y, por tanto, disminuye la resistencia a la corrosión del material. El plano TLTc, debido a que su Ecorr es menor que el de repasivación, en principio tendría capacidad para regenerar su capa pasiva en el intervalo que va desde Epic a Erp, aunque el proceso estaría muy poco favorecido al ser esta diferencia muy pequeña (menos de 30 mV).

Tabla 2. Valores medios obtenidos para los dos materiales en estado de recepción

Material	Plano ensayado	Ecorr (mV)	Epic (mV)	Erp (mV)
2009/SiCw	**LTc**	-677 ± 9	-665 ± 8	-832 ± 11
	TLTc	-840 ± 34	-665 ± 6	-811 ± 17
2009/SiCp	**LTc**	-664 ± 10	-672 ± 6	-828 ± 20
	TLTc	-661 ± 3	-666 ± 4	-821 ± 8

La forma de las curvas también presenta notables diferencias, la curva correspondiente a la cara TLTc presenta un hombro intermedio, marcado como E'pic en la fig. 2 a). No obstante, hay que aclarar que este hombro no siempre aparecía en todas las muestras TLTc y, en ocasiones, también se formaba en muestras de la cara LTc, por lo que no puede considerarse algo exclusivo del plano perpendicular a la laminación. Algunos autores (Green et al. 1997, Hihara et al. 1994) lo asocian a la disolución selectiva de la fase S (Al_2CuMg) con comportamiento anódico con relación a la matriz. En el material reforzado con whiskers en estado de recepción se encontraron precipitados de fase S de un tamaño considerable que han sido identificados mediante microscopía electrónica de transmisión y su posterior difracción de electrones (fig. 1). Estos intermetálicos comenzarían a disolverse a potenciales más bajos que otras zonas y este potencial de ruptura correspondería a su disolución.



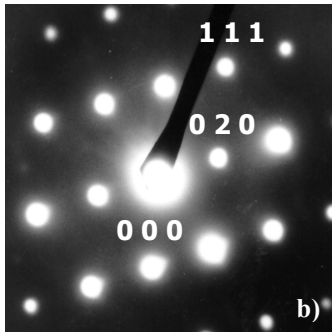


Fig. 1- a) Imagen TEM de una zona de acumulación local de whiskers en el material en estado de recepción. b) Difracción de electrones realizada sobre el precipitado de Al_2CuMg (S) orientado en el eje de zona [1 0 $\bar{1}$].

El Epic estaría asociado al comienzo de la picadura en otras zonas de la matriz, como son límites de grano, intercaras o zonas de matriz empobrecidas en cobre, ya que la formación de Al_2Cu en el material implica una disminución en Cu en las zonas de matriz adyacentes. En el material de partículas no aparece el potencial de ruptura asociado a la disolución de precipitados S. Esto puede ser debido a que en este material el tamaño de los precipitados de equilibrio S era menor que los que presentaba el material reforzado con whiskers (fig.2 b).

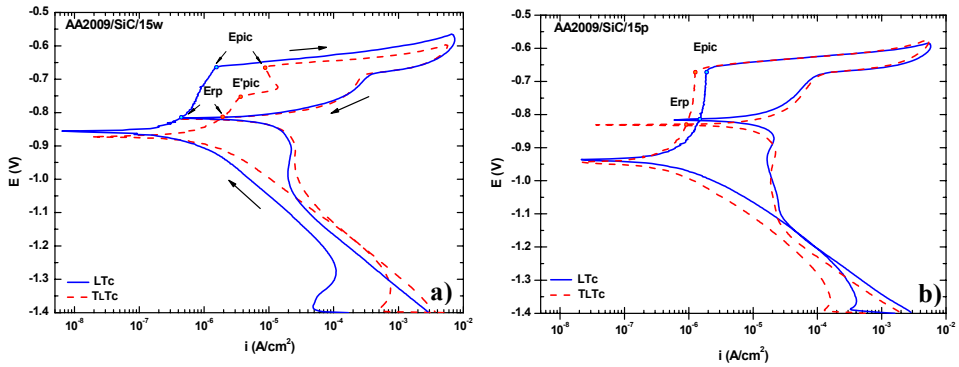


Fig. 2- Curvas de polarización de AA2009/SiC/15 en estado de recepción

3.2. Influencia del tratamiento térmico: T6 y T4

En ambos materiales, el envejecimiento natural mejora el comportamiento a corrosión, independientemente del tipo de refuerzo que tengan, se consigue un aumento tanto del potencial de picadura como del potencial de corrosión, además de una disminución en la densidad de corriente l, lo que implica una menor tendencia a la corrosión localizada. Con este tratamiento se consigue una mejora de las propiedades mecánicas de los materiales junto con un mejor comportamiento a corrosión de los mismos. En la fig. 3. se recogen las curvas de los dos materiales en estado con tratamientos T6 y T4.

Con respecto al tratamiento T6, los valores de Epic y Ecorr son muy similares a los obtenidos para el material en estado de recepción, por lo que no se consigue una mejora sustancial del comportamiento a corrosión; la densidad de corriente tampoco muestra una diferencia apreciable. Si se tiene en cuenta que con el tratamiento térmico T6 se consigue una gran mejora de las propiedades mecánicas de estos materiales compuestos, el hecho de que el comportamiento a la corrosión apenas varíe respecto al material en estado de recepción se puede considerar como un resultado positivo. La tabla 3 recoge los valores medios obtenidos para los dos materiales con los distintos tratamientos. La forma de nombrar los materiales tratados es la misma que en el capítulo anterior.

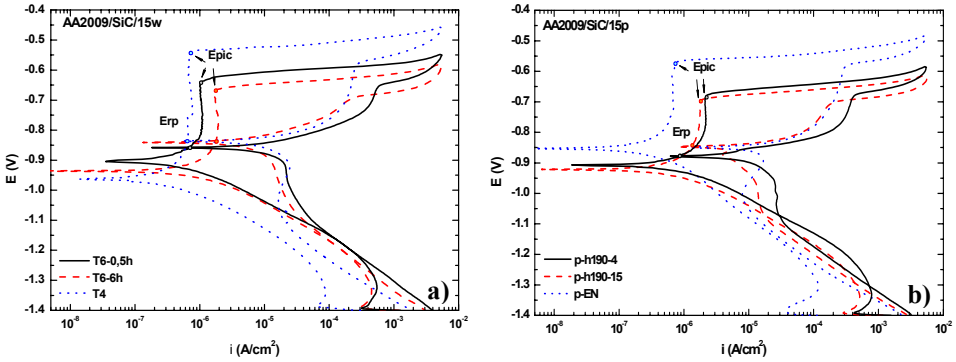


Fig. 3- Curvas de polarización cíclica de AA2009/SiC/15 sometido a distintos tratamientos térmicos

Tabla 3. Valores medios de potencial paral os materiales tratados térmicamente

Material	Tratamiento térmico	Tiempo de maduración (h)	Ecorr (mV)	Epic (mV)	Erp (mV)
2009/SiCw	T6	0,5	-648 ± 6	-631 ± 7	-867 ± 10
		6	-685 ± 3	-666 ± 3	-833 ± 12
	T4	EN	-577 ± 12	-539 ± 14	-840 ± 32
2009/SiCp	T6	4	-671 ± 2	-688 ± 1	-877 ± 0
		15	-689 ± 0	-697 ± 3	-844 ± 1
	T4	EN	-599 ± 11	-575 ± 2	-

3.3 Caracterización microestructural del ataque

Las fig. 4 a) y b) muestran imágenes de SEM de la superficie de ensayo del material de recepción reforzado con SiCp y con SiCw, respectivamente, en las que se observa cómo la nucleación del ataque se centra preferentemente en zonas de acumulación local de refuerzo. En la fig. 4c) se recoge un detalle de cómo el ataque se localiza principalmente en las intercaras y avanza en el aluminio, tanto en las Al/SiC, como en las Al/Al_2Cu, en las que la matriz adyacente a los intermetálicos tiene un carácter anódico respecto al Al_2Cu ya que está empobrecida en Cu. La fig. 4 d) muestra el microanálisis EDX de los intermetálicos marcados con *I*, que confirma que están constituidos por Al y Cu.

Cuando la sección ensayada es la cara TLTc se aprecian los mismos efectos que en LTc. En el caso en que los whiskers están perpendiculares a la superficie, el ataque se produce alrededor de su superficie lateral. Una vez iniciado, éste avanza por la superficie del whisker hacia el interior de la probeta, por lo que cabe esperar que la picadura tenga más facilidad para profundizar que en el plano LTc.

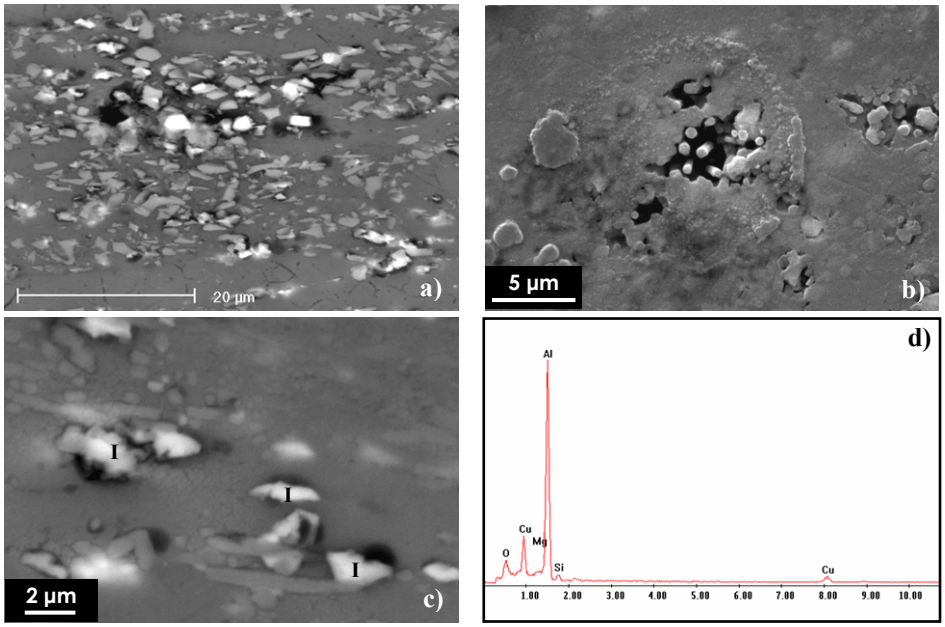


Fig. 4- a) AA2009/SiC/15p, cara LTc, b) AA2009/SiC/15w, cara TLTc, c) AA2009/SiC/15w, cara LTc con ataque localizado en las intercaras, d) Análisis EDX sobre *I* (Al-Cu)

La diferencia más importante que se observa en el material reforzado con partículas es que en la superficie expuesta se distingue ataque intergranular en zonas de matriz (figura 5 a). Por la morfología que posee el ataque puede deducirse que se ha producido la disolución preferente de fases que formaban rosarios de precipitados en algunos límites de grano. Aparece un precipitado de mayor tamaño que no se ha disuelto y el ataque parece concentrarse en la matriz circundante, éste está compuesto principalmente por Al y Cu (fig. 5 b).

En el ensayo sobre superficie pulida de materiales tratados, la morfología de ataque es muy similar a la de los materiales en estado de recepción, pero sin intermetálicos de gran tamaño que puedan contribuir a la corrosión localizada. Por toda la superficie aparecen pequeñas picaduras nucleadas preferentemente en zonas de agrupamiento local de refuerzo. En algunos límites de grano de zonas de matriz próximas a picaduras se aprecian las oquedades que pueden haber dejado algunos precipitados al disolverse y otras localizadas en las zonas de tensiones generadas en los extremos de los whiskers (fig. 6). Estos pequeños intermetálicos pueden contribuir también a la iniciación del ataque localizado en los materiales tratados.

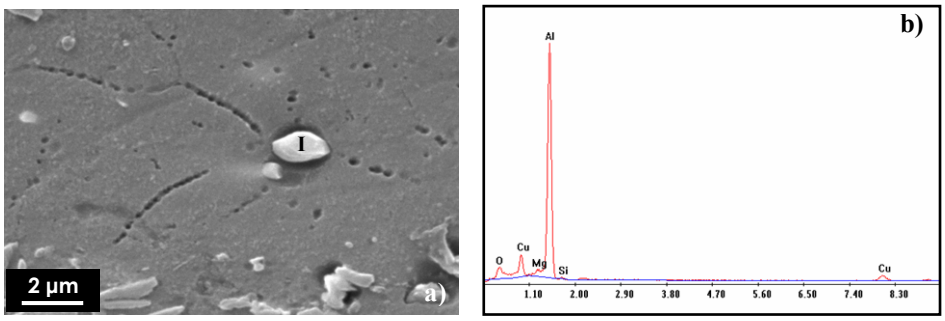


Fig. 5- AA2009/SiC/15p. a) Detalle del ataque intergranular, b) EDX realizado sobre *I*.

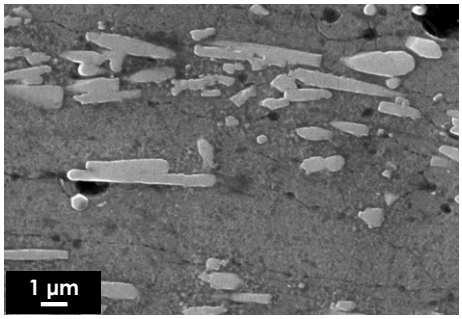


Fig. 6- AA2009/SiC/15w sometido a tratamiento T6 durante 6 h. Pequeños huecos dejados por precipitados al disolverse, junto con ataque intergranular.

En los cortes transversales a la superficie de ensayo de polarización cíclica, se comprobó que las picaduras aparecen asociadas, en la mayoría de los casos, a zonas de agrupamiento local de refuerzo, por lo que cabe pensar que el ataque se inicia en estas zonas progresando posteriormente hacia el interior de la muestra de forma intergranular. En las regiones de alta densidad de refuerzo, éste no aparece dañado por el ensayo y en el interior de las picaduras existen intermetálicos ricos en Cu, alrededor de los cuales se aprecia ataque preferente. En estas zonas, el tamaño de grano disminuye sustancialmente, por lo que esto se suma al efecto negativo de las intercaras y de los precipitados asociados al SiC en el comportamiento a la corrosión, para que estas zonas sean más activas (fig. 7).

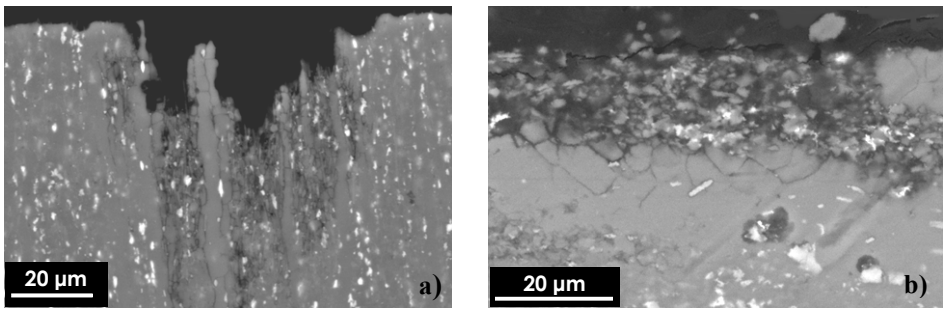


Fig. 7- Cortes transversales a la superficie de ensayo. a) AA2009/SiC/15w, el ataque avanza a lo largo del whiskers y del límite de grano, b) AA2009/SiC/15p, ataque intergranular en zonas de bajo porcentaje de refuerzo.

4. CONCLUSIONES

1. El potencial de picadura de ambos materiales compuestos en estado de recepción es muy similar, independientemente de la morfología del refuerzo y del plano de ensayo.
2. El potencial de corrosión es inferior en el material de whiskers en el plano perpendicular a la dirección de extrusión, debido fundamentalmente al mayor número de intercaras presentes en su microestructura.
3. El tratamiento térmico de envejecimiento artificial (T6) mejora las propiedades mecánicas del material y sólo reduce ligeramente el comportamiento a corrosión del material
4. El tratamiento térmico de envejecimiento natural (T4) aumenta la resistencia a corrosión del material, ya que el potencial de corrosión y el de picadura aumentan, además de disminuir la velocidad de corrosión.
5. La presencia de intermetálicos en la matriz de los materiales compuestos, preferentemente formados sobre la superficie del SiC, provoca que la nucleación de picaduras se produzca sobre la intercara matriz/intermetálico. El avance de la picadura se produce a través de las intercaras y los límites de grano de forma intergranular

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al MCYT (proyecto MAT 2004-06018) la financiación proporcionada para la realización del presente trabajo.

REFERENCIAS

DAVIES J. R. (1994). "Aluminium-Matrix Composites". Aluminium and Aluminium Alloys. *ASM Specialty Handbook, Ohio, pp.160-179*.

GREEN H.J., MANSFELD F. (1997). "Corrosion protection of aluminum metal-matrix composites". *Corrosion, 53 [12], pp. 920-927.*

HIHARA L.H. y LATANISION R.M. (1994). “Corrosion of metal matrix composites”. *International Materials Reviews 39 [6], pp. 245-267.*

MCINTRE J.F., CONRAD R.K., GOLLEDGE S.L. (1990). "Technical Note: The effect of heat treatment on the pitting behavior of SiCw/AA2124". *Corrosion 46, pp. 902-905*.

RODRIGO P. (2005). “Comportamiento micromecánico y a corrosión de una aleación de aluminio (AA2009) reforzada con SiC”. *Tesis Doctoral*

SZKLARSKA-SMIALOWSKA Z. (1999). "Pitting corrosion of aluminum". *Corrosion Science 41, pp. 1743-1767*.

YUE T.M., MEI S.M., CHAN K.C., MAN H.C. (1999). “The effect of excimer laser surface treatment on corrosion resistance of aluminium 2009/SiCw composite”. *Materials Letters 39, pp. 274-279*.

YUE T.M., WU Y.X., MAN H.C. (2000). “On the role of $CuAl_2$ precipitates in pitting corrosion of aluminum 2009/SiCw metal matrix composites”. *Journal of Materials Science Letters 19, pp. 1003-1006*.

Mejora de la resistencia a la corrosión de materiales compuestos A3xx.x/SiCp en medios clorurados mediante tratamiento de conversión con sales lantánidas

A. Pardo, M.C. Merino, R. Arrabal, A. Criado, J.A. Martínez

Departamento de Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Complutense, 28040, Madrid, España.

S. Merino
Departamento de Tecnología Industrial, Universidad Alfonso X El Sabio, 28691, Villanueva de la Cañada, Madrid, España.

RESUMEN

Se ha estudiado la influencia de la proporción de partículas reforzantes de SiC y de la composición de la matriz, en la resistencia a la corrosión de materiales compuestos de matriz de aluminio (A3xx.x/SiCp) modificados superficialmente mediante tratamientos de conversión con Ce y La. Los recubrimientos por conversión se han realizado a partir de disoluciones de Ce^{3+} y La^{3+} a 50ºC. La eficacia de los recubrimientos fue evaluada mediante ensayos gravimetricos en niebla salina de acuerdo con la norma ASTM B 117. Tanto la morfología de los recubrimientos como la naturaleza de los productos de corrosión fueron estudiadas mediante microscopía electrónica de barrido, espectroscopia de energía dispersivas y difracción de rayos X de incidencia rasante, con objeto de determinar la influencia de los cambios microestructurales producidos por los tratamientos de conversión en el comportamiento de estos materiales frente al ambiente corrosivo. Los materiales modificados superficialmente con elementos lantánidos presentan mejor comportamiento frente a la corrosión en niebla salina que los materiales originales. Tanto el Ce como el La dan un grado de protección parecido a los materiales compuestos A3xx.x/SiCp. El proceso de corrosión está más influenciado por la concentración de elementos aleantes en la matriz que por la proporción de partículas reforzantes de SiC.

1. INTRODUCCIÓN

Para proteger a los materiales compuestos de matriz de aluminio se tiende a utilizar los mismos tipos de recubrimientos o sistemas de protección que en la actualidad se usan en aleaciones de aluminio. Sin embargo, la eficiencia de estos tratamientos es menor en los materiales compuestos (Lucas et al. 1993, Harold 1993).

Los compuestos de Cr^{6+}, concretamente los cromatos, han sido ampliamente usados en diversos sistemas anticorrosivos para aleaciones de aluminio cuando operan en medios acuosos. Recientemente las leyes de protección medioambiental han impuesto severas restricciones al uso de los cromatos debido a su elevada toxicidad (U.S. Public health service 1989). Se sabe que los iones lantánidos forman óxidos/hidróxidos insolubles que son usados como inhibidores catódicos. Los lantánidos tienen baja toxicidad y su ingestión no es perjudicial para la salud (Friberg et al. 1986). Según Bethencourt et al.

(1998) y (Dabalà 2001) puede mejorarse la resistencia a la corrosión de la mayor parte de aleaciones de aluminio utilizando estos elementos lantánidos.

El objetivo de este trabajo es el estudio de la modificación superficial de materiales compuestos A3xx.x/SiCp mediante tratamientos de conversión a partir de sales de Ce y La con objeto de protegerlos frente a la corrosión en atmósfera de niebla salina.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los materiales ensayados son aleaciones de aluminio A360 y A380 reforzadas con partículas de SiC. Como material de referencia se utilizó la aleación de moldeo A361. A todas las muestras se las sometió a un tratamiento de homogeneización a 500ºC durante 2 h y temple en agua. La composición química de las matrices de los materiales se muestra en la tabla 1.

	Elementos (% en masa)									
Material	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Cr	Zn	Ti	Sr
A361	10,5	0,53	0,1	0,12	0,36	-	-	0,11	-	-
A360/SiC/10p	9,94	0,89	0,007	0,62	0,63	-	-	0,013	0,08	mod.
A360/SiC/20p	9,96	0,94	0,004	0,64	0,64	0,007	0,002	0,006	0,09	0,010
A380/SiC/10p	9,96	0,79	3,45	0,41	0,43	1,39	-	0,030	0,08	mod.
A380/SiC/20p	10,07	0,97	3,13	0,59	0,39	1,44	0,003	0,01	0,08	0,01

Tabla 1. Composición química de los materiales ensayados.

Las condiciones óptimas para realizar los recubrimientos de conversión con sales de Ce y La fueron: a) desengrasado con alcohol isopropílico en baño de ultrasonidos durante 5 min a 25ºC; b) inmersión en una solución con 2000 ppm de sal lantánida ($CeCl_3 \cdot 7H_2O$; $LaCl_3 \cdot 7H_2O$) en 3,5% NaCl durante 1 h a 50ºC; c) lavado con agua y secado en una estufa a 105ºC durante 30 min. Para realizar las medidas electroquímicas de corriente continua se utilizó un montaje de tres electrodos. Como electrodo de trabajo se usaron los materiales objeto de estudio, como contraelectrodo grafito y como electrodo de referencia Ag/AgCl. Las medidas de polarización se realizaron con una velocidad de barrido de 0,3 mV/s desde -300mV hasta 400 mV con respecto al potencial de corrosión. La corriente de corrosión anódica se limitó a 5 mA. Los ensayos gravimétricos de cámara de niebla salina se realizaron según la norma ASTM B 117.

La caracterización de los materiales tratados con Ce y La, así como la de los productos de corrosión generados sobre la superficie de los materiales, se realizó por MEB, EDS y DRX de incidencia rasante.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Microestructura

Los materiales ensayados A360/SiCp presentan una microestructura típica de los materiales de moldeo con α-Al dendritas, y tres tipos de cristales situados en los

espacios interdendríticos (Si eutéctico, α-AlFeSiMn y SiCp). Los materiales con matriz A380 con concentraciones de Cu y Ni, presentan el mismo tipo de microestructura, pero diferentes tipos de compuestos intermetálicos (Al_2Cu, AlCuFeMn y AlCuNi) (Pardo et al. 2003, 2004). La figura 1 muestra las imágenes obtenidas mediante MEB de los óxidos de Ce y La depositados principalmente sobre los compuestos intermetálicos de los materiales A360/SiC/10p y A380/SiC/10p que actúan catódicamente, mientras que el Al_2O_3 cubre toda la matriz del material compuesto. Los resultados obtenidos en este trabajo confirman que el tratamiento de conversión con elementos lantánidos mejora apreciablemente la protección de estos materiales en atmósfera de niebla salina.

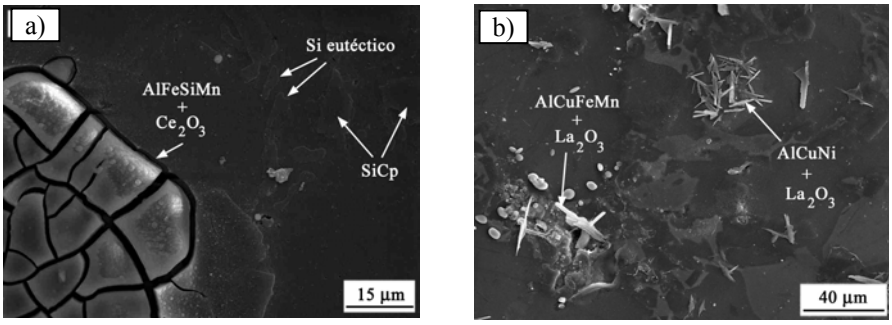


Fig. 1 – Morfología de los materiales a) A360/SiC/10p y b) A380/SiC/10p después del tratamiento por conversión con sales lantánidas.

3.2 Resultados electroquímicos

La figura 2 muestra las curvas de polarización lineal de los materiales compuestos estudiados tratados superficialmente mediante tratamientos de conversión con sales de Ce y La y sumergidos en una disolución de 3,5% NaCl a temperatura ambiente.

La deposición de Ce y La disminuye la velocidad de corrosión y aumenta la resistencia de polarización, bloqueando parcialmente la reacción catódica y desplazando las curvas de polarización hacia menores valores de $i_{corr.}$ Sin embargo el E_{corr} es similar al E_{pic}, por lo que la deposición de estos óxidos de elementos lantánidos por conversión, no inhibe el ataque localizado por picadura aunque si lo ralentiza.

Los valores de resistencia de polarización (Rp) obtenidos a partir de las curvas de polarización se muestran en la tabla 2. La deposición superficial tanto de Ce como de La aumentan en un orden de magnitud la resistencia de polarización en los materiales compuestos con matriz A360. La adición de refuerzo disminuye ligeramente la capacidad de protección tanto con Ce como con La.

En los materiales con matriz A380 la Rp solo aumenta un factor de 2,85-3,40 debido a la presencia de Cu en la matriz que favorece la formación de pares galvánicos disminuyendo así la capacidad de protección de estos materiales. Aunque Ce y La tienen un comportamiento similar, el Ce presenta un nivel de protección ligeramente mayor que el La como elemento protector de estos materiales.

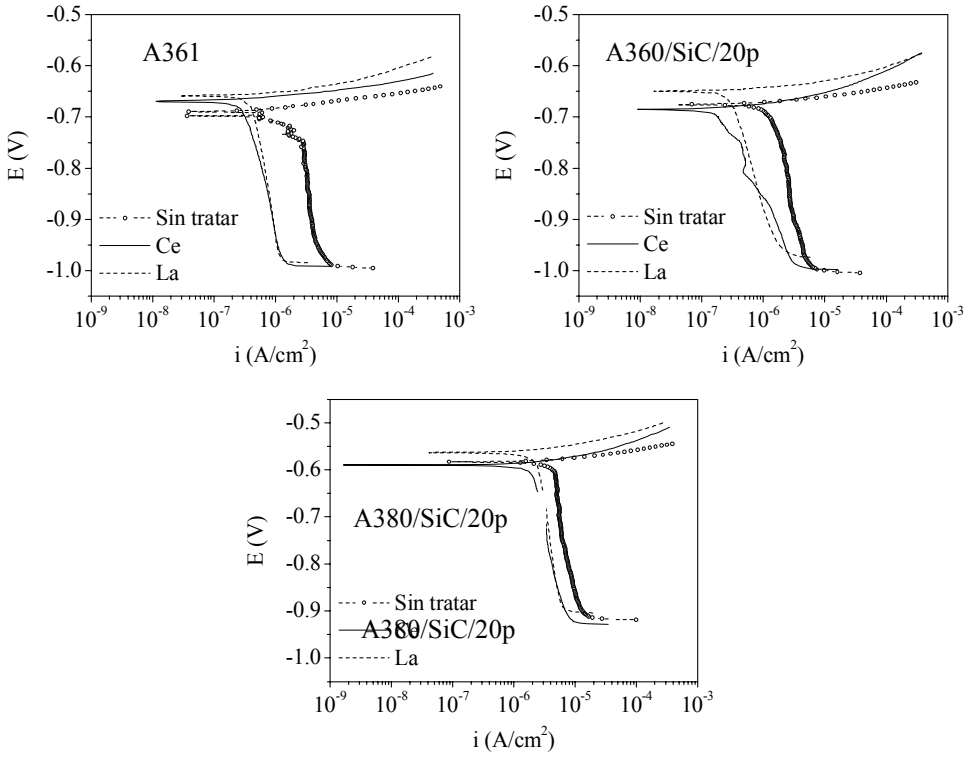


Fig. 2 - Curvas de polarización para los materiales ensayados en 3,5% NaCl a temperatura ambiente.

Material	Rp ($\Omega \cdot cm^2$)	Rp_{Ce} ($\Omega \cdot cm^2$)	Rp_{La} ($\Omega \cdot cm^2$)	Rp_{Ce} - Rp ($\Omega \cdot cm^2$)	Rp_{La} - Rp ($\Omega \cdot cm^2$)
A361	7536	43900	20940	36364	13404
A360/SiC/10p	2739	37090	20160	34351	17421
A360/SiC/20p	2714	36780	17210	34066	14496
A380/SiC/10p	1539	5250	5092	3711	3553
A380/SiC/10p	1591	4540	3765	2949	2174

Tabla 2. Resistencia de polarización de los materiales antes y después de ser sometidos a tratamientos de conversión con sales lantánidas.

La Figura 3 muestra la velocidad de corrosión (Vcorr) en 3,5% NaCl obtenida a partir de las curvas de polarización para los materiales antes y después de tratarlos con Ce y La. Los óxidos de elementos lantánidos depositados sobre la superficie de los materiales compuestos reduce significativamente la velocidad de corrosión. Este efecto es ligeramente mayor en el caso del tratamiento con Ce.

De nuevo se pone de manifiesto que la adición de Cu a la matriz de los materiales compuestos disminuye su grado de protección, debido a la acción del par galvánico Al/Cu. Por otra parte la influencia del refuerzo es mucho menos importante siendo la velocidad de corrosión ligeramente mayor al adicionar un 20% de partículas.

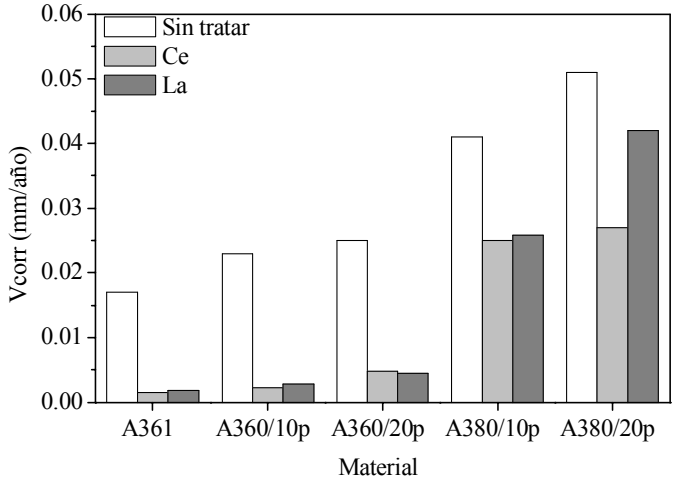


Fig. 3 - Velocidades de corrosión de los materiales sin ensayar y ensayados mediante tratamiento de conversión con sales lantánidas.

3.3 Resultados gravimétricos

En la figura 4 se muestra la variación del aumento de masa en función del tiempo de exposición en niebla salina de los materiales ensayados. La adición de Ce o La retrasa el crecimiento de la capa de productos de corrosión. El aumento de masa está asociado a la cantidad de Al en la superficie de los materiales. Así los materiales con matriz A360, con menor cantidad de Al presentan un menor grado de degradación que el material A361.

Los materiales con matriz A380 presentan el mayor grado de degradación asociado a la presencia del par galvánico Al/Cu, que estimula la formación de una capa de productos de corrosión.

3.4 Morfología y caracterización de los productos de corrosión

La figura 5 muestra el efecto del tratamiento de conversión con Ce y La en la morfología superficial del material A380/SiC/10p después de 28 días de exposición a la atmósfera de niebla salina. La capa original y protectora de Al_2O_3 del material que no ha sido tratado, presenta signos tanto de ataque localizado por la acción de los iones Cl^- como de ataque generalizado asociado a la nucleación y crecimiento de una nueva capa de productos de corrosión. La adición de Ce o La reduce significativamente el grado de degradación, debido a que la deposición de Ce_2O_3 y La_2O_3 sobre los compuestos intermetálicos bloquea parcialmente la reacción catódica.

El espesor de la capa disminuye drásticamente con la adición de Ce o La mediante tratamientos de conversión (Figura 6). La adición de SiCp no tiene un acusado efecto,

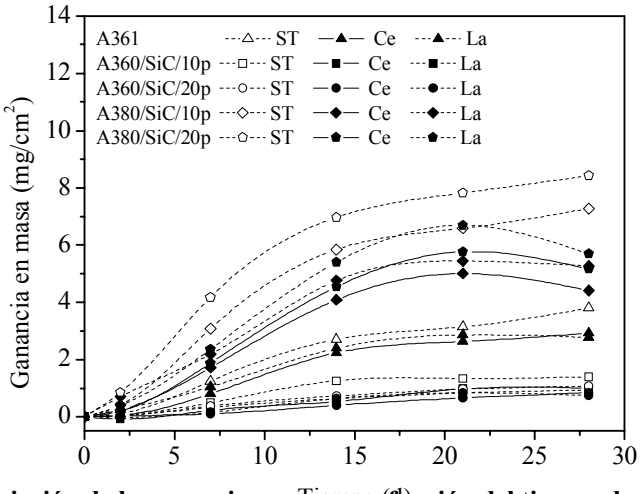


Fig. 4 - Variación de la ganancia en masa en función del tiempo de exposición en niebla salina de los materiales ensayados.

disminuye la superficie de la matriz de aluminio y conduce a que se obtengan los menores espesores de las capas de corrosión. La resistencia a la corrosión en la

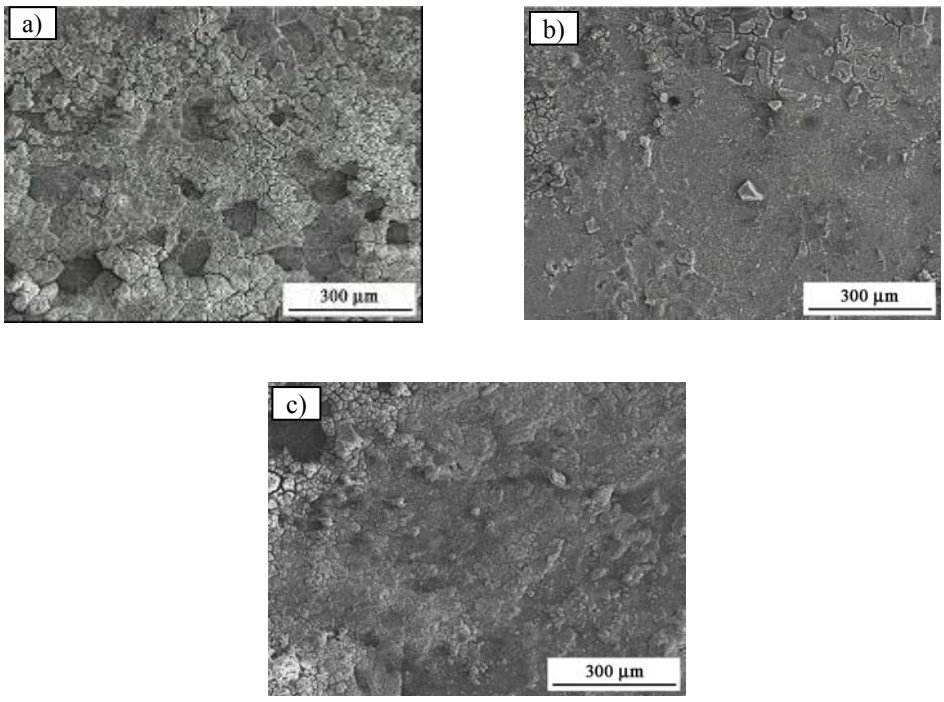


Fig. 5 - Morfología superficial del A380/SiC/10p composite expuesto 28 días en niebla salina: a) Sin tratamiento superficial; b) Tratamiento de conversión con Ce y c) tratamiento de conversión con La.

atmósfera de niebla salina está muy desfavorecida en los composites cuya matriz contiene un 3% Cu. Estos composites presentan numerosos compuestos intermetálicos ricos en cobre, que estimulan la acción del par galvánico Al/Cu y presentan los mayores espesores de la capa de productos de corrosión asociados a una mayor velocidad de degradación.

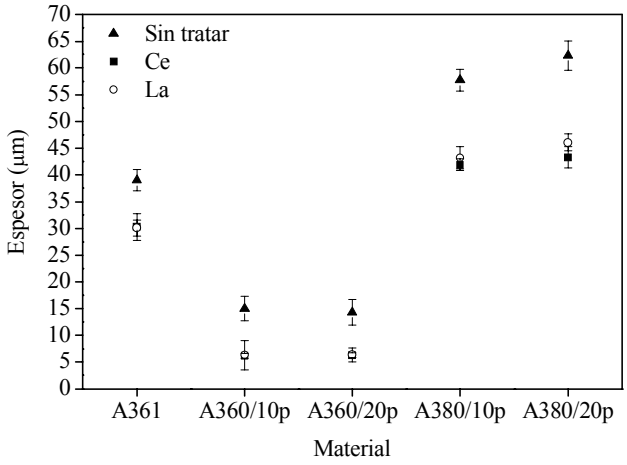


Fig. 6 - Espesores de la capa de productos de corrosión para todos los materiales expuestos durante 28 días a la atmósfera de niebla salina.

La figura 7 muestra el estudio realizado por difracción de rayos X de incidencia rasante (ángulo de incidencia 1º) al material A360/SiC/10p después de 28 días de exposición al ambiente salino. Se muestra que el producto de corrosión es básicamente $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$,

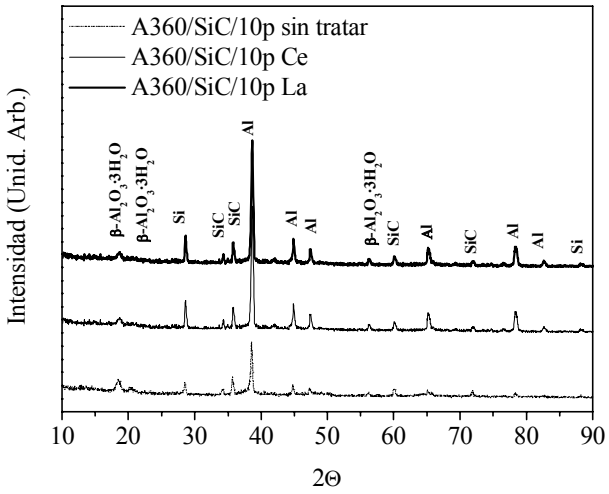


Fig. 7 - Difractograma de rayos X de incidencia rasante (ángulo de incidencia 1º) del composite A360/SiC/10p expuesto a la acción de niebla salina durante 28 días.

llamado bayerita. Cuando el material ha sido tratado por conversión, tanto con Ce como con La, los picos correspondientes a los constituyentes del material compuesto presentan una elevada intensidad, lo que indica un menor espesor de la capa de productos de corrosión.

4. CONCLUSIONES

1. Los recubrimientos superficiales de conversión con Ce o La, bloquean la reacción catódica inhibiendo parcialmente el crecimiento de la capa de productos de corrosión y estabilizando la capa original protectora de Al_2O_3.

2. El proceso de corrosión generalizada no está significativamente afectado por la adición de SiCp. Sin embargo está fuertemente afectado por la adición de Cu a la matriz de Al. El cobre forma con el aluminio compuestos intermetálicos de naturaleza catódica que aceleran el grado de degradación de estos materiales cuando operan en atmósfera de niebla salina.

3. El poder protector de Ce es ligeramente superior al del La, aunque del mismo orden de magnitud.

REFERENCIAS

LUCAS, K.A., CLARKE, H. (1993). *Corrosion of Aluminium-based Metal Matrix Composites*, John Wiley & Sons Inc., pp. 49-116.
HAROLD, J.G. (1993). *Dissertation Abstracts International*, 53 p. 4885.
U.S. PUBLIC HEALTH SERVICE, Report nº ATSDR/TP-88/10, (1989).
FRIBERG, L., NORDBERG, G.F. y VOUK, V.B. (1986). Handbook on the Toxicology of Metals, 2nd ed., Elsevier.
BETHENCOURT, M., BOTANA, F.J., CALVINO, J.J., MARCOS, M. y RODRÍGUEZ-CHACÓN, M.A. (1998). Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys: a review. *Corros. Sci., 40, pp. 1803-1819.*
DABALÁ, M., ARMELAO, L., BUCHBERGER, A. y CALLIARI, I. (2001). Cerium-based conversión layers on aluminum alloys. *Appl. Surf. Sci., 172, pp. 312-322.*
PARDO, A., MERINO, M.C., MERINO, S., LÓPEZ, M.D., VIEJO, F. y CARBONERAS, M. (2003). Influence of reinforcement grade and matrix composition on corrosion resistance of cast aluminium matrix composites (A3xx.x/SiCp) in a humid environment. *Mater. Corros., 54, pp. 311-317.*
PARDO, A., MERINO, M.C., MERINO, S., LÓPEZ, M.D., VIEJO, F. y CARBONERAS, M. (2004). Influence of SiCp content and matriz composition on corrosion resistance in cast aluminium matriz composites in salt fog. *Corros. Eng. Sci. Technol., 39, pp. 82-88.*

Agradecimientos. Los autores expresan su gratitud al MCYT por la financiación de este trabajo (MAT2003-04931-C02-01) (AP2002-4163).

Estabilidad térmica del material compuesto Al/NiAlp

H. Abdollah Pour
Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad de Irán de Ciencia y Tecnología, Narmak, Tehran, Irán.

M. Lieblich, J.L. González-Carrasco
Departamento de Metalurgia Física, Centro Nacional de Investigaciones, Metalúrgicas, CENIM, CSIC, Avda. Gregorio del Amo 8, 28040 Madrid, marcela@cenim.csic.es

M. Gutiérrez
Fundación INASMET, Mikeletegi Pasealekua 2, 20009 San Sebastián

RESUMEN

El material compuesto formado por Al con 5% en volumen de partículas de NiAl, procesado por pulvimetalurgia, se estudió con el fin de determinar su estabilidad térmica frente a tratamientos a 500ºC. Las partículas de NiAl obtenidas por SHS se utilizaron recién molidas y después de sometidas a oxidación entre 600 y 1100ºC. En el material con NiAl sin preoxidar y oxidado a 600ºC se observó que, con 1 h a 500ºC, aparecían dos capas de difusión alrededor de las partículas de NiAl: Al_3Ni y Al_3Ni_2. Cuando la temperatura de oxidación era de 900 y 1100ºC, la capa de óxido era tan gruesa y frágil que se rompía durante el procesado dejando sin protección a la mayor parte de las partículas. En cambio, a temperaturas intermedias (750ºC) se formaba una barrera de difusión efectiva, de modo que se retrasaba la nucleación de las interfases. Las partículas oxidadas a 750ºC presentaban además una buena unión con la matriz.

1. INTRODUCCIÓN

Cuando se refuerza una matriz de aluminio con intermetálicos de no equilibrio, uno de los problemas más importantes que suelen aparecer durante el procesado es la formación de fases frágiles en las intercaras [Omura *et al.*1988, Varin *et al.* 1989]. La pulvimetalurgia, al emplear temperaturas más bajas que las de colada, ya ha demostrado ser un método adecuado para evitarlas [González-Carrasco *et al.*1994]. Sin embargo, aún se pueden formar productos de reacción perjudiciales durante tratamientos posteriores de solubilización, que además podrían producir una disminución de átomos de soluto de la matriz, con la consiguiente merma de capacidad de endurecimiento y de resistencia mecánica [Lieblich *et al.* 1997, Torres *et al.* 2001]. El estudio de la estabilidad térmica de materiales compuestos reforzados con intermetálicos es por tanto importante para determinar su comportamiento a temperaturas de solubilización típicas de aleaciones endurecibles por precipitación, así como para evaluar su posibilidad de aplicación a alta temperatura.

Entre los intermetálicos, el NiAl es un candidato atractivo debido a su baja densidad unida a su alto módulo elástico, especialmente comparado con el Ni_3Al. Este

intermetálico ha sido estudiado anteriormente como refuerzo de matriz de aluminio al menos por Omura *et al.* (1988), que lo prepararon por colada, lo cual provocó la transformación parcial del NiAl en las fases Al_3Ni and Al_3Ni_2. En el trabajo que se presenta aquí se obtuvo material compuesto Al/5%vol.NiAlp por métodos pulvimetalúrgicos con el fin de evitar reacciones durante la etapa de fabricación. Las partículas de intermetálico se emplearon sin oxidar y después de oxidadas en aire a temperaturas entre 600 y 1100ºC. Se investigaron los productos de reacción que aparecen en el material compuesto debido a tratamientos térmicos a 500ºC de hasta 24 horas y se determinó la eficiencia de las capas de óxido que se forman sobre las partículas de intermetálico de actuar como barreras para la difusión. Evitar o retrasar la reacción con los átomos de la matriz es una condición necesaria para el empleo de NiAl como refuerzo de matrices de Al endurecibles por envejecimiento. La unión entre el refuerzo y la matriz se evaluó mediante ensayos de tracción.

2. Procedimiento experimental

Las partículas de NiAl, de tamaño <350 μm, se produjeron por síntesis autopropagada a alta temperatura (SHS) a partir de polvos de Ni y Al, seguido de molienda por chorro. El polvo de Al utilizado para formar la matriz del material compuesto, de 99,9% de pureza y tamaño de partícula <60 μm, se mezcló mecánicamente con 5% en volumen de NiAl. Las partículas de intermetálico se introdujeron en estado recién molido y después de preoxidarlas en aire a 600, 750, 900 y 1100ºC durante 1 a 3 horas, seguido de enfriamiento lento en el horno.

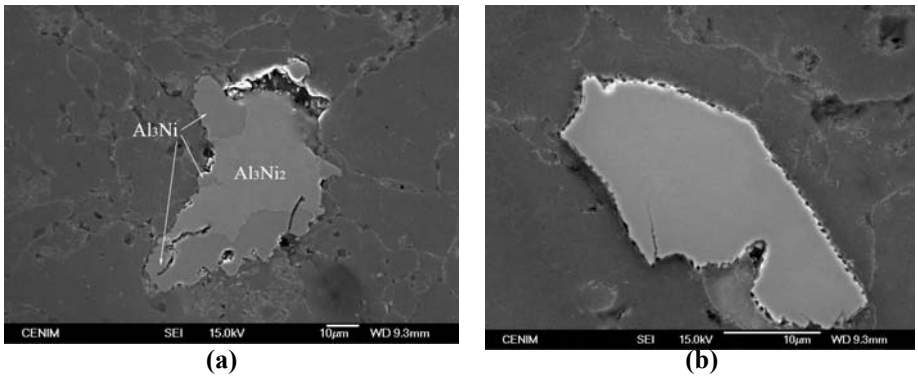
Con las mezclas de polvo se prepararon probetas cilíndricas compactadas en frío que se trataron durante 24 horas a 500ºC con el fin de realizar una primera evaluación de la estabilidad térmica del par Al/NiAl. A continuación se prepararon por extrusión en caliente barras de 12 mm de diámetro. La temperatura de extrusión fue de 450ºC, la relación de extrusión de 14:1 y la velocidad del vástago de 0,3 mm/s. El material extruido se sometió a tratamientos térmicos a 500ºC durante 0,5 a 24 horas. La caracterización microestructural se realizó por microscopía óptica y electrónica de barrido (FEG Jeol-6500).

De las barras extruidas se mecanizaron probetas cilíndricas de 3 mm de diámetro y 20 mm de longitud útil. Los ensayos de tracción se realizaron en una máquina Servosis a $5x10^{-4}$ s^{-1}. Se observaron las superficies de fractura con el fin de evaluar la calidad de la unión partícula de refuerzo-matriz.

3. Resultados y Discusión

En el polvo de Al/NiAl compactado en frío y tratado 24 horas a 500ºC, preparado con NiAl sin oxidar, se veían grandes cantidades de Al_3Ni y Al_3Ni_2 alrededor de la mayor parte de las partículas de intermetálico, Figura 1a. Cuando las partículas de NiAl se habían oxidado a 600ºC, también se obtenía una gran cantidad de productos de reacción, indicando que la capa de óxido formada, γ-Al_2O_3 de unos 12 nm de espesor [Uran *et al.* 2001], no era suficiente como para frenar el paso de átomos de Al a través de ella. En la muestra con partículas de NiAl oxidadas a 750ºC solo se veían unas pocas partículas transformadas. En este caso también se forma γ-Al_2O_3, pero con un espesor de aproximadamente 65 nm [Uran *et al.* 2001]. Los compactos con partículas oxidadas

a 900ºC, que presentan una capa de □-Al_2O_3 de 0,3 µm de espesor estimado [Uran *et al.* 2001], tenían claramente cavidades debajo de la capa, Figura 1b. En este caso prácticamente no se produjo unión entre el intermetálico y la matriz, de modo que solo unas pocas partículas de NiAl presentaban interfases de reacción de Al_3Ni y Al_3Ni_2. Los compactos con partículas de NiAl preoxidadas a 1100ºC mostraban el mismo aspecto que en el caso anterior, con una gruesa capa de óxido de α-Al_2O_3 [Grabke 1997, Uran *et al.* 2001, Saltykov *et al.* 2004].



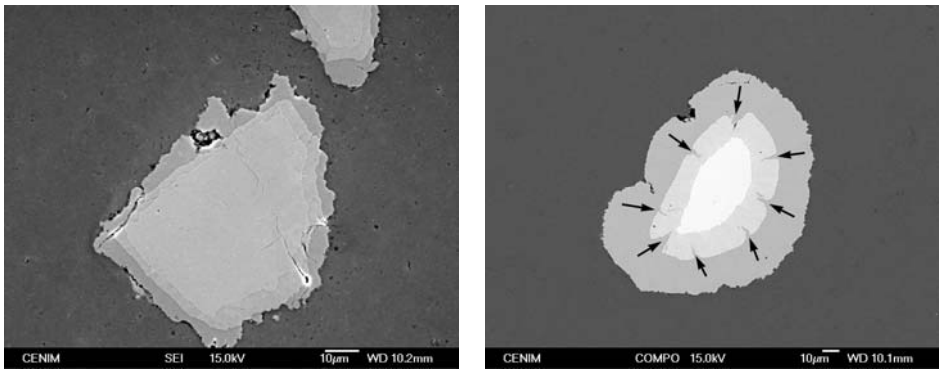
(a) **(b)**

Fig. 1 - Al/NiAl compactado en frío y tratado 24 h a 500ºC. a) Partículas de NiAl sin oxidar y b) preoxidadas 1 h a 900ºC.

Las barras extruidas de Al/5%NiAl se prepararon con partículas sin oxidar, oxidadas a 750ºC durante 1 y 3 horas y a 1100ºC durante 1 hora. A pesar de la alta temperatura del proceso de extrusión, los materiales en estado extruido no presentaban ninguna fase de reacción. Ello se debe a que durante la compactación solo hay contacto total entre partículas durante pocos segundos, puesto que durante el precalentamiento el polvo está suelto [González-Carrasco *et al.* 1994].

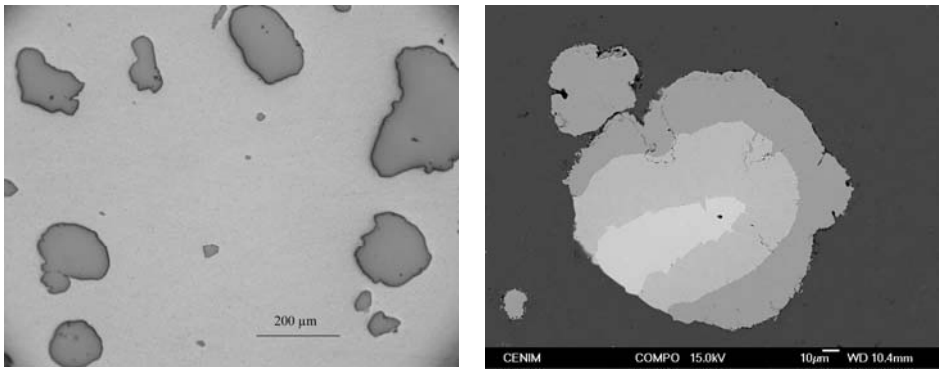
Los tratamientos térmicos a 500ºC de las muestras extruidas dan lugar a la nucleación y crecimiento de interfases entre el NiAl y el Al cuya cinética depende del estado de oxidación de las partículas intermetálicas. La Figura 2 muestra el material compuesto preparado con NiAl sin oxidar, tratado a 500ºC durante 1 y 24 horas. Ambos tratamientos dieron lugar a la formación de dos fases concéntricas alrededor de cada partícula de NiAl, la externa correspondiente a Al_3Ni y la intermedia a Al_3Ni_2. Estas fases son las mismas que se forman en un material compuesto Al/5%Ni_3Al a tiempos y temperaturas similares [Lieblich *et al.* 1997]. Una vez que la transformación ha comenzado, los cambios de volumen locales debidos a las diferentes densidades de las interfases pueden producir grietas que ayuden a la reacción. Esto explicaría la morfología de la partícula mostrada en la Fig. 2b, en la que se señalan las posibles grietas.

Las muestras extruidas, preparadas con NiAl oxidado a 750ºC durante 1 hora, presentan mucha mayor estabilidad térmica que en el caso anterior, ya que después de tratadas 1 hora a 500ºC solo se ven unas pocas partículas que han sufrido transformación. Aumentando el tiempo de oxidación a 3 horas se reduce aún más la reacción, Figura 3a. Después de 24 horas a 500ºC, la mayor parte de las partículas presenta transformación asimétrica, Figura 3b, lo que indicaría que las reacciones comenzaron en zonas específicas de las intercaras Al/NiAl, donde la capa de óxido sería más fina o se habría dañado durante el procesado.



(a) **(b)**

Fig. 2 - Material compuesto Al/5%NiAl, con partículas de NiAl sin oxidar, tratado a 500ºC durante a) 1 hora y b) 24 horas.



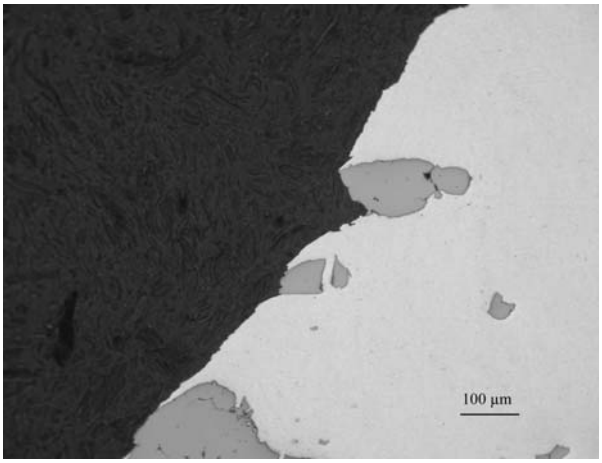
(a) **(b)**

Fig. 3 - Material compuesto Al/5%NiAl, con partículas de NiAl oxidadas a 750ºC/3 horas, tratado a 500ºC durante a) 1 hora y b) 24 horas.

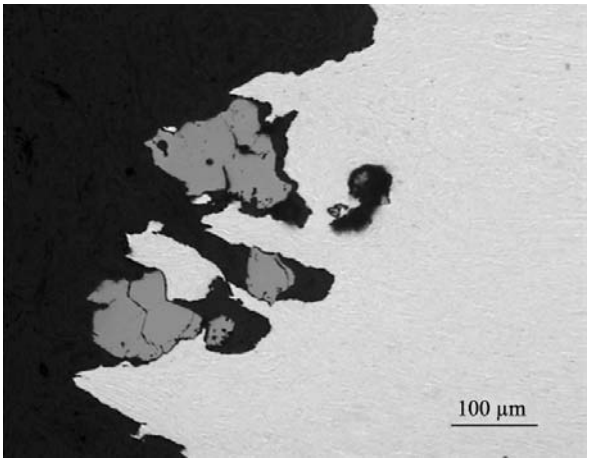
Las muestras preparadas con NiAl oxidado a 1100ºC presentaban pocas partículas transformadas. En este caso la capa de óxido era gruesa y con cavidades debajo, las cuales también evitarían la difusión. En las zonas donde la capa de óxido se había roto, la difusión tenía lugar como en las partículas no oxidadas.

Los ensayos de tracción se realizaron para evaluar la calidad de la unión entre la matriz de Al y las partículas de NiAl en función de las condiciones de oxidación del refuerzo y del tratamiento térmico del material compuesto. Las probetas con partículas de NiAl sin oxidar y oxidadas a 750ºC durante 1 y 3 horas mostraban una fuerte adherencia entre matriz y partículas, incluso después de 1 hora a 500ºC, siendo algo mejor aún la preparada con partículas oxidadas durante 3 horas, Figura 4a. Cuando la temperatura de oxidación era de 1100ºC, se observaban partículas claramente desprendidas, incluso sin que hubiera ninguna interfase presente, lo que indica una cohesión débil entre la capa gruesa de óxido y la matriz de Al, Figura 4b. Después de 24 horas de tratamiento a

500ºC, la decohesión ocurría en todas las muestras, principalmente en la intercara Al/producto de reacción Al_3Ni.



(a)



(b)

Fig. 4 - Area cercana a la superficie de fractura del material compuesto Al/5%NiAl tratado 1 hora a 500ºC, con partículas de NiAl oxidadas a) 750ºC durante 3 horas y b) 1100ºC durante 1 hora.

4. CONCLUSIONES

Cuando el material compuesto Al/5%NiAlp se trata térmicamente a 500ºC aparecen, entre el Al y las partículas de NiAl, las fases de reacción Al_3Ni y Al_3Ni_2. Al preoxidar el polvo de NiAl a temperaturas entre 600 y 1100ºC, la capa de alúmina que se forma retrasa la cinética de formación de estas fases. La mejor combinación entre efecto barrera para la difusión y buena unión mecánica con la matriz la presentan las partículas

preoxidadas durante 3 horas a 750ºC. Tiempos y temperaturas inferiores reducen la estabilidad térmica del material compuesto, mientras que mayores temperaturas de oxidación provocan que las partículas no se unan fuertemente a la matriz y se desprendan con facilidad durante los ensayos de tracción

AGRADECIMIENTOS
Se agradece la financiación del Ministerio de Educación y Ciencias a través del proyecto CICYT MAT2003-00722, y al Ministerio Iraní de Ciencia, Investigación y Tecnología por la beca de H.A.P.

REFERENCIAS

González-Carrasco J. L., García-Cano F., Caruana G. and Lieblich M. (1994) *Mater Sci Eng*, 183A, L5.

Grabke H. J. (1997) Oxidation of NiAl and FeAl, *Intermetallics*, 7, 1153.

Lieblich M., González-Carrasco J. L. and Caruana G. (1997) *Intermetallics*, 5, 515.

Omura H., Miyoshi T., Takahashi Y., Conley C. G. and Yodogawa M. (1988) in: Y.-M. Kim and W. M. Griffith (eds), *Dispersion Strengthened Aluminum Alloys*, The Minerals, Metals, and Materials Society, Warrendale, PA, p. 421.

Saltykov P., Fabrichnaya O., Golczewski J. and Aldinger F. (2004) *J Alloys Comp*, 381, 99.

Torres B., Wang Y., Lieblich M., Ibáñez J., Rainforth W. M. and Jones H. (2001) *Z Metallkd*, 92, 604.

Uran S., Grimsditch M., Veal B. W., and Paulikas A. P. (2001) *Ox Met*, 56, 551.
Varin R. A., Metelnick M., and Wronski Z. (1989) *Met Trans A*, 20A, 1153.

Procesado por extrusión en canal angular (ECAP) del material compuesto pulvimetalúrgico Al/15% vol. $MoSi_2$

D. Alonso Zamalloa, M. Lieblich, D. G. Morris
Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas CENIM-CSIC. Departamento de Metalurgia Física. Avda. Gregorio del Amo, 8. 28040. Madrid

RESUMEN

En este trabajo se ha procesado el material compuesto pulvimetalúrgico Al/15% $MoSi_2$p y se han analizado sus propiedades mecánicas y microestructura. La última etapa del procesado se realizó mediante la técnica de deformación plástica severa ECAP (Equal Channel Angular Pressing) con y sin tratamientos térmicos entre pasadas. Estos tratamientos ablandan el material y permiten aumentar el número de pases. El ECAP mejora el límite elástico y la resistencia a la tracción del material y disminuye su alargamiento a rotura. La unión matriz-refuerzo es muy buena y no se observa descohesión ni por efecto del procesado, ni en las regiones cercanas a la superficie de fractura. Las partículas intermetálicas de $MoSi_2$ se rompen y se redistribuyen durante el procesado por ECAP.

1. INTRODUCCIÓN

Existen muchos tipos de refuerzos para las aleaciones de aluminio. Su elección depende de varios factores, entre ellos la aplicación para la que está destinado el material, el procesado y el coste final de la pieza. Las principales ventajas que se esperan obtener al reforzar una matriz de aluminio con partículas intermetálicas frente a cerámicas, que son las más habituales, radican en la menor abrasividad y dureza de los intermetálicos.

Los primeros estudios encontrados en la bibliografía en los que se sustituye refuerzo cerámico por intermetálico se realizaron sobre aleaciones de aluminio reforzadas con aluminuros de níquel y procesadas por colada. (Omura et al. 1988, Varin et al. 1989). Debido a que se formaban interfases frágiles durante la exposición a las altas temperaturas, González-Carrasco et al. (1994) desarrollaron un procesado pulvimetalúrgico que proporcionaba: buena unión matriz/intermetálico, estabilidad hasta al menos 300ºC en el caso de refuerzo Ni_3Al (Lieblich et al. 1997), y propiedades en desgaste muy prometedoras (Díaz et al. 1996). Posteriormente, se comprobó que el intermetálico MoSi2 era uno de los más interesantes como refuerzo de aleaciones de aluminio ya que, además de tener un alto módulo elástico (400 GPa), confiere al material compuesto un límite elástico, resistencia máxima y alargamiento al menos similares a los que se obtienen con SiC. (Torres et al. 2002).

En este trabajo se ha procesado por ECAP un material compuesto de matriz de Al reforzado con 15% en volumen de partículas de $MoSi_2$ con el objetivo de estudiar la

influencia de este procesado sobre sus propiedades mecánicas y microestructura. En la técnica del ECAP, desarrollada en la URSS en la década de los 80 (Segal et al. 1981), el material es deformado por cizalla, manteniendo su sección transversal constante, de modo que se provoca una deformación plástica severa que tiene como consecuencia una alta densidad de dislocaciones, afino del tamaño de grano y una estructura que combina fronteras de grano de bajo y alto ángulo (Furukawa et al. 2001).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El material compuesto se fabricó con polvo de aluminio de pureza 99,9% y tamaño de partícula <50 μm, y 15% en volumen de polvo de $MoSi_2$ con tamaño entre 10 y 45 μm. La mezcla se realizó en cubo de rotación a 120 rpm durante 70 minutos. Tanto el polvo mezclado como polvo de aluminio monolítico se compactaron uniaxialmente en frío y se extruyeron a 300ºC, con una relación de 5:1 y una velocidad de 1 mm/s. De esta forma se obtuvieron dos barras, una de material compuesto Al/15%$MoSi_2$p y otra de aluminio sin reforzar. De las barras se cortaron piezas de 50 mm de longitud para su procesado final por ECAP con una matriz de sección circular de 20 mm de diámetro y deformación de 0,7 por pasada (Morris et al. 2002). En algunos casos se hicieron tratamientos térmicos de 400ºC durante 1 h entre pasadas.

Se ha usado la siguiente nomenclatura para designar los distintos estados de procesado:
AE: Estado recién extruido.
AE+E2: AE seguido de dos pases consecutivas de ECAP.
AE+(TE)x: AE seguido de x ciclos de tratamiento a 400ºC durante 1h y un pase de ECAP.
+T: Tratamiento térmico de 400ºC durante 1h.

La caracterización mecánica se realizó mediante medidas de dureza Vickers y ensayos de tracción a temperatura ambiente. La dureza se determinó como el valor medio de seis indentaciones aplicando una carga de 500 g durante 15 s. Para los ensayos de tracción se prepararon probetas cilíndricas de 3 mm de diámetro y 20 mm de longitud útil. La velocidad de deformación fue de $5x10^{-4}$ s^{-1} y se ensayaron al menos 2 probetas por cada estado. La caracterización microestructural se hizo mediante microscopía electrónica de barrido con un microscopio Jeol JSM 6500f, con filamento de emisión de campo. Se analizaron las superficies de fractura, así como secciones longitudinales de las probetas ensayadas. A partir de cortes metalográficos escogidos al azar se realizó un tratamiento estadístico para determinar los valores medios del número de partículas de refuerzo por unidad de área, diámetro medio y fracción de volumen en función del procesado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig.1 se muestran los valores medios de límite elástico ($\sigma_{0,2}$), resistencia máxima (UTS) y alargamiento (ε) obtenidos en los ensayos de tracción para el material compuesto y el aluminio monolítico.

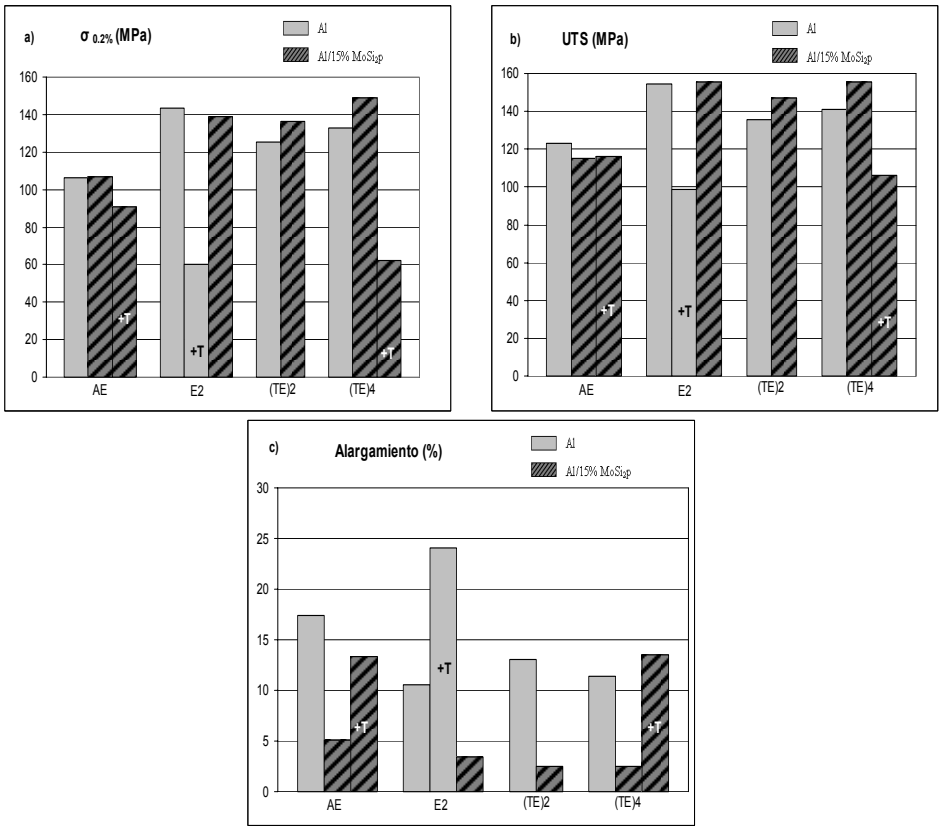


Fig. 1 – a) Límite elástico $\sigma_{0,2}$, b) resistencia máxima UTS y c) alargamiento a rotura ε de Al/15%$MoSi_2$p y Al monolítico en distintos estados de procesado.

A partir de esta figura se comprueba que:
i) Ambos materiales presentan valores similares de $\sigma_{0,2}$ y UTS, mientras que ε es claramente superior en el caso del Al monolítico.
ii) El ECAP aumenta $\sigma_{0,2}$ y UTS a valores superiores a los del material en estado AE, a la vez que disminuye ε.
iii) En todos los casos en que se ha hecho un tratamiento térmico final (+T), el $\sigma_{0,2}$ y el UTS de ambos materiales disminuye, a la vez que aumenta el alargamiento. En ese sentido, puede decirse que se recuperan las propiedades de antes del ECAP. Esto aumenta la cantidad de pasadas que se pueden hacer sin que las grietas deterioren catastróficamente las probetas.
iv) Comparando las probetas en estado AE+E2 y AE+(TE)2 se observa que los tratamientos térmicos intermedios tienen como efecto disminuir $\sigma_{0,2}$ y UTS, aumentando el alargamiento en el caso del aluminio sin reforzar.
v) Si se compara el estado AE+E2 con el AE+(TE)4, se comprueba que para ambos materiales, $\sigma_{0,2}$, UTS y el alargamiento son prácticamente iguales, dentro del error de la medida.

Las superficies de fractura son perpendiculares a la tensión aplicada en el ensayo de tracción y con una geometría típica en copa y cono. A grandes aumentos, el material compuesto presenta dos tipos de microcavidades. Por un lado, las desarrolladas en la matriz de aluminio que son de tamaño más pequeño y responsables de la mayor parte de la deformación plástica; por otro las formadas alrededor de partículas de $MoSi_2$, más grandes. En algunos casos, en las muestras sometidas a ECAP, se pueden observar partículas rotas, Fig.2.

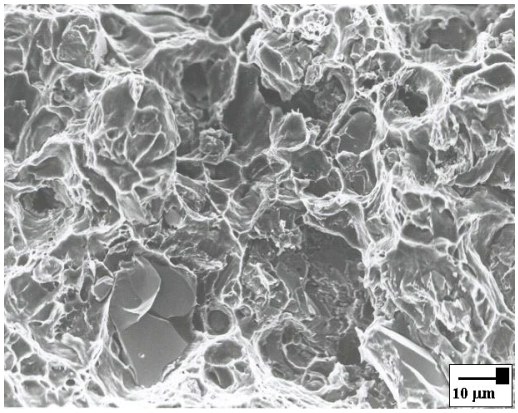


Fig. 2 – Superficie de fractura de Al/$MoSi_2$p en estado AE+(TE)4.

En las secciones longitudinales de probetas ensayadas, Figs. 3a y 3b, se observa que la unión matriz/refuerzo es muy buena, puesto que no aparecen partículas despegadas salvo en zonas muy próximas a la superficie de fractura. Por otro lado, parece que las partículas de $MoSi_2$ se rompen y redistribuyen como consecuencia de las tensiones de cizalla del procesado por ECAP. Para comprobar cuantitativamente este hecho, se realizó un estudio estadístico de los estados AE, AE+E2, AE+(TE)2 y AE+(TE)4.

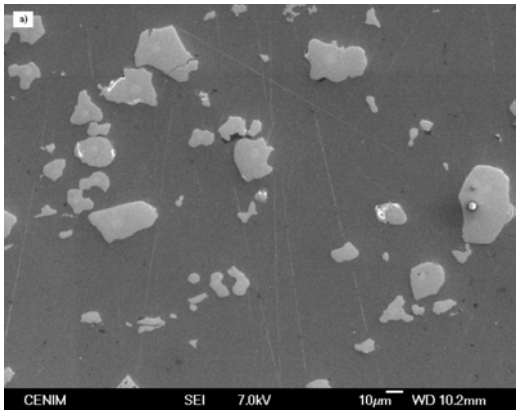


Fig. 3a – Corte longitudinal de Al/$MoSi_2$p en estado AE+T.

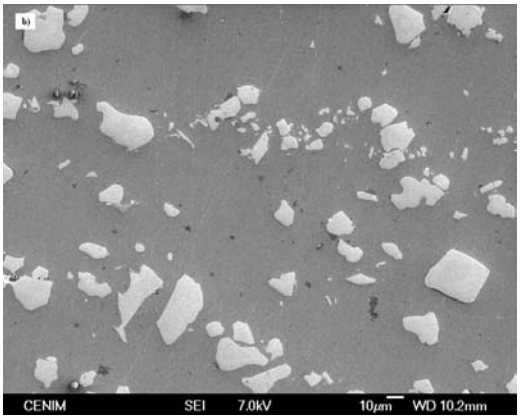


Fig. 3b – Corte longitudinal de Al/$MoSi_2$p en estado AE+(TE)4.

Como se puede apreciar en los diagramas de barras de la Fig.4, a medida que aumentan los pases, aumenta el número de partículas de refuerzo por mm^2 y disminuye su tamaño medio. También se analizaron zonas muy cercanas a la fractura y zonas de la cabeza de las probetas, observándose que daban resultados similares (aunque el tamaño de grano era menor en la zona deformada), lo que indica que las diferencias se deben al número de pasadas de ECAP, y que el ensayo de tracción no da lugar a rotura significativa de las partículas de $MoSi_2$.

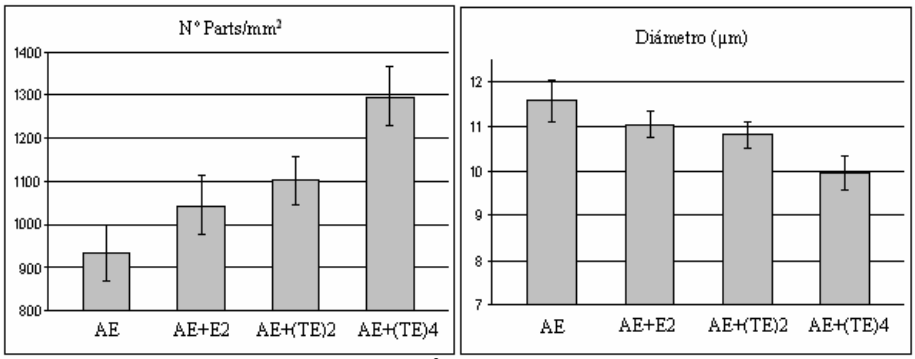


Fig. 4 – Número de partículas por mm^2 y diámetro medio del material compuesto Al/$MoSi_2$p en los estados AE, AE+E2, AE+(TE)2 y AE+(TE)4.

4. CONCLUSIONES

i) En el procesado por ECAP, los tratamientos térmicos previos producen un ablandamiento que retrasa la aparición y crecimiento de grietas, lo que permite aumentar el número de pasadas.
ii) Las partículas de $MoSi_2$ parecen romperse y redistribuirse por efecto del ECAP.
iii) Los resultados de los ensayos de tracción indican que existe transferencia de carga entre la matriz y las partículas de $MoSi_2$. Este hecho se confirma con la buena unión observada entre matriz y refuerzo.

iv) Para el material compuesto Al/15%$MoSi_2$p, el mayor valor de $\sigma_{0,2}$ y UTS se obtiene en el estado AE+(TE)4. Sin embargo, el estado AE+E2 sería el más interesante desde un punto de vista tecnológico, ya que proporciona unos valores similares de $\sigma_{0,2}$ y UTS con la ventaja de que se ahorran tratamientos térmicos y pasadas de ECAP.

AGRADECIMIENTOS
Los autores desean agradecer su apoyo y financiación a la Comunidad de Madrid a través del proyecto 07N/0087/2002 y al Ministerio de Ciencia y Tecnología a través del proyecto MAT2003/00722.

REFERENCIAS
C. DÍAZ, J. L. GONZÁLEZ-CARRASCO, G. CARUANA, M. LIEBLICH. "Ni_3Al intermetallic particles as wear-resistant reinforcement for Al-base composites". Metallurgical and Materials Transactions, vol.27A (1996) 3259-3266.
M. FURUKAWA, Z. HORITA, M. NEMOTO, T. G. LANGDON. "Review. Processing of metals by equal channel angular pressing". Journal of Materials Science 36 (2001) 2835-2843.
J.L. GONZÁLEZ-CARRASCO, F. GARCÍA-CANO, G. CARUANA, M. LIEBLICH. "Aluminium/Ni_3Al composites processed by powder metallurgy". Materials Science and Engineering, vol.183A (1994) L5-L8.
M. LIEBLICH, J.L. GONZÁLEZ-CARRASCO, G. CARUANA. "Thermal stability of an Al/Ni_3Al composite processed by powder metallurgy". Intermetallics, vol.5 (1997) 515-524.
D. G. MORRIS, M. A. MUÑOZ-MORRIS. "Microstructure of severely deformed Al-3Mg and its evolution during annealing". Acta Materialia 50 (2002) 4047-4060.
H. OMURA, T. MIYOSHI, Y. TAKAHASHI, J.G. CONLEY, M. YODOGAWA. "Dispersion of NiAl intermetallic compound and Si_3N_4 in die castings for increased wear resistance". Dispersion strenthened aluminium alloys, Y-W. Kim, W. M. Griffith eds., TMS, The minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, Pennsylvania, (1988) 421-435.
V. M. SEGAL, V. I. REZNIKOV, A. E. DROBYSHEVSKIY, V. I. KOPLOV. Russian Metall. 1 (1981) 99.
B. TORRES, M. LIEBLICH, J. IBÁÑEZ, A. GARCÍA-ESCORIAL. "Mechanical properties of some P/M aluminide and silicide reinforced 2124 aluminium matriz composites". Scripta Materialia 47 (2002) 45-49
R.A. VARIN, M. METELNICK, Z. WRONSKY. "Structure of as-cast aluminium matrix composite containing Ni3Al-type intermetallic ribbons". Metallurgical Transactions A, vol.20 (1989) 1153-1161.

Fibras Naturales como Refuerzo para Materiales Compuestos

A. Rubio, C. Elizetxea, I Gaztelumendi, N. Calleja
Unidad de Transporte, Fundación Inasmet-TECNALIA

RESUMEN

El objetivo principal de este trabajo se centra en la fabricación de tres piezas prototipo reforzadas con diferentes fibras naturales para el sector de la automoción.
Fibras de lino y yute han sido tratadas por diferentes técnicas (químicas y enzimáticas) y adaptadas para su utilización como refuerzo para materiales compuestos tanto de matriz termoplástica como termoestable. La definición y puesta a punto de un proceso de compatibilización ha hecho posible la formulación de estas fibras con tres matrices comerciales.
Una posterior selección de material ha sido llevada a cabo con el fin de determinar los materiales para la fabricación de los prototipos. Mediante la técnica de inyección se ha fabricado el primero de los prototipos: cubierta de altavoz para puerta, mediante LFT el segundo: alojamiento de la rueda de repuesto y mediante RTM el tercero y último: spoiler trasero.
Finalmente se ha estudiado la reciclabilidad de los materiales formulados tanto mediante técnicas de reciclado mecánico como de revalorización energética (incineración).

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente el sector de la automoción en la mayoría de las aplicaciones estructurales basadas en polímeros, utiliza la fibra de vidrio como elemento de refuerzo. En otros sectores como el aeronáutico o el espacial, es la fibra de carbono la más utilizada por su excelente relación propiedades/peso, pero su elevado coste no es asumible por un sector de grandes series como es el de la automoción.
A pesar de su extendido uso, la fibra de vidrio puede ser potencialmente peligrosa para la salud y, debido a su alto poder abrasivo, puede dañar el equipamiento donde es procesada. Teniendo en cuenta estas consideraciones, se plantea la necesidad de buscar nuevas alternativas para el refuerzo de materiales plásticos que, por un lado, garanticen los requerimientos técnicos necesarios y por otro, aseguren el cumplimiento de los objetivos de la Unión Europea cada día más estrictos en materia de seguridad laboral de los trabajadores, reciclabilidad y sostenibilidad.
Las fibras naturales son menos densas que las de vidrio, lo que asegura en este sector un menor gasto de combustible y una menor emisión de gases. Además, son muy poco agresivas con los equipos y herramientas de procesado comparadas con las fibras sintéticas. Por otro lado, este tipo de fibras son adecuadas para piezas de interior de coche debido a que no se astillan, sino que presentan desgarro cuando rompen, aspecto

a tener en cuenta cuando se habla de seguridad en el habitáculo. Pero sin duda, uno de los puntos más importantes a tener en cuenta es su positivo impacto medioambiental.
Estos refuerzos naturales aseguran una total reciclabilidad (Reubmann et al. 1999), ya que se descomponen totalmente sin presentar ningún tipo de residuo tóxico, pudiendo ser eliminados por procesos de biodegradación. Esta propiedad les permite una mejor disposición y aprovechamiento de las piezas elaboradas con estos materiales una vez terminado su ciclo de vida, posibilitando la aplicación de sistemas de reciclado que no son muy utilizadas actualmente por las dificultades que acarrean en este sentido las fibras de vidrio.
Sin embargo no todo son ventajas, la fluctuación a las que están sometidas unida a su naturaleza lignocelulósica hacen necesario realizar investigaciones enfocadas hacia la mejora de su compatibilidad con el polímero (Münker et al 1998), a la disminución de su carácter higroscópico y a la optimización de sus procesos de transformación, aspectos estos considerados y desarrollados en el proyecto ECOFINA (*Ecoefficient Technologies and Products based on Natural Fibre Composites*),

PARTICIPANTES	ACTIVIDAD
UNIVERSIDAD DE PERUGIA (Italia)	Coordinador del Proyecto
UNIVERSIDAD DE LULEA (Suecia)	Universidad
APM, LDA (Portugal)	Transformador de composites
FINFLAX (Finlandia)	Fabricante de fibras naturales
Centro Recherche FIAT (Italia)	Centro de investigación de FIAT
SAAB Automobile AB (Suecia)	Fabricante de automóviles
CELESA, CELULOSA DE LEVANTE, S.A. (España)	Fabricante de fibras naturales
FPK, S.A. (España)	Transformador de composites
ESCUELA UNIVERSITARIA DE INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL, UPV-EHU (España)	Universidad
UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA (Argentina)	Universidad
Fundación Inasmet-TECNALIA (España)	Centro tecnológico de materiales

Tabla 1.- Consorcio del Proyecto ECOFINA G5RD-CT1999-00147.

2. EXPERIMENTAL

El proyecto básicamente ha consistido en la definición de tres diferentes prototipos por parte los usuarios finales, SAAB y CRF (FIAT) para ser fabricados en material compuesto con fibras naturales como refuerzo. Para ello ha sido necesario un proceso de selección, tanto de las fibras naturales como de los polímeros, el estudio de su compatibilización, la preparación de diferentes formulaciones de material compuesto, su caracterización tanto mecánica como en términos de envejecimiento y, en función de los resultados, la selección final de materiales. Por otro lado, se ha procedido a la definición y puesta a punto de los procesos de transformación, la fabricación y validación de los prototipos seleccionados y, finalmente, el estudio de la reciclabilidad de los componentes fabricados.
Los prototipos propuestos han consistido en el alojamiento de la rueda de repuesto, actualmente fabricado en PP con 30% de fibra de vidrio mediante tecnicas de Extrusión-Compresión, un spoiler trasero fabricado en resina viniléster y fibra de vidrio

por RTM (Resin Transfer Moulding), y un soporte de altavoz para puerta, fabricado en PP con talco mediante un proceso de Inyección.

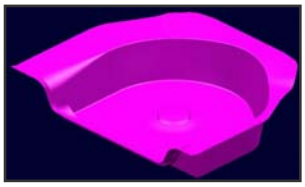


Fig. 1.- Alojamiento rueda de repuesto

Fig. 2.- Spoiler Trasero

Fig.3.- Soporte Altavoz Puerta

Tres tipos diferentes de fibras naturales han sido evaluadas: fibra de lino (*Flax1 ó FINFLAX*) obtenida tras un tratamiento enzimático para la eliminación de la lignina causante del mal olor y los procesos de "fogging", una segunda fibra lino (*Flax2 ó CF05SU*) y una fibra de yute (*Jute ó CJSU*) éstas dos últimas obtenidas tras un tratamiento químico de blanqueo utilizado habitualmente en la industria papelera.

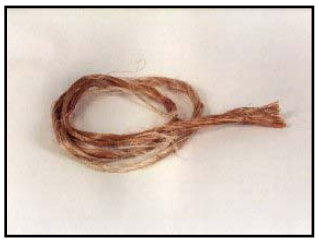


Fig. 4.- Fibra de Lino Natural

Fig. 5.- Fibra de Lino Tratada

En cuanto a las resinas termoplásticas dos diferentes polipropilenos (PP) (Avella et al. 1998) han sido estudiados ELTEX-PHV200 de SOLVAY y ADSTIF RA 748T de BASELL. Como resinas termoestables, un poliéster MODAR 835 S de ASHLAND y una resina viniléster DERAKANE 8090 de DOW CHEMICAL. En las formulaciones termoplásticas un 2% en peso de MAPP ha sido utilizado como agente compatibilizante mientras que en las termoestables (Rana et al. 1998) éste no ha sido necesario. En todos los casos el porcentaje de fibra natural considerado ha sido del 30% en peso. Teniendo en cuenta los procesos de fabricación de cada uno de los prototipos ha sido necesario la disposición de las fibras en diferentes presentaciones. Así, para el alojamiento de la rueda de repuesto únicamente el *Lino 1* ha estado disponible en forma de roving o bobina. En el caso del spoiler el *Lino 1* se ha conseguido en mats de diferentes gramajes y tanto el *Lino 2* como el *Yute* en forma de lámina porosa. Para el prototipo de FIAT ha sido necesario, partiendo de fibra larga de cada una de las tres fibras naturales, fabricar granzas mediante un proceso de extrusión con los dos tipos de PP seleccionados, en

total 6 formulaciones han sido preparadas, para posteriormente proceder a la inyección del componente prototipo.
Con el fin de realizar la caracterización de las diferentes formulaciones, se han fabricado por RTM e Inyección probetas normalizadas para los diferentes ensayos definidos (Tabla 2).

Ensayo	Norma	Propiedades Determinadas		
Tracción	UNE EN ISO 527	Módulo (MPa)	Resistencia (MPa)	Alargamiento a rotura (%)
Flexión	UNE EN ISO 178	Módulo (MPa)	Resistencia (MPa)	Alargamiento a rotura (%)
Impacto	UNE EN ISO 179	Resistencia (kJ/m^2)		

Tabla 2.- Caracterización Mecánica

Todas las probetas han sido acondicionadas en dos diferentes ambientes, tal y como se muestra en la Tabla 3, antes de ser ensayadas para valorar el efecto de la absorción de agua en las propiedades mecánicas.

Variables	Condiciones Ambientales	Condiciones Húmedas y con Temperatura
Tiempo	48 horas	1 mes
Temperatura (ºC)	23	70
Humedad Relativa (%)	50	95

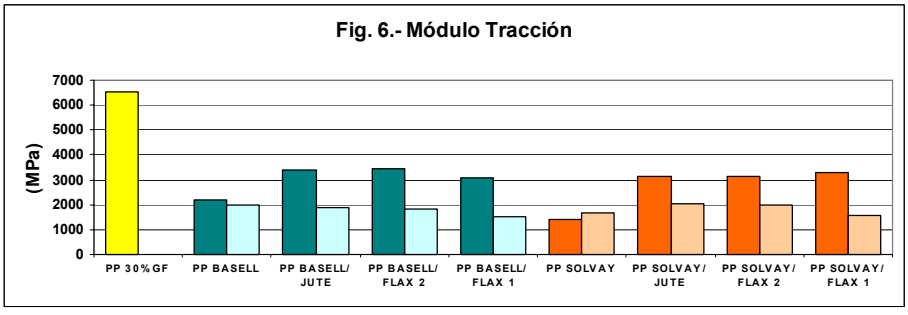
Tabla 3.- Acondicionamiento de las probetas de ensayo

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los diferentes materiales han sido comparados entre sí y con sus homólogos con un 30% de fibra de vidrio, para poder establecer una comparativa de propiedades e indicar posibles aplicaciones además de las propuestas. Las figuras 6, 7, 8, 9, 10 (termoplásticos) 11, 12, 13, 14 y 15 (termoestables) muestran los resultados obtenidos en los ensayos descritos en la Tabla 2, siendo el primero de los valores el obtenido en condiciones ambientales y el segundo en el ambiente húmedo.

Formulaciones Termoplásticas

Fig. 6.- Módulo Tracción



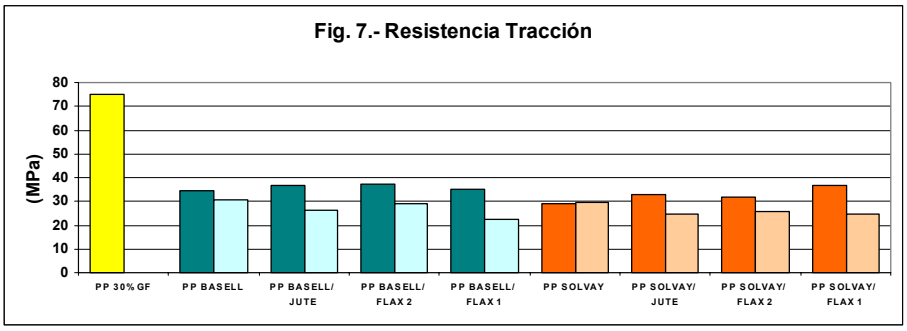


Fig. 7.- Resistencia Tracción
(MPa)
80
70
60
50
40
30
20
10
0
PP 30% GF
PP BASELL
PP BASELL/ JUTE
PP BASELL/ FLAX 2
PP BASELL/ FLAX 1
PP SOLVAY
PP SOLVAY/ JUTE
PP SOLVAY/ FLAX 2
PP SOLVAY/ FLAX 1

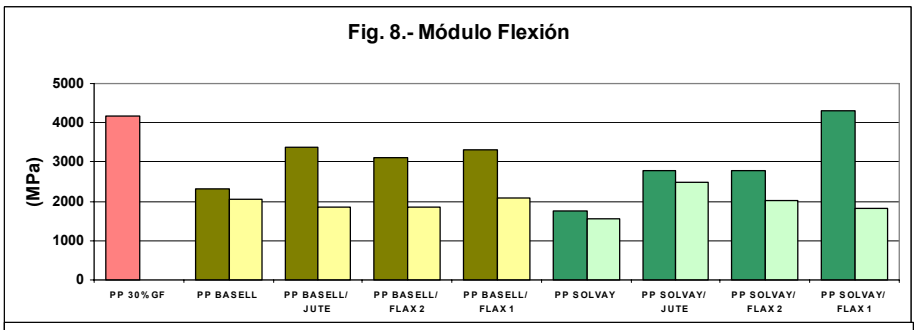


Fig. 8.- Módulo Flexión
(MPa)
5000
4000
3000
2000
1000
0
PP 30% GF
PP BASELL
PP BASELL/ JUTE
PP BASELL/ FLAX 2
PP BASELL/ FLAX 1
PP SOLVAY
PP SOLVAY/ JUTE
PP SOLVAY/ FLAX 2
PP SOLVAY/ FLAX 1

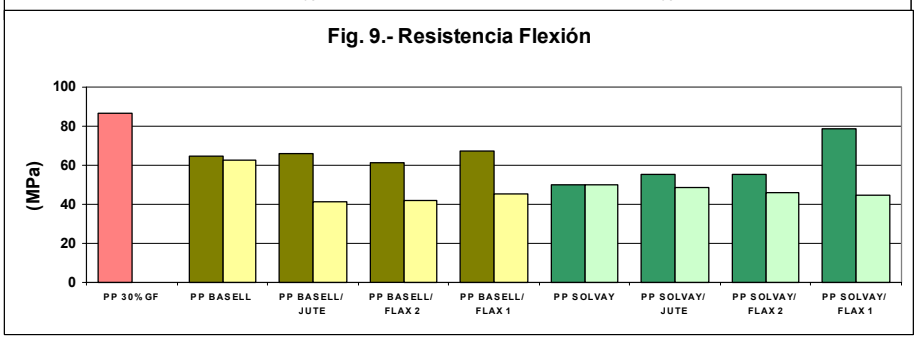


Fig. 9.- Resistencia Flexión
(MPa)
100
80
60
40
20
0
PP 30% GF
PP BASELL
PP BASELL/ JUTE
PP BASELL/ FLAX 2
PP BASELL/ FLAX 1
PP SOLVAY
PP SOLVAY/ JUTE
PP SOLVAY/ FLAX 2
PP SOLVAY/ FLAX 1

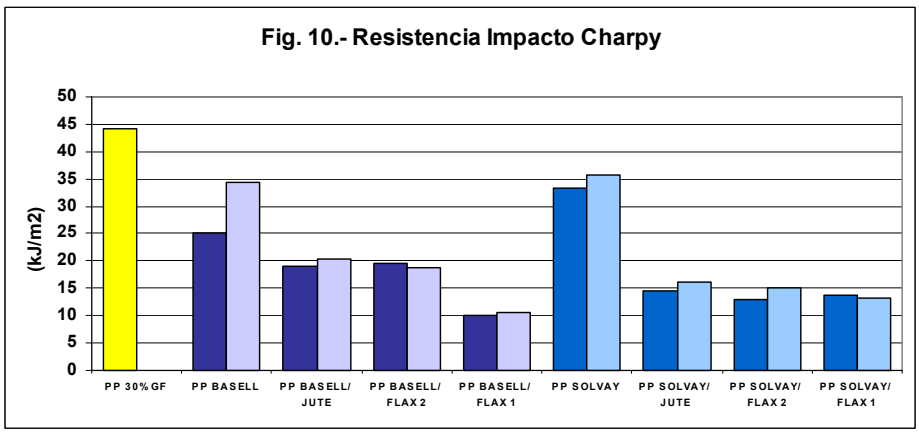
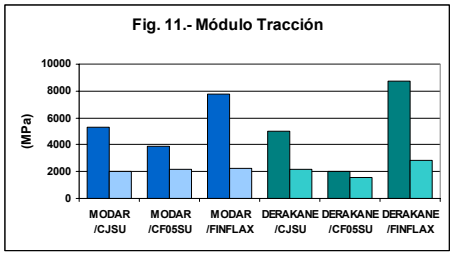
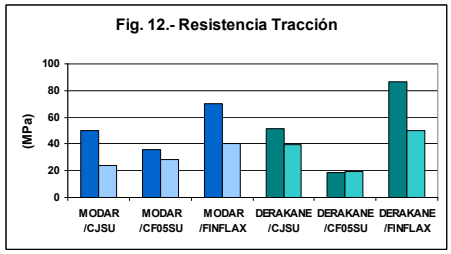
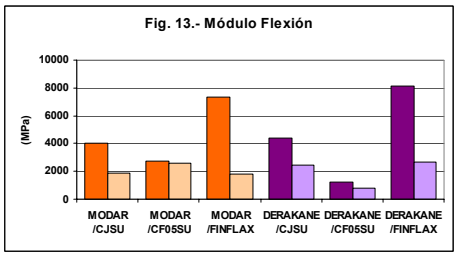


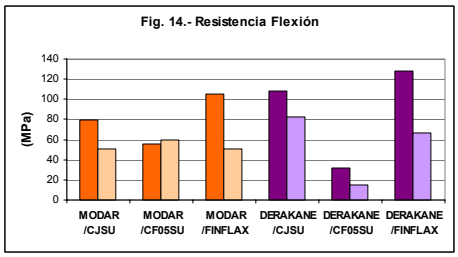
Fig. 10.- Resistencia Impacto Charpy
(kJ/m2)
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
PP 30% GF
PP BASELL
PP BASELL/ JUTE
PP BASELL/ FLAX 2
PP BASELL/ FLAX 1
PP SOLVAY
PP SOLVAY/ JUTE
PP SOLVAY/ FLAX 2
PP SOLVAY/ FLAX 1

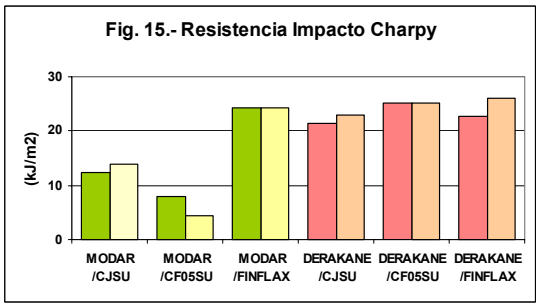
Formulaciones Termoestables











A la vista de los resultados se observan comportamientos similares tanto en las formulaciones termoplásticas como en las termoestables. El hecho de introducir fibras naturales disminuye sensiblemente las propiedades respecto a las obtenidas con la fibra de vidrio, pero sí supone una mejora respecto a las materias primas sin reforzar. Este comportamiento se observa tanto en Tracción como en Flexión, siendo éste el más comparable a la fibra de vidrio, pero no así en la Resistencia al Impacto ya que aumenta la rigidez del material.

El proceso de envejecimiento en ambiente húmedo disminuye sensiblemente los valores tanto de módulo como de resistencia en Tracción y Flexión, sin embargo, mejora el de Impacto ya que el agua absorbida actúa como plastificante. En el caso de formulaciones termoplásticas, el envejecimiento de las tres fibras naturales evaluadas es bastante similar mientras que en el caso de las termoestables, es la fibra tratada enzimáticamente (Flax1 o Finflax) la que mejor mantiene las propiedades respecto a las tratadas químicamente. En relación a las matrices plásticas, no se observan diferencias sustanciales entre los dos PP estudiadas pero sí en las resinas termoestables siendo la viniléster Derakane 8090 la que mejor comportamiento mecánico muestra independientemente de la fibra natural considerada.

Por lo tanto, la selección final de materiales para cada uno de los prototipos ha sido realizada teniendo en cuenta, por un lado sus especificaciones de trabajo y por otro, la

posibilidad de obtención de la fibras en la disposición requerida para cada uno de los proceso de transformación seleccionados. Así, la fibra de lino tratada enzimáticamente ha sido la única disponible en bobina y en mats de diferentes gramajes por lo que ha sido elegida para los prototipos 1 y 2. En cuanto a los polipropilenos valorados uno es de grado de extrusión (prototipo 1) y el otro de inyección (Prototipo 3) y la resina viniléster ha sido la seleccionada por sus mejores propiedades para el prototipo 2.

Nº	Descripción	Resina	Fibra Natural	Proceso de Fabricación
1	Alojamiento Rueda Repuesto	PP ADSTIF RA 748 T	Lino Enzimático	Extrusión-Compresión
2	Spolier	DERAKANE 8090	Lino Enzimático	RTM
3	Soporte Altavoz Puerta	PP ELTEX-PHV 200	Lino Enzimático Lino Químico Yute Químico	Inyección

Tabla 4.- Selección Final de Materiales

Para la fabricación de los prototipos ha sido necesario adecuar las condiciones disminuyendo en lo posible las temperaturas y presiones de procesado y la velocidad de alimentación de las fibras, en el caso de la extrusión-compresión para evitar roturas y degradación de la fibra. Una vez optimizadas las condiciones, los prototipos han sido fabricados y validados por los usuarios finales SAAB y CRF (FIAT). El alojamiento de rueda de repuesto, que está considerada como una pieza estructural, no ha cumplido con los requerimientos de alto impacto, pero los otros dos prototipos satisfacen las especificaciones y además permiten operaciones de acabado como pintado o acabados con films y tejidos decorativos que mejoran el aspecto superficial y permiten una gran versatilidad de diseños.

4. RECICLABILIDAD

Como última tarea del proyecto se ha procedido al estudio de la reciclabilidad de los prototipos desarrollados, considerándose dos vías de trabajo: el reciclado mecánico y la valorización energética.

4.1. Reciclado Mecánico

En el caso de las formulaciones termoplásticas, el ciclo de reciclado mecánico ha consistido en el molido de las piezas y su re-procesado por inyección Se han preparado fabricado piezas con diferentes porcentajes de material reciclado, concretamente 30, 70 y 100% y en todos los casos no ha sido necesario modificar los parámetros de procesado y se han obtenido propiedades, en algunos casos, incluso superiores a las del material virgen debido a una mejor compatibilización del material durante el re-procesado. Las piezas así obtenidas presentan una buena calidad superficial, y en el ensayo de "push out" que es el que justifica la validez de la pieza para su aplicación (soporte altavoz puerta) se obtienen menores valores de deflexión para la misma carga en comparación con las obtenidas con el material virgen, cumpliéndose los requerimientos exigidos.

En las piezas termoestables después del molido se ha procedido a un micronizado y el material obtenido ha sido utilizado como carga en una nueva formulación termoestable

preparada para la fabricación de un panel para el sector de la construcción. Nuevamente se satisfacen los requerimientos exigidos a la aplicación con una importante reducción de costes.

4.2. Valorización Energética

Respecto a la valorización energética, los diferentes materiales han sido quemados y se ha determinado tanto su poder calorífico como un análisis elemental de los productos de combustión. Los resultados muestran valores similares a los de materiales actualmente utilizados como combustible (madera, fuel-oil) y no se detectan ni emisiones ni humos tóxicos.

5. CONCLUSIONES

Las fibras naturales pueden considerarse como una alternativa de refuerzo para composites, teniendo en cuenta sus limitaciones y sus particularidades y, a modo de resumen puede concluirse que:

-Los composites reforzados con fibras naturales presentan propiedades mecánicas inferiores a los de fibra de vidrio, pero similares e incluso superiores a los reforzados con talco, mica o madera.

-En ambiente húmedo las propiedades disminuyen sensiblemente por lo que son indicadas para aplicaciones de interior o bien pintadas o recubiertas.

-Es necesario adaptar los procesos de fabricación intentando trabajar en las condiciones menos agresivas para mantener y preservar las propiedades de las fibras.

-Es posible obtener gran variedad de acabados superficiales mediante la utilización de pigmentos, pinturas y telas decorativas obteniéndose así diseños muy atractivos.

-Pueden ser utilizadas en aplicaciones no estructurales tanto en el sector automoción (coches, camiones, buses, tractores, etc...), como en el de la construcción, mobiliario, arte, etc…

-Los composites reforzados con fibras naturales pueden ser reciclados por técnicas convencionales de reciclado mecánico y el material obtenido puede ser nuevamente reprocesado con las mismas o incluso superiores propiedades mecánicas, debido a un mejor proceso de mezcla durante el proceso.

-Así mismo, pueden reciclarse mediante valorización energética con aceptables valores de poder de combustión, sin emisiones ni humos tóxicos y sin ningún tipo de residuo que exija un posterior tratamiento.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la Comisión Europea y al Ministerio de Ciencia y Tecnología por la financiación de los proyectos G5RD-CT1999-00147 y MAT2000-1935-CE respectivamente

REFERENCIAS

AVELLA, M., CASALE L., et al (1998)., Broom Fibres as a reinforcing materials for Polypropilene based composites. *J. Appl. Polym. Sci., 68, pp 1077.*

MÜNKER, M., HOLTMANN, R., MICHAELI, W. (1999). Improved adhesion in natural fibre composites. *KU Kunststoffe Plast Europe, **89**, pp 29.*

RANA A.K., MANDAL A. et al, (1998). Mechanical properties of woodflour unsaturated polyester composites. *J. Appl. Polym. Sci., 69, pp 329.*

REUBMANN, T., MIECK, R., BAYER, R. (1999). The recycling of polypropylene reinforced with natural fibres. *KU Kunststoffe Plast Europe, 89, pp 23.*

Determinación del estado de orientación en compuestos de PE con fibras de celulosa mediante medidas de microdureza

C. Fonseca, A. Ochoa
Departamento de Química Industrial y Polímeros. E. T. de Ingenieros Industriales. Universidad Politécnica de Madrid. Ronda de Valencia, 3, 28012-Madrid, España.

C. González, P. Cardin
Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente. Facultad de Químicas. Universidad de Oviedo. c/ Julián Clavería s/n, 33071-Oviedo, España.

M.F. Mina, F. Ania
Departamento de Física Macromolecular. Instituto de Estructura de la Materia, CSIC. c/ Serrano 119, 28006-Madrid, España.

RESUMEN

En este trabajo se ha investigado una serie de materiales compuestos integrados por una matriz de polietileno y fibras de celulosa, tanto conteniendo un 1,5 %, en peso, de agente de acoplamiento como sin la presencia de dicho agente. Los compuestos, con una proporción (en peso) de celulosa de 10, 25, 40 y 48%, en peso, se obtuvieron por medio de un mezclador termocinético y, posteriormente, fueron inyectados en un molde para obtener probetas adecuadas para los distintos ensayos mecánicos. La etapa de inyección se repitió un número determinado de veces (5) para simular un proceso de reciclado. Con objeto de caracterizar el estado de orientación de las probetas, se ha estudiado la anisotropía de las indentaciones a lo ancho de la sección de una de ellas. La medida de la microdureza en la superficie así como en el plano medio de las muestras, ha permitido determinar la influencia que tanto la proporción de refuerzo en la matriz polimérica, como la presencia de agente de acoplamiento, tienen sobre dicha propiedad mecánica. La disminución de la anisotropía de indentación con un número creciente de procesos de inyección, se ha relacionado con el acortamiento en la longitud de las fibras, que así ven disminuida su capacidad de orientación dentro de la matriz. Por último se ha discutido la relación existente entre la resistencia a la tracción en el punto de fluencia de los materiales compuestos estudiados y su correspondiente valor promedio de microdureza.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos de polietileno (PE) y fibras de celulosa pueden considerarse respetuosos con el medio ambiente, en cuanto que el PE es un polímero reciclable y la celulosa es un material de naturaleza renovable y biodegradable. Las buenas propiedades mecánicas de las fibras de celulosa están propiciando su lenta penetración en el mercado de los materiales termoplásticos reforzados que, hasta el momento, sigue estando dominado por las fibras de vidrio y otros materiales inorgánicos (Bledzki et al.

1999). Los principales inconvenientes de las fibras de celulosa son, en primer lugar, su temperatura de degradación relativamente baja (200°C) lo cual limita su utilización a materiales plásticos de temperatura de fusión igualmente baja y, en segundo lugar, su naturaleza polar, que dificulta su dispersión y debilita la adhesión con matrices poliméricas hidrofóbicas. Para resolver este último problema, la superficie de las fibras se puede modificar por medio de agentes de acoplamiento tales como silanos (Dalvag et al.1985), polipropileno maleado (MAPP) (Myers et al. 1991) o una combinación de ambos agentes (Costa et al. 2000). Trabajos previos han constatado que la proporción óptima de polipropileno tratado en compuestos de fibras de celulosa con PE o PP está en el intervalo comprendido entre un 2-3% en peso (Myers et al. 1991, Sain et al. 1993). Por otra parte, las fibras de madera presentan muy buenas propiedades mecánicas, con resistencias a la tracción en el punto de fluencia entre 0,5 y 1,5 GPa y módulos de Young entre 10 y 80 Gpa, (Woodhams et al. 1984) en comparación con las fibras de vidrio de tipo E que presentan una resistencia a la tracción en el punto de fluencia de 1,7 GPa y un módulo elástico de 72,4 GPa. Además, en comparación con los refuerzos inorgánicos, la utilización de fibras naturales ofrece otra serie de ventajas tales como: su inferior coste, menor calor específico, menor abrasión sobre el equipo de procesamiento y reducciones en los tiempos del ciclo de inyección de los materiales compuestos de los que forman parte.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

La matriz polimérica utilizada fue polietileno ERACLENE MQ-74 (POLIMERI EUROPA SpA) de densidad ρ=952 kg m^{-3} (según ASTM D 1505) y un índice de fluidez, IF= 11 g/10min (según ASTM D 1238). El refuerzo está constituido por deshechos de fibras de celulosa procedentes de un proceso de tipo Kraft, con una relación L/D =50. Los materiales compuestos fueron preparados por medio de un mezclador termocinético. Las composiciones elegidas fueron 0, 10, 25, 35 y 48 % , en peso, de celulosa. Estas composiciones se prepararon tanto sin agente de acoplamiento como con una proporción de 1,5 % de polipropileno maleado.

2.2 Técnicas

Las condiciones de inyección de las probetas fueron elegidas para evitar la degradación de la celulosa y quedaron establecidas como sigue: temperatura de inyección = 195°C, temperatura del molde = 50°C, tiempo de ciclo = 40s. La sección constante, de 4x10 mm^2 , del segmento central de las probetas tiene una longitud de 80mm.

Para obtener la resistencia a la tracción en el punto de fluencia σ_y, se realizaron ensayos mecánicos de tracción en varias muestras utilizando una máquina de tracción universal JJ T5001.

Las medidas de microdureza *H* se efectuaron mediante un microdurímetro Leica dotado de un indentador piramidal de diamante con base cuadrada de tipo Vickers. Las huellas se realizaron sobre la superficie externa de las muestras, así como sobre la sección central de las mismas, a la cual se accedió mediante un proceso de microtomado. Los valores de *H* se calcularon a partir de la longitud *d* de las diagonales de las huellas que quedan impresas en la superficie del material después de retirar el indentador, según la expresión:

$$H = K\,P / d^2 \tag{1}$$

donde P representa la carga aplicada y K es una constante geométrica dependiente del tipo de indentador utilizado. El tiempo de aplicación de la carga fue de 6s y las cargas aplicadas fueron de 147, 245 y 490 mN. Todas las medidas experimentales fueron repetidas 10 veces obteniéndose valores de dureza con un error relativo de un 5%.
La anisotropía de indentación ΔH se deriva de la distinta longitud medida para las diagonales en la dirección paralela $d_{\parallel}$ y perpendicular $d_{\perp}$ a la dirección de inyección de las probetas. La anisotropía suele estar definida mediante la expresión (Baltá Calleja et al. 2000):

$$\Delta H = 1 - (d_{\parallel} / d_{\perp})^2 \tag{2}$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 representa la variación de la anisotropía de indentación a lo ancho del plano medio, en dirección perpendicular al flujo, del centro de una probeta de PE con un 48%, en peso, de celulosa. La distribución de anisotropía sugiere la existencia de la típica estructura de capas con distinto grado de orientación que se ha descrito en muchas ocasiones para materiales poliméricos inyectados en molde (Ben Daly et al. 1999).

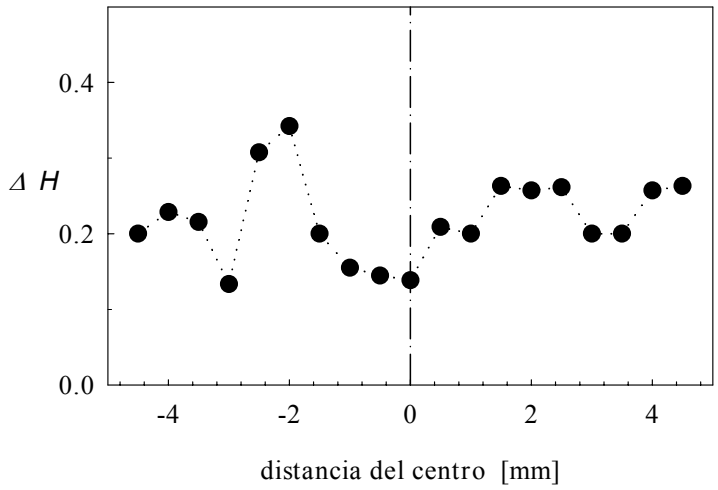


Fig. 1 - Anisotropía de indentación medida a lo ancho de la sección central de una muestra de PE con 48% celulosa.

La orientación molecular, que queda congelada en el polímero sólido, es consecuencia del complejo flujo de material que tiene lugar durante las distintas etapas del proceso de inyección. De manera general, se suelen observar dos capas con una mayor orientación en la dirección de flujo: la capa externa y una capa intermedia. La primera es debida al

flujo elongacional y la segunda a la aparición de un flujo de cizalla. En la zona central de las probetas, la temperatura se mantiene alta durante un tiempo prolongado lo cual favorece la pérdida de orientación generada durante el llenado del molde. Esta descripción general puede aplicarse perfectamente a los resultados de la figura 1.
La figura 2 recoge los datos de microdureza para los compuestos de PE/celulosa, conteniendo agente de acoplamiento, en función del contenido en peso de refuerzo para la superficie externa (fig. 2 a) y para el centro de las probetas (fig. 2 b). En ambos casos, la presencia de fibras de celulosa hace que los valores de $H_{\parallel}$ medidos en la dirección de flujo sean ligeramente superiores a los valores de $H_{\perp}$. Ello pone de manifiesto la aparición de una cierta orientación molecular en la dirección de flujo que se caracteriza por una mayor recuperación elástica. Por consiguiente, la diagonal de huella medida en esa dirección es menor y la microdureza correspondiente resulta ser mayor. Por otra parte, también en ambas zonas se observa que los valores de $H_{\parallel}$ y $H_{\perp}$ aumentan con el contenido de celulosa.

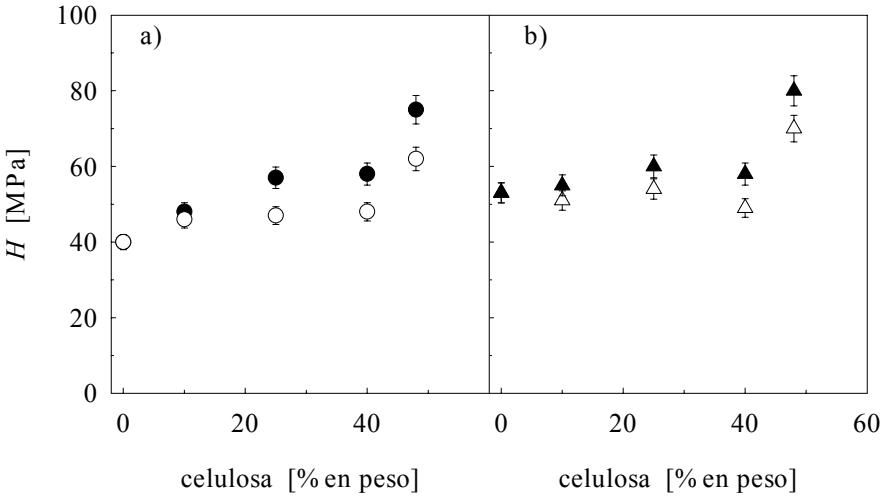


Fig. 2 - Microdureza en función de la proporción de refuerzo de celulosa para materiales compuestos con agente de acoplamiento. Símbolos en negro representan valores de $H_{\parallel}$ y símbolos en blanco de $H_{\perp}$. a) Superficie externa; b) Centro de la muestra.

A partir de los datos de H de la figura 2, se han calculado los valores de anisotropía de indentación que reflejan de una manera cuantitativa el grado de orientación de los materiales compuestos con agente de acoplamiento (figura 3 a). En el gráfico se puede observar que ΔH crece con el contenido en celulosa hasta un 40% de la misma donde se observa un valor de saturación máximo. Por otra parte, para contenidos en celulosa mayores al 10%, ΔH es siempre ligeramente superior en la superficie del material al valor que se obtiene en el centro. Estos resultados concuerdan con los reflejados en la figura 1.

En el caso de materiales que incorporan un agente de acoplamiento entre la matriz polimérica y las fibras de celulosa, los resultados obtenidos, tanto de microdureza como de anisotropía (figura 3 b) no presentan grandes diferencias con los anteriores. Ello puede ser debido a que los experimentos de dureza se asemejan a ensayos mecánicos de compresión en donde la adherencia matriz/fibras, que resultaría incrementada por el agente de acoplamiento, no es determinante.

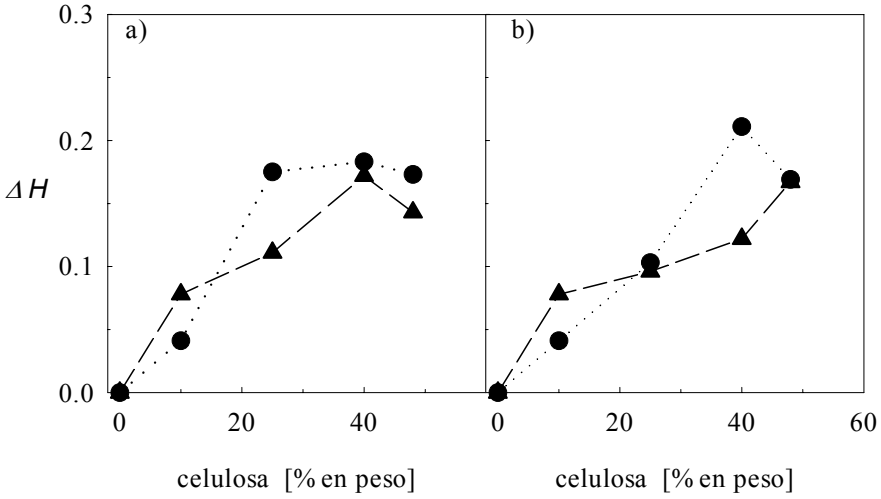


Fig. 3 - a) Anisotropía de indentación correspondiente a los datos de la Fig. 2. (●: superficie externa; ▲: centro de la muestra). b) Ídem para materiales compuestos sin agente de acoplamiento.

Más interesante resulta, sin embargo, la comparación entre los resultados de los materiales compuestos inyectados una sola vez y aquéllos en los que ese proceso se ha repetido 5 veces para simular un ciclo de reciclado. La figura 4 muestra como para una proporción de celulosa menor de un 10%, los valores de anisotropía ΔH son similares en ambos casos. Por el contrario, a partir de esta composición y mientras que para los compuestos inyectados una única vez la anisotropía continua siendo alta, en los materiales inyectados varias veces ΔH disminuye con la proporción de fibras hasta prácticamente anularse para un 45%. De todo ello se deduce que para una densidad de fibras pequeña, las fibras de celulosa prácticamente no interaccionan entre sí durante los sucesivos ciclos de mezclado e inyección. Para densidades mayores, esa interacción crece y el resultado de la fricción entre las fibras de celulosa es un acortamiento en el tamaño de las mismas (Clemons et al. 1999), que dificulta su posterior orientación en la dirección de flujo.

Por último, en la figura 5, se refleja la relación existente entre los datos de microdureza H, promediada para cada muestra y los de resistencia a la tracción en el punto de fluencia σ_y obtenidos a partir de los ensayos de tracción de los materiales reflejados en la figura 4. Es bien conocido que para materiales que experimentan una deformación

plástica ideal se debe cumplir la relación de Tabor (Baltá Calleja et al. 2000), que viene dada por:

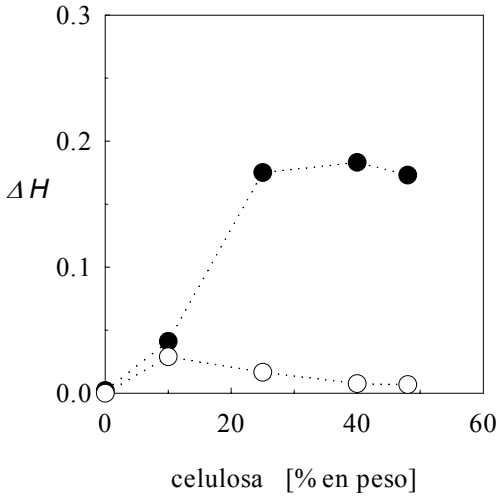


Fig. 4 - Anisotropía de indentación medida en la superficie externa de compuestos inyectados una sola vez (●) y después de 5 procesos de inyección (○).

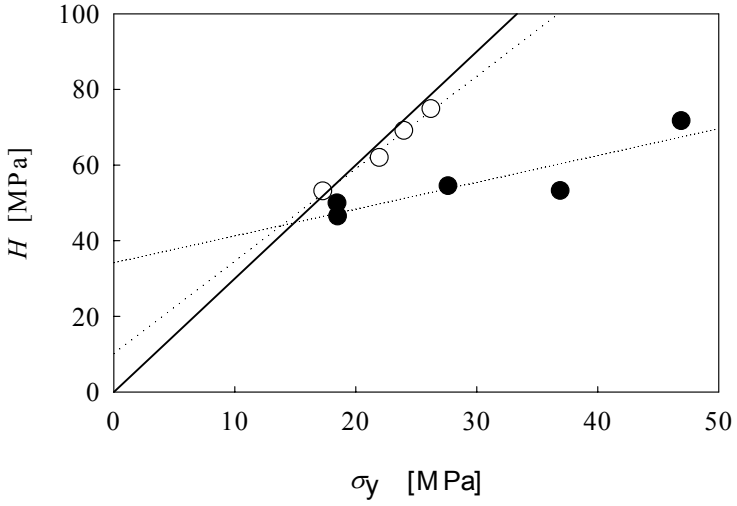


Fig. 5 - Microdureza promedio en función de la resistencia a la tracción en el punto de fluencia de los compuestos PE/fibras de celulosa (mismas muestras y símbolos de la Fig. 4). La recta continua representa la relación de Tabor .

$$H = 3\ \sigma_y \tag{3}$$

Los polímeros en general sufren complejos procesos de deformación en los que intervienen componentes plásticas, elásticas y viscosas. Esto hace que la constante de la relación de Tabor sea menor que la teórica. En nuestro caso, el material que simula haber sido reciclado, resulta ser prácticamente isotrópico y la relación entre H y σ_y (2.5) es inferior a la de la relación de Tabor (recta continua en la figura 5), como es típico para la mayoría de materiales poliméricos semicristalinos que no presentan orientación. Por el contrario, el material inyectado una única vez, mantiene un cierto grado de orientación molecular que hace que sus propiedades mecánicas a tracción experimenten un marcado incremento, manteniéndose casi invariable el valor de microdureza global. La combinación de ambos factores hace que la constante de Tabor, en este caso, resulte ser extremadamente pequeña (0.7).

4. CONCLUSIONES

1. Los resultados de microdureza, medida en la superficie así como en el plano medio de las muestras, han puesto de manifiesto el aumento de H con la proporción de refuerzo en la matriz polimérica. La presencia de agente de acoplamiento no tiene influencia apreciable sobre las propiedades mecánicas de superficie.

2. La anisotropía de indentación ha permitido caracterizar el estado de orientación a lo ancho de la sección central de un material compuesto con alta proporción de refuerzo encontrándose la típica estructura de capas.

3. La disminución de la anisotropía de indentación con el número de procesos de inyección, se ha relacionado con el acortamiento en la longitud de las fibras de celulosa, que a su vez disminuye su capacidad de orientación dentro de la matriz de PE.

4. Los materiales compuestos que presentan un grado de orientación mayor, es decir, aquéllos con una proporción alta en fibras de celulosa y sometidos a un único proceso de inyección, se caracterizan por apartarse grandemente de la relación de Tabor entre los valores de microdureza promedio y los valores de resistencia a la tracción en el punto de fluencia.

AGRADECIMIENTOS
Los autores desean hacer constar su agradecimiento a la CICYT por el apoyo financiero recibido para la realización de estas investigaciones en el marco del proyecto ref. MAT 2000-0690, así como al Ministerio de Educación y Ciencia (España) por la financiación del Proyecto Nº. FIS2004-01331.

REFERENCIAS
BALTÁ CALLEJA, F.J. Y FAKIROV, S. (2000). Microhardness of Polymers *en Cambridge Solid State Science Series* (Ed. Clarke, D.R., Suresh, S. y Ward, I.M.). Cambridge University Press, Cambridge, Inglaterra.

BEN DALY, H., SANSCHAGRIN, B., NGUYEN, K.T. Y COLE, K.C. (1999). Effect of Polymer Properties on the Structure of Injection-molded Parts. *Polym. Eng. Sci., 39(9), pp. 1736-1751.*

BLEDZKI, A:K: Y GASSAN, J (1999). Composites Reinforced with Cellulose Based Fibres. *Prog. Polym. Sci., 24, pp. 221-274.*

CLEMONS, C.M., CAULFIELD, F. Y GIACOMIN, A. J. (1999). Dynamic Fracture Toughness of Cellulose-Fiber-Reinforced Polypropylene: Preliminary Investigations of Microstructural Effects. *Elastomers and Plastics, 31, pp. 367-378.*

COSTA, T.H.S. , CARVALHO, D.L., SOUZA, D.C.S., COUTINHO, F.M.B., PINTO, J.C. Y KOTKA, B.V. (2000). Statistical Experimental Design and Modeling of Polypropylene–wood Fiber Composites. *Polymer Testing, 19(4), pp. 419-428*.

DALVAG, H., KLASON, C. Y STROMVALL, H.E. (1985). The Efficiency of Cellulosic Fillers in Common Thermoplastics. Part II: Filling with Processing Aids and Coupling Agents. *Int. J. Polym. Mater., 11, pp. 9-23.*

MYERS, G.E., CHAHYADI, I.S., GONZÁLEZ, C., COBERLY, C. A. Y ERMER, D.S. (1991). Wood Flour and Polypropylene or High-density Polyethylene Composites: Influence of Maleated Polypropylene Concentration and Extrusion Temperature on Properties *Int. J. Polym. Mater., 15, pp. 171-186.*

SAIN, M.M. Y KOTKA, B.V. (1993). Effect of Solid-state Modified Polypropylene on the Physical Performance of Sawdust-filled Polypropylene Composites. *Advances in Polymer Technology, 12(2), pp.167-183*.

WOODHAMS, R.T., THOMAS, G. Y RODGERS, D.K. (1984). Wood Fibers as Reinforcing Fillers for Polyolefins. *Polym. Eng. Sci., 24, pp. 1166-1171.*

Comportamiento mecánico de Composites de PP/Yute.

F. Martí, L. Roca, M. Ventura, M.A. Valera
AIMPLAS, Instituto Tecnológico del Plástico, Paterna (Valencia), España.

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es la preparación y caracterización de composites de polipropileno y fibras de yute con diferente tratamiento químico, con la finalidad de obtener un nuevo material con las propiedades adecuadas para su uso en el sector de la automoción.

Para la preparación de los composites se ha utilizado una extrusora de doble husillo corrotante. Parámetros de compounding como el diseño de husillo, perfil de temperaturas y forma de alimentación de las fibras han sido optimizados para cada uno de los tipos de yute.

El diseño de husillos propuesto permite una adecuada dispersión de la fibra y una degradación mínima junto con un tamaño de fibra aceptable como refuerzo. Con esto se han obtenido composites con un alto módulo a tracción y flexión, una alta temperatura de deformación bajo carga y unas propiedades a impacto aceptables para su uso en piezas interiores de automóviles.

La presencia de diferentes aditivos compatibilizantes y lubricantes mejora las propiedades de los composites principalmente a flexión e impacto.

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas se han utilizado polímeros modificados para sustituir otros tipos de materiales como son los metales en diversas aplicaciones. En la mayoría de esas aplicaciones se requiere elevados valores de módulo elástico y resistencia, que se consiguen mediante el uso de fibra de vidrio como refuerzo.

Recientemente las fibras naturales han atraído la atención de los investigadores y técnicos debido a las ventajas que pueden ofrecer frente a otros materiales de refuerzo, como por ejemplo, reciclabilidad, balance CO_2 cero, baja abrasión y peso, mejora de las condiciones de trabajo de los trabajadores, propiedades especificas comparables a la de la fibra de vidrio.

En la tabla 1 se muestra las propiedades mecánicas de algunas fibras naturales en comparación con las de fibra de vidrio (Bledzki et al. 1999). La resistencia a la tracción de la fibra de vidrio es substancialmente mayor que las de las fibras naturales, pero si se comparan los valores específicos, sus propiedades mecánicas son comparables.

Tabla 1. Comparación de propiedades entre fibras naturales y fibra de vidrio.

Fibra	Densidad (g/cm^3)	Resistencia a la tracción (MPa)	Módulo elástico (GPa)	Módulo Elástico específico
Yute	1,3	393 – 773	26,5	20,4
Lino	1,5	345 – 1035	27,6	18,4
Fibra de vidrio E	2,5	2000 - 3500	70	28

La composición de las fibras depende del tipo de fibra y de su procedencia, pero la composición general es común a todas ellas. Las fibras naturales se componen principalmente de celulosa, hemicelulosa, pectina y lignina. Según R. M. Rowell et al. (1998) la composición de esta fibra se encuentra dentro de los siguientes rangos; α-celulosa (58-63%), es la que confiere las buenas propiedades mecánicas a las fibras; hemicelulosa (21-24%), es la responsable de la biodegradabilidad, de la absorción de humedad y de la degradación térmica de las fibras; lignina (12-14%), es térmicamente estable pero es la responsable de la degradación por UV. Además el contenido en humedad de las fibras naturales puede llegar hasta un porcentaje del 20% en peso.

Para la producción de materiales poliméricos compuestos con fibras naturales se ha utilizado tanto polímeros termoestables como termoplásticos, sin embargo los últimos ofrecen muchas ventajas frente a los primeros como es bajo coste de procesado, flexibilidad en el moldeo de piezas complicadas, etc. La mayoría de los trabajos realizados con materiales termoplásticos se han visto restringidos al polietileno, polipropileno, poliestireno y PVC (Sabe et al 1999). Esto se debe a que dichos materiales tienen temperaturas de procesado por debajo de los 200ºC, debido a la degradación de la hemicelulosa y de la lignina.

Otros inconvenientes que se encuentran en el desarrollo de materiales compuestos reforzados con fibras naturales son: a) variabilidad de propiedades de las fibras de unas partidas a otras o según su procedencia, b) baja relación de forma, c) baja densidad aparente, lo que impide la buena alimentación de las mismas al proceso de compounding, d) problemas de dispersión y e) mala adhesión interfacial fibra-matriz debido a la diferente naturaleza de las fases (fibra altamente polar y matriz apolar), formación de aglomerados debido a enlaces covalentes entre fibras que impiden su separación en fibras individuales. Estos factores limitan enormemente la transmisión de esfuerzos desde la matriz a la fibra, por lo no se consigue una gran mejora en las propiedades mecánicas del compuesto con respecto a otros refuerzos como son la fibras de vidrio y cargas minerales.

En el presente trabajo pretende estudiar los problemas arriba mencionados, es decir la dosificación de las fibras naturales durante el proceso de compounding, los problemas de dispersión y de compatibilidad entre fases mediante el empleo de aditivos dispersantes, “debonding agents” y compatibilizantes.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Materiales empleados.
En el presente trabajo se han preparado materiales compuestos con dos tipos de polipropileno, un copolímero (PPB) DOMOLEN 2340 RC y un homopolímero (PPH) DOMOLEN 1040 N de la firma Domo (Bélgica).

Las fibras de yute con alto contenido en celulosa fueron suministradas por CELESA en forma de paneles prensados. Para el estudio se dispuso de tres tipos de tratamiento químico: fibra de yute crudo (UJ), derivatizado (DJ) y mercerizado (MJ)).La fibra de yute crudo se obtiene tras un tratamiento suave de deslignificación de las fibras, mientras que la mercerizada, además del anterior se somete a un severo tratamiento en disolución de sosa para obtener una fibra altamente rica en α-celulosa. La fibra de yute derivatizada se obtiene tras un tratamiento superficial que consiste en bloquear los grupos –OH de las fibras, con lo que se reduce la polaridad de las mismas.

Los aditivos compatibilizantes estudiados han sido uno de tipo organosilano, (vinil-silano) SILQUEST A-171 y otro tipo de injerto PP-g-MAH (POLYBOND 3200), ambos de la firma CROMPTON para favorecer la adhesión interfacial fibra-matriz.

El "debonding agents" BEROCELL 509 de EKA CHEMICALS se ha empleado para reducir los enlaces entre las fibras y permitir una mejor separación y dispersión de las mismas en la matriz polimérica. Se utiliza el antioxidante IRGANOX B 900 FF de Ciba para minimizar la degradación térmica del polímero durante su procesado.

Equipos utilizados.
Los equipos utilizados en la preparación y acondicionamiento de la fibra son los siguientes; molino triturador de cuchillas con paso de malla de 10 mm, turbomezclador VALTORTA tipo V1 y tolva-secadora de aire húmedo.

En el proceso de compounding se emplea una extrusora de doble husillo co-rotativa modelo WERNER & PFLEIDERER ZSK 25 de 25 mm de diámetro de husillo y relación L/D de 40 de la firma COPERION.

Para la inyección de probetas normalizadas según normas ISO se emplea la inyectora MATEU & SOLÉ METEOR 480/130 de 45 mm de diámetro de husillo, relación L/D = 18,5 y 130 Ton de fuerza de cierre.

Para la caracterización de los composites producidos a flexión se empleo un dinamómetro universal de ensayos, marca ZWICK modelo 1465 con capacidad máxima de 50 KN.

Para determinar la propiedades a resiliencia se dispuso de un péndulo universal de ensayos de la firma CEAST modelo RESIL 6545. El ensayo de impacto estudiado fue Charpy sin entalla a 23ºC con un péndulo de 4J.

Para determinación de la HDT se utilizó un equipo de la firma CEAST modelo 6505/000. Para todos los ensayos mecánicos y térmicos se ha seguido la correspondiente norma ISO-EN-UNE.

3. DISCUSION Y RESULTADOS.

Preparación de las fibras de Yute para su dosificación.
Para producir fibras de yute en un formato apto para su introducción en la extrusora se trituran paneles de fibra y después se repulpan con agua en un turbomezclador. En éste paso se añade a la mezcla durante la agitación el antioxidante y el "debonding agent", el dispersante o el agente de acoplamiento según el ensayo. Posteriormente se extrae la fibra y seca en la tolva secadora de aire forzado a 70ºC para reducir la humedad hasta el nivel deseado. El aspecto final de la fibra de yute se muestra en la figura 1. Con esta presentación es aceptable para su dosificación en la extrusora.

Figura 1 - Fibra de yute repulpada apta para compounding.

Preparación de las mezclas "compounding".
En el proceso de "compounding" se alimenta el polipropileno por la tolva principal a la extrusora, mientras que la alimentación de las fibras se realiza por el lateral, corriente arriba, después de que el PP se encuentre en estado fundido. Debido al cambio de formato en la fibra se logra obtener una dosificación constante de la misma mediante un dosificador gravimétrico.

Para ello se diseña una configuración con una zona de alta cizalla para disgregar los aglomerados de fibras que se producen y otra de distribución para obtener una mezcla lo más homogénea posible, también se introducen zonas de venteo para extraer los gases generados durante la extrusión, humedad y aire introducidos con las fibras.

La figura 2 muestra el aspecto de los pelets para composites con porcentajes de fibra en peso del 20 y 30%.

Fig. 2 - Compound con 20% de yute (Izq). Compound con 30% de yute (Dcha).

Influencia de la fibra de yute (MJ) sobre el PPB.

En primera instancia se realizan experimentos PPB y fibra de yute mercerizado (MJ) a dos porcentajes en peso, y se determina la influencia del "debonding agent" y de los compatibilizantes sobre las propiedades del material compuesto PPB+20%(MJ). En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos, los porcentajes de aditivos están referidos al porcentaje en peso (teórico) de fibra de yute.

Tabla 2. Resultados PPB+fibra de yute (MJ).

Muestra	% real Fibra de yute	Módulo de elasticidad (N/mm^2)	Esfuerzo en flexión (N/mm^2)	Resistencia al impacto (KJ/m^2)	HDT A (ºC)
PPB	-	1210	35,9	135	53
PPB+25%MJ	24,2	2750	55,0	29	95
PPB+20%MJ	19,2	2040	44,2	29	-
PPB+20%MJ+ 0,7%DEBOND.	21,9	2300	48,6	24	93
PPB+20%MJ+ 0,5%SILANO	19,6	1920	43,0	25	-
PPB+20%MJ+ 0,5%DEBOND. +0,5%SILANO	22,8	2260	49,1	24	-
PPB+20%MJ+ 25%PP-g-MAH	20,1	2260	56,4	33	92

Según los resultados obtenidos se puede afirmar que el valor del módulo elástico esta controlado por el contenido real en fibra de yute, aumentando su valor y por tanto la rigidez del composite al aumentar el contenido en fibra, no viéndose afectado prácticamente por la adición otros aditivos.

Según Rana et al. (1998) el efecto rigidizante se debe a que las fibras introducidas restringen el movimiento de las cadenas poliméricas la matriz, lo que conlleva a un

aumento de la rigidez del material. Con el aumento del contenido en fibra de yute también aumenta enormemente la temperatura de servicio HDT A, mientras que el esfuerzo en flexión tiene un aumento moderado. En cuanto a resistencia al impacto se observa una disminución drástica de la resistencia al introducir las fibras, efecto que se minimiza conforme aumenta el contenido en fibra.

Teniendo en cuenta estos resultados no se puede llegar a una conclusión acerca de la posible influencia de la adición del "debonding agent" y del vinil silano sobre las propiedades mecánicas del composite, ya que ésta se ve enmascarada por las diferencias en contenido de fibra de unas muestras a otras. Sin embargo al introducir el "coupling agent" de tipo injerto PP-g-MAH se observa un aumento considerable del esfuerzo en flexión capaz de soportar por el "composite", además de un aumento significativo en la resistencia al impacto sin afectar al valor del módulo elástico. Este efecto corrobora los resultados encontrados en la bibliografía (Rana et al. 1998), donde se pone de manifiesto la mejora de la adhesión interfacial fibra-matriz con el uso de estos aditivos.

Influencia de la fibra de yute sobre el PPH.

Partiendo de la base de los resultados de los ensayos con el material base "PPB" se realizan experimentos semejantes con el polipropileno homopolímero "PPH". La tabla 3 muestra los resultados de la influencia del "debonding agent" y el compatibilizante PP-g-MAH sobre los composites de PPH con fibras de yute (MJ).

Tabla 3. Propiedades de los composites de PPH+fibra de yute.

Muestra	% real fibra de yute	Módulo de elasticidad (N/mm^2)	Esfuerzo en flexión (N/mm^2)	Resistencia al impacto (KJ/m^2)	HDT A (ºC)
PPH	-	1470	45,4	118	65
PPH+25%MJ+ 0,5%DEBOND.	25,0	2940	61,1	29	-
PPH+20%MJ+ 1%DEBOND.	20,1	2690	59,8	32	95

En la tabla 3 se observa, como cabía esperar, que las propiedades del PP homopolímero son superiores al copolímero exceptuando la resistencia a impacto. Se observa la misma tendencia en las propiedades mecánicas que en el PPB al introducir las fibras de yute y al incrementar el contenido en los composites.

Se realiza un análisis de la dosis óptima de "debonding agent", fijándo ésta en un 1% respecto al porcentaje de fibra en peso, ya que se observa una leve mejora en resistencia a la flexión y a impacto. En cuanto a la adición del PP-g-MAH, igual que ocurría con el PPB, su adición tiene una clara influencia clara sobre la resistencia a la flexión e impacto del composite, sin afectar prácticamente al módulo de flexión. Estos datos ponen de manifiesto la compatibilización entre ambas fases fibra y matriz polimérica, con lo que se mejora la transferencia de esfuerzos desde la matriz hacia las fibras a través de la interfase.

La tabla 4 muestra las propiedades de diferentes composites preparados con fibras de yute con distintos tratamientos químicos.

Tabla 4. Influencia del tipo de tratamiento de la fibra sobre composites de PPH y fibra de yute.

Muestra	% real fibra de yute	Módulo de elasticidad (N/mm^2)	Esfuerzo en flexión (N/mm^2)	Resistencia al impacto (KJ/m^2)	HDT A (ºC)
PPH+20%MJ+ 1%DEBOND.+ 25%PP-g-MAH	19,6	2460	68,7	36	105
PPH+20%UJ+ 25%PP-g-MAH	-	2720	67,9	39	105
PPH+20%DJ+ 25%PP-g-MAH	-	2810	67,7	37	102

Si se comparan las propiedades de los composites obtenidos con distintas fibras de yute, se observa que el de yute crudo (UJ) es el que tiene mayor resistencia al impacto y mayor HDT, además de un módulo superior al del composite realizado con yute (MJ), mientras que el producido con yute (DJ) estaría en una posición intermedia.

Otro efecto que se observa es la menor coloración y olor en los composites producidos con fibras (UJ) y (DJ) que los producidos con fibra (DJ). Esto lleva a pensar que el tratamiento de mercerización resulta en fibras con menor estabilidad térmica que los otros tratamientos testados, lo que conlleva a una mayor degradación y producción de volátiles durante las operaciones de "compounding" e inyección.

4. CONCLUSIONES

La producción de composites con propiedades constantes utilizando fibras naturales es de gran complejidad debido a la variabilidad de propiedades de las fibras y de los problemas dosificación. Con el sistema de preparación de fibras propuesto por AIMPLAS se soluciona el problema de la dosificación en el proceso de compounding, pudiendo trabajar de forma convencional con dosificadores gravimétricos estándar.

El valor del módulo de flexión esta controlado por el contenido en fibra en el composite, aumentando la rigidez y la fragilidad del material con el porcentaje en peso de la fibra.

La adición de agentes coupling de tipo organosilanos, según el método propuesto de preparación de fibras, no provoca cambios significativos en las propiedades del composite.

La adición de PP-g-MAH mejora significativamente la resistencia a la flexión y resistencia a impacto charpy sin entalla del composite, lo que pone de manifiesto la compatibilización del sistema matriz - fibra.

El empleo de fibra de yute crudo (UJ) o derivatizado (DJ), resulta en composites con mejores propiedades que los producidos con yute mercerizado (MJ), que parece perder estabilidad termomecánica frente a los otros dos tratamientos de fibra probados.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se enmarca dentro del Proyecto EUREKA 2815- "*New and environmental friendly natural fibre injection moulded components for the automotive industry*".

Agradecer la colaboración del Ministerio de Industria por su apoyo y al resto de empresas e instituciones que han participado en el proyecto EUREKA: FAURECIA, CELESA, CRIF, UDG, y DOMO.

REFERENCIAS

A. K. BLEDZKI Y J. GASSAN (1999). Composites reinforced with cellulose based fibres. Progress in polymer science, vol. 24, pp. 221-274.

R. M. ROWELL Y HARRY P. STOUT (1998). Jute and kenaf. Handbook of fiber chemistry, chapter 7, pp. 465-504.

D. NABI SAHEB Y J. P. JOG (1999). Natural fiber composites: a review. Advances in Polymer Technology, Vol. 18, Nº 4, pp. 351-363.

A.K. RANA, A. MANDAL, B.C. MITRA, R. JACOBSON, R. ROWELL Y A.N. BANERJEE (1998). Short jute fiber-reinforced polypropylene composites: effect of compatibilizer. Journal of Applied Polymer Science, Vol, 69, pp. 329-338.

Efecto de la composición de materiales compuestos poliolefina/fibras de celulosa sobre su comportamiento elasto-plástico ante sucesos de impacto

Carlos González Sánchez*, Pablo García Huerta, Marcos González Quesada
Departamento de Ingeniería Química y TMA
Antonio Argüelles
Departamento de Construcción e Ingeniería de Fabricación
Universidad de Oviedo, España

RESUMEN

Los materiales compuestos de matriz plástica reforzados con fibras de origen vegetal vienen siendo objeto de un creciente interés como posible alternativa a materiales tradicionales con mayor coste y densidad, utilizados en la actualidad en diversas aplicaciones (automoción y construcción, entre otras). Sin embargo, su resistencia al impacto debería de ser mejorada, con objeto de ampliar su posible espectro de aplicaciones. El presente trabajo se centra en el estudio de la relación entre composición y estructura, y comportamiento ante sucesos de impacto, de materiales compuestos de matriz poliolefínica –polipropileno- reforzados con fibras de celulosa de eucalipto blanqueado y fibras de eucalipto blanqueado y refinado. Matriz y refuerzo se han mezclado, y amasado en una extrusora de doble husillo obteniéndose el correspondiente material compuesto en forma de granza que, seguidamente, se ha sometido a moldeo por inyección. Se han obtenido materiales compuestos con porcentajes de fibra de celulosa del 30, 40 y 50%, en peso, sin y con distintos tipos de agentes de acoplamiento. Las probetas, previamente acondicionadas, han sido sometidas a ensayos de impacto instrumentado, utilizando una torre de caída de peso. Así, se han obtenido las correspondientes curvas fuerza vs deformación, con el objetivo de determinar cómo tiene lugar la rotura del material, la cual se ha clasificado como frágil/dúctil. Además, se ha determinado un aumento de las propiedades de impacto al disminuir el porcentaje de fibras en el material compuesto y al disminuir el peso molecular de la matriz de polipropileno. La utilización de fibra refinada sólo mejora la resistencia al impacto en materiales compuestos con un 50% de fibras, mientras que la utilización de agentes de acoplamiento no produce una mejora consistente de las propiedades de impacto.

1. INTRODUCCIÓN

Dentro del conjunto formado por los materiales compuestos ingenieriles, los materiales compuestos de matriz plástica reforzados con fibras de origen vegetal están siendo objeto de un creciente esfuerzo investigador, con la finalidad de mejorar sus propiedades. Los materiales compuestos con matriz plástica han sido tradicionalmente reforzados con fibras sintéticas, tales como vidrio, carbono y aramida. También existen

gran número de investigaciones acerca de rellenos de tipo inorgánico, como son mica y talco.

Las fibras de origen vegetal se presentan como una alternativa a estos refuerzos, con una serie de ventajas inherentes a ellas, como son su baja densidad y en consecuencia elevadas propiedades específicas, carácter renovable y baja abrasión en los equipos de procesamiento, amén de su bajo coste.

Por ello, resulta de especial interés ahondar en una de las propiedades más difícilmente caracterizables de los sólidos, esto es, su respuesta ante solicitaciones de impacto. En este trabajo se estudia el comportamiento ante este tipo de esfuerzo de materiales compuestos de matriz poliolefínica –polipropileno- reforzados con fibras de celulosa de eucalipto.

Definida como la energía involucrada en la fractura de una pieza a elevadas velocidades de deformación, la resistencia al impacto no constituye una propiedad fundamental del material, depende de una cantidad abundante de parámetros, y su determinación suele conducir a una dispersión de resultados excesivamente grande.

Las pruebas de impacto con péndulos convencionales (Charpy, Izod) tienen la desventaja de que permiten obtener un único valor de energía total involucrada en la fractura, y no dan información del comportamiento del material desde un punto de vista elasto-plástico.

Así, el proveer a los equipos con captadores de fuerza y velocidad adecuados, y de un sistema de adquisición de datos de elevada velocidad, permite recoger una serie de informaciones muy útiles para comprender cómo se comporta el material ante un impacto (Martínez 1988).

Mediante la instrumentación de los equipos de impacto, se consigue la determinación de la variación de la fuerza y de la energía durante todo el proceso y se pueden determinar las curvas fuerza vs desplazamiento y energía vs tiempo. Estas curvas permiten distinguir las energías involucradas en el proceso de impacto, es decir, distinguir entre los mecanismos que utiliza el material para disipar una cantidad relativamente grande de energía en un suceso que apenas dura unos milisegundos.

Estas energías son fundamentalmente tres:

1. Elástica. Es la energía absorbida en la zona en la que el material se comporta elásticamente.

2. Plástica. Es la energía absorbida cuando el material se deforma plásticamente.

3. Propagación de la grieta. Es la energía absorbida durante la propagación de la grieta que da lugar a la fractura del material.

Las dos primeras constituyen lo que se conoce como energía de iniciación de la fractura, mientras que la última se conoce como energía de propagación de la fractura. De una forma general, las fases descritas son las típicas de un comportamiento de rotura

de un material, de forma que cuanto más frágil es, menor es la contribución de las componentes plástica y propagativa (Charro 2000, Martínez 1988).

Además, es necesario que el equipo esté diseñado de forma que las pérdidas por fricción del percutor y sus vibraciones sean mínimas e insignificantes comparadas con la energía total. En último lugar, otra contribución a la energía involucrada en el impacto es la necesaria para la impulsión de los trozos de probeta rotos durante el impacto. De forma general, y más aún para equipos de caída de peso, esta contribución es despreciable.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales y equipo experimental

En el presente trabajo se han utilizado como matrices plásticas dos poliolefinas (polipropilenos MOPLEN 500N y HP 648 U, suministrados por BASELL). Como refuerzo se han utilizado fibras de eucalipto blanqueado, y de eucalipto blanqueado y refinado (ºSR 45). Se han empleado, además, dos agentes de acoplamiento comerciales, una polietilenimina (PEI-2) de BASF Española, y un polipropileno maleado (MAPP) de EASTMAN Chemical.

El polipropileno, las fibras y el agente de acoplamiento (en los experimentos en que se ha utilizado) han sido mezclados y amasados en una extrusora de doble husillo conectada en serie con una bañera de enfriamiento y una granceadora de cuchillas. Posteriormente, la granza obtenida ha sido sometida a un proceso de moldeo por inyección para obtener probetas multipropósito según la norma ISO 3167, utilizando una máquina de inyección modelo Mateu & Solé 120/45.

2.2 Condiciones de ensayo

Los ensayos de impacto se ha realizado sometiendo las probetas a flexión en tres puntos de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 179-2 en una torre de caída de peso instrumentada CEAST. Las probetas utilizadas, de dimensiones 100x10x4 mm han sido obtenidas a partir de las probetas multipropósito inyectadas.

Se han obtenido las curvas fuerza vs desplazamiento de los materiales compuestos procesados, con el objeto de determinar cómo evoluciona el proceso de rotura del material durante el impacto.

La energía aplicada por el percutor del equipo de ensayo varía entre 0.82-2.06 J, para ajustar esta energía a la absorbida por la probeta, y situarla en un intervalo de medida adecuado, puede optarse por modificar la masa asociada al percutor o por variar su altura de caída con los límites propios del equipo de ensayo. Los ensayos se llevaron a cabo a una temperatura de 23ºC y la cara de la probeta sobre la que se realizó el impacto fue la correspondiente a su espesor (impacto “edgewise”).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Comportamiento general de los materiales

Los resultados experimentales obtenidos para los materiales compuestos estudiados se encuentran recogidos en las Figs. 1, 2 y 3. En la Fig. 1 aparecen los valores de energía

de impacto obtenidos para los materiales compuestos con los dos tipos de fibra (blanqueada, y blanqueada y refinada) utilizados, mientras que en las Figs. 2 y 3 se representa el efecto de la adición de agentes de acoplamiento a los materiales compuestos.

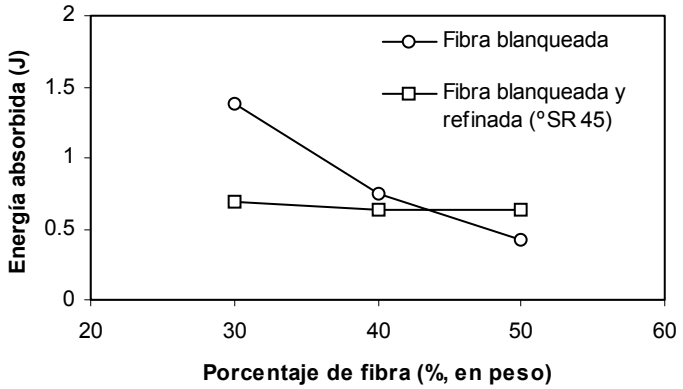


Fig. 1 – Energía de impacto absorbida en función del porcentaje de fibras. Isolíneas: Tipo de fibra.

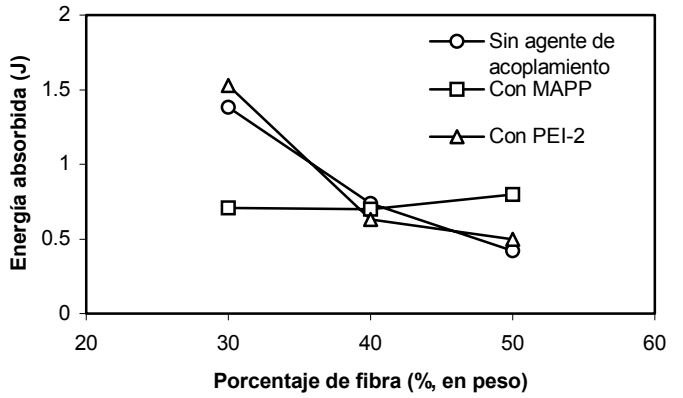


Fig. 2 – Energía de impacto absorbida en función del pocentaje de fibra blanqueada. Isolíneas: Agente de acoplamiento.

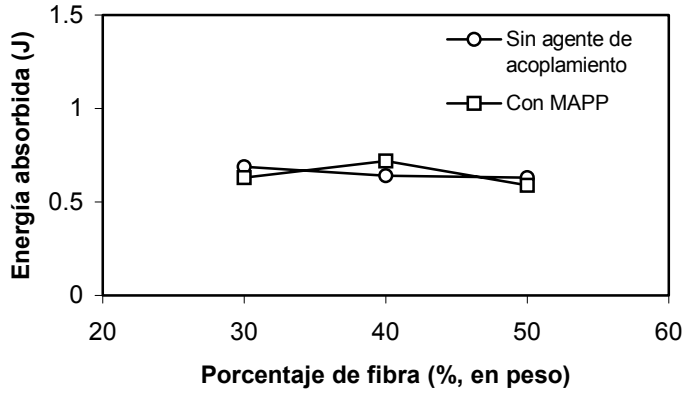


Fig. 3 – Energía de impacto absorbida en función del porcentaje de fibra blanqueada y refinada. Isolíneas: Agente de acoplamiento.

En la Fig. 4 se puede observar la curva fuerza vs deformación obtenida para un material compuesto de matriz MOPLEN HP 648U y con un 40% de refuerzo de fibra de eucalipto blanqueada. Todos los materiales compuestos ensayados presentan de una forma cualitativa el mismo comportamiento al impacto. Éste, puede ser clasificado como frágil/dúctil (slight cracking). La probeta se rompe mostrando signos de deformación plástica, así como grietas menores sin propagación de la fractura (Martínez 1988). De esta forma, la fricción dinámica de la interfase fibra-matriz una vez que se ha producido el despegado entre ambas es baja, por lo que la energía absorbida en el impacto es baja.

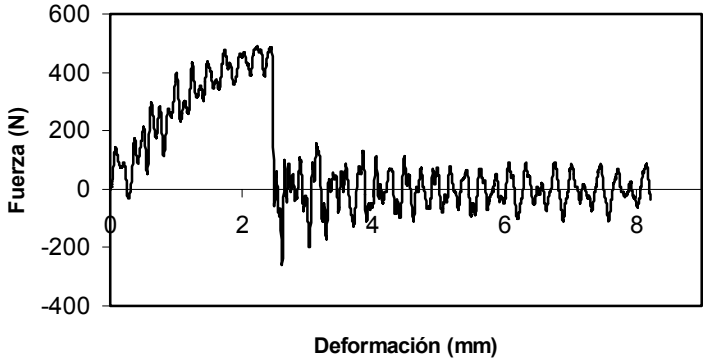


Fig 4 – Curva fuerza vs deformación para el material compuesto con matriz MOPLEN HP 648U, con un 40% de refuerzo de fibra de eucalipto blanqueada.

Además, se observa que la práctica totalidad de la energía consumida en el impacto corresponde a la energía de iniciación de la fractura, es decir a las componentes elásticas y plásticas enunciadas en el apartado 1 de este trabajo. Por su parte, la energía involucrada en la propagación de la grieta es inapreciable.

La energía absorbida en un suceso de impacto sin entalladura sobre materiales compuestos polipropileno/fibras de celulosa corresponde, con un pequeño margen de error, a la energía de iniciación de la fractura (Charro 2000). Esta afirmación es corroborada por los resultados obtenidos para los materiales compuestos objeto de este estudio mediante técnicas de impacto instrumentado.

3.2 Influencia de los parámetros estudiados

Se ha estudiado la influencia de diversos factores sobre las propiedades de impacto, como son: el tipo y porcentaje de fibra utilizada, el tipo de matriz y la presencia o no de agente de acoplamiento.

En la Fig. 5 se puede observar el descenso de la energía de impacto (área bajo la curva fuerza vs deformación) al aumentar el porcentaje de fibras del material compuesto con matriz MOPLEN HP 648U. Situaciones análogas a ésta se repiten para el resto de materiales estudiados.

Se observa como las curvas se superponen mientras no se produce la rotura del material, la cual tiene lugar más tardíamente, y por tanto a mayor deformación, para los materiales compuestos con menor porcentaje de fibras. La mayor resistencia al impacto de éstos se debe, así, a su mayor deformación plástica, consecuencia de la menor impedimento impuesto por parte de las fibras a la reacomodación de las cadenas macromoleculares de la matriz polimérica.

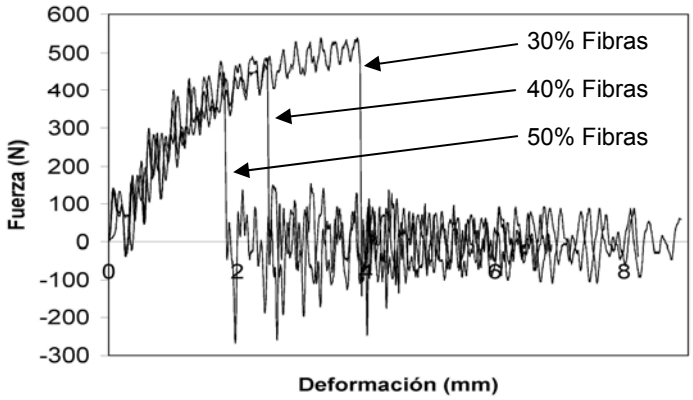


Fig. 5 – Curvas fuerza vs deformación para materiales compuestos con matriz MOPLEN HP 648U. Isolíneas: Porcentaje de refuerzo de fibra blanqueada sin refinar.

Se analizó el efecto que sobre la resistencia al impacto tenían dos tipos de fibras diferentes, de eucalipto blanqueada sin refinar y refinada. Como se aprecia en la Fig. 1, los materiales compuestos con fibras refinadas presentaron mejores propiedades de impacto para elevados porcentajes de refuerzo (50%). En otros casos, la energía de impacto es superior cuando el refuerzo es fibra blanqueada sin refinar.

La explicación a este comportamiento se debe a que el mayor área superficial de las fibras refinadas no logra compensar la desventaja de su menor longitud, obteniéndose peores propiedades de impacto. Sin embargo, para elevadas concentraciones de fibra, la atrición de las fibras durante el procesamiento es mayor, con lo que las longitudes finales de ambos tipos de fibras tienden a igualarse, predominando el efecto del mayor área superficial de las fibras refinadas.

Se ha estudiado el efecto de dos matrices poliméricas, observándose que aquella con menor peso molecular –mayor índice de fluidez- presentaba una mayor energía absorbida durante el impacto. En la Fig. 6 se observan las curvas fuerza vs deformación para materiales compuestos con un mismo porcentaje de fibras (30%), pero con diferente matriz poliolefínica. Se observa cómo la contribución plástica a la absorción de energía durante el impacto es mayor para la matriz MOPLEN HP 648U que para la MOPLEN 500N, lo que se traduce en una mayor energía absorbida durante el impacto.

La mayor movilidad de las cadenas macromoleculares de los polímeros con menor peso molecular hace que la reacomodación de éstas ante un suceso de impacto sea más rápida y se vea menos impedida, disipando más fácilmente la energía absorbida.

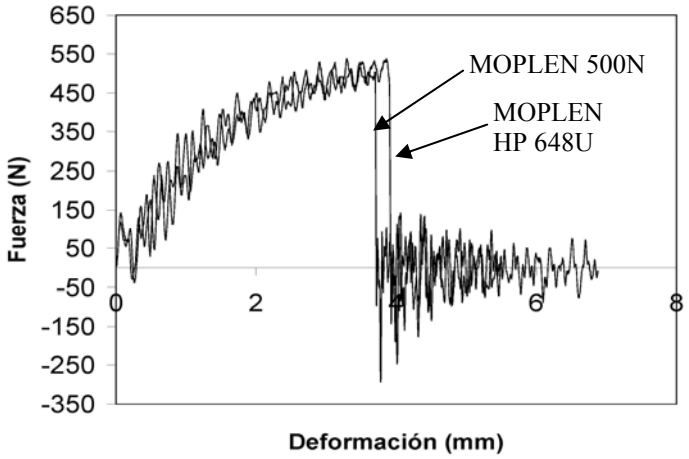


Fig. 6 – Curvas fuerza vs deformación de materiales compuestos con un 30% de fibra de eucalipto blanqueada sin refinar. Isolíneas: Tipo de matriz.

Se estudió la adición de dos agentes de acoplamiento, como medio para estudiar la adhesión fibra-matriz. La variabilidad de los resultados experimentales no permite establecer una teoría clara. Si bien se observó un aumento en la resistencia al impacto para ciertos porcentajes de fibras, ésta no se considera consistente ni suficientemente elevada para ser tenida en consideración. Esta situación se atribuye, principalmente, a que la interfase matriz-agente de acoplamiento-refuerzo lograda con estos agentes de acoplamiento resulta excesivamente rígida.

La respuesta al impacto no sólo depende de las propiedades de la matriz y de las fibras, sino también de la naturaleza de la unión entre ellas. En este sentido, y a pesar de la

mejora general de propiedades que produce, la utilización de agentes de acoplamiento da lugar a un descenso de la resistencia al impacto (Sarkar et al. 2002, Wambua et al. 2003).

4. CONCLUSIONES

1. La resistencia al impacto de los materiales compuestos de matriz polipropileno reforzados con fibras de eucalipto blanqueadas sin refinar y refinadas disminuye al aumentar el porcentaje de refuerzo.
2. El empleo de fibra de eucalipto blanqueada y refinada sólo mejora las propiedades de impacto con respecto a la fibra blanqueada para los materiales con un refuerzo del 50%
3. La utilización de una matriz de menor peso molecular –mayor índice de fluidez- da lugar a una energía de impacto superior.
4. La interfase matriz-agente de acoplamiento-refuerzo creada con la adición de MAPP y de PEI-2 resulta excesivamente rígida como para lograr una mejora sensible de las propiedades de impacto.

AGRADECIMIENTOS
Los autores hacen constar su agradecimiento a la CICYT por el apoyo financiero recibido para la realización de estas investigaciones en el marco del proyecto ref. MAT 2000-0690, así como a la Unión Europea por la financiación del proyecto ref.G5RD-CT2000-00337.

REFERENCIAS

CHARRO, L. M. (2000). Desarrollo de Procedimientos y Formulaciones para la Obtención de Materiales Compuestos a partir de Polipropileno y Fibras de Celulosa Residuales. *Tesis Doctoral*, Universidad de Oviedo, Oviedo.

MARTÍNEZ, A. B. (1988). Técnicas de Impacto de Materiales Plásticos y Compuestos. *Universidad Politécnica de Cataluña*, Barcelona.

SARKAR, B. K., RAY, D., BOSE, N. R. (2002). Impact Fatigue Behaviour of Vinylester Resin Matrix Composites Reinforced With Alkali Treated Jute Fibres. *Composites Part A, 33, pp. 233-241.*

TJONG, S. C., SHEN, J. S., LI, R. K. Y. (1996). Morphological Behaviour and Instrumented Dart Impact Properties of β-Crystalline-phase Polypropylene. *Polymer, Vol. 37, nº 12, 2309-2316.*

WAMBUA, P., IVENS, J., VERPOEST, I. (2003). Natural Fibres: Can They Replace Glass in Fibre Reinforced Plastics*?*. *Composites Science and Technology, 63, pp. 1259-1264.*

Desarrollo de materiales termoconformables con biopolímeros en base almidón y fibras naturales.

Chelo Escrig, Luis Roca, Luisa Gil, Cesar Gadea, Nuría Lopez.
Instituto Tecnológico del Plástico Parc Tecnològic C/Gustave Eiffel, 4
46980 Paterna (València)

RESUMEN

La mayoría de los estudios para los compuestos de biopolímeros con base almidón y fibras naturales se han centrado en el proceso de inyección. El objetivo de este trabajo es conferir al material las propiedades necesarias para obtener envases semirigidos mediante el proceso de extrusión.

Las nuevas propiedades que se esperan conseguir con estos compuestos son: una mayor temperatura de uso y una mayor rigidez del material sin perder sus propiedades termoconformables del material termoplástico.

Las diferentes fibras utilizadas son *Yute, Lino, Kenaf, Cañamo, Linaza y Algodón* procedentes de residuos industriales y agrícolas y dos tipos de materiales termoplásticos en base almidón.
El trabajo se ha dividido en diferentes fases:

-*Preparación de las fibras.* Debido a que estas fibras son productos de desecho de cultivos o subproductos industriales, presentan una morfología muy compleja que impide su incorporación directa en la matriz polimérica. En este trabajo se ha seleccionado y estudiado diferentes tipos de tratamientos.

-*Preparación del compuesto*. Para ello se ha empleado una extrusora de doble husillo corrotante, teniéndose en cuenta para su optimización los siguientes parámetros: diseño de husillo, distribución de temperaturas, forma de alimentación de cada una de las fibras y estudio del porcentaje de fibra más adecuado.

- *Obtención de la lámina: Se ha obtenido* con una extrusora monohusillo, se ha *termoconformado* posteriormente y finalmente se ha *caracterizado el producto obtenido* mediante ensayos mecánicos y térmicos.

1. INTRODUCCIÓN

Con los materiales biodegradables en base almidón es posible obtener laminas y posteriormente piezas termoconformados pero con el simple material, el producto obtenido tiene poca resistencia debido a su bajo Modulo de Young (1.400 MPa del Materbi KE03 frente a los 3.000 MPa de un HIPS).

Mohanty et al. (2000) han desarrollado composites de yute con materiales biodegradables tipo BIOPOL. Mientras que Jonson et al. 2003 y Yang et al 2003 han trabajado con MATERBI y fibras y cargas naturales. En todos los composites

preparados se observa un incremento sustancial de las propiedades mecánica, junto con una reducción destacable de la resistencia a impacto.

Los citados estudios se centran en la preparación y caracterización de los composites pero no se profundiza en el procesado de extrusión ni en el de termoconformado. Por otro lado, las fibras naturales debido a sus características inherentes (variabilidad de tamaños, formas y composición) requieren de estudios más profundos para su implantación industrial donde se incluya el tipo de proceso y los requerimientos del producto final.

Así pues, atendiendo a la estructura química y las aplicaciones más comunes de estos compuestos es fácilmente predecible que los materiales basados en almidones (Mater Bi K03B1 y Mater Bi NF01U) serán los que confieran al conjunto unas mayores resistencia.

2. EXPERIMENTAL

2.1.Selección de los materiales utilizados

En la siguiente tabla se recogen las características físicas y mecánicas de los materiales biodegradables en base almidón seleccionados para el presente trabajo.

Tabla 1. Propiedades de los materiales biodegradables seleccionados.

	Mater Bi KE 03B1	Mater Bi NF01U
Índice de fluidez (g/10min)	8.5 (160ºC/5 Kg)	3 (150 ºC / 5 Kg)
Densidad (g/cm^3)	1.16	1.3
Temperatura de fundido (ºC)	150	110
Resistencia rotura (MPa)	18	24
Deformación a rotura (%)	150	560
Modulo Elástico tracción (MPa)	1400	95

Las cargas/fibras elegidas para el presente estudio han sido: ***Yute deslignificado, Lino deslignificado, Kenaf, Cáñamo, Linaza y Algodón***. Los proveedores y los diferentes módulos elásticos en tracción (Hassan et al. 2002) de las diferentes fibras se muestra en las tabla 2.

Tabla 2. Proveedores y Modulo elástico en tracción de las diferentes fibras.

Fibras Naturales	Proveedor	Ef (GPa)
Yute deslignificado	Celulosa de Levante (España)	60
Lino deslignificado	Celulosa de Levante (España)	70
Kenaf	KEFI (Italia)	40
Cáñamo	Hempcore (UK)	50
Linaza	Biocomposite Center (UK)	---
Algodón	Alcorcetex (España)	12

De acuerdo con la información aportada por los suministradores, las fibras

seleccionadas abarcan un rango importante de morfologías y costes, es decir, se han estudiado fibras no manipuladas de bajo coste y relación de forma, hasta fibras manipuladas químicamente con un coste medio y una excelente relación de forma.

2.2 Equipamiento utilizado.

La caracterización de las diferentes fibras se ha realizado mediante un Microscopio Óptico LEICA modelo LEITZ DM RX2.

Para la peletización de las fibras La máquina utilizada para este proceso fue una peletizadora estándar de laboratorio de la firma Kahl.

La preparación del compuesto se llevó acabo con una extrusora corrotativa modelo W&P ZSK 25 de la firma Coperion con las siguientes características; diámetro de husillos de 25 mm , una relación L / D de 40 y dotada de una configuración de husillos modular.

Para el análisis de las diferentes mezclas, se prepararon las probetas utilizando una Prensa de Platos Calientes de la firma COLLIN..

El análisis dinamo-mecánico (DMTA) sobre las mezclas realizadas se realizó en un equipo de la firma TA instruments modelo DMA 2980. El rango de temperaturas utilizado va desde 30 a 70 ºC.

A partir de estos compuestos se realizaron láminas con el siguiente equipamiento: una extrusora monohusillo de diámetro = 25 mm y una longitud de 25 diámetros, un cabezal de lámina plana tipo percha y una calandra con rodillos en forma de "I" con capacidad de variación en velocidad de giro y de movimiento en dirección vertical.

Estas láminas se analizaron mecánicamente con la maquina universal de ensayos ZWICK Mod. 1465 con célula de carga de 2 KN y mordazas neumáticas. La probeta utilizada es la probeta tipo 5 según norma UNE EN ISO 527 – 3.

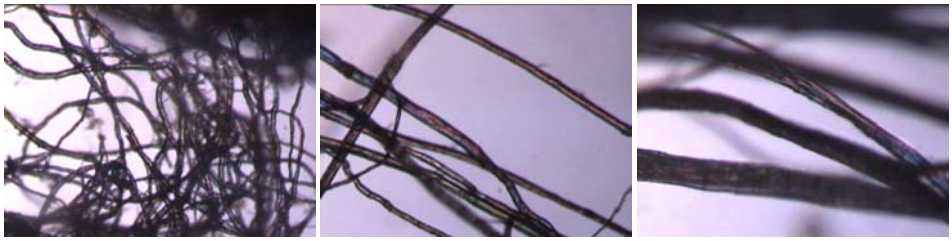
Las láminas obtenidas fueron termoconformadas para obtener envases semirigidos mediante una termoconformadora con vacío modelo MO – 150-6-PT, de la firma Molde Proto.

3. RESULTADOS

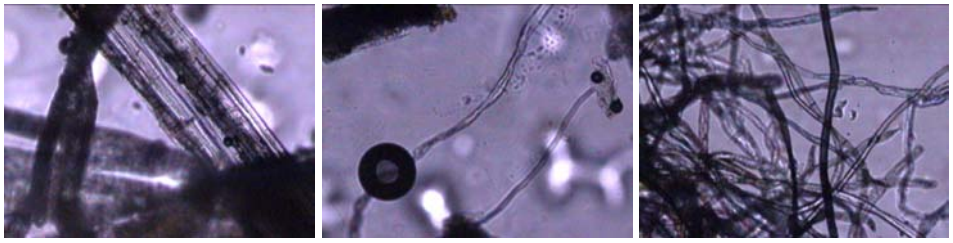
3.1 Caracterización y preparación de las fibras

La figura 1 muestra la caracterización de las fibras mediante microscopia óptica. Esta nos ha permitido estudiar los parámetros estructurales de las diferentes fibras.

La estructura de las fibras viene dada por la relación de forma. Este parámetro tienen una gran influencia sobre las propiedades mecánicas del compuesto. La tabla 3 muestra las características morfológicas de las diferentes fibras



a) Yute b) Lino c) Kenaf



d) Cáñamo e) Linaza f) Algodón

Fig. 1 - Microscopia óptica de las fibras utilizadas (x100)

Tabla 3. Relación de forma de las fibras seleccionadas

Muestra	Diámetro (mm)	Longitud (mm)	Relación de forma
Yute	0.01	2 - 10	200 – 1000
Lino	0.02	3 -10	150 – 500
Kenaf	0.1 – 0.2	5-15	25 – 150
Cañamo	0.005 – 0.15	0.5 – 1.5	10 - 300
Linaza	2 - 4	Aglomerados no se puede medir	
Algodón	0.005 – 0.030	2 – 4	100 - 800

Fig. 2 – Diferentes muestras peletizadas.

Las fibras presentan una estructura entrelazada y de baja densidad aparente, con esta forma no es posible alimentar de una forma homogénea a la extrusora. Por ese motivo para poder dosificar la fibra es necesario modificar la presentación de las mismas. Para ello se ha empleado un equipo de peletización.

La figura 2 muestra el aspecto de los pelets obtenidos de cada una de las fibras estudiadas. El aspecto y la consistencia del pelet depende del tipo de fibra empleada. Los mejores resultados se han obtenido con las fibras tratadas químicamente (yute y lino) mientras que las peores se obtienen con las fibras de menor relación de forma, la linaza y el Kenaf.

3.2 Preparación de los composites Mater bi + fibras naturales.

La configuración de husillo elegida para la realización del compounding, se ha realizado de acuerdo con la particularidad de las fibra y del polímero. Necesidad de una alta capacidad de mezcla dispersiva para separar las fibras individualmente y de una alta mezcla distributiva para homogeneizar en el seno de la matriz estas fibras individualizadas.

Para el presente estudio, se han preparado 12 mezclas o compuestos de los dos Mater Bi y las seis fibras seleccionadas. El porcentaje se ha fijado en el 10% en peso.

No se ha observado en ningún caso degradación térmica de los diferentes compuestos. A simple vista se observa una buena dispersión de las fibras en el polímero.

3.3 Caracterización de los compuestos obtenidos

Ensayos dinamo-mecánicos DMTA.

La caracterización dinámico-mecánica de los composites de Mater Bi con fibras naturales se realizó a partir de probetas mecanizadas sobre placa fabricadas por prensado en caliente.

La figura 3 muestra la variación del módulo de Young o módulo de almacenamiento (E') con la temperatura para los compuestos preparados. El valor de E' se incrementa en los composites que contienen carga a excepción de la linaza y el algodón en el caso del Mater Bi KE.

A partir de las graficas de la figura 3 se puede concluir que:

- ✓ El módulo de almacenamiento de los compuestos con Mater Bi KE, es mucho mayor que el modulo que presentan los compuestos de Mater Bi N.
- ✓ Los mayores incrementos en la rigidez se producen sobre los compuestos con Mater Bi N y con las fibras de Yute, Kenaf y Cáñamo. Estos materiales son los presentan el mayor modulo elástico en tracción (Hassan et al. 2000).
- ✓ La fibra de algodón presenta una morfología con una alta relación de forma, sin embargo, su poder de refuerzo es bajo debido principalmente un bajo módulo de tensión.

- ✓ La rigidez obtenida con el Lino es similar a la del algodón. Una posible causa es que el lino presenta tras el proceso de compounding una menor relación de forma.

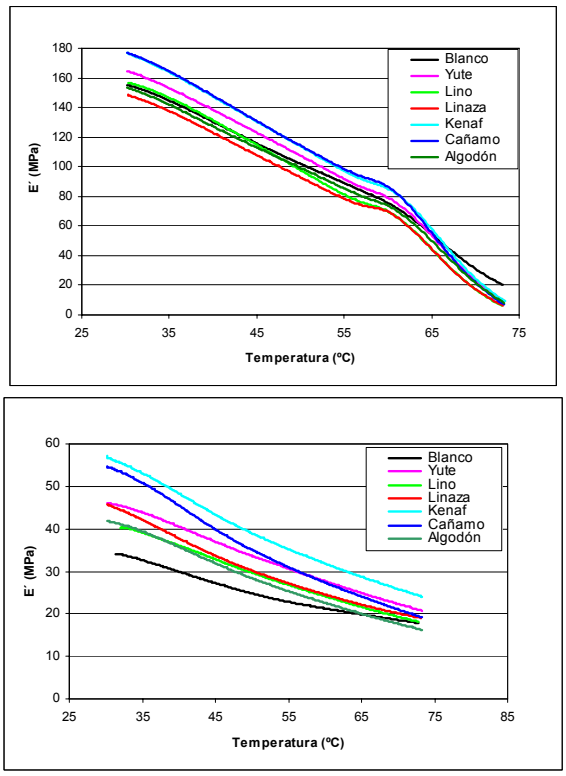


Fig. 3- DMA de las mezclas de Mater Bi KE (izq.) y Mater Bi N (der.)

3.4 Obtención y caracterización de la lámina

Los parámetros de procesado de las diferentes mezclas, durante la extrusión de lámina plana, se ajustaron y optimizaron a los requerimientos del material según recomendaciones del fabricantes del polímero y a nuestra experiencia en este campo. En todas las láminas obtenidas no se observa ninguna degradación aparente.

La tabla 4 muestra los resultados de la caracterización mecánica de las láminas monocapa obtenidas. Para la caracterización se ha seguido el procedimiento descrito en la correspondiente norma UNE-EN- ISO.

A partir de los datos de la tabla 4 se observa:

- ✓ Las láminas obtenidas con el Mater Bi KE y los diferentes porcentajes de fibra muestran una rigidez muy elevada con un alargamiento nulo, de acuerdo con los resultados obtenidos en el DMTA.
- ✓ En el caso del Mater Bi N, la mayor viscosidad permite incrementar la capacidad

de transporte de las fibras. Por otra parte debido a su mayor peso molecular la capacidad de "entanglement" sobre las fibras es mas fuerte, confiriéndole a las láminas obtenidas un mayor incremento en porcentaje del modulo de almacenamiento, como se detalla en la figura 3 y mayores propiedades elásticas.

Tabla 4. Ensayos mecánicos realizados a las diferentes láminas.

POLIMERO	FIBRA	Fluencia (Mpa)	% Fluencia	R rot (MPa)	% a Rotura
Mater Bi KE	Ninguna	29,67	1,21	19,4	317,66
Mater Bi KE	Yute	10,45	0	10,45	0
Mater Bi KE	Lino	0,06	0	0,06	0
Mater Bi KE	Kenaf	0,04	0	0,04	0
Mater Bi KE	Cañamo	0,63	0	0,63	0
Mater Bi KE	Linaza	0	0	0	0
Mater Bi KE	Algodón	4,65	0	4,65	0
Mater Bi N	Ninguna	7,49	6,59	7,98	575,66
Mater Bi N	Yute	9,11	6,34	7,55	8,27
Mater Bi N	Lino	6,05	6,4	3,55	109,63
Mater Bi N	Kenaf	9,41	6,82	8,04	8,38
Mater Bi N	Cañamo	11,09	6,95	10,65	8,02
Mater Bi N	Linaza	7,54	7,32	5,52	15,21
Mater Bi N	Algodón	6,9	7,49	5,39	16,38

Por todo ello, se continuara el proyecto trabajando con esta última matriz polimérica, Mater Bi N.

3.5 Termoconformado

Con las diferentes láminas obtenidas con el MATERBI N se han obtenido piezas termoconformadas. A continuación, en la tabla 5, se engloban las características mecánicas y las observaciones en el proceso de termoconformado para cada una de las láminas.

Tabla 5. Análisis de las piezas obtenidas por termoconformado.

Muestra	Tra. Termoformado	Módulo almac. (MPa)	Alargamiento Rotura (%)	Características de las piezas.
Blanco	---	34.08	575,66	
Yute	144 - 159	45.64	8,27	No se puede termoconformar, por los aglomerados.
Lino	**138** - 164	40.28	109,63	- Alto rango de temperatura de procesado. - Piezas con poca consistencia
Linaza	141 - 150	44.80	15.21	- Alto rango de temperatura de procesado. - Piezas con mejor consistencia que el Lino.
Kenaf	154 - **175**	54.04	8,38	- Alto rango de temperatura de procesado. - Piezas con mejor consistencia que la linaza y algodón.
Cañamo	188	53.81	8,02	- Pieza con consistencia similar la kenaf, copia con menor nitidez el molde
Algodón	**150** - 170	41.38	16,38	- Alto rango de temperatura de procesado. - Piezas con consistencia similar a la Linaza.

Algunas muestras de piezas termoconformadas se muestran en las figura 4.

a) Kenaf b) Linaza c) Algodón

Fig. 4 – Muestras obtenidas mediante termoconformado

CONCLUSIONES

- ✓ Los compuestos con Mater Bi KE muestran dificultad para ser termoconformados debido a su alta rigidez..
- ✓ El uso de fibras naturales sobre el Mater Bi N incrementa la rigidez de este material en un 60 % manteniendo una viscosidad y una resistencia de fundido adecuada para su termoconformabilidad.
- ✓ La fibra de Yute con Mater Bi N forma aglomerados que impiden su correcto termoconformado.
- ✓ La fibra de lino permite trabajar con un amplio rango de temperaturas y profundidades de termoconformado. Sin embargo, las piezas obtenidas tienen poca rigidez.
- ✓ La fibra de Linaza y de Algodón tienen un rango de trabajo similar al Lino, obteniéndose piezas de mayor rigidez.
- ✓ El Kenaf presenta un excelente termoconformabilidad, dando lugar a piezas de alta rigidez.
- ✓ La fibra de Cáñamo tiene un bajo rango de termoconformado (solo aceptable para profundidades de pieza pequeñas). Su rigidez es comparable al algodón.

BIBLIOGRAFÍA

HASSAN M. L.,. NADA M. A. (2002). Utilization of lignocellulosic fibres in molded polyester composites. *J. Applied Polymer Science*, **87**, pp. 653 – 660.

JOHNSON R. M., TUCKER N., BARNES S. (2003).Impact performance of Miscanthus/Novamont Mater-Bi® biocomposites. Polymer Testing, 22, pp. 209-215 .

MOHANTY A.K., KHAN M.A., HINRICHSEN G. (2000). Surface modification of jute and its influence on performance of biodegradable jute-fabric/Biopol composites. Composite Science and Technology 60, pp. 1115 – 1124.

YANG H.-S., KIM D.-J., KIM H.-J. (2003). Rice straw–wood particle composite for sound absorbing wooden construction materials. Bioresource Technology 86, pp. 117-121.

Modificación de la resistencia al desgaste de la polieterimida dependiendo del refuerzo empleado

J. Viña, G. Blanco
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Oviedo, Campus Universitario de Viesques, s/n, 33204 Gijón, Asturias, España

A. Argüelles, I. Viña
Departamento de Construcción e Ingeniería de Fabricación, Universidad de Oviedo, Campus Universitario de Viesques, s/n, 33204 Gijón, Asturias, España

J. González
Departamento de Física. Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela

RESUMEN

El presente trabajo analiza el comportamiento a desgaste de un polímero termoplástico, la polieterimida, así como el de dos materiales compuestos cuya matriz es el citado polímero y el refuerzo un tejido de fibra de vidrio o de fibra de carbono. En este caso, se observa que el material reforzado es más resistente al desgaste que el sin reforzar y, además, resiste mejor el reforzado con fibra de carbono que el que incorpora fibra de vidrio. También se analiza la evolución del desgaste con la temperatura realizándose medidas tanto a temperatura ambiente como a 50 y 150ºC, observándose un importante efecto de esta.

INTRODUCCIÓN

Cada vez son más comunes los elementos mecánicos estructurales donde existe contacto entre piezas metálicas y otras fabricadas en material compuesto. Si además de produce un movimiento entre estas piezas se está generando un posible desgaste en el elemento más susceptible de ello, en este caso, obviamente el compuesto si está constituido por una matriz de tipo plástico. Los materiales compuestos consistentes en una matriz termoplástica y un refuerzo se eligen de acuerdo a unas propiedades mecánicas y aplicaciones deseadas. La polieterimida es una matriz plástica utilizada en componentes estructurales debido a sus buenas propiedades mecánicas y su excelente comportamiento frente a la temperatura derivado de su alta temperatura de transición vítrea (≅217ºC).

Se han efectuado varios estudios sobre los mecanismos de desgaste por deslizamiento con otros tipos de fibra y de matriz, así, por ejemplo, Schön (Schön 2004) ha medido el coeficiente de fricción para el aluminio en contacto con un composite de epoxi con fibra de vidrio, siendo el coeficiente de fricción inicial de 0,23 y el valor máximo tras el desgaste de 0,68. Por su parte, Reinicke et al. (1998) han estudiado el comportamiento tribológico de varias matrices termoplásticas reforzadas con fibras cortas de vidrio y

PTFE. Viswanath et al. (1992) analizan el efecto del porcentaje volumétrico de fibra y matriz en el desgaste de compuestos poliméricos reforzados con tejido de fibra de vidrio.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Materiales empleados

La polieterimida, PEI, un polímero termoplástico de altas prestaciones mecánicas y térmicas, ha sido utilizado tanto sin reforzar, obtenido a partir de granos suministrados por General Electric, como constituyendo la matriz de dos materiales compuestos con una fracción volumétrica de fibra aproximadamente del 67% y refuerzo en forma de tejido de fibra de carbono y de vidrio, en ambos casos, con un entrelazado del tipo 8H Satin. Estos compuestos han sido suministrados por la empresa holandesa Ten Cate Advanced Composites.

2.2. Ensayos de desgaste.

El ensayo realizado ha seguido las directrices de la norma ASTM E99 y para ello se ha empleado un dispositivo pin-on-disk de la marca Microtest siendo la interacción entre elemento de desgaste y probeta la presentada en la figura 1.

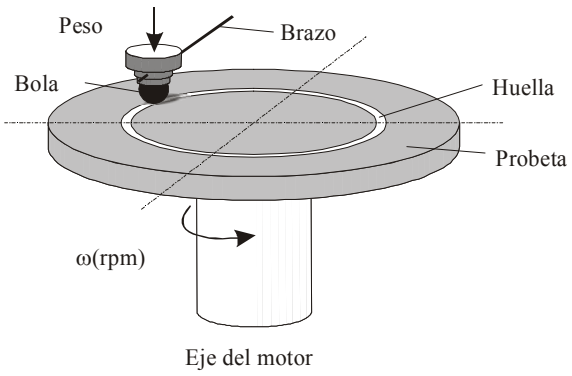


Fig. 1- Esquema de funcionamiento de un ensayo de desgaste pin-on-disk.

La bola empleada fue de acero con una dureza de 55HRC y la velocidad de giro adoptada, 137 rpm, ha sido la idónea para intentar asegurar un contacto continuo entre la bola y el material a ensayar, puesto que la disposición de las fibras en forma de tejido combinada con una alta velocidad puede provocar continuos saltos y discontinuidades en el proceso de desgaste. La citada velocidad angular se corresponde con una velocidad tangencial en el punto de contacto bola-probeta de 0,2 m/s.

La carga normal seleccionada (peso) ha sido de 10 N, también con objeto de asegurar la mayor estabilidad posible al ensayo.

3. RESULTADOS

En la figura 2 se muestra la evolución del volumen desgastado a lo largo del ensayo en función de la longitud ensayada (20 km) realizado este a temperatura ambiente. Se aprecia como el desgaste es muy superior en el caso de la resina sola frente a los casos en los que esta se encuentra reforzada. Además existe una diferencia apreciable entre que el refuerzo sea de fibra de vidrio o de carbono, siendo en este último caso el material bastante más resistente.

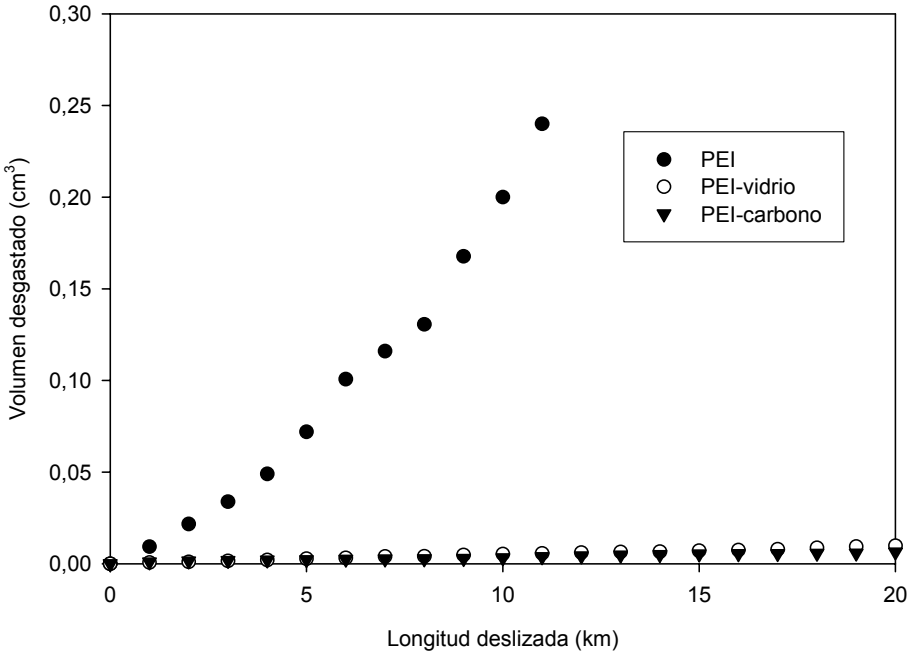


Fig. 2- Evolución del desgaste con la distancia a temperatura ambiente para los tres materiales.

En la siguiente figura (fig. 3) se presentan las curvas correspondientes al desgaste sufrido por el material reforzado con tejido de fibra vidrio, habiéndose realizado ensayos tanto a temperatura ambiente (representado en la figura 2) como a 50ºC y a una temperatura alta y exigente como son 150ºC.

Se puede observar que el volumen desgastado aumenta mucho desde temperatura ambiente hasta los 50ºC y también se incrementan las pérdidas si se aumenta la temperatura hasta los 150ºC. Resulta interesante que entre temperatura ambiente y los 50ºC prácticamente no existen diferencias durante los primeros 5-6 km para, a partir de ese instante, separarse las curvas de manera importante.

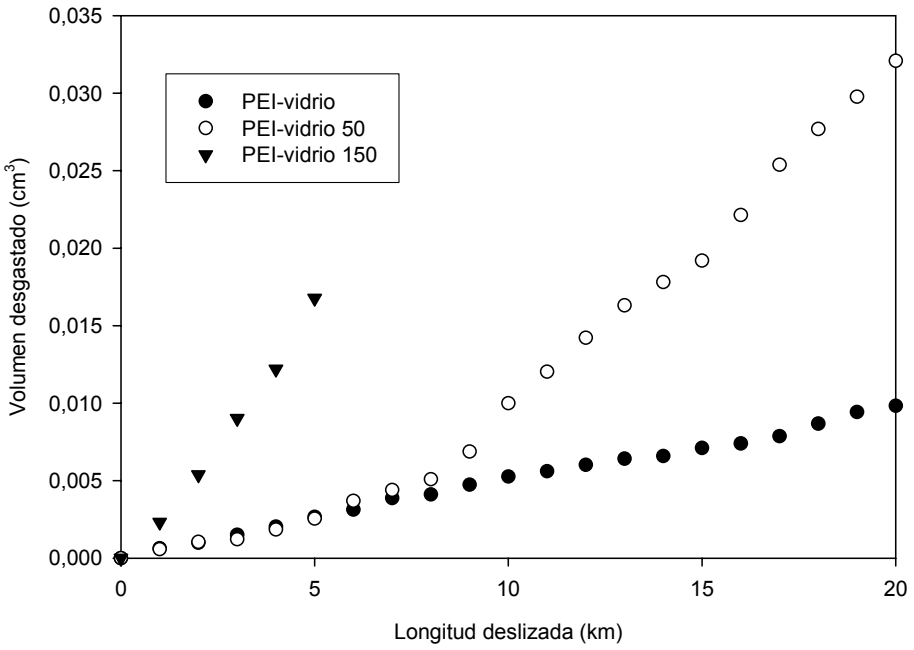


Fig. 3- Diferencias en el desgaste del material PEI-fibra de vidrio para distintas temperaturas.

Por último, en la figura 4 se representa la evolución del volumen desgastado del material reforzado con fibra de carbono a lo largo de los 20 km totales de duración del ensayo.

En este caso también se presentan las curvas correspondientes a las tres temperaturas ensayadas, esto es, la temperatura ambiente (ya mostrada en la figura 2), 50ºC y 150ºC. Al analizar esta figura se pueden observar los siguientes aspectos, en primer lugar, al igual que en el caso del material reforzado con fibra de vidrio se produce una coincidencia en el desgaste entre temperatura ambiente y los 50ºC durante los primeros 5 km, para, a continuación, separarse de manera ostensible ambas curvas, aumentando una de manera prácticamente lineal mientras que el incremento de la otra fue casi exponencial.

En segundo lugar, llama poderosamente la atención la separación, desde el inicio, de las curvas correspondientes a los 50ºC y a los 150ºC, para posteriormente cuando ya se han cubierto los 20 km de rozamiento volver a coincidir, estando situado el máximo de separación situado entorno a los 7 km.

En tercer lugar puede de la observación conjunta de las figuras 3 y 4, correspondientes a los dos composites ensayados, se deriva una similitud importante en la forma de las

curvas tanto a temperatura ambiente como a 50ºC, siendo prácticamente coincidente el punto de separación de ambas curvas.

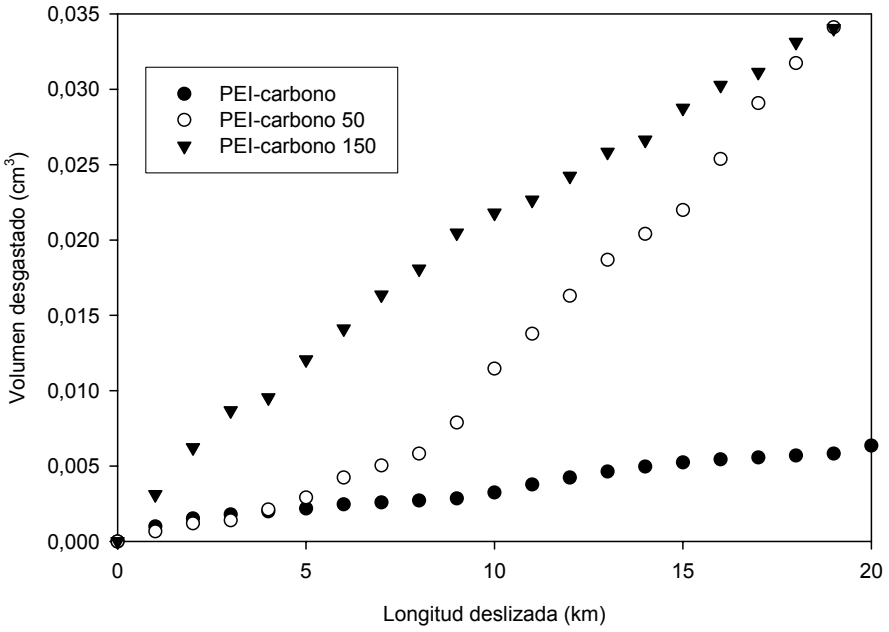


Fig. 4- Diferencias en el desgaste del material PEI-fibra de carbono para distintas temperaturas.

4. CONCLUSIONES.

A la vista de los resultados presentados en el apartado anterior, se puede concluir los siguiente:

- la presencia de refuerzo en forma de fibras en el interior de un polímero disminuye de manera importante el desgaste, al menos a temperatura ambiente
- el refuerzo de fibra de carbono confiere al composite un mejor comportamiento frente al desgaste que el de fibra de vidrio, al igual que en la conclusión anterior, al menos a temperatura ambiente
- durante los primeros 5 km de ensayo no existen prácticamente diferencias entre realizar el ensayo a temperatura ambiente o a 50ºC
- a partir de los 5 km de ensayo existe, para ambos materiales un importante incremento del desgaste para 50ºC si se compara con el producido a temperatura ambiente
- el desgaste provocado para 150ºC es muy superior al ocasionado a 50ºC sobre todo entre los 5 y los 10 km

- al cabo de 20 km de desgaste, para el material reforzado con fibra de carbono se produce, llamativamente, la igualdad en los valores del desgaste ocasionado a 50 y a 150ºC.

REFERENCIAS

SCHÖN, J. (2004). Coefficient of friction for aluminium in contact with a carbon fiber epoxy composite. *Tribology International*, 37, pp. 395-404.

REINICKE, R., HAUPERT, F., FRIEDRICH, K. (1998). On the tribological behaviour of selected, injection moulded thermoplastic composites, *Composites Part A*, 29A, pp. 763-771.

VISHWANATH, B., VERMA, A. P., KAMESWARA RAO, C. V. S. (1992). Effect of matrix content on strength and wear of woven roving glass polymeric composites, *Composites Science and Technology*, 44, pp. 77-86.

Efecto de diferentes agentes compatibilizantes sobre el comportamiento viscoelástico de materiales compuestos en base polipropileno reforzados con cáscara de arroz

F. Vilaplana, A. Ribes-Greus
Instituto de Investigación en Tecnología de Materiales, Universidad Politécnica de Valencia, España.

F. Martí-Ferrer, A. Benedito-Borrás, C. Sanz-Box
AIMPLAS, Instituto Tecnológico del Plástico, Valencia, España.

RESUMEN

En la preparación de materiales compuestos de matriz polimérica se ha empleado cáscara de arroz como refuerzo de polipropileno copolimerizado en bloque. Se han elegido cuatro agentes compatibilizantes con el fin de modificar la superficie de la cáscara de arroz y mejorar la adhesión con la matriz polimérica: PP homopolímero modificado con anhídrido maleico (PP-MA), copolímero de estireno-etileno-butadieno-estireno modificado con anhídrido maleico (SEBS-MA), un agente compatibilizante organometálico en base silano (Si) y un agente compatiblizante organometálico en base titanato con polietileno lineal de baja densidad como agente portador (Ti-LLDPE). El efecto de los distintos agentes compatibilizantes sobre las propiedades interfaciales de los materiales compuestos se ha estudiado mediante análisis dinámico-mecánico (DMA) y microscopía electrónica de barrido (SEM). A partir de los resultados obtenidos se puede demostrar la aparición de fuertes interacciones entre los agentes compatibilizantes y la superficie de la cáscara de arroz, mejorando la adhesión interfacial entre la matriz polimérica y el refuerzo. Las propiedades viscoelásticas de los materiales compuestos se ven alteradas de modo diverso por la adición de los diferentes compatibilizantes, con efectos propios sobre el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdidas.

1. INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años, la investigación en el campo de los materiales compuestos de matriz polimérica ha abierto nuevas rutas para formulaciones poliméricas y ha permitido la fabricación de nuevos productos con propiedades óptimas [Karnani et al. (1997), George et al. (2001)]. Así, el consumo de materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibras ha alcanzado niveles destacados, debido a sus elevadas prestaciones, versatilidad y precios razonables. Estos materiales compuestos son capaces de mejorar el diseño del producto y reducir el consumo, tanto material como energético, necesario para su fabricación. Hoy en día, el principal refuerzo empleado en los materiales compuestos de matriz polimérica son fibras inorgánicas como la fibra de vidrio o de carbono. Sin embargo, la creciente preocupación medioambiental ha estimulado la investigación sobre otros materiales de refuerzo que sean más respetables con el medio ambiente sin una apreciable pérdida de propiedades.

El uso de fibras naturales y materiales lignocelulósicos (celulosa, aserrín de madera, sisal, yute, cáscara de trigo, cáscara de arroz, etc.) como refuerzo para matrices termoplásticas ha obtenido considerable interés debido a sus excelentes propiedades mecánicas, disponibilidad del material, propiedades biodegradables y precio relativamente bajo [Bledzki et al. (1998), Bledzki et al. (1999)]. Además, el procesado de estos composites es flexible, económico y ecológico, y es posible utilizar la misma maquinaria que se emplea para otros refuerzos tradicionales. Sin embargo, la principal desventaja para la utilización de estos composites poliméricos reforzados con materiales lignocelulósicos parece ser la incompatibilidad entre la naturaleza hidrofílica de los refuerzos y la matriz termoplástica hidrofóbica [Gassan (2002)]. Por ello, la investigación en este campo se ha centrado en la mejora de la adhesión entre los refuerzos y la matriz, con el fin de obtener materiales compuestos con un óptimo comportamiento en servicio.

Los materiales lignocelulósicos están básicamente constituidos por una compleja red de tres polímeros naturales: celulosa, hemicelulosa y lignina [Anglés et al. (1999)]. Debido a su naturaleza cristalina y alto peso molecular, estos materiales se hallan en estado sólido a las temperaturas de procesado de los polímeros termoplásticos, pero su temperatura de degradación es baja debido a la debilidad de sus estructura química [Karnani et al. (1997)]. La cáscara de arroz, refuerzo empleado en el presente trabajo, es un material lignocelulósico especial. Aunque contiene los componentes típicos de cualquier material lignocelulósico, su contenido en lignina y hemicelulosa es menor que en la madera, mientras que el contenido en celulosa es similar. Por ello, la cáscara de arroz puede procesarse a temperaturas superiores que la madera, la cual presenta problemas de estabilidad térmica a temperaturas por encima de 200˚C [Stara et al. (1997)], mientras que la cáscara de arroz es estable hasta los 250˚C. Además, comparado con la madera, la cáscara de arroz posee un 15% en peso de sílice, lo cual posibilita la obtención de materiales compuestos con mejores propiedades mecánicas y térmicas pero con peores propiedades de impacto. Además, la presencia de sílice y el bajo contenido en lignina en la cáscara de arroz podría mejorar la resistencia a llama en comparación con otros rellenos orgánicos.

Como ya se ha comentado, el principal inconveniente que presentan el procesado y el comportamiento en servicio de los materiales compuestos de matriz termoplástica reforzados con cáscara de arroz es la incompatibilidad entre la matriz y el refuerzo. Para mejorar su adhesión, se requiere algún tipo de tratamiento para reducir la tensión interfacial entre ambos componentes, facilitando la dispersión del relleno, estabilizando la morfología del composite frente al procesado y mejorando la adhesión entre la matriz y el refuerzo en estado sólido, con el consecuente incremento en las propiedades mecánicas del material compuesto [Shon et al. (1999)]. A nivel comercial, se han venido desarrollando dos diferentes procedimientos con el fin de mejorar la compatibilidad entre matriz y refuerzo. Uno de ellos consiste en la modificación superficial del refuerzo para cambiar su tensión superficial (por medio de la acetilación o mediante tratamiento con agentes alcalinos), mientras que otro procedimiento consiste en la utilización de agentes compatibilizantes con grupos activos capaces de mejorar la adhesión entre la matriz y el refuerzo (silanos, titanatos, o diferentes copolímeros modificados con agentes compatibles con el refuerzo como anhídrido maleico o ácido acrílico) [Blezki et al. (1999)].

En el presente trabajo se han analizado diferentes agentes compatibilizantes con el fin de mejorar la baja adhesión entre la cáscara de arroz y un polímero de naturaleza apolar como el polipropileno copolimerizado en bloque. Los agentes compatibilizantes empleados son: polipropileno modificado con anhídrido maleico (PP-MA), copolímero de estireno-etileno-butadieno-estireno modificado con anhídrido maleico (SEBS-MA), un agente compatibilizante organometálico en base silano (Si) y un compatiblizante organometálico en base titanato con polietileno lineal de baja densidad (Ti-LLDPE). Los resultados de los análisis dinámico-mecánicos (DMA) y de microscopía electrónica de barrido (SEM) se han empleado para seleccionar el compatibilizante óptimo de acuerdo con las propiedades deseadas para el material compuesto.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales empleados

Como matriz para la preparación de los materiales compuestos se ha empleado polipropileno copolimerizado en bloque (Reliance B0220 MN) proporcionado por Reliance Industries Ltd. (India). Como refuerzo se ha utilizado harina de cáscara de arroz con un tamaño de partícula promedio de 400μm, suministrado por Midsuf S.L. (España).

Los distintos agentes compatibilizantes empleados en el presente trabajo se presentan en la Tabla 1. Todos los materiales compuestos se prepararon añadiendo 0,5% (w/w) del antioxidante Irganox 1010 suministrado por CIBA Specialty Chemicals (Suiza).

Abreviatura	Agente compatibilizante	Marca comercial
PP-MA	Polipropileno modificado con anhídrido maleico	Exxelor PO 1020, Exxon Mobil (Francia)
SEBS-MA	Copolímero de estireno-etileno-butadieno-estireno modificado con anhídrido maleico	Kraton FG1901X, Shell
Si	3-aminopropiltrietoxisilano	Dynasylan Ameo-T, Degussa-Hüls
Ti-LLDPE	Sistema pellet formado por: • 20% (w/w) de titanio IV • 2-bis-2-propenolato-metilbutanoato, • tris(dioctil)pirofosfato, • 11% en peso de sílice amorfa hidratada • 69% en peso de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)	Ken-React CAPS L12/L, Kenrich Petrochemicals

Tabla 1. Agentes compatibilizantes empleados en el presente trabajo

2.2 Preparación de los materiales compuestos

El proceso de mezclado entre la matriz y el relleno se llevó a cabo en una extrusora de husillo simple (Colin, Alemania), con unas dimensiones de husillo de 30 mm de diámetro y una relación longitud/diámetro de 30:1. El mezclado se realizó a una temperatura de fundido de 190˚C y una velocidad del husillo de 60 rpm.

Los agentes compatibilizantes se mezclaron y añadieron directamente a la extrusora. Únicamente el agente organosilano se premezcló con la harina de cáscara de arroz y una disolución de agua-etanol en un turbomezclador de 10 litros Valtorta (Italia) a una velocidad de 2800 rpm durante 20 minutos. Después, la mezcla cáscara de arroz-silano se secó a 50˚C durante 2 horas para reducir el contenido en humedad al 5%.

Después de su extrusión, los materiales compuestos fueron enfriados en un sistema acuoso, paletizados y secados durante 4 horas a 70˚C. La composición y nomenclatura de los materiales compuestos preparados se presenta en la Tabla 2. Todas las muestras poseen la misma fracción en volumen de relleno de 41%, calculada tomando unos valores de densidad de la harina de cáscara de arroz y de polipropileno de 1300kg/m^3 y 910 kg/m^3, respectivamente.

Material	PPB	BL	A3	B3	C1	D3
PP (%)	99,5	62,5	59,5	59,5	61,5	59,5
Harina de cáscara de arroz (%)	0,5	37,0	37,0	37,0	37,0	37,0
Antioxidante (%)	---	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
MA-PP (%)	---	---	3,0	-----	-----	-----
MA-SEBS (%)	---	---	---	3,0	-----	-----
Si (%)	---	---	---	-----	1,0	-----
Ti-LLDPE (%)	---	---	---	-----	-----	3,0

Tabla 2. Composición en peso de de los materiales compuestos preparados.

Los pellets así obtenidos fueron procesados en especimenes normalizados para ensayos mecánicos de impacto ISO (dimensiones 100x10x4 mm) mediante moldeo por inyección en una inyectora estándar Meteor 430/130 (Mateu&Solé, España) bajo idénticas condiciones (velocidad de inyección 80 mm/s, temperatura de inyección 220˚C y temperatura de moldeo 45˚C).

2.3 Análisis experimental

Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

Los análisis dinámico-mecánicos se realizaron en un DMA 2100 de TA Instruments (Estados Unidos) empleando especimenes con dimensiones 50x10x4mm directamente cortados de las muestras ISO inyectadas. Las medidas se llevaron a cabo a una frecuencia de 1 Hz empleando una geometría de torsión en tres puntos, a una velocidad de calentamiento de 3˚C/min entre 40˚C y 160˚C.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La superficie de fractura de los materiales compuestos a temperatura ambiente se examinó por medio de un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6300 (Estados Unidos) con un voltaje de aceleración de 20kV. Se depositó un fino recubrimiento de oro sobre la superficie de fractura para mejorar la conductividad previamente a la observación mediante SEM.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis dinámico-mecánico (DMA)

El comportamiento viscoelástico de los diferentes materiales compuestos preparados se ha estudiado mediante análisis dinámico-mecánico, con el fin de evaluar la influencia de los diferentes agentes compatibilizantes sobre las propiedades mecánicas de los composites de polipropileno reforzado con cáscara de arroz. A partir de estos resultados sería posible identificar el agente compatibilizante adecuado para cada aplicación dependiendo de las propiedades deseadas para el material compuesto.

En la primera parte del análisis viscoelástico, se discutirá la influencia de la adición de la harina de cáscara de arroz en la matriz polimérica. La Figura 1 muestra la evolución del módulo de almacenamiento (E') y del módulo de pérdidas (E'') con la temperatura para la muestra de polipropileno sin refuerzo (PPB) y para la muestra de material compuesto sin agente compatibilizante (BL).

La incorporación de rellenos dispersados en la matriz polimérica induce cambios substanciales en sus propiedades mecánicas y térmicas, debido a la variación de la movilidad de las macromoléculas en las capas límite o a la interacción entre el polímero y el refuerzo [Ahmad-Fauh et al. (1999)]. Como puede comprobarse en la Figura 1, el principal efecto de la adición del refuerzo sobre el polímero es el aumento en su rigidez, sobre todo a temperaturas bajas e intermedias. Además, el módulo de pérdidas también sufre un incremento con la adición de la cáscara de arroz, que puede ser debido a la restricción en la movilidad de las macromoléculas poliméricas por la presencia del relleno, disminuyendo la posibilidad de almacenamiento de energía y las propiedades de impacto del material reforzado [Rana et al. (1999)

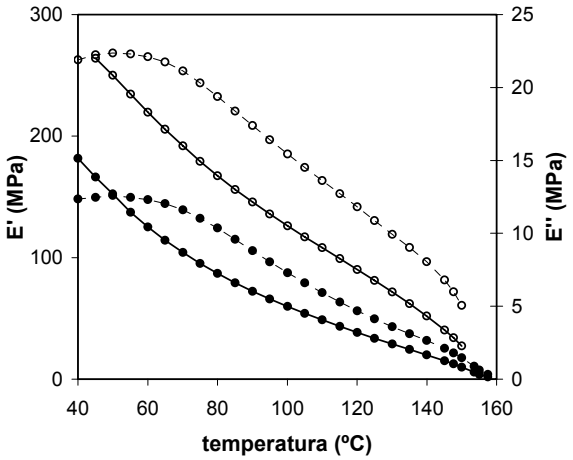


Fig. 1 - Dependencia de las propiedades viscoelásticas con la temperatura para (●) polipropileno sin relleno (muestra PPB) y (○) material compuesto sin compatibilizante (muestra BL): (——) módulo de almacenamiento (E') y (----) módulo de pérdidas (E'').

Con el fin de mejorar la adhesión interfacial y las propiedades mecánicas del material compuesto de polipropileno reforzado con harina de cáscara de arroz, se han analizado diferentes agentes compatibilizantes. En la Figura 2, se muestran las propiedades viscoelásticas (módulo de almacenamiento y tangente de pérdidas) de los diferentes materiales compuestos preparados con los agentes compatibilizantes seleccionados (muestras A3, B3, C1 y D3) en comparación con el composite sin tratar (muestra BL).

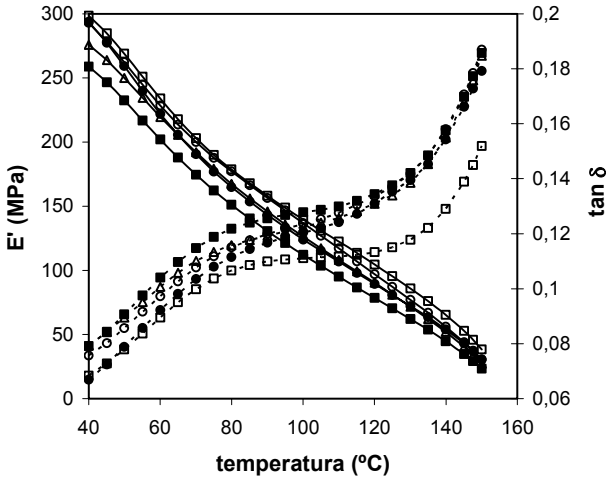


Fig. 2 – Propiedades viscoelásticas *(——)* Módulo de almacenamiento (E'); *(- - - -)* Tangente de pérdidas (tan δ) en función de la temperatura para los diferentes material compuestos: (□) A3, (■) B3, (○) C1, (●) D3 y (△) BL.

Según Saha et al. (1996), la adición de diferentes agentes compatibilizantes provoca un incremento del módulo de almacenamiento y una reducción en el pico de la tangente de pérdidas. En nuestro estudio, sin embargo, aparecen dos comportamientos antagonistas, según se desprende de las curvas de la Figura 2. Por un lado, los agentes compatibilizantes PP-MA y organosilano (muestras A3 y C1 respectivamente) actúan de acuerdo con el citado estudio, mientras que la adición de SEBS-MA como compatibilizante en la muestra B3 resulta en una disminución del módulo y un incremento de la tangente de pérdidas del material compuesto.

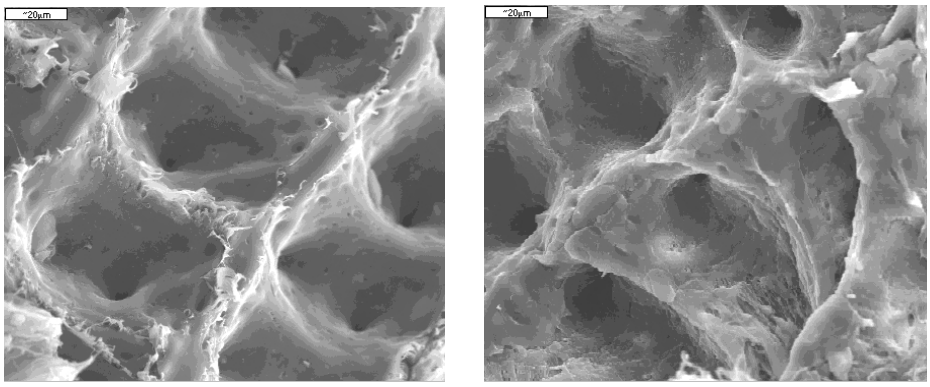
Considerando que es posible relacionar los valores del módulo de almacenamiento (E') con la rigidez del material y la tangente de pérdidas (tanδ) con sus propiedades de impacto [Ahmad-Fauh et al. (1995)], se puede evaluar el efecto de los diferentes agentes compatibilizantes sobre las propiedades mecánicas a partir de la Figura 2.

El composite tratado con PP-MA (muestra A3) posee los mayores valores de E' y los menores valores de tanδ, lo cual puede ser debido a la fuerte interacción entre el anhídrido maleico y la superficie de la cáscara de arroz [Chen et a. (1989)]. Por otra parte, el composite compatibilizado con organosilano (muestra C1), posee asimismo valores altos del módulo y buenas propiedades de impacto a elevadas temperaturas, lo cual evidencia la actuación positiva del organosilano como agente compatibilizante entre la matriz de PP y la cáscara de arroz.

La muestra D3 con Ti-LLDPE como compatibilizante posee un valor menor del módulo y de la tangente de pérdidas comparado con la muestra sin tratar (muestra BL), que puede ser debido a la baja compatibilidad entre el LLDPE que actúa como agente portador del compatibilizante y la matriz de PP. Por último, el agente SEBS-MA reduce la rigidez del material, pero es responsable de las excelentes propiedades de impacto de la muestra B3, sobre todo a bajas temperaturas. Como ha sido previamente sugerido por Wu et al. (2000), el principal beneficio de añadir SEBS-MA como agente compatibilizante en materiales compuestos reforzados con fibras naturales es la substancial mejora de su tensión de impacto, debido a la capa interfacial dúctil que forma el SEBS entre las fibras y la matriz polimérica.

3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 3 se muestran los microgramas de la superficie de fractura de un material compuesto sin tratar y de otro tratado, con el fin de reflejar visualmente el efecto del agente compatibilizante sobre la adhesión superficial entre la matriz polimérica y el relleno lignocelulósico. Considerando la interfase relleno-polímero se pueden observar algunas diferencias en la fractura entre la muestra sin compatibilizante (muestra BL) y la muestra tratada con PP-MA (muestra A3). La fractura de la muestra BL es limpia, mientras que la fractura del composite A3 muestra algunas irregularidades en los puntos donde el relleno estaba ubicado antes de la fractura, debido a los efectos del fenómeno de "pull-out". Estas irregularidades podrían ser explicadas debido a la mejora en la compatibilidad entre el relleno y la matriz proporcionada por el PP-MA, tal y como se ha expuesto a partir del análisis mediante DMA.



(a) *(b)*

Fig. 3 - Micrograma de la interfase relleno-matriz de: a) material compuesto sin tratar (muestra BL); b) material compuesto con PP-MA como agente compatibilizante (muestra A3).

3. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha evaluado por medio de análisis dinámico-mecánico y microscopía electrónica de barrido el comportamiento de cuatro diferentes agentes compatibilizantes para mejorar la adhesión entre la matriz y el relleno en la preparación de materiales compuestos en base PP reforzados con cáscara de arroz. Los compatibilizantes analizados mostraron diferentes efectos sobre las propiedades viscoelásticas de los materiales compuestos. Tanto el PP-MA como el organosilano son responsables del aumento del módulo de almacenamiento y la disminución de la tangente de pérdidas, lo cual puede relacionarse con una mejora en la rigidez del material y la disminución de sus propiedades de impacto. Por el contrario, el empleo de un agente compatibilizante con un portador elastomérico (SEBS-MA) puede relacionarse con una mejora substancial de las propiedades de impacto y una reducción del módulo de almacenamiento del material compuesto.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Ministerio de Educación y Ciencia (Proyecto CTM2004-04977/ TECNO) y a la Generalitat Valenciana (Proyecto GV 04B-428) su apoyo económico al presente trabajo por medio de los fondos europeos FEDER.

REFERENCIAS

M.Y. AHMAD-FAUD, J. MUSTAFAH, M.S. MANSOR, Z.A. MOHD-ISHAK, A.K. MOHD-OMAR (1995); Polymer International, 3, 33-43.

N. ANGLÉS, J. SALVADÓ, A. DUFRESNE (1999); Journal of Applied Polymer Science, 74, 1962-1977.

A. K. BLEDZKI, S. REIHMANE y J. GASSAN (1998); Polym. – Plast. Technol. Eng., 37(4), 451 – 468.

A. K. BLEDZKI, J. GASSAN (1999); Progress in Polymer Science 24, 221 – 274.

L.S. CHEN, Y.W. MAI, B. COTTERELL (1989); Polymer Engineering and Science, 29, 8, 505-512.

J. GASSAN (2002); Composites Part A 33, 369 – 374.

J. GEORGE, M.S. SREEKALA, S. THOMAS (2001); Polymer Engineering and Science, 41, 9, 1471-1485.

R. KARNANI, M. KRISHNAN, R. NA (1997); Polymer Engineering and Science, 37, 2, 476-483.

A.K. RANA, B.C. MITRA, A.N. BANARJEE (1999); Journal of Applied Polymer Science, 71, 531-539.

A.K. SAHA, B.C. MITRA (1996); Journal of Applied Polymer Science, 62, 733-742.

K. SHON, J. L. WHITE (1999); Polymer Engineering and Science, 39, 9, 1757-1768.

N. M. STARK, M. J. BERGER (1997); "Functional Fillers for Thermoplastics and Thermosets", Intertech Conferences, San Diego, California, December 8-10, 1997.

J. WU, D. YU, C.M. CHAN, J. KIM, Y.W. MAI (2000); Journal of Applied Polymer Science 76, 1000-1010.

Influencia del método de mezcla en la distribución de partículas reforzantes en un material compuesto 6061/15%vol. $MoSi_2$

J. Corrochano [a], I. Puente Rodríguez [a], M. Lieblich [a], J. Ibáñez [a] y J.M. Badía [b].

[a] Departamento de Metalurgia Física, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. (CENIM-CSIC). Avd. Gregorio del Amo, 8. 28040 Madrid.

[b] E.T.S. Ingenieros Aeronáuticos. Universidad Politécnica de Madrid. Plaza Cardenal Cisneros, 3. 28040 Madrid.

RESUMEN

Se ha estudiado la homogeneidad de la distribución del refuerzo en función del método de mezcla, así como su influencia en la dureza del material compuesto 6061/15%vol.$MoSi_2$ procesado por vía pulvimetalúrgica y consolidado por extrusión en caliente. La mezcla que da lugar a mejor distribución es la del molino planetario sin ácido esteárico. De las tres metodologías de análisis de imagen aplicadas, las de dilatación y esqueletización son más fiables que la de la variación del número de densidad. En el método de esqueletización se ha definido un nuevo parámetro, la desviación estándar de las áreas locales, que permite realizar una cuantificación más exacta de la homogeneidad. La calidad microestructural, entendida como la unión de este nuevo grado de homogeneidad y el tamaño medio de las partículas de refuerzo, se revela como el concepto clave en la predicción de las propiedades mecánicas de este tipo de materiales.

1. INTRODUCCIÓN

En un material compuesto, la distribución del refuerzo en la matriz tiene marcados efectos sobre las propiedades mecánicas, especialmente en la deformación plástica y la fractura (Ganguly et al., 2001, Bhanu Prasad et al., 2001). Por tanto, la etapa de mezcla, que determina el grado de homogeneidad de dicha distribución, ocupa un lugar fundamental dentro del procesado. La mezcla es en general un proceso complicado ya que intervienen muchas características iniciales de las partículas, tales como su tamaño, densidad, forma y superficie. En principio, según Corbin y Wilkinson (1993), una mezcla perfectamente homogénea satisfaría la condición de que el material presentase la proporción nominal de partida de sus componentes en toda mínima unidad volumétrica (supeditada ésta al tamaño de las partículas). Sería posible cuantificar la homogeneidad tomando como referencia esta definición y teniendo en cuenta que ésta será menor cuantos más aglomerados haya (Rhodes, 1990).

El propósito de este trabajo es, por un lado, determinar la metodología de análisis de imagen que mejor refleje la verdadera distribución de las partículas de refuerzo en un material compuesto, en este caso 6061/15%vol. $MoSi_2$, y por otro, determinar el método de mezcla que de lugar a la mejor distribución. La correlación de los resultados

obtenidos con las propiedades mecánicas servirá para contrastar la bondad de los métodos de análisis de imagen y de mezcla.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de materiales

Como matriz se utilizó polvo de aleación de aluminio 6061, de tamaño de partícula <50 μm. Las partículas de $MoSi_2$ se obtuvieron por SHS (síntesis autopropagada a elevada temperatura). En todos los casos se mezcló la aleación 6061 con 15%vol. de $MoSi_2$. En la tabla 1 se detalla la nomenclatura de los cuatro materiales estudiados, así como el tamaño inicial de partícula de refuerzo y el método de mezcla correspondiente.

Código material	**Método de mezcla**	**Tamaño inicial de partícula $MoSi_2$ (μm)**	**Agente desaglomerante**	**Tamaño final de $MoSi_2$ (μm) y desviación estándar**
M1-e	Molino planetario	10-45	2%m. ácido esteárico	6 (σ=5)
M1			-	3 (σ=3)
C1	Cubo de rotación			10 (σ=8)
M2	Molino planetario	< 3		0,9 (σ=0,6)

Tabla 1. Nomenclatura, métodos de mezcla, tamaños iniciales de partícula y valor medio y desviación estándar (σ) del diámetro equivalente final de partícula.

La mezcla en cubo de rotación se llevó a cabo durante 70 minutos a 120 r.p.m. En la mezcla en molino (Surynarayana, 2001) se utilizaron contenedores y bolas de acero inoxidable de acuerdo con los siguientes parámetros: tiempo de mezcla 10 horas, relación en peso bolas:material 7:1 y velocidad 120 r.p.m para el material con refuerzo de 10-45 μm y 200 r.p.m para el de < 3 μm. Las mezclas de polvos se consolidaron en una prensa de extrusión a 450 ºC, con una relación de 14:1 y velocidad de vástago de 0,4 mm/s. Se obtuvieron barras de 11 mm de diámetro. Una vez consolidados, los materiales compuestos se solubilizaron a 520ºC durante 30 minutos seguido de temple en agua y se midió su dureza Vickers. Las durezas corresponden a la media aritmética del resultado de 5 indentaciones realizadas aplicando una carga de 1 kg durante 15 segundos. La observación microestructural se efectuó por microscopía electrónica de barrido (MEB), sobre muestras metalográficas preparadas por métodos convencionales.

2.2 Análisis de imagen

Se tomaron 6 imágenes de cada muestra a un determinado aumento en cada caso, elegido de modo que de una muestra a otra no variara de manera significativa el número de partículas de refuerzo de la imagen. A continuación se transformó cada imagen a una escala binaria (blanco y negro) que permitiera diferenciar unívocamente la matriz del refuerzo. Sobre estas imágenes binarias se realizó el estudio de la distribución con herramientas informáticas mediante tres métodos.

El primero, denominado "variación del número de densidad", se basa en contar el número de partículas por unidad de área (N_A) en distintos campos de una misma muestra y obtener su valor medio, así como la consiguiente desviación estándar (σ), de manera que una distribución perfectamente homogénea presenta un valor nulo para dicha desviación (ASM, 2000). A fin de comparar la homogeneidad de las muestras, fue necesario calcular el coeficiente de variación, $V = \sigma/N_A$, obtenido al normalizar σ respecto a N_A, de manera que cuanto menor sea V mejor distribuida estará la muestra.

El segundo método consiste en dilatar las partículas de intermetálico en ciclos de un píxel y contar el número de partículas que se van perdiendo en cada ciclo (Kóvacs et al.; 2003). En función del patrón que siga esta pérdida se puede inferir la presencia de aglomerados, así como la separación típica entre partículas.

Finalmente, el tercer método consiste en esqueletizar la micrografía, es decir, proceder a una construcción geométrica de una red de polígonos, cada uno de los cuales alberga la superficie de matriz más cercana a la partícula correspondiente. Posteriormente se calculó la fracción de área que ocupa cada partícula en su respectivo polígono (fracción de área local), así como su distribución asociada. Ésta es una metodología refinada respecto a la empleada por Shehata y Boyd (1988) y Tao y Boyd (1993) para caracterizar aglomerados de inclusiones en aceros y materiales compuestos de matriz aluminio con SiC. Estos autores calcularon la distribución a partir de valores medios de tamaños de partículas y polígonos, mientras que en este trabajo esta distribución se ha realizado a partir de la correspondencia biunívoca partícula-polígono.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestra una micrografía de cada material compuesto y en la última columna de la Tabla 1 el valor medio del diámetro equivalente de las partículas. Es evidente que la distribución y tamaño de refuerzo están muy influidos por la mezcla: el molino planetario rompe las partículas de intermetálico, haciendo que disminuya su tamaño medio (M1), en comparación con la mezcla en cubo (C1), mientras que el ácido esteárico atenúa este efecto (M1-e).

	Método variación del número de densidad	**Método de Esqueletización modificado**	
Código	**Coeficiente de variación (V)**	**Media de área local (%)**	**Desviación estándar**
M1-e	0,07	0,15	0,47
M1	0,23	0,14	0,20
C1	0,06	0,16	0,40
M2	0,11	0,16	0,24

Tabla 2. Resultados numéricos correspondientes al método de variación del número de densidad, coeficiente de variación, V, y al de esqueletización modificado, fracción de área local media y desviación estándar.

Según los datos de la Tabla 2, correspondientes al método de variación de densidad, los materiales M1-e y C1 tienen una homogeneidad superior a los materiales M1 y M2, ya que la distribución más homogénea produce un coeficiente de variación más pequeño.

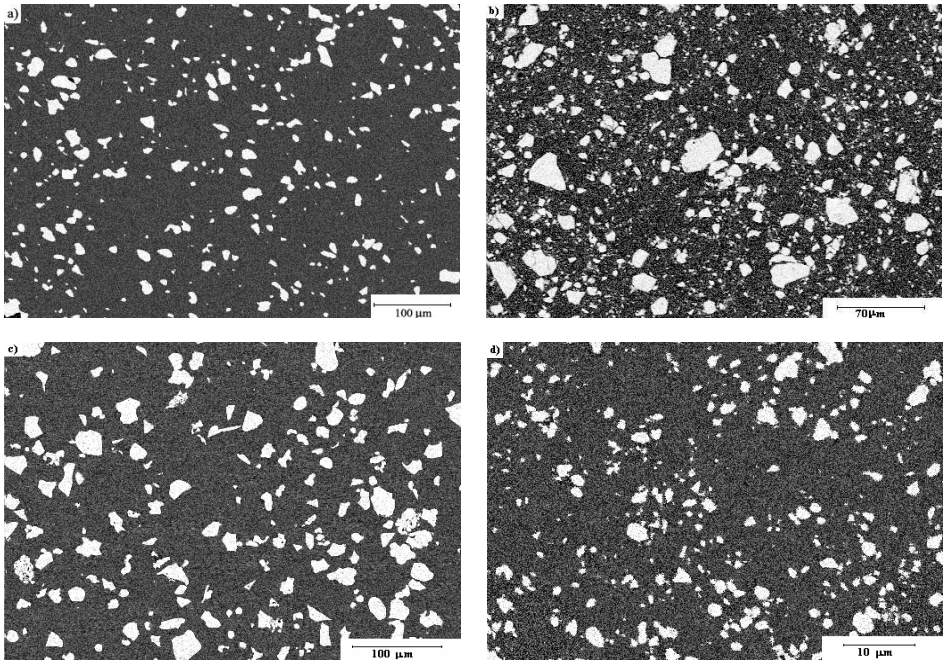


Fig. 1. a) M1-e, b) M1, c) C1 y d) M2. SEM, imagen de electrones retrodispersados.

En el segundo método, donde después de cada dilatación se cuenta el número de partículas observadas, desaparecen las limitaciones anteriores puesto que ahora no es imprescindible mantener constante N_A. Resulta preciso recordar que, cuando dos partículas son sucesivamente dilatadas y se superponen, la distancia entre ellas (es decir, entre sus bordes) corresponde al doble de la magnitud de la dilatación efectuada. En la figura 2 se representa, para cada muestra, el porcentaje de partículas perdido en cada ciclo de dilatación respecto al total existente inicialmente. Los ciclos han sido cuantificados como la distancia dilatada hasta ese instante.

En una distribución perfectamente ordenada, se obtendría una delta de Dirac con el pico situado a la mitad de la distancia entre primeros vecinos, y se iría ensanchando cuando, aún manteniendo un alto grado de homogeneidad, la distribución se fuera alejando de la ideal (ASM, 2000). Alteraciones en la tendencia descendente, como máximos relativos o codos, implican la presencia de aglomerados con una separación típica entre sus bordes igual al doble de la distancia dilatada hasta ese punto (Kóvacs et al., 2003).

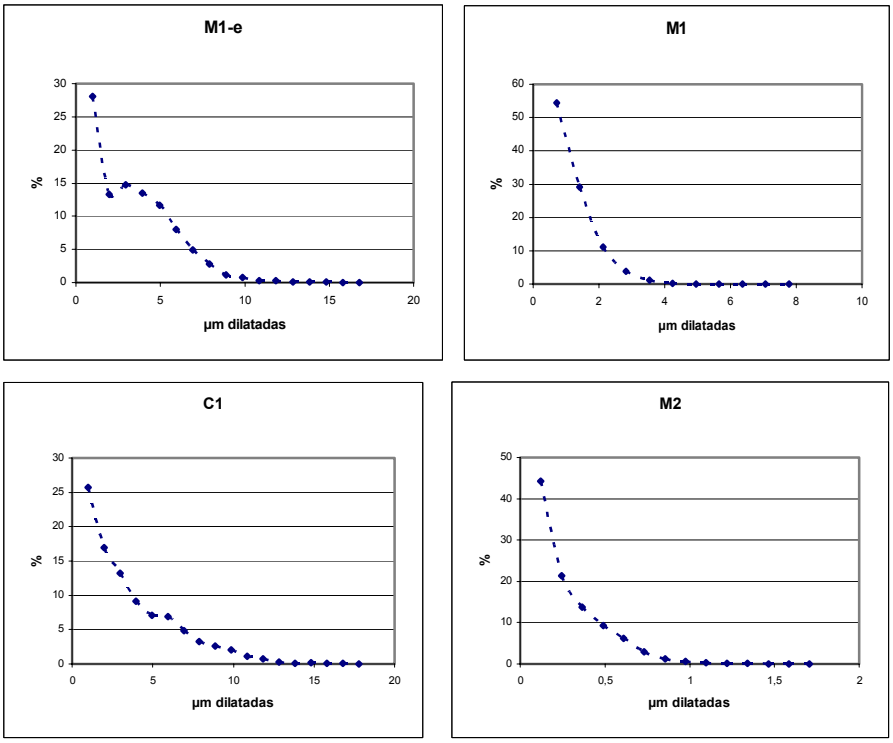


Fig.2. Pérdida de partículas en cada ciclo de dilatación.

En la figura 2 se observa que los materiales M1-e y C1 presentan un patrón diferente al de M1 y M2. En el primer caso, el comportamiento descendente se ve alterado, bien por un máximo relativo (muestra M1-e, situado a una dilatación de 3 µm), bien por un codo (a 5 µm en la muestra C1, además de otro a 9 µm más difícil de apreciar). Estas observaciones ponen de manifiesto la presencia de aglomerados separados por 6 micras en el caso de la mezcla con ácido esteárico, mientras que en la del cubo de rotación éstos se situarían a dos distancias típicas: en torno a 10 y 18 µm. Por el contrario, los materiales M1 y M2 presentan una tendencia descendente uniforme, típicamente asociada a distribuciones bastante homogéneas, con una separación media entre primeros vecinos igual a dos veces la distancia dilatada en la que se pierde mayor número de partículas; es decir, 2 µm en M1, y menos de 0,4 µm en M2. Por tanto con el método de las dilataciones sucesivas se obtienen unos datos de homogeneidad opuestos a los del método de variación del número de densidad, aunque con una visión meramente cualitativa de la calidad de la mezcla.

Con el tercer método basado en la esqueletización se genera, a partir de las bisectrices de las líneas que unen cada partícula con sus primeros vecinos, una red de polígonos (denominados celdas Dirichlet o Voronoï). Tradicionalmente se ha intentado relacionar la homogeneidad de la mezcla con la distribución de las áreas de los polígonos (Pilkey et al, 1994; Murphy et al., 1998). No obstante, los resultados que se obtienen resultan falseados por la incapacidad de reconstruir la distribución a partir de este único dato.

Por ejemplo, no se puede saber *a priori* si un grupo de grandes polígonos corresponde a pequeñas partículas muy separadas o a grandes partículas cercanas entre sí.

En este trabajo, con el fin de soslayar este inconveniente, se ha determinado la distribución de las fracciones de área ocupadas por cada partícula respecto a su polígono (fracciones de área locales). El valor medio de la distribución de áreas locales aportará el dato de la fracción de volumen de refuerzo en el material, mientras que la desviación estándar será una medida de la homogeneidad de la distribución. De acuerdo con esta metodología, en una distribución perfectamente homogénea todas las partículas tendrían una fracción de área local igual a la fracción de volumen del material, con una desviación estándar nula. Así, un aumento en dicha desviación pondría de manifiesto una menor homogeneidad en la distribución.

En la tabla 2 se muestran los valores medios y la desviación estándar obtenidos para las distintas distribuciones de fracciones de área locales. En vista de estos resultados, lo primero que cabe destacar es que la fracción de área local media se ajusta muy bien a la fracción nominal de intermetálico presente en los materiales (15%). También se observa que los materiales siguen el mismo orden, en cuanto a homogeneidad, que el obtenido cualitativamente por el método de las dilataciones: menor desviación estándar (M1 y M2) coincide con menor número de picos o codos. En el caso del material M1-e, el ácido esteárico, habitualmente utilizado como desaglomerante, parece haber ejercido una influencia contraproducente, probablemente debido a que ha evitado que las partículas de intermetálico se incrustaran en las de la matriz. Por lo que respecta a los dos materiales que presentan mayor homogeneidad, la diferencia de la desviación estándar entre las muestras M1 y M2 podría deberse a que la gran energía superficial que implica la presencia de partículas muy pequeñas en M2 favorezca su aglomeración.

Con el fin de comprobar hasta qué punto el análisis microestructural realizado se correlaciona con las propiedades mecánicas, se midió la dureza en cada uno de los materiales en estado de solubilización y temple. Los resultados se presentan en la tabla 3. Estos valores ponen en evidencia una alta correlación entre la dureza y los resultados obtenidos por los métodos de dilatación y de esqueletización combinado con desviación de área local. En cuanto al primer método, de variación del número de densidad, la correlación es inversa, de modo que los materiales M1-e y C1 serían los más homogéneos y presentarían un valor de dureza más bajo.

Muestra	**H_v**
M1-e	73 ± 1
M1	98 ± 4
C1	82 ± 5
M2	110 ± 1

Tabla 3. Dureza, Hv, de los materiales solubilizados y templados.

Esta discrepancia entre el primer método y los otros dos se debe seguramente a ciertos fallos inherentes a la metodología de la variación del número de densidad. La propia ASM en su Practical Guide to Image Analysis, así como Shehata y Boyd (1988) observaron que, pese a que en el cálculo del coeficiente V la desviación se normalice

respecto al número de partículas medio de cada muestra, dicho coeficiente se sigue mostrando muy sensible a variaciones en el número de partículas medio observado. Pese a que en este trabajo se han elegido imágenes con número de partículas parecido, ha resultado imposible conseguir un N_A medio idéntico en todas las muestras. En consecuencia, cabe pensar que la cuantificación de la homogeneidad de la distribución haya resultado falseada por dicho efecto.

En el método de esqueletización combinado con desviación de área local, que permite comparaciones cuantitativas, se observa una buena correlación cuando se comparan los materiales con menor grado de homogeneidad (M1-e y C1). Sin embargo, cuando se comparan los resultados de los materiales M1 y M2 entre si, parece que no existe tal correlación. Efectivamente, la dureza de M2 es superior a la de M1, mientras que sucede lo contrario con la desviación estándar del área local, tabla 2. Esta discrepancia podría deberse a la diferencia que existe entre ambos materiales en cuanto a un importante parámetro microestructural: el tamaño medio de las partículas. Este parámetro no interviene en la metodología del análisis por esqueletización, y sin embargo ejerce una fuerte influencia en las propiedades mecánicas ya que, como regla general, cuanto menor es el tamaño de las partículas de refuerzo, mejor es la distribución de esfuerzos dentro del material y mayor la resistencia a la deformación plástica (véase por ejemplo Bhanu Prasad, 2001). Por tanto, esta discrepancia es aparente, y podría eliminarse si se tuviera en cuenta simultáneamente el grado de homogeneidad dado por los valores de la desviación, y el tamaño medio de las partículas de refuerzo. Esta hipótesis apunta a que el método de esqueletización combinado con desviación de área local tiene limitada su fiabilidad cuantitativa a materiales con un tamaño de partícula similar.

En resumen, una mayor desviación estándar de los valores medios de las áreas locales no conlleva necesariamente una peor calidad de la microestructura, entendida ésta como el grado de homogeneidad unido al tamaño de partícula. Hecha esta salvedad, el análisis de imagen aplicado al método desarrollado en este trabajo se revela como una herramienta básica en la descripción microestructural de materiales compuestos, como se desprende del vano intento de discriminar a simple vista la homogeneidad de las cuatro muestras presentadas en la figura 1.

3. CONCLUSIONES

Se han aplicado tres métodos de análisis de distribución de partículas para evaluar la homogeneidad del material compuesto 6061/$MoSi_2$ en función del tipo de mezcla. Se ha llegado a las siguientes conclusiones:

i) El método de variación del número de densidad no es adecuado para comparar distribuciones de muestras con distinto número de partículas por unidad de área.

ii) Los métodos de dilatación y esqueletización dan una buena correlación con la dureza.

iii) En el método de esqueletización se ha definido un nuevo parámetro, la desviación estándar de las áreas locales, que permite realizar una cuantificación más exacta de la homogeneidad de la muestra, en relación a los habitualmente utilizados en la literatura.

iv) La calidad microestructural, entendida como la unión del grado de homogeneidad calculado por el método de esqueletización modificado, y el tamaño medio de las partículas de refuerzo, se revela como el concepto clave en lo que a la predicción de las propiedades mecánicas de este tipo de materiales se refiere.

v) La mezcla que da lugar a la mejor distribución es la del molino planetario sin ácido esteárico.

AGRADECIMIENTOS
Los autores desean agradecer su financiación al Ministerio de Educación y Ciencia a través del proyecto MAT2003/00722.

REFERENCIAS

AMERICAN Society for Metals (2000). Practical Guide to image analysis.
BHANU PRASAD V.V., BHAT B.V.R., MAHAJAN Y.R. y RAMAKRISHNAN P. (2001). Structure-property correlation in discontinuosly reinforced aluminium matrix composites as a function of relative particle size ratio. *Materials Science and Engineering A337 (2002) 179-186.*
BOYD J.D. y SHEHATA M.T. (1988). *Proceedings of the Conference on Inclusions and their Influence on Material Behavior, Chicago. IL, 24-30 September 1988. American Society for Metals, Metals Park, OH, 1988, p. 123.*
BOYD J.D. y TAO S. (1993). *Proceedings of the Conference on Mechanisms and Mechanics of Composite Fracture, Pittsburgh, PA. 17-21 October 1993, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1993, p. 29.*
BURGER G., FOWLER J.P., LLOYD D.J., PILKEY A.K. y WORSWICK M.J. (1994). Microstructural characterization of aluminium sheet alloys containing up to 4% Si. *Microstructural Science 22 (1994) 329.*
CLYNE T.W., HOWARD S.J. y MURPHY A.M. (1998). The influence of the reinforcement distribution on a Al-9%Si + 20%SiC composite mechanical behavior. *Materials Science Technology 14 (1998) 959.*
CORBIN S. F. y WILKINSON D.S. (1994). The influence of particle distribution on the mechanical response of a particulate metal matrix composite. *Acta Metall. Mater, 42, pp. 1311-1318.*
GANGULY P. y POOLE. W.J (2002). Characterization of reinforcement distribution inhomogeneity in metal matrix composites. *Materials Science and Engineering, A332, pp 301-310.*
KOVÁCS J., GÁCSI Z. y PIECZONKA T. (2003). Particle arrangement characterization by the pair correlation function. *Powder Metallurgy Progress, Vol. 3 (2003), No1.*
RHODES M. J. (1990). Principles of powder technology.
SURYANARAYANA C. (2001) Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science, 46. pp 1-184.*

Efecto del tamaño de grano en materiales compuestos Al+TiAl procesados por extrusión de canal angular (ECAP)

M.A. Muñoz-Morris, I. Gutierrez, N. Calderón, D.G. Morris
Departamento de Metalurgia Física, CENIM-CSIC, Madrid, España

RESUMEN

Se ha efectuado un estudio comparativo de materiales compuestos de matriz de aluminio con partículas intermetálicas de TiAl de distintos tamaños, procesados por extrusión convencional de polvos y posteriormente sometidos a una deformación severa mediante extrusión de canal angular (ECAP). Se han cuantificado las microestructuras (tamaño de grano y distribución de partículas de refuerzo) y se han efectuado ensayos mecánicos para comparar la resistencia mecánica de los diversos materiales. Se ha observado la reducción del tamaño de grano en la matriz de aluminio hasta 500 nm después del procesado ECAP y esto se refleja en un aumento de hasta el 80% de la resistencia mecánica con respecto a los materiales extruidos convencionalmente.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos de matriz metálica con refuerzo de partículas intermetálicas tienen propiedades interesantes debido a que se pueden combinar las buenas propiedades de ductilidad y tenacidad de la matriz con el alto modulo elástico y resistencia mecánica de los intermetálicos (Wang et al. 2004). Las partículas de refuerzo intermetálicas tienen una gran ventaja frente a las cerámicas debido a que los intermetálicos tienen un coeficiente de expansión térmica bastante más parecido al de la matriz de aluminio que los cerámicos (Díaz et al. 1996), lo que permite minimizar las tensiones residuales que se generan durante el enfriamiento del material. Además, la posibilidad de utilizar una ruta pulvimetalurgica que permite obtener los materiales compuestos a partir de la extrusión de polvos sin que se produzca reacción alguna entre la matriz y el refuerzo (Gonzalez-Carrasco et al. 1994) permite obtener materiales con muy buenas propiedades mecánicas. Dicho método ha sido utilizado para la fabricación de una nueva familia de materiales compuestos de matriz de aluminio con partículas de refuerzo del intermetálico TiAl (Muñoz-Morris et al. 2005) con distintos tamaños y distribuciones de las partículas intermetálicas en los que se observa una buena cohesión, sin ningún tipo de reacción, en la interfaz matriz/refuerzo.

El método novedoso de procesado mediante extrusión de canal angular (ECAP) se basa en la deformación plástica severa de materiales dúctiles para obtener materiales con tamaños de grano inferiores a la micra (Furukawa et al. 2001). En el caso de aleaciones de aluminio ha sido posible obtener tamaños de grano en el rango 100-500 nm (Iwahashi et al. 1998, Morris et al. 2002). La utilización de dicho método en el procesado de materiales compuestos ofrece la posibilidad de endurecer la matriz metálica así como de modificar la distribución de las partículas de refuerzo si estas últimas pudieran ser cizalladas. Estos efectos han sido observados en aleaciones de aluminio con partículas dispersas de distintos tamaños (Gutiérrez-Urrutia et al. 2005).

En este trabajo presentamos un estudio comparativo de materiales compuestos Al-TiAl procesados por extrusión convencional y por el método de deformación severa ECAP. Se ha estudiado el efecto de dicho procesado en la reducción del tamaño de grano de la matriz y se han evaluado las propiedades mecánicas en función de la escala microestructural.

2. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Se han preparado materiales compuestos a partir de mezclas de polvos atomizados de aluminio de pureza 99,5%, con distintas concentraciones de partículas intermetálicas de composición Ti-49at%Al. Inicialmente, ambos tipos de polvo tenían tamaños similares, aproximadamente 100 μm, y, para obtener tamaños más pequeños de las partículas de refuerzo, los polvos atomizados de TiAl fueron sometidos a procesos de molienda mecánica durante 1h y 5h (en este caso se utilizaron dos velocidades de rotación, 400 y 600 rpm). Para esto se utilizó un molino de bolas, Pulverisette 7, con una razón de tres a uno entre los pesos de bolas y de polvos. Los polvos atomizados de aluminio se mezclaron con fracciones en volumen de 25 y 50% de polvos de TiAl en estados atomizado y molidos respectivamente. La distribución homogénea de las distintas mezclas de polvos se realizó en el mismo molino utilizado para la molienda, mezclando los polvos, en los contenedores sin bolas, durante 10 minutos a una velocidad de rotación de 400 rpm. Estas mezclas homogéneas de polvos fueron encapsuladas en contenedores de aluminio y extruidas a 450ºC con una relación de extrusión de 10:1 que fueron estudiados como materiales de referencia. Además, en el caso de mezclas de polvos con 25% de partículas de TiAl se efectuaron extrusiones con una relación de extrusión de 5:1 cuyas barras fueron sometidas posteriormente al proceso de deformación plástica severa por el método ECAP a temperatura ambiente. Para esto se utilizó una matriz de 20mm de diámetro con un ángulo entre canales de 120º que permite una deformación absoluta de 0,7 por pase (Iwahashi et al., 1997). El proceso se llevó a cabo con dos rutas diferentes: sin rotación de la muestra entre pases (ruta A) (Iwahashi et al., 1997) y con una rotación de 180º entre pases (ruta C). Las muestras fueron sometidas hasta el máximo número de pases posibles previo a la aparición de grietas en las superficies externas del cilindro. En algunos casos fue posible realizar hasta 8 pases, correspondiente a una deformación de 5,6.

Tanto los materiales extruidos de referencia como los materiales sometidos al proceso ECAP fueron utilizados para los análisis microestructurales de tamaño de grano de la matriz de aluminio y de la distribución y tamaño de partículas intermetálicas de refuerzo mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET). También se evaluaron las propiedades mecánicas de todos los materiales mediante ensayos de tracción y de compresión a distintas temperaturas comprendidas entre 20ºC y 350ºC.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mediante la extrusión de las distintas mezclas de polvos se obtuvieron materiales compuestos totalmente densos y con buena adherencia entre las partículas de aluminio y del refuerzo intermetálico (Muñoz-Morris et al. 2005). Los materiales procesados posteriormente por ECAP recibieron una deformación plástica total que difiere en función del número de pases a los que fueron sometidos. Así en los materiales con una fracción de 25% en volumen de partículas atomizadas de TiAl se efectuaron hasta un

máximo de cuatro pases (ε = 2,8) utilizando la ruta A y hasta un máximo de ocho pases (ε = 5,6) con la ruta C. Sin embargo cuando se utilizaron las partículas intermetálicas molidas 5h, solo fue posible aplicar dos pases (ε = 1,4) mediante la ruta A y hasta un máximo de cinco pases (ε = 3,5) mediante la ruta C.

Durante las observaciones microestructurales no se detectaron variaciones en cuanto al tamaño y distribución de las partículas de refuerzo entre los materiales extruidos y los procesados por ECAP, es decir la deformación plástica severa no afecta a las partículas intermetálicas que ni se deforman ni se rompen. La figura 1 muestra ejemplos de microestructuras observadas en el MEB mediante contraste de número atómico (electrones retrodispersados) de materiales procesados por ECAP. Se confirma una distribución bastante homogénea de las partículas de TiAl (claras) en la matriz de aluminio (oscura). Las medidas del tamaño de partícula efectuadas por análisis de imagen han confirmado que los valores no varían debido al procesado por ECAP. Así, antes y después de la deformación severa, el diámetro medio de las partículas de TiAl atomizadas es de 100 μm, y el de las molidas 5h es de 20 μm y 7 μm para las moliendas con velocidades de rotación de 400 y 600 rpm respectivamente.

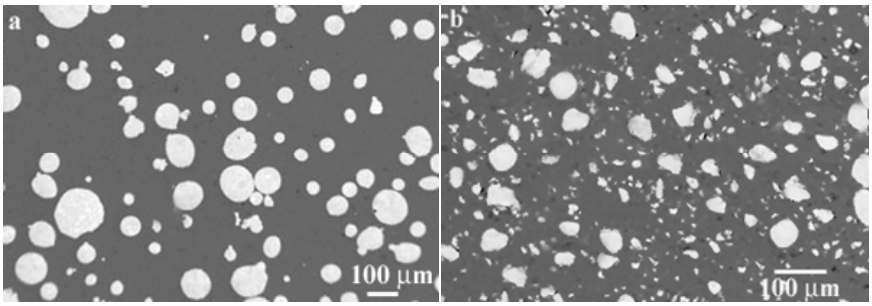


Figura 1. Distribución y tamaño de las partículas de TiAl en la matriz de aluminio en los materiales con una fracción de 25% en volumen de refuerzo. (a) material con partículas de refuerzo atomizadas, procesado por cuatro pases ECAP (b) con partículas molidas 5h , procesado por cinco pases ECAP.

En los materiales extruidos la adherencia entre la matriz y las partículas de refuerzo es muy buena y no hay aparición de productos de segunda fase debido a la reacción entre el aluminio y el intermetálico. El procesado por ECAP no modifica el aspecto de cohesión entre las interfaces de la matriz y el refuerzo, a pesar de que solo la matriz de aluminio se deforma durante dicho procesado. Debido a dicha deformación, la matriz de aluminio experimenta una reducción del tamaño de grano que es más severa en las zonas próximas a las interfaces con el refuerzo. La figura 2 muestra detalles de microestructuras, observadas mediante contraste cristalográfico en el MEB, donde se observa el tamaño de grano en la matriz de aluminio alrededor de una partícula de refuerzo en dos materiales con una fracción de 25% en volumen de partículas. La figura 2a muestra el material extruido con las partículas atomizadas y se observa la formación de subgranos más finos alrededor de la partícula de refuerzo, con granos mas grandes en zonas mas alejadas, como se muestra en una imagen ampliada de una pequeña zona en la figura 2c. Aquí se observa la distribución de granos en la matriz de aluminio donde se ha medido un tamaño medio de 4 ± 1 μm. En la figura 2b se muestra el material que contiene las partículas molidas 5h después de la extrusión y procesado mediante tres

pases de ECAP. En esta imagen, alrededor de la partícula de refuerzo, se observa una distribución de granos pequeños, con granos más grandes en zonas más alejadas de la interfaz, como se muestra en la zona ampliada de la figura 2d. En esta imagen es evidente el fuerte contraste cristalográfico de estos granos, cuyo tamaño medio es de 800 nm, comparado con el contraste difuso de subgranos del material extruido. Las medidas efectuadas en todos los materiales deformados por ECAP demuestran que el tamaño de grano en la matriz de aluminio depende tanto de la ruta y del número de pases del procesado (deformación plástica total) como del tamaño y distribución de las partículas del refuerzo intermetálico. En los materiales con 25% de particulas intermetalicas atomizadas, dicho tamaño de grano varia desde 4μm en el estado extruido hasta 610 y 520 nm después de dos y cuatro pases ECAP siguiendo la ruta A. Sin embargo utilizando la ruta C el tamaño de grano solo disminuye hasta 800 y 740 nm después de seis y ocho pases ECAP respectivamente. Cuando el material contiene el 25% de la partículas de refuerzo molidas, los tamaños de grano disminuyen hasta 830 y 750 nm después de tres y cinco pases ECAP mediante la ruta C y hasta un valor inferior de 640 nm después de solo dos pases ECAP siguiendo la ruta A.

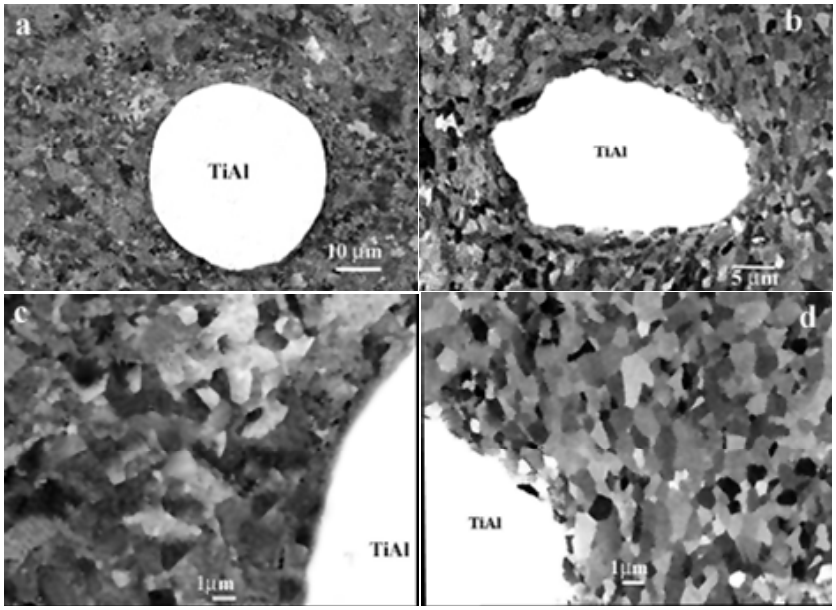


Figura 2. Microestructuras, observadas en dos materiales con una fracción de 25% de partículas, que muestran el tamaño de grano en la matriz de aluminio alrededor de una partícula de refuerzo. **(a) y (c) material extruido con partículas atomizadas. (b) y (d) material con partículas molidas 5h, procesado por tres pases de ECAP.**

La evolución del tamaño de grano de la matriz de aluminio en función de la ruta de procesado ECAP indica que el proceso de deformación es distinto y que la acumulación de dislocaciones en la matriz de aluminio es más lenta mediante la ruta C. Este efecto ha sido estudiado en aleaciones de Al-Mg (Pragnell et al. 2001) en las que se constató que los tamaños de grano eran más grandes y las desorientaciones inferiores cuando se utiliza la ruta C entre pases ECAP, efecto que los autores explicaron como debido a la

aniquilación parcial de dislocaciones entre pases alternos y, como consecuencia, a la disminución en la velocidad de la reducción en el tamaño de grano. Esto es debido a que se ralentiza la acumulación de dislocaciones en las fronteras de bajo ángulo que se forman mediante el proceso de deformación severa y subdividen los granos iniciales. Como consecuencia se observan estructuras de subgranos, con más fronteras de bajo ángulo, en los materiales procesados por el mismo número de pases ECAP siguiendo la ruta C.

En la figura 3 se muestran imágenes de los materiales con 25% de partículas atomizadas procesados por cuatro pases ECAP mediante las dos rutas, confirmando que mediante la ruta A se obtienen granos con fronteras bien definidas (a) mientras que mediante la ruta C todavía persisten subgranos con fronteras de bajo ángulo (b).

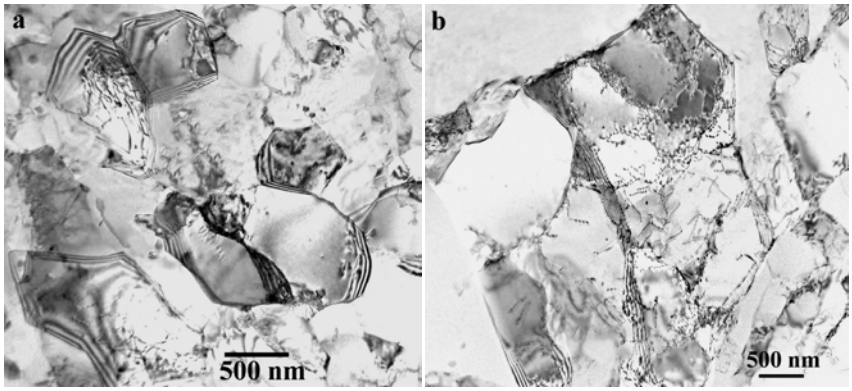


Figura 3. Microestructuras de la matriz de aluminio observadas en el MET en los materiales con 25% de partículas atomizadas procesados por cuatro pases ECAP (a) ruta A, (b) ruta C.

Además, en estos materiales compuestos, la acumulación más lenta de dislocaciones en la matriz de aluminio reduciría la acumulación de concentración de tensiones en la interfaz matriz-refuerzo (Muñoz-Morris et al. 2005 bis) cuyo efecto es la debilitación de dicha interfaz. Esto explicaría la posibilidad de procesar hasta ocho pases (en el caso de las partículas atomizadas) cuando se utiliza la ruta C mientras que mediante la ruta A solo es posible un máximo de cuatro pases hasta producir grietas en la superficie de la muestra. Cuando se utilizan las partículas de refuerzo molidas estos máximos son inferiores, alcanzando cinco pases mediante la ruta C y solo dos pases utilizando la ruta A. Esto es debido a que la disminución en tamaño de las partículas de refuerzo, para una misma fracción en volumen, disminuye el espaciado entre partículas y, como consecuencia, la acumulación total de deformación que puede soportar ese menor espesor del ligamento de la matriz es inferior (Muñoz-Morris et al. 2005 bis).

La figura 4 muestra los valores del limite elástico medidos a partir de los ensayos mecánicos efectuados a distintas temperaturas entre 20 y 350ºC en los materiales compuestos con 25 y 50% de refuerzo en el estado extruído de referencia y en los materiales con 25% de refuerzo después del procesado por ECAP, utilizando la ruta C. Estos últimos tienen valores más elevados a todas las temperaturas, y, en particular, los valores más altos se obtienen cuando las partículas de refuerzo han sido molidas 5h, aunque la deformación severa, debido al menor número de pases ECAP (3 y 5), sea

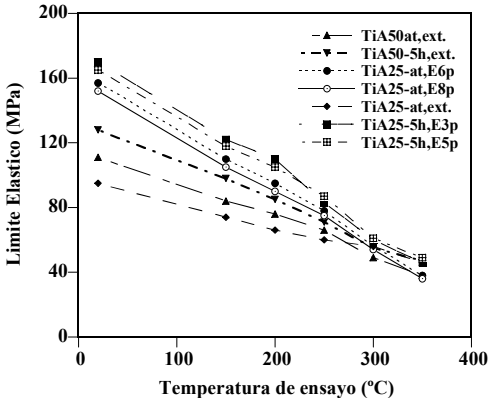


Figura 4. Valores de la resistencia mecánica en función de la temperatura de ensayo en los materiales extruidos (ext.) de referencia y después del procesado ECAP (E) mediante la ruta C. (at.= partículas atomizadas 5h= partículas molidas 5h)

inferior. Los materiales con la misma fracción de partículas atomizadas aunque sometidos a un mayor número de pases (6 y 8) tienen una resistencia 6% más baja aunque esta es siempre 40% más elevada que en los materiales extruidos de referencia. Si comparamos los materiales extruidos con 25 y 50% de partículas de refuerzo, observamos que estos últimos tienen una resistencia mecánica superior entre 20 y 25%, dependiendo de si las partículas de refuerzo son atomizadas o molidas, respectivamente.

Los valores del limite elástico en los materiales procesados por ECAP mediante la ruta C son muy similares a los obtenidos cuando se utiliza la ruta A con un número inferior de pases (Muñoz-Morris et al. 2005 bis). El aumento de la resistencia mecánica es importante después de dos pases ECAP, mediante la ruta A, pero apenas varia después de dos pases adicionales. En el caso de utilizar la ruta C, la resistencia mecánica aumenta considerablemente en los materiales sometidos a seis pases, pero apenas varia entre seis y ocho pases (ver la figura 4). Esto también es el caso cuando se utilizan las partículas de refuerzo molidas en cuyos materiales se observa un aumento del 80% en el limite elástico, con respecto al material extruido, después de tres pases ECAP mientras que después de cinco pases el valor permanece prácticamente invariable. En resumen el procesado por ECAP tiene un efecto más importante que el aumento de la fracción de partículas de refuerzo en el aumento de la resistencia mecánica de estos materiales.

La ductilidad en tracción de los materiales extruidos disminuye generalmente con el aumento de la fracción en volumen del refuerzo y en los materiales procesados por ECAP para una misma fracción en volumen y tipo de refuerzo (atomizado/molido) la ductilidad disminuye al aumentar el número de pases. Así en el material extruido con 25% de partículas atomizadas, la ductilidad varia desde 12 a 9% entre temperatura ambiente y 250ºC, mientras que en los materiales con 50% de refuerzo dicha ductilidad varia entre 3 y 2% con las partículas de refuerzo atomizadas y 1,5% en todo el intervalo de temperatura con las partículas molidas 5h. Esta ductilidad es comparable a la obtenida en los materiales con 25% de refuerzo después del procesado por ECAP que es de 2 a 3 % en los materiales con partículas atomizadas procesados por cuatro pases mediante la ruta A y ocho pases mediante la ruta C, a temperatura ambiente. En el caso de partículas molidas 5h, la ductilidad disminuye hasta 1% después de tres y cinco pases ECAP. En todos los materiales procesados por ECAP la ductilidad permanece prácticamente invariable hasta 250ºC.

La perdida de ductilidad observada en los materiales extruidos al aumentar la fracción

en volumen de partículas de refuerzo o al disminuir su tamaño mediante la molienda, ha sido atribuida a la concentración de tensiones que se produce en la interfaz matriz/refuerzo debido a la disminución del espesor del ligamento de la matriz o espaciado interparticular (Muñoz-Morris et al. 2005). La disminución de la ductilidad en los materiales procesados por ECAP con respecto a los mismos materiales en el estado extruido se atribuye al endurecimiento por deformación que experimenta la matriz de aluminio durante la deformación severa, que conduce a la concentración de

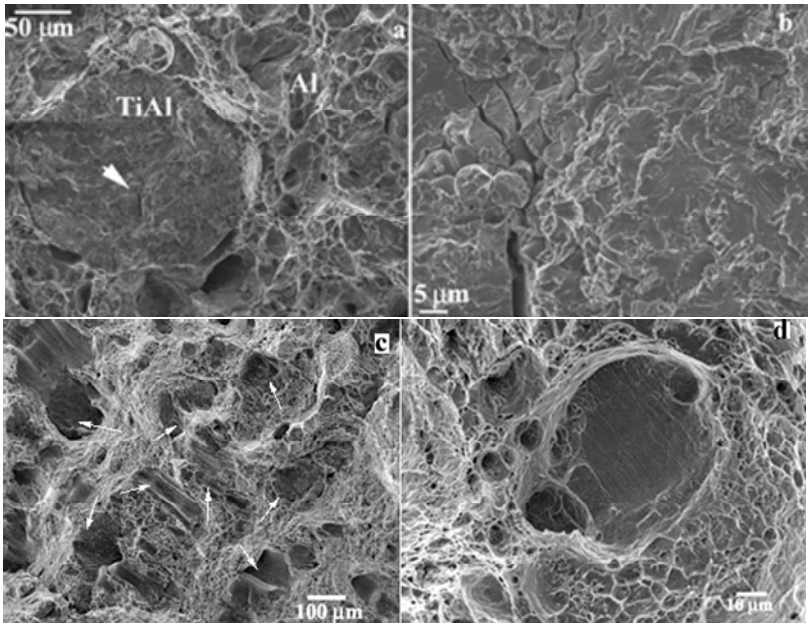


Figura 5. Superficies de ruptura en materiales con 25% de partículas de refuerzo atomizadas. (a) material extruido exhibiendo la ruptura dúctil (cupulas) de la matriz de aluminio con la fractura por clivage de la partícula de refuerzo (b). (c) Material procesado por dos pases ECAP (ruta A) en el que se observa la ruptura dúctil de la matriz y las zonas donde las partículas han sido arrancadas (flechas) dejando las interfaces desnudas, una de estas se muestra ampliada en (d).

tensiones en la interfaz matriz/refuerzo y como consecuencia a su debilitación (Muñoz-Morris et al. 2005 bis). Se ha confirmado dicha interpretación mediante la información obtenida de las superficies de ruptura en las probetas de tracción, puesto que en los materiales extruidos se observan zonas dúctiles de la matriz donde las partículas de refuerzo, más frágiles, aparecen fracturadas mientras que en los materiales procesados por ECAP se observan las interfaces desnudas donde las partículas han sido arrancadas debido a la debilitación de la interfaz con la matriz. La figura 5 muestra ejemplos de dichas superficies de ruptura producidas durante ensayos de tracción a temperatura ambiente en materiales con 25% de partículas atomizadas en el estado extruido y procesado por dos pases ECAP mediante la ruta A. Este efecto es más lento cuando se efectúa el procesado ECAP mediante la ruta C debido a que la acumulación de dislocaciones es más lenta. Como consecuencia para el mismo número de pases ECAP, los materiales procesados por la ruta A tienen una menor ductilidad.

4. CONCLUSIONES

Los materiales compuestos de matriz de aluminio con 25 y 50% en volumen de partículas intermetálicas de TiAl procesados por extrusión convencional de polvos son materiales densos y con una buena adherencia en la interfaz entre la matriz y el refuerzo intermetálico. El procesado posterior mediante el método de extrusión en canal angular (ECAP) permite reducir el tamaño de grano de la matriz desde 4μm en el estado extruído hasta valores de 500 nm después de cuatro pases ECAP siguiendo la ruta A.

La resistencia mecánica de los materiales procesados por ECAP aumenta al aumentar el número de pases, siendo más rápido dicho aumento si se utiliza la ruta A. El aumento de la resistencia mecánica debido al efecto de la deformación severa por ECAP es más importante que el producido por el aumento en la fracción en volumen del refuerzo. La ductilidad de los materiales extruidos disminuye con el aumento de la fracción en volumen del refuerzo. En los materiales procesados por ECAP, para una misma fracción en volumen y tipo de refuerzo, la ductilidad disminuye al aumentar el número de pases debido a la debilitación de la interfaz matriz/refuerzo producido por la concentración de tensiones durante el proceso de endurecimiento de la matriz.

REFERENCIAS

DÍAZ C., GONZÁLEZ-CARRASCO .J.L., CARUANA G. Y LIEBLICH M. (1996). Ni_3Al intermetallic particles as wear-resistant reinforcement for al-based composites processed by powder metallurgy. Metall. & Mater. Trans. A, 27, 3259-3266.

FURUKAWA, M., HORITA, Z. Y LANGDON T.G.(2001). Developing ultrafine grain sizes using severe plastic deformation. Adv. Eng. Mater., 3, pp 121-125.

GONZÁLEZ-CARRASCO .J.L, GARCÍA CANO, F., CARUANA, G. Y LIEBLICH, M. (1994) Aluminium/ Ni_3Al composites processed by powder metallurgy. Mater. Sci. Engin. A, 183, pp L5-L8

GUTIÉRREZ-URRUTIA, I., MUÑOZ-MORRIS M.A. Y MORRIS D.G. (2005) The effect of coarse second-phase particles and fine precipitates on microstructure refinement and mechanical properties of severely deformed al alloy. Mater. Sci. Engin. A 394, pp 399-410

IWAHASHI, Y., Horita, Z. , NEMOTO, M. Y LANGDON, T:G (1997). An investigation of microstructural evolution during equal-channel angular pressing. Acta Mater.,45, pp 4733-4741.

MORRIS, D.G. Y MUÑOZ-MORRIS, M.A. (2002). Microstructure of severely deformed Al-3Mg and its evolution during annealing, Acta Mater. ,50, pp 4047-4060.

MUÑOZ-MORRIS, M.A., REXACH, J.L. Y LIEBLICH, M. (2005). Comparative study of Al-TiAl composites with different intermetallic volume fractions and particle sizes. Intermetallics, 13, pp 141-149.

MUÑOZ-MORRIS, M.A., GUTIERREZ-URRUTIA, I. Y MORRIS, D.G. (2005). Effect of equal channel angular pressing on strength and ductility of Al-TiAl composites. Mater. Sci. Engin. A, en prensa.

PRAGNELL, P.B., BOWEN, J.R. Y GHOLINIA, A. (2001). The formation of submicron and nanocrystalline grain structures by severe deformation en Proceedings of the 22nd Riso International Symp. on Mater. Science, Roskilde, Dinamarca, pp.105-126.

WANG, X., JHA, A. Y BRYDSON. R. (2004) In situ fabrication of Al_3Ti particle reinforced aluminium alloy metal-matrix composites. Mater. Sci. Engin. A, 364, pp 339-345.

Desarrollo de OMCs reforzados con fibra continua de SiC para aplicaciones aeroespaciales

M. Bausá, M. García de Cortázar, J. Goñi, J. Coleto
Fundación INASMET-Tecnalia. Donosita-San Sebastián. España.

1. RESUMEN

Las aleaciones intermetálicas ortorrómbicas se basan en los intermetálicos tipo α-Ti_3Al con alto contenido en Nb (superior al 17% at.) dando lugar a la formación del compuesto Ti_2AlNb. Combinan buenas propiedades mecánicas, resistencia a la oxidación y deformación a fractura, que es una de las principales desventajas de otros intermetálicos (α-Ti_3Al y el γ-TiAl) tanto en aplicaciones estructurales o como matriz para la fabricación de IMCs, para lo que se requiere ductilidad para soportar las tensiones que surgen en la intercara fibra/matriz tras el proceso de fabricación. Una de las mayores ventajas de las aleaciones intermetálicas ortorrómbicas es la posibilidad de introducir refuerzo y, de esta forma, aumentar las propiedades mecánicas a elevadas temperaturas (C.Leyens, M.Peters, 2003). Refuerzos tales como la fibra continua de SiC, que aportan resistencia y rigidez al material de la matriz. Es por esto que los OMCs (*Orthorhombic Matrix Composites*) representan un nuevo tipo de materiales avanzados para aplicaciones aeroespaciales gracias a la combinación óptima de baja reactividad con el refuerzo, gran rigidez y alta resistencia específica (A.Vassel et. al, 2003).

En Inasmet se ha desarrollado el proceso de fabricación de estos materiales compuestos, el cual parte de la obtención de fibras de SiC individualmente recubiertas con el material de la matriz mediante *magnetron sputtering* PVD. La posterior consolidación de las fibras recubiertas se lleva a cabo a través de un proceso de HIP (*Hot Isostatic Pressing*). Tras el HIP, es necesario realizar un Tratamiento térmico para aliviar las tensiones generadas durante el proceso y homogenizar la microestructura.

Nuestro objetivo fundamental ha sido fabricar OMCs con propiedades superiores para aplicaciones aeroespaciales. Para ello, se ha llevado a cabo la caracterización mecánica y la optimización de los parámetros del proceso. Actualmente, el proceso desarrollado en Inasmet permite la fabricación de formas complejas. Existen diseños de estas piezas que irán localizadas en vehículos espaciales y se ensayarán en condiciones de reentrada.

2. INTRODUCCIÓN

El presente trabajo trata de explicar el proceso desarrollado en Inasmet para la fabricación de materiales compuestos de matriz ortorrómbica reforzados con fibra continua de SiC.

Para ello, se explicará el procesado del material atendiendo a cada una de las etapas que atraviesa y que se enumeran a continuación:
- Adquisición de materia prima
- Recubrimiento de la fibra
- Consolidación y Tratamiento térmico

3. PROCESADO

3.1. Adquisición de materia prima

El procesado de estos materiales compuestos comienza en cuanto se recibe el material de partida. Se debe adquirir un lingote del material de la matriz, Ti_2AlNb y una bobina de fibra de SiC.

Los intermetálicos de titanio ortorrómbico representan la clase más joven de la familia de los aluminiuros de titanio. Se basan en la fase ordenada ortorrómbica Ti_2AlNb que se descubrió en los años 80 como constituyente en una aleación base Ti_3Al. Para las aplicaciones que requieren elevadas temperaturas, e.g., en motores de aviones, esta nueva clase de aleaciones compite con las aleaciones de Titanio tipo α, con las aleaciones γ-TiAl e incluso con los materiales base níquel. Este material combina gran ductilidad a baja y alta temperatura, elevadas resistencia a la tracción y a la fatiga específicas a alta temperatura, buena resistencia a la oxidación y al *creep* y bajo coeficiente de expansión térmica (J. Kumpfert, 2001).

Los materiales compuestos de matriz de titanio reforzados con fibra continua, que se han desarrollado hasta el momento, son capaces de trabajar hasta temperaturas del orden de 500ºC. Es por esto que existe la demanda de nuevos materiales basados en titanio para aumentar este rango de temperaturas de trabajo. Los intermetálicos de titanio ortorrómbico presentan su potencialidad para dichas aplicaciones, siempre y cuando se demuestre que posee un conjunto único de propiedades capaz de competir con las aleaciones existentes.

El material se adquiere en forma de lingote procedente de colada tipo VAR (*Vacuum Arc Remelting*). Dado que no se trata de una composición comercial, se ha de buscar una empresa con experiencia en la colada de esta tipo de materiales. En este caso, hemos contado con lingotes procedentes de la empresa alemana GfE, GmbH.

Por otra parte, se ha de adquirir la fibra de SiC para conformar el refuerzo en el material compuesto. La fibra de SiC, referencia SM2156 (QinetiQ), presenta las siguientes características físicas:
- Núcleo (tipo / diámetro) = W / 15 μm.
- Recubrimiento (tipo / diámetro) = C / 3-4 μm.
- Diámetro de la fibra = 140 μm.

Además, posee las siguientes propiedades mecánicas y térmicas:
- Coeficiente de Expansión Térmica, CTE = $4{,}5.10^{-6}$ / K a temperatura ambiente.
- Módulo de Elasticidad = 395 GPa.
- Resistencia a la Tracción, UTS = 4,2-4,5 GPa.
- Densidad = 3,4 g/cc.

3.2. Recubrimiento de la fibra

Como se ha comentado anteriormente, las fibras se recubren individualmente con el material de la matriz por medio de *magnetron sputtering* PVD, en una cámara de vacío en atmósfera controlada (generalmente gas Argon).

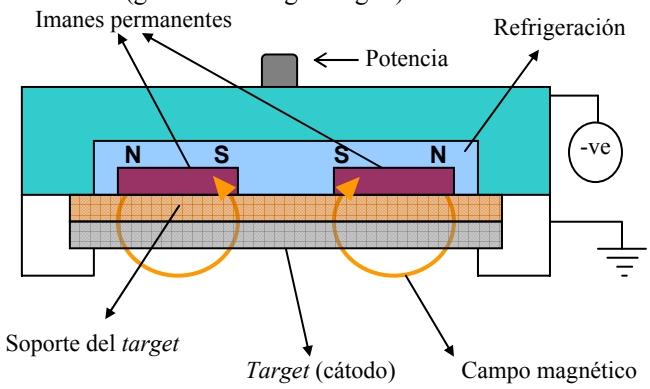


Fig. 1 - Esquema de un magnetrón.

Este proceso es una variante del PVD en la que se arranca el material del *target* (cátodo) como consecuencia de un bombardeo de iones energéticos. Al suministrar potencia al magnetrón (ver Fig.1), se aplica una tensión negativa en el cátodo cuyo objetivo es atraer hacia él un plasma de iones a gran velocidad. Dicho plasma se genera a partir del flujo de gas (en nuestro caso, Ar) que se introduce en la cámara de vacío.

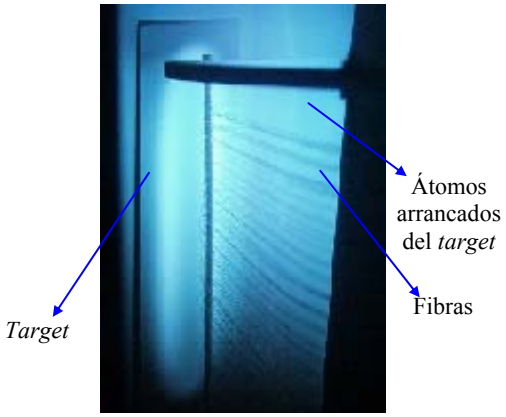


Fig. 2 - Proceso de recubrimiento de fibra por PVD en INASMET.

Cuando los iones colisionan con la superficie del cátodo se producen dos procesos. Primero se arrancan los átomos de su superficie con energía suficiente para depositarse en el sustrato y formar el recubrimiento. Por otra parte, los electrones secundarios que se emiten desde el cátodo quedan atrapados en el campo magnético. De esta forma, se asegura la generación de una alta densidad de iones en la superficie del *target*, incluso trabajando con presiones de la cámara menores (e.g., 1-3 mTorr). En consecuencia, se puede conseguir una gran velocidad de deposición con una mínima dispersión de gas (Wasa,K. and Hayakawa,S.,1992).

A continuación, se presenta la micrografía de una fibra de SiC recubierta con Ti_2AlNb mediante *magnetron sputtering* PVD en INASMET, Julio de 2004.

Los principales objetivos de este proceso son el de obtener un recubrimiento lo más homogéneo posible en cuanto a forma y composición química y que dicho recubrimiento posea el espesor necesario para obtener el porcentaje volumétrico de fibras que se requiere.

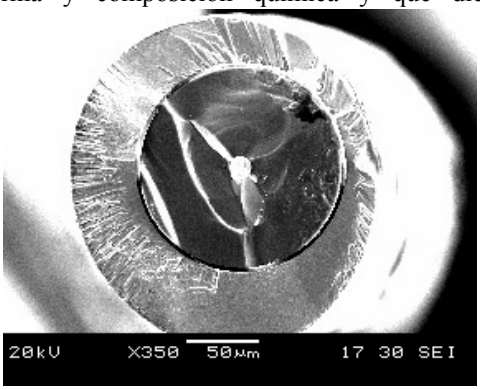


Fig. 3 - Fibra de SiC recubierta de Ti_2AlNb.

Otra cuestión a tener en cuenta es que el elevado coste de este proceso obliga a optimizar el uso de la cámara de PVD y que, de cada vez, es necesario recubrir la máxima cantidad de fibra posible. Para ello, hemos desarrollado un sistema que nos permite recubrir en una sola vez varios metros de fibra continua y minimizar los costes y la pérdida de materia prima.

Por otra parte, esta técnica ofrece una gran versatilidad en el diseño de piezas y probetas de ensayo. Permite reforzar localmente componentes, fabricar muestras cilíndricas, muestras cuadradas, paneles delgados y curvos, etc. Se trata de obtener la geometría necesaria para fabricar el componente final. Para ello, se mecanizan diferentes piezas a partir del lingote del material de partida. Por ejemplo, si se desea fabricar una probeta de tracción cilíndrica, habrá que mecanizar cilindros huecos que alojarán las fibras recubiertas y que darán consistencia al sistema. A continuación se muestra un ejemplo de cilindro para la fabricación de una probeta de tracción. Las tapas que aparecen en la fotografía son necesarias para cerrar el sistema una vez se hayan introducido las fibras y el pequeño agujero (∅1mm) que se puede observar, se practica para permitir la evacuación del aire, paso necesario antes de la consolidación para alcanzar el vacío.

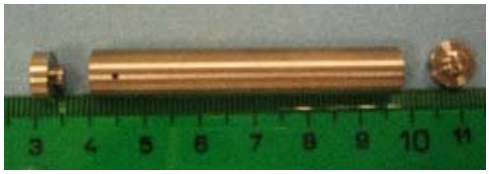


Fig. 4 - Cilindro de Ti_2AlNb.

Tras el proceso de PVD, las fibras se cortan "a medida" en función de la geometría final de al pieza y se introducen en un contenedor especialmente diseñado para la aplicación final (véase Fig. 4).

3.3. Consolidación y Tratamiento térmico

La fabricación de materiales compuestos reforzados con fibra continua, a diferencia de los materiales reforzados con fibra corta o partículas, se encuentra limitada a una serie de procesos. Las técnicas más habituales para la fabricación son las de Unión por Difusión, e.g., el VHP (*Vacuum Hot Pressing*) y el HIP (*Hot Isostatic Pressing*). La unión por difusión es el paso del proceso en el que consigue la consolidación, es decir,

en el que el resultado es el material compuesto. Los pasos previos a la consolidación varían en función de la morfología del material de partida. Podemos hablar así de:

- FFF, *Foil Fibre Foil*: proceso en el que se parte del material de la matriz en forma de *foils* y las fibras agrupadas en *mats*.
- *Tape casting*: proceso similar al FFF, pero el material de la matriz se adquiere en forma de polvo y se compacta formando láminas gracias a la adición de un ligante.
- MCM, *Matrix Coated Monotapes*: proceso en el que el las fibras dispuestas en *mats* se recubren por técnicas de deposición del material de la matriz formándose *monotapes*.
- MCF, *Matrix Coated Fibres*: proceso por el cual las fibras se recubren individualmente con el material de la matriz. Este es el proceso que hemos desarrollado para la fabricación de los SiC-Ti_2AlNb. El proceso de consolidación que hemos seleccionado para la fabricación de los OMCs ha sido el HIP.

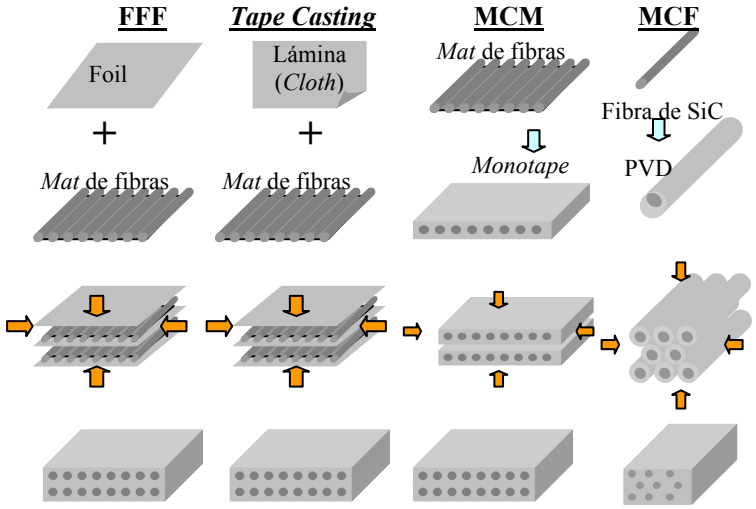


Fig. 5 - Representación esquemática de los procesos de fabricación descritos.

Son muchas las ventajas que presenta el proceso de MCF frente al los demás procesos de fabricar materiales compuestos reforzados con fibra continua (C.M. Ward-Close, C.Loader, 1995). Algunas de ellas se enumeran a continuación:

- El composite final presenta una excelente distribución de las fibras y no se tocan entre ellas. Esto disminuye la generación de tensiones residuales por las diferencias en la contracción entre fibra y matriz durante el enfriamiento y se reduce así la posibilidad de originar una grieta. Además, la contracción asociada a la consolidación es relativamente baja.
- Las condiciones para que se de la consolidación son menos severas que para procesos de *foil*/fibra .
- El proceso de PVD para recubrir las fibras permite que se pueda utilizar casi cualquier aleación para formar la matriz del compuesto.
- No se requiere ni el empleo de *foils*, de polvos que son complicados de obtener y manejar. Tampoco son necesarios los ligantes orgánicos que pueden suponer

un problema para alcanzar el vacío o con las propiedades finales de los materiales si no se eliminan correctamente.
- Se pueden conseguir altos porcentajes volumétricos de fibra.
- El recubrimiento protege a la fibra cerámica del daño que pueda sufrir durante el manejo y la consolidación.

Basándonos en estudios anteriores, (P.R.Smith et al., 1995), hemos desarrollado una serie de tratamientos térmicos con el fin de aliviar posibles tensiones residuales generadas durante el proceso y homogenizar la microestructura de la matriz entre las fibras. El tratamiento que finalmente se aplicó a los composites fabricados fue el que combinaba como resultado: una microestructura de la matriz lo más homogénea posible y la ausencia de degradación en las fibras. A continuación se presentan dos micrografías en dos momentos: (a) tras el consolidado y (b) tras el tratamiento térmico seleccionado.

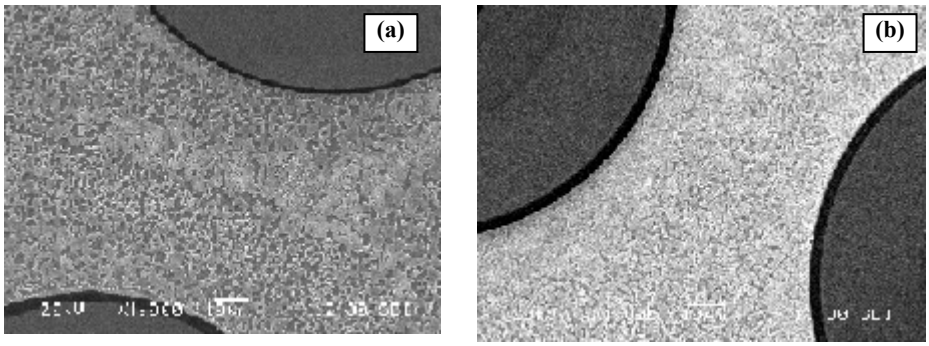


Fig. 6 - Micrografías de la matriz entre las fibras (a) antes del TT y (b) después

4. CONSLUSIONES

En INASMET se ha desarrollado un proceso de fabricación de OMCs con el resultado de la obtención de composites de calidad y la reducción de costes de fabricación, debido a la mejora introducida por la optimización de la cámara en el proceso de PVD.

5. REFERENCIAS

KUMPFERT, J. (2001) Intermetallic alloys based on orthorhombic titanium aluminide, en: *Advance Engineering Materials 2001*, 3, Nº11, pp. 851-864.

LEYENS, C., PETERS, M. (2003) Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications. Alemania.

SMITH,P.R., PORTER,W.J., KRALIK, W.J. AND GRAVES, J.A. (1995) The effect of a post consolidation heat treatment on the tensile and creep behavior of neat Ti22Al23Nb, en *Proceedings of ICCM-10*, Whistler, B.C., Canada, 1995. pp 731-738.

VASSEL,A., PAUTONIER, F., RAFFESTIN, M (2003) Potentials of Orthorhombic Titanium Aluminide Composites, en *Proceedings of the 10th World Conference on Titanium,* Vol.IV, Germany (Ed. Lütjering,G. and Albrecht, J), pp. 2471-2478.

WARD-CLOSE,C.M. and LOADER,C. (1995) PVD processing of fibre reinforced composites, en *Recent Advantages in Titanium Metal Matrix Composites* (Ed. Froes,F.H y Storer,J.) pp. 19-32, The Minerals Metals & Materials Society, Rosemont, Illinois.

WASA, K. and HAYAKAWA, S.(1992) Handbook of sputter deposition technology (Noyes Publications) Park Ridge, New Jersey.

Fabricación por proyección térmica de recubrimientos de materiales compuestos de matriz de aluminio reforzados con partículas de SiC protegidas con una capa de SiO_2 sol-gel

M. Campo, B. Torres, M.D. Escalera, A. Ureña, J. Rams
Dpto. de Ciencia e Ingeniería de Materiales. Universidad Rey Juan Carlos. C/Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Madrid, España.

RESUMEN

En este trabajo se plantea el desarrollo de recubrimientos de material compuesto de matriz de aluminio para mejorar las prestaciones a desgaste de aleaciones de aluminio o para reparar piezas de material compuesto de esta matriz. Para ello, en primer lugar, se han optimizado los parámetros que influyen en el proceso de proyección térmica para la fabricación de un recubrimiento de material compuesto de matriz de aluminio reforzado con partículas de SiC recubiertas con una capa de sílice obtenida por sol-gel. En segundo lugar, se ha estudiado como afecta esta capa de sílice, tanto en las propiedades frente al mojado como en el control de la reactividad, para lo que se comparó con otro recubrimiento donde las partículas no se recubrieron. Por último, aunque la proyección térmica es un método sencillo y efectivo, los recubrimientos obtenidos suelen presentar una elevada porosidad y heterogeneidad. Por ello, con el fin de mejorar la calidad de la capa proyectada se ha realizado posteriormente una fusión mediante láser del material depositado lo que produce un sellado de los poros. Estos recubrimientos se han caracterizado por SEM, evaluando también su comportamiento a desgaste.

1. INTRODUCCIÓN

El sistema Al/SiC presenta unas buenas propiedades dado que el aluminio proporciona ligereza y un excelente comportamiento frente a la corrosión, mientras que el carburo de silicio mejora las propiedades mecánicas del recubrimiento aumentando la resistencia frente al desgaste. Por este motivo, resulta interesante la posibilidad de utilizarlo como recubrimiento de otro tipo de materiales menos resistentes. Sin embargo, la fabricación de este sistema por vía líquida presenta dos grandes problemas: la baja mojabilidad de las partículas de SiC por el aluminio fundido a bajas temperaturas y la alta reactividad entre el Al fundido y el SiC a altas temperaturas, que produce, según ISEKI et al. (1984) y VIALA et al. (1990), un compuesto frágil e higroscópico (Al_4C_3) que degrada el material compuesto. En estudios anteriores, Rams et al. (2004) demostraron que el recubrimiento de las partículas de SiC de una capa de sílice obtenida por el método sol-gel aumenta la mojabilidad y actúa como barrera activa evitando la degradación del refuerzo. De hecho, un adecuado control de la microestructura del recubrimiento de

sílice permite seleccionar el grado de interacción entre la matriz fundida y el refuerzo. Para aumentar la mojabilidad se necesita que se produzca una interacción entre el aluminio fundido y el recubrimiento de sílice, lo que se consigue utilizando una sílice con un elevado grado de porosidad. De esta forma la sílice reacciona con el aluminio reduciéndose el ángulo de contacto con el metal fundido. Además, dado que el carburo de silicio no entra en contacto con el aluminio fundido, no se produce el degradante carburo de aluminio, formándose en su lugar según Rams et al. (2004) aluminosilicatos y alúmina. El uso de sílice menos porosa permite reducir la cantidad de productos de reacción aunque, lógicamente, la interacción con el metal fundido es menor.

La técnica que se ha empleado para obtener un recubrimiento de material compuesto ha sido la proyección térmica con llama oxiacetilénica. Este tipo de técnica es muy utilizada industrialmente dado que permite obtener buenos recubrimientos con un coste muy inferior al que se tiene con técnicas de alta velocidad (HVOF) o de proyección plasma. En ella se hacen pasar a través de una llama finas partículas de polvo del material con que se quiere recubrir. Este material se acelera hasta velocidades de unos 400 m/s y se hace impactar contra el sustrato en un estado semilíquido. Se trata, por tanto, de una técnica muy versátil y aplicable para recubrimientos monocomponente o multicomponente.

No obstante, la baja energía asociada a una llama oxiacetilénica de baja velocidad suele producir recubrimientos heterogéneos con elevada porosidad. Por este motivo, se ha analizado sobre la aplicación sobre los recubrimientos de un tratamiento de refusión láser. En este tratamiento la superficie del material se ilumina con una luz de alta potencia que la funde y solidifica sin necesidad de fundir la totalidad del sustrato. Se trata de una técnica versátil pero que requiere un preciso control de los parámetros empleados para evitar un exceso de aporte de calor al recubrimiento y al sustrato.

Este trabajo muestra como se puede aprovechar la mejora de mojabilidad de los refuerzos recubiertos para desarrollar un refuerzo en capa gruesa de material compuesto de matriz de aluminio. Tras determinar las condiciones óptimas de proyección, se ha analizado la estructura del recubrimiento fabricado sólo con la matriz, así como con refuerzos sin recubrir y refuerzos recubiertos con diferentes condiciones de reactividad. Finalmente, se ha estudiado la resistencia al desgaste de este tipo de materiales

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales de partida

Dado que la técnica propuesta encuentra su campo de aplicación en el recubrimiento de materiales de menor resistencia a la abrasión, se ha utilizado como material base la aleación de aluminio 5754. Esta aleación se caracteriza por su gran soldabilidad y, además, por ser de las que mejores propiedades mecánicas tienen de entre las no tratables térmicamente.

Sobre esta aleación se ha depositado un recubrimiento de material compuesto de matriz de aluminio. Para evitar problemas de precipitación y utilizar una aleación apta para la proyección térmica, se ha utilizado un polvo de proyección de aluminio (99,8 %) suministrado por CASTOLIN.

El material de refuerzo empleado ha sido SiC en forma de partículas de Navarro S.A. con la denominación F-360, con un tamaño medio de 26 μm. Estas partículas se mezclaron, por agitación, en un 20% en peso con el aluminio para obtener el polvo de

proyección de material compuesto. Para mejorar la mojabilidad, las partículas se recubrieron de carburo de silicio con sílice por sol – gel.
En el proceso sol – gel se utilizó tetraetoxisilano (TEOS) como precursor y etanol y agua destilada como disolventes. La hidrólisis se ha llevado a cabo con pH ácido y la concentración final del sol fue de 204 g/L. Una vez recubiertas las partículas de SiC se secaron a 120 ºC y se sometieron a un tratamiento térmico final. Se han empleado dos temperaturas diferentes para este tratamiento; 500 ºC y 725 ºC durante 1 hora en ambos casos.

2.2 Condiciones de proyección de los recubrimientos
El equipo de proyección térmica empleado ha sido el DS8000 de la empresa Castolín. Se trata de una pistola de llama oxiacetilénica en la que se puede controlar la riqueza de la mezcla de la llama, la cantidad de energía aportada al polvo, la velocidad de alimentación del polvo, además de los lógicos parámetros de distancia de proyección y velocidad lineal de la pistola sobre la muestra. Las condiciones que se emplearon fueron las siguientes: llama neutra, boquilla muy energética (SS40, típica de cerámicos), no se impulsó el polvo con aire y se seleccionó una velocidad de alimentación de la mezcla de polvos alta para que no afectara la diferencia de tamaño entre el aluminio y el carburo de silicio, obteniéndose una proyección simultánea de los dos componentes que configuran al material compuesto.
Se emplearon distintas distancias y velocidades de proyección con la finalidad de optimizar el proceso. Al final se determinó que la mejor distancia de proyección era de 150 mm y la velocidad lineal de la pistola sobre la muestra debía ser de 10 cm/s.

2.3 Tratamiento térmico con láser
Para mejorar la calidad del recubrimiento obtenido por proyección térmica, también se ha utilizado la refusión del recubrimiento. Los procesos de refusión obligan al material a pasar por una fase líquida que permite reducir en gran medida la porosidad. Los procesos más económicos se basan en emplear la llama de un soldador oxiacetilénico, en nuestro caso se ha utilizado un láser de diodo de alta potencia de la marca DILAS modelo 13S. Se trata de un láser que tiene una longitud de onda de emisión de 940 nm, una potencia máxima de emisión en continuo de 1300 W y se puede enfocar hasta tan sólo 0,5 mm^2, si bien en este trabajo se han empleado mayores superficies de tratamiento. El láser está incorporado a un sistema robotizado que permite controlar la velocidad y la superficie de material tratada con el láser.

2.3. Caracterización de los recubrimientos
La evaluación de los recubrimientos Al-SiC fabricados se ha realizado mediante técnicas de caracterización microestructural (microscopía óptica y SEM utilizando un microscopio Philips ESEM XL-30) y microanalíticas (EDX).
El comportamiento de los recubrimientos que se ha estudiado mediante ensayos de desgaste según el método de pin – on – disc en un equipo de la casa Microtest. Se realizaron ensayos de desgaste utilizando un contracuerpo de acero en forma de esfera de 6 mm de diámetro presionado sobre el recubrimiento con una carga normal de 10 N. El disco recubierto de material compuesto se hizo girar, de manera que la esfera describe un recorrido circular de 8 mm de diámetro sobre su superficie. Los recorridos empleados han sido de 50 y 150 m determinándose tanto el coeficiente de rozamiento

como la tasa de desgaste del recubrimiento, a través de la medida de la penetración de la esfera sobre el disco.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Proyección de material compuesto

Tras ajustar inicialmente los parámetros indicados en el apartado anterior, se consiguió fabricar por proyección térmica un recubrimiento homogéneo de aluminio puro sin reforzar sobre la aleación base. La figura 1a muestra un corte transversal de uno de estos recubrimientos en el que se puede observar la presencia de una elevada porosidad. El detalle de la figura 1b muestra que el aluminio adquier forma de gotas aplastadas que no se integran con facilidad unas con otras, ya que se puede distinguir perfectamente el límite de cada una. La unión con el sustrato es buena, pero presenta una porosidad equivalente a la obtenida dentro del propio recubrimiento.

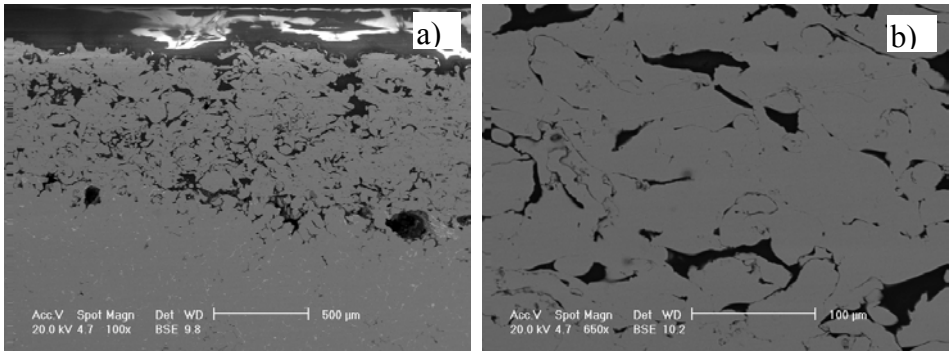


Figura 1. Recubrimiento de aluminio puro depositado sobre un sustrato de aluminio, a) vista general, b) detalle.

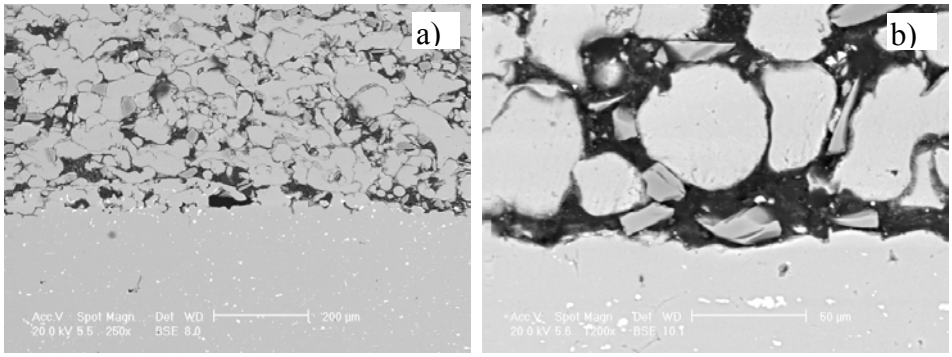


Figura 2. a) Recubrimiento fabricado con material compuesto reforzado con partículas sin recubrir y b) Detalle de la unión con el sustrato.

Cuando se añaden partículas de carburo de silicio sin recubrir al aluminio en polvo dentro de la tolva del sistema de proyección se obtiene un recubrimiento con un mayor

nivel de (figura 2a). Parte de esta porosidad se debe a que las partículas de carburo de silicio no se mojan por el aluminio de la proyección. Esto se aprecia con mayor claridad en la figura 2b, en la que se observa que las partículas de SiC no están en ningún caso integradas dentro de las gotas de aluminio y, además, el ángulo de mojado es prácticamente nulo. Además, la unión entre el recubrimiento y el sustrato presenta una escasa continuidad.

En la figura 3, se muestra el recubrimiento de material compuesto fabricado con partículas recubiertas con sol – gel tratado a 500 ºC. Se puede apreciar que la morfología del material es totalmente distinta, las partículas están integradas en la matriz y la porosidad se ha reducido en gran medida, no sólo entre las partículas y el aluminio, sino incluso en las zonas entre partículas de polvo de aluminio se mejora la continuidad.

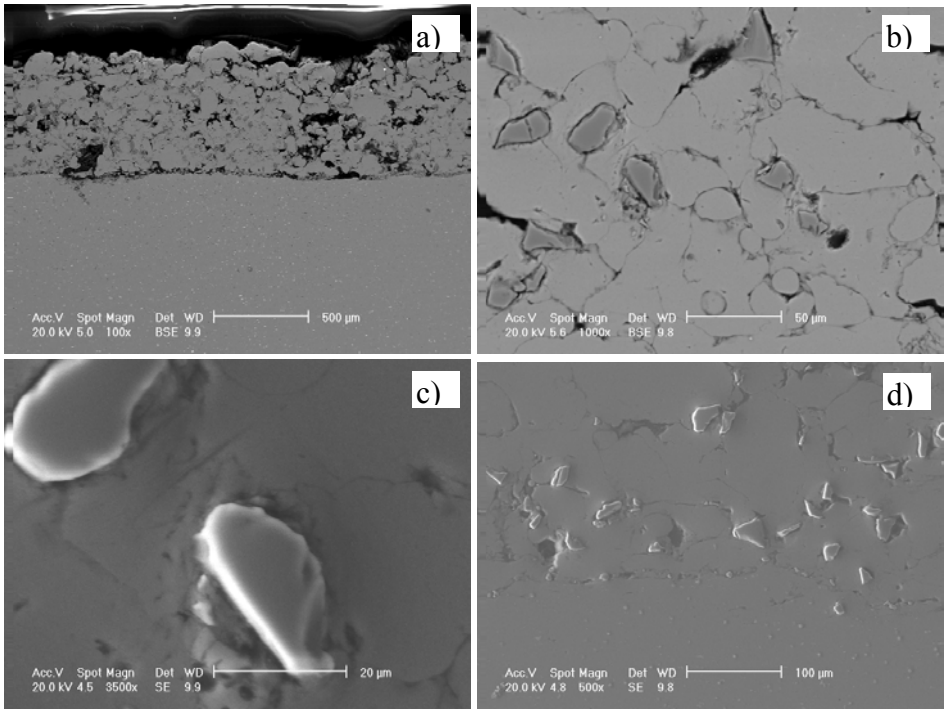


Figura 3. Recubrimiento fabricado con partículas recubiertas de sílice sol – gel tratada a 500 ºC; a) vista general, b) partículas dentro de la matriz de aluminio, c) detalle y d) unión entre el recubrimiento y el sustrato.

La figura 3c muestra que el aluminio penetra incluso en los recovecos de las partículas, e incluso se mejora de forma importante la continuidad existente entre el recubrimiento y el sustrato (figura 3d). El menor tamaño de grano de la microestructura del material compuesto en esta zona puede ser consecuencia de la fuerte diferencia de temperatura que se produce durante las primeras etapas de la proyección entre el aluminio proyectado y el sustrato frío, pero esto no impide que se produzca una buena continuidad en la unión.

Para determinar si se pueden obtener resultados similares con un recubrimiento menos reactivo, se ha empleado un sol – gel tratado térmicamente a 725 ºC que ha demostrado ser menos poroso que el tratado a 500 ºC. La figura 4 muestra la microestructura que se obtiene tras proyectar aluminio con partículas con este tipo de recubrimiento. Se puede apreciar que la incorporación de las partículas a la matriz, así como la porosidad, es mucho mejor que en el caso de emplear partículas sin recubrir, pero no se alcanzan los buenos resultados obtenidos en el caso de utilizar un sol – gel tratado a 500 ºC, especialmente respecto al nivel de porosidad del recubrimiento.

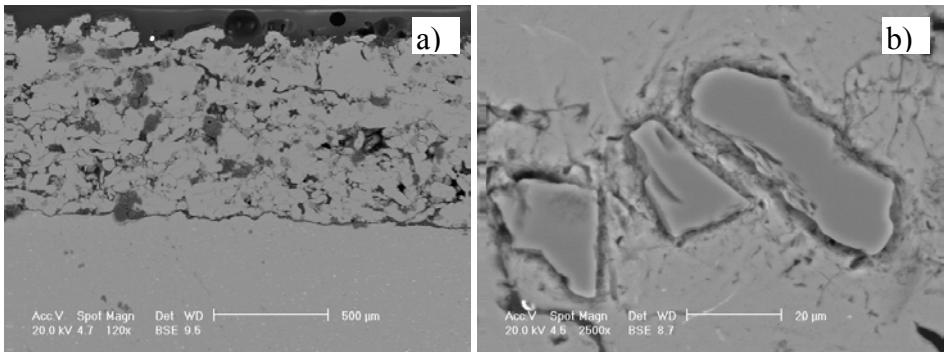


Figura 4. Recubrimiento fabricado con partículas recubiertas de sílice sol – gel tratadas a 725 ºC; a) vista general y b) partículas dentro de la matriz de aluminio.

3.2 Tratamiento láser de los recubrimientos.

Una alternativa que se suele emplear para mejorar la calidad de recubrimientos porosos es aplicar procesos de refusión tras realizar la proyección térmica. En muchas ocasiones se logra la refusión aprovechando la llama de un soplete, pero este tipo de métodos no es aplicable cuando la temperatura de fusión del recubrimiento es muy próxima a la del sustrato empleado. En este caso, se ha optado por realizar un segundo proceso de refusión mediante láser. Con esta tecnología el aporte de calor se concentra directamente sobre el recubrimiento, pudiendo controlarse el nivel de recalentamiento con mayor precisión que con otras técnicas.

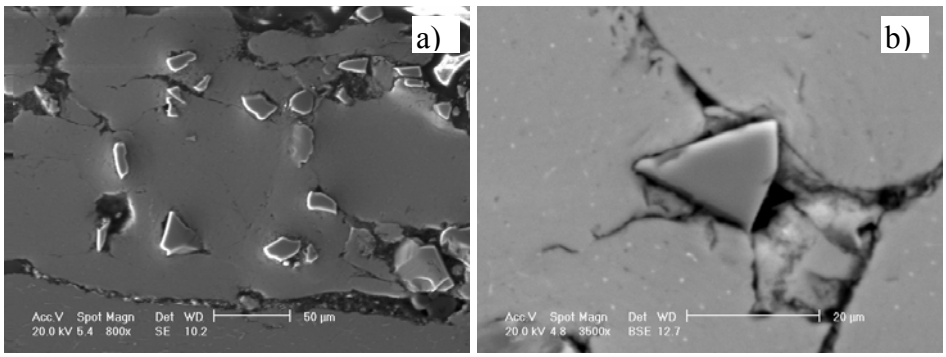


Figura 5. Tratamiento láser de los recubrimientos: a) con partículas sin recubrir, b) con partículas recubiertas.

La figura 5a muestra la microestructura que se obtiene cuando se funde el material compuesto con partículas sin recubrir. Se aprecia una mucha mayor continuidad en la matriz de aluminio, con una fuerte reducción de la porosidad, especialmente de la microporosidad. Además, tras este tratamiento las partículas están claramente más integradas en la matriz. Merece destacarse la presencia en el recubrimiento de apreciables cantidades de magnesio y de hierro procedentes del sustrato. Esto puede indicar que quizá el tratamiento térmico aplicado era excesivamente energético. En el caso de fundir partículas recubiertas (figura 5b) se obtiene algo similar pero en este caso la continuidad entre partícula y matriz es peor, detectándose elevadas concentraciones de magnesio procedentes del sustrato acumulándose en las intercaras de las partículas. El estado en que se encuentran las partículas sugiere que ha habido un excesivo aporte de calor durante la fusión con el láser.

3.3 Comportamiento a desgaste de los distintos recubrimientos

La principal aplicación de los recubrimientos fabricados con material compuesto se encuentra en la mejora del comportamiento a desgaste de los materiales. Por ello, se ha analizado como se comportan al desgaste los distintos materiales empleados. Las tasas de desgaste para los distintos recubrimientos fabricados directamente por proyección se muestran en las primeras filas de la tabla 1, mientras más abajo se muestran los resultados de desgaste que se obtienen tras tratar superficialmente al recubrimiento con láser.

Material proyectado térmicamente				
Material	Al	Al-SiC	Al-SiC sol – gel 500 ºC	Al-Si C sol – gel 725 ºC
Coeficiente de desgaste (μm/m)	1,394	0,7342	0,7179	0,7753
Material tratado con láser				
Material	Al	Al-SiC	Al-SiC sol – gel 500 ºC	Al-Si C sol – gel 725 ºC
Coeficiente de desgaste (μm/m)	1,971	0,6340	1,661	1,003

Tabla 1. Tasas de desgaste de los diferentes recubrimientos fabricados por proyección térmica y tratados con láser.

La tabla muestra que los materiales compuestos proyectados presentan tasas de desgaste muy inferiores a las que presenta el aluminio proyectado. Los diferentes materiales compuestos presentan valores similares y claramente mejores que el aluminio. Con muy pequeña diferencia se comporta mejor el material recubierto con la sílice sol – gel tratada a 500 ºC, si bien sería necesario estimar el desgaste del contracuerpo para determinar cuál de los materiales tiene mayor resistencia.

Los recubrimientos tratados con láser sólo producen mejoras en el caso de los refuerzos sin recubrir, en el caso de los materiales con partículas de SiC recubiertas la tasa de desgaste aumentan de manera importante. El aluminio sin reforzar adquiere la mayor tasa de entre las registradas, mientras que el fabricado con partículas sin recubrir ve

reducida su tasa en más de un 10%, proporcionando el mayor valor de entre los medidos. Los materiales fabricados con partículas recubiertas empeoran en gran medida su resistencia al desgaste, especialmente en el caso del sol – gel tratado a 500 ºC. Este fenómeno puede deberse a que el recubrimiento se agota debido a su alta reactividad, lo que deja las partículas desnudas frente al aluminio fundido. Las partículas tratadas a 725 ºC resisten mejor, aunque también parece producirse un agotamiento parcial del recubrimiento.

4. CONCLUSIONES

El recubrimiento de las partículas de SiC por SiO_2 mediante técnicas de sol-gel favorece el mojado de éstas por la aleación de aluminio.
La temperatura del tratamiento térmico de las partículas de SiC recubiertas por SiO_2 influye en el mojado refuerzo – aluminio. Los mejores resultados en la microestructura del recubrimiento se obtienen cuando la temperatura del tratamiento es de 500 ºC.
Los procesos de refusión con láser proporcionan estructuras más homogéneas en el caso de realizarse sobre un material con partículas sin recubrir. En el caso de que las partículas estén recubiertas se producen fuertes degradaciones de la estructura.
La composición de la aleación base es importante para controlar los procesos de difusión de elementos de aleación durante el tratamiento térmico láser, así como el aporte de calor realizado con el láser.
Los materiales compuestos proyectados presentan tasas de desgaste muy inferiores a las del aluminio proyectado. De los materiales compuestos se comporta mejor el material recubierto con la sílice sol – gel tratada a 500 ºC que la tratada a 725ºC.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer al proyecto MAT2003 – 04931 – C02 – 02 del Ministerio de Educación y Ciencia y al proyecto GR/MAT/0931/2004 de la Comunidad de Madrid.

REFERENCIAS

ISEKI T., KAMEDA T., Y MARUYANA T. (1984) Interfacial reactions between SiC and aluminium during joining. *J. Mater. Sci*. 19, pp.1692-1698.

J.C. VIALA, P. FORTIER Y J. BOUIX. (1990) Stable and metastable phase equilibra in the chemical interaction between aluminium and silicon carbide. *J. Mater. Sci*. 25, pp. 1842-1850.

RAMS J., UREÑA, A., Y CAMPO, M. (2004) Sol-gel coatings as active barriers to protect ceramic reinforcement in aluminium matrix composite, *Adv. Eng. Mater.,* 6, pp. 57-61.

RAMS J., UREÑA, A., Y CAMPO, M. (2004) Sol.gel coatings to improve processing of aluminium matrix SiC reinforced composite materials, *J. Mater. Res*. 19 (7) pp. 2109-2116.

Obtención por vía PM de precursores de espumas metálicas a partir de compuestos de matriz de aluminio

D. Busquets, A. C.Cárcel, V. Amigó
Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, Universidad Politécnica de Valencia, España.

E. Comis
Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Industriale ,Universita degli Studi Roma3. Via della Vasca Navale, 79, 00146 Roma, Italia.

RESUMEN

En el presente trabajo se presenta una vía experimental pulvimetalúrgica para la obtención a escala de laboratorio de preformas de precursores de espumas metálicas de aluminio de poro cerrado. El material precursor es un compuesto obtenido a partir de mezclas de polvos de aleaciones de aluminio y polvos de agente espumante TiH2, a los que opcionalmente se pueden añadir agentes reforzantes (SiC) que mejoran la resistencia de la espuma y que aumentan la viscosidad del metal durante la fase de espumado. Se analiza la influencia que el refuerzo y del agente espumante tienen sobre la estructura (porosidad, uniformidad) y conformabilidad (extrusión en caliente) del precursor sólido. Ambos aspectos son determinantes para la obtención a escala industrial de espumas con una distribución uniforme de poros.

1. INTRODUCCIÓN

Las espumas metálicas son materiales particularmente atractivos en algunas aplicaciones específicas de ingeniería. Junto a su reducida densidad, presentan altos valores de absorción de energía frente a impactos (consecuencia de un comportamiento de colapso gradual que permite lograr una gran deformación bajo cargas de compresión constantes). En comparación con el material masivo, presentan además baja conductividad térmica y acústica. La obtención de espumas puede llevarse a cabo por diferentes vías [1,2,3]. Una de las más empleadas en la práctica para la obtención de espumas de poro cerrado con formas definidas es por vía PM. El proceso fue inicialmente desarrollado por el Fraunhofer Institute en Bremen [4], y se ha adapatado para la obtención de espumas de diferentes materiales, incluyendo espumas de hierro y aceros. Mediante técnicas de consolidación clásicas para la obtención de compuesto o materiales sinterizados, se obtienen "precursores" sólidos y masivos que contienen el material base de la aleación y una fina dispersión de un agente espumante sólido. Para la obtención de espumas de aluminio se emplean como tales hidruros de titanio o de circonio, debido a que su rango de temperaturas de descomposición cae dentro del rango de temperaturas donde las aleaciones de aluminio alcanzan el estado líquido.

La obtención final de la espuma debe llevarse a cabo en estado líquido o semi-sólido. Se presenta entonces un problema derivado de la baja viscosidad de los metales líquidos. Una baja viscosidad favorece el drenaje de la fase líquida impidiendo la obtención de espumas de tamaño de poro regular y uniformemente distribuidos. Para incrementar la viscosidad aparente en el estado líquido pueden emplearse adiciones de calcio (método Alporas, [4]), que modifican las características de la matriz, o bien se añaden con éxito partículas cerámicas (SiC, Al2O3). Esta alternativa se emplea en procesos de espumado directo en fase líquida mediante inyección de gas(Proceso Cymat [5]) La presencia de estas partículas ayuda a estabilizar la espuma, impidiendo el colapso por drenaje durante la fabricación. Es de esperar que, simultáneamente, la presencia de estas pueda actuar como agente reforzante mejorando de propiedades mecánicas de la espuma obtenida. Nuestro estudio se trata, por tanto de evaluar la factibilidad del proceso PM empleando un material compuesto MMC como paso intermedio para la obtención de una espuma también de material compuesto con matriz de aluminio.

2. DETALLES DEL PROCESO EXPERIMENTAL

Para la obtención de precursores se emplearon polvos de una aleación de alumninio AlMgSi de alta extrudibilidad (AA6061), cuya composición se muestra en la tabla 1, suministrados por The Aluminum Powder Co.Ltd. Los polvos presentan una morfología esférica con un tamaño máximo de partícula de 75 micras y un tamaño medio de 30 micras. Adicionalmente, y con el fin de valorar los efectos de la viscosidad sobre el proceso de espumado, se han obtenido también precursores de la aleación típica de moldeo AlSi12, a partir de polvos. Se emplea en ambos casos como refuerzo y como agente mejorador de la viscosidad un refuerzo de SiC que fue suministrado por Alfa Aesar Co. Los polvos presentan una morfología poligonal y un tamaño medio de 2-10 micras. Finalmente, el agente espumante TiH2 fue suministrado por Goodfellow. Presenta un tamaño máximo de partícula de 100 micras y una pureza del 99%. Las variables de composición ensayadas incluyen muestras sin refuerzo y con 10% SiC y adiciones de agente espumanteTiH2 de valor 0,5, 1 y 1,5%.

Tabla 1. Composición nominal de las aleaciones

	Mg	Si	Fe	Cu	Cr
AlMg1Si0.7	1.04	0.63	0.63	0.23	0.21
AlSi12	0,25	10,73	0.53	0.03	0.05

El proceso empleado para la obtención de los precursores incluye dos fases de consolidación: una primera fase de compactación uniaxial más una segunda fase de extrusión en caliente. Los polvos, en cantidades adecuadas para conseguir la composición buscada se mezclan y se compactan en frío en moldes de 25mm de diámetro con una prensa de matriz flotante a una presión de 250 Mpa. Los compactos en verde, de 30mm de altura, se lubrican exteriormente con grafito y se introducen en los contenedores de extrusión, que se calientan hasta una temperatura de 480ºC durante 1 hora. La extrusión se lleva a cabo en una prensa de 200 Tm de acción directa, extruyéndose perfiles de material precursor de sección circular de diámetro 8mm y 5mm (relación de extrusión aproximadas de valor 10:1 y 25:1, respectivamente), a una velocidad de avance del pistón de empuje de 1mm/min.

Las barras de precursor extruidas se cortan y se someten a análisis microestructural por microscopía óptica y MEB, tal como se obtienen, sin tratamientos térmicos o mecánicos adicionales.

3. EFECTOS SOBRE LA EXTRUDIBILIDAD DE LOS COMPUESTOS

Un factor de la máxima relevancia para la aplicación a escala real de esta vía de obtención de precursores es el potencial efecto negativo que la presencia de partículas, tanto de refuerzo como del agente espumante puede ejercer sobre la facilidad para obtener las piezas extruidas. La influencia sobre la extrudibilidad se evaluó a partir de los valores de las fuerzas máximas de extrusión observadas durante los ensayos, realizados a velocidad de extrusión constante. En los procesos de extrusión directa, la fuerza máxima de extrusión se observa al comienzo del proceso, cuando se inicia la salida de material. Obviamente, al final del proceso la fuerza vuelve a subir, cuando ya no queda material en el contenedor. La subida final no se tiene en cuenta y de hecho, debe evitarse parando el proceso y dejando un pequeño disco de descarga de altura 2-3 mm. Las tablas 2 y 3 muestran los valores observados de las fuerzas máximas de extrusión.

Tabla 2. Influencia del refuerzo sobre las fuerza máxima de extrusión (promedio para ensayos con diferentes contenidos de agente espumante entre 0,5 y 1,5% TiH2) para la obtención de barras de precursor de ∅ 8 mm.

AlMg1Si0,7		AlSi12	
0% SiC	10%SiC	0%SiC	10%SiC
25,1 Tm	30,2 Tm	35,7 Tm	42,3 Tm

Los valores observados en las tablas 2 y 3 permiten valorar la influencia sobre la extrudibilidad de la composición de los diferentes compuestos. Resulta evidente que la aleación de la 6061 es más fácilmente extruible que la AlSi12 en cualquier condición. De hecho. La aleación AlSi12 es una aleación típica de moldeo, que se ha incluido en la experimentación para valorar el efecto de la viscosidad durante la fase de espumado. La dureza de la matriz extruida es claramente diferente en ambos casos. La matriz de AlMgSi presenta una dureza a temperatura ambiente de 51 HB, mientras que la dureza para la aleación AlSi12 es de 61,32 HB., un 20% superior. Las fuerzas de extrusión en caliente, en cambio para las matices sin refuerzo un 40% superiores para la aleación AlSi12.

Tabla 3. Influencia del refuerzo sobre las fuerza máxima de extrusión (promedio para ensayos con diferentes contenidos de agente espumante entre 0,5 y 1,5% TiH2) para la obtención de barras de precursor de ∅ 5 mm.

AlMg1Si0,7		AlSi12	
0% SiC	10%SiC	0%SiC	10%SiC
33,2 Tm	35,8 Tm	46,3 Tm	70,7 Tm

Para la aleación 6061, e independientemente de la relación de extrusión, la presencia de un 10% de SiC provoca un incremento medio del 15-20% en las fuerzas de extrusión, asociado con la mayor resistencia a la cizalladura del material reforzado con SiC. Este incremento en las fuerzas de extrusión puede considerarse aceptable, no afectando de

modo significativo las características de extrudibilidad. Para la aleación AlSi12 también se observa el efecto endurecedor del refuerzo SiC en el incremento de las fuerzas de extrusión, aunque de modo más acusado. Para una relación de extrusión de 25:1, el refuerzo hace aumentar las fuerzas de extrusión hasta en un 50%, afectando de modo muy negativo a la ya intrínsecamente baja extrudibilidad de estas aleaciones.

Se ha observado que, en comparación con el efecto del refuerzo de SiC, la influencia del contenido en agente espumante es despreciable y no significativa. El valor promedio observado para el conjunto de ensayos de la fuerza máxima de extrusión varía desde 40,7 Tm para contenidos de 0,5%TiH2 hasta 41,2 para contenidos de 1,5%TiH2.

Comparando los resultados de las tablas 2 y 3 se observa también, como era de esperar, la notable influencia que sobre las fuerzas de extrusión presenta la relación de extrusión. La tabla 4 presenta los valores promedio observados de las fuerzas y los valores de deformación real, calculados empleando el método propuesto por Johnson [6] para estimar las presiones necesarias de extrusión. Asumiendo que la lubricación es perfecta en la zona de rozamiento del tocho original con la matriz y que se produce cizalladura en la boca de salida, cuya longitud es L = 2,5mm y D= 5mm (D=8 mm en el otro caso analizado), las presiones de extrusión directa obedecen a la expresión (1):

$$Pext = \overline{Yf} * (\varepsilon x + 2L / D) \qquad (1)$$

Donde Pf es la presión de extrusión, Yf es la tensión de fluencia a la temperatura de extrusión y εx es la deformación real. Los valores de deformación real εx para las dos relaciones de extrusión ensayadas presentan una relación de 5,62/4,25 = 1.32. Por su parte, los valores promedio de las fuerzas máximas de extrusión presentan una relación ligeramente superior, de valor 46,42/33,4 = 1,39. La diferencia debe atribuirse a los esfuerzos de rozamiento y cizalladura extra asociados a la extrusión de barras a través de un canal de salida de menor relación longitud a diámetro L/D cuando se extruyen barras más gruesas.

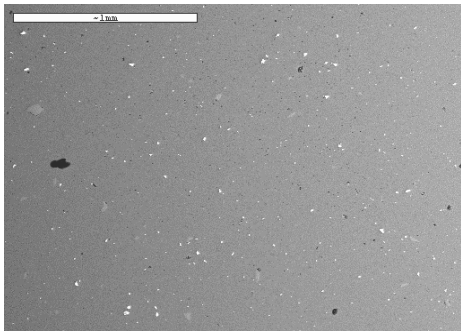
Tabla 4. Influencia de la relación de extrusión

Relación de extrusión r = 25 **Barras de ∅ 5mm**	**Relación de extrusión r =10** **Barras de ∅ 8 mm**
εx = 0.8 + 1.5 ln 25 = 5,62	εx = 0.8 + 1.5 ln 10 = 4,252
Fmax promedio: 46,4 Tm	Fmax promedio: 33,4 Tm

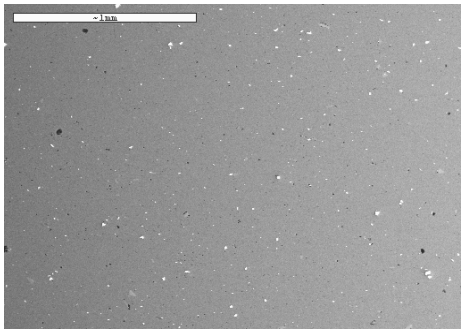
4. ANÁLISIS DE LA MICROESTRUCTURA DE LOS PRECURSORES

Para conseguir espumas de aluminio con una distribución uniforme de poros a partir de precursores sólidos es fundamental que la distribución del agente espumante sea uniforme dentro del material. Por otra parte, y dada la ausencia de agitación durante el proceso de espumado, para que el efecto reforzante del SiC sea eficaz debe conseguirse asimismo una distribución uniforme de partículas, de modo que estas aparezcan uniformemente distribuidas en las paredes de celda de la espuma, tanto en los bordes como en las delgadas paredes celulares. La figura 1 siguiente muetra diferentes micrografías que permiten valorar la distribución obtenida.

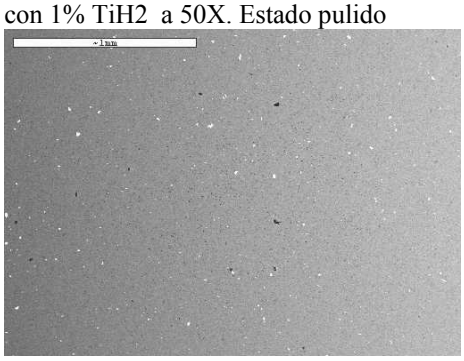
Se obtienen precursores de un muy elevado grado de densidad, con ausencia prácticamente total de poros y con una distribución uniforme de partículas, tanto de los refuerzos de SiC como de las partículas de agente espumante TiH2.



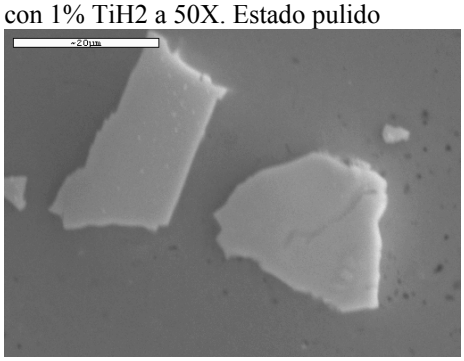
Sección longitudinal. Precursor de AlMgSi con 1% TiH2 a 50X. Estado pulido



Sección transversal. Precursor de AlMgSi con 1% TiH2 a 50X. Estado pulido

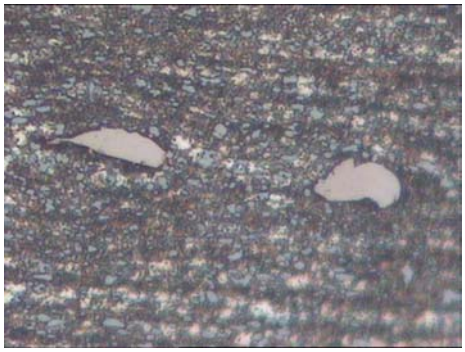


Sección longitudinal. Precursor AlSi12 con 1% TiH2 a 50X. Estado pulido



Detalle de partículas de agente espumante TiH2 a 2000X

Micrografía óptica a 800X de un precursor de aleación AlMgSi con 1% TiH2 extruido.



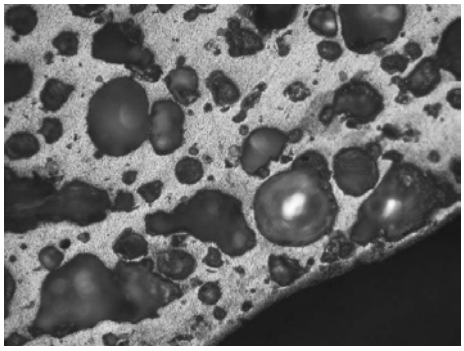
Micrografía óptica a 800X de un precursor AlSi12 extruido. Partículas blancas de TiH2.

Figura 1. Microestructuras de los precursores obtenidos

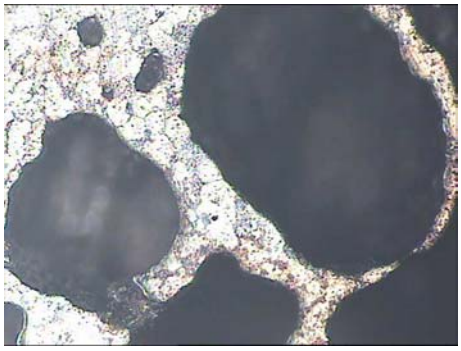
5. ESPUMADO DE PRECURSORES. RESULTADOS PRELIMINARES

Se han llevado a cabo experiencias preliminares de espumado con los precursores

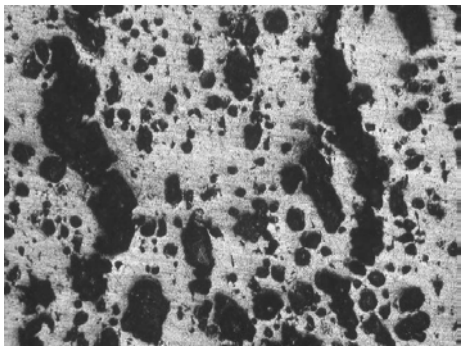
obtenidos, aunque esta fase del proceso requiere de análisis y experimentación adicional. Algunas observaciones derivadas de las experiencias realizadas y que son significativas se acompañan a continuación.



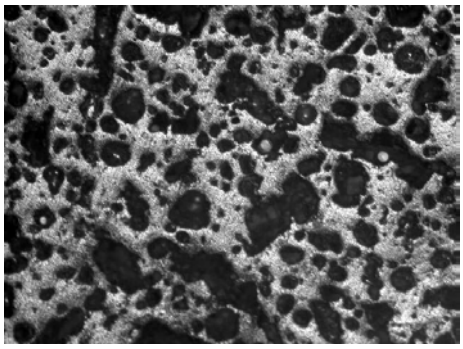
Espuma de AlSi12. Densidad relativa 45%2



Detalle de una pared celular. Espuma de AlSi12 de densidad relativa 80%



Espuma de AlMgSi1%TiH2. Sección en sentido de la extrusión. SE observa un avance preferente de la orosidad en sentido de la extrusión. Densidad relativa de 40%



Espuma de AlMgSi. Sección transversal sentido de laminación.. Porosidad de valor 41,8% medida por técnicas de análisis de imagen.

Figura 2. Aspecto de algunas espumas obtenidas a partir de los precursores extruidos

Se emplearon inicialmente en las pruebas preliminares temperaturas de espumado de 650ºC que se sitúan bien por encima de la temperatura de líquidus para la aleación AlSi12 (Tl= 588ºC) y justo por encima de la temperatura de líquidus para la AlMgSi (Tl=640ºC). El efecto del sobrecalentamiento por encima de la temperatura de líquidus es importante, ya que reduce la viscosidad y facilita la expansióin inicial del gas. El grado de espumado obtenido es en consecuencia superior en las muestras de AlSi12, que sin embargo presentan como inconveniente un significativo efecto de drenaje por gravedad del metal líquido. El tiempo óptimo de espumado parece estar también fuertemente afectado por el gradiente de calentamiento de las muestras. Si la temperatura del horno es elevada (750ºC) y las muestras se introducen precalentadas a 400ºC, el tiempo de espumado es del orden de 45-60 s. Por el contrario, con el horno más frío a temperaturas de 650ºC, el espumado tarda largo tiempo y no se alcanzan grados de expansión tan elevados. El gas liberado parece encontrar caminos de fuga preferentes, tal como se observa en la imagen inferior izquierda de la figura 2, siguiendo

direcciones en sentido longitudinal y radial que dan porosidad interconectada con bajos valores de porosidad efectiva final.

Las experiencia previas indican en conjunto que la técnica de espumado mediante la colocación de precursores en un horno precalentado es poco precisa, ya que la temperatura final, el gradiente de calentamiento y el tiempo de espumado no pueden controlarse de modo independiente, lo que dificulta la obtención de espumas de tamaño de poro homogéneo y de baja densidad relativa. Con tamaños de muestra pequeños, como los empleados en esta experimentación, puede intentar controlarse el proceso introduciendo algunas variables experimentales adicionales:

- La velocidad de calentamiento de calentamiento puede controlarse (acelerarse) mediante el empleo de sistemas de precalentamiento a temperaturas elevadas, pero siempre inferiores a 450ºC, temperatura a la que comienza la descomposición significativa del agente espumante TiH2. Debe alcanzarse el estado líquido (o parcialmente líquido) simultáneamente con la descomposición del TiH2. En caso de calentamiento demasiado lento, el hidrógeno generado escapa sin llegar a formar burbujas y/o espumas reales, obteniéndose una porosidad alta pero irregular.
- La temperatura en la muestra (o en el molde empleado para generar la espuma), debe controlarse en tiempo real mediante termopares acoplados directamente al molde.
- El tiempo de espumado debe también vigilarse en tiempo real, mediante la observación directa del proceso, de modo que pueda procederse al enfriamiento una vez alcanzada la máxima expansión. Prolongaciones adicionales del proceso a alta temperatura permiten el escape de gas de las celdas exteriores y facilitan el drenaje del metal fundido.

6. CONCLUSIONES

Se ha puesto a punto un método a escala de laboratorio que permite la obtención de precursores para la obtención de espumas de aluminio de poro cerrado reforzado con partículas. El precursor se obtiene por vía pulvimetalúrgica mediante técnicas de compactación uniaxial y extrusión en calinete,a partir de polvos de aleación, polvos reforzantes y polvos de agente espumante TiH2. El proceso permite obtener precursores con ausencia de porosidad y con una distribución uniforme de partículas de refuerzo y de agente espumante, aptos para la obtención de espumas de poro cerrado con tamaños uniformes de poro.

La presencia del refuerzo (10%SiC) afecta negativamente al proceso de extrusión, incrementando las fuerzas máximas de extrusión en un 20% para aleaciones de tipo AlMg1Si0.7. El proceso es técnicamente factible para aleaciones de aluminio de alta extrudibilidad (serie 6xxx). La extrusión de material reforzado con matrices no apatas para el proceso (AlSi12) presenta elevadas dificultades derivadas de los altos esfuerzos necesarios para ala extrusión.

Las pruebas preliminares de espumado realizadas indican que el proceso de espumado óptimo (máxima expansión con tamaño uniforme de poros) requiere un preciso control

del gradiente de calentamiento, de los tiempos de permanencia a alta temperatura y de las temperaturas máximas alcanzadas.

AGRADECIMIENTOS
El presente trabajo ha sido realizado gracias a la financiación recibida desde el MCYT para el proyecto MAT2003- 08873-C03-03.

REFERENCIAS
[1] DAVIES G.J. ZHEN S. *Review Metallic Foams: Their production, properties and applications*, J. Mat. Sci, **18**, pp 1899-1911 (1983)
[2] BANHART, J. Production methods for metallic foams. Fraunhofer USA Metal Foam Symposium Ed. Verlag MIT Publishing (1997) pp.3,11
[3] ASHBY M.F. et al. "Metal Foams- A design guide". Ed. Butterworth-Heinemann (2000) pp. 6,23
[4] BAUMEISTER J. European Patent 0460392A1 (1996); U.S. Pat. 5,151,246 (1992)"SAMMIS, C.G. Y
[5] AKIYAMA S. Et al. European Patent EP 0210803 A1 (1996). US Pat. 4,713,277 (1987)
[6] JIN I. KENNY L.D. SANG H. U.S. Pat. 4,973,358 (1990)
[7] JOHNSON W. "The pressure for the cold extrusion of lubricated rod through square dies of moderate reduction at low speed" J.Inst.Met. Vol 85 1956-1957.

Desarrollo de materiales compuestos de matriz de titanio reforzados por vía pulvimetalúrgica

V.Amigó Borrás, F. Romero Sanchis, J.J. Candel Bou, M.D. Salvador Moya
Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, Universidad Politécnica de Valencia, España.

RESUMEN

En la actualidad existen numerosas investigaciones a cerca del titanio, sus aleaciones, y sus materiales compuestos, debido a su profusa utilización en industrias como la aeroespacial y la biomédica, siendo también cada vez mayor la introducción de este tipo de materiales en campos como la industria deportiva y de ocio, o de joyería y decoración.

En el presente trabajo se desarrollan materiales compuestos de matriz de titanio reforzados con partículas por vía pulvimetalúrgica, para ello se emplea polvo de titanio como matriz y se incorporan partículas de TiN y TiAl en diferentes porcentajes volumétricos entre 10-40%. La mezcla se realiza mediante molienda en molino de bolas, y posteriormente se compacta en una matriz flotante mediante el empleo de una prensa uniaxial. Los compactos obtenidos se sinterizan en horno de vacío a temperaturas entre los 1180 y los 1300ºC, para poder estudiar la influencia de éstas en las diferentes propiedades obtenidas. Posteriormente se realizan estudios de las propiedades mecánicas que presentan los diferentes composiciones de materiales compuestos mediante ensayos de flexión en verde y tras su sinterización, así como de dureza y microdureza. Además se realizan análisis microestructurales de las diferentes muestras, empleando para ello tanto la microscopía óptica como la electrónica. Finalmente, también se realizan estudios del nivel de porosidad que presentan las muestras en función del diferente porcentaje de refuerzo introducido, y por tanto la influencia que esta porosidad puede tener sobre la propiedades mecánicas.

1. INTRODUCCIÓN

Los últimos avances en los conceptos de diseño en ingeniería se están basando búsqueda de temperaturas de servicio cada vez mayores, en materiales cada vez más ligeros y resistentes, y en velocidades de trabajo cada vez más altas. Los sistemas metálicos convencionales, actualmente en uso, se han ido desarrollando durante los últimos 50 años hasta prácticamente el límite de sus capacidades, y el titanio, sus aleaciones y sus compuestos, están siendo reconocidos como los materiales que ofrecen todos estos nuevos requerimientos de diseño mencionados (Hull et al. 2004).

El ritmo tan extraordinario de aumento de la producción y empleo del titanio se debe a sus valiosas propiedades: baja densidad, gran resistencia mecánica y a la corrosión. Estas propiedades son pues las responsables de que se realice cada vez un mayor uso del titanio, de sus aleaciones y de sus compuestos en las diferentes industrias en las que

están creciendo sus aplicaciones como son la aeroespacial, la química, la biomédica, la arquitectura, la industria de generación de energía, la marina, la de transporte así como la industria deportiva, decorativa e incluso de joyería (Leyens et al. 2003). Sólo algunos materiales compuestos pueden superar algunas de las propiedades que ofrece el titanio y sus aleaciones. A elevadas temperaturas las características resistentes de algunas aleaciones de titanio se hacen especialmente atractivas, ya que bajo estas condiciones el condicionante que suele limitar la temperatura suele ser el comportamiento frente a corrosión. En este caso son los aluminiuros de titanio los materiales que pueden superar estos inconvenientes, dando lugar a gran cantidad de estudios en los últimos años, por tratarse de un material con posibilidad de competir directamente con los aceros resistentes a altas temperaturas e incluso con las superaleaciones base níquel.

En este trabajo se han estudiado materiales compuestos formados por matriz de titanio puro reforzados por dos compuestos diferentes de compuestos de titano: TiN y TiAl. El nitruro de titanio, TiN, es un nitruro que posee unas extraordinarias características por poseer propiedades de los dos tipos de enlace, el covalente y el metálico. Las características más llamativas de entre las que presenta el TiN es su gran dureza y su gran resistencia frente a al corrosión (Piscanec et al. 2004). Por otro lado, en los últimos cincuenta años las industrias de ingeniería han estado especialmente atraídas por las excepcionales propiedades de los aluminiuros de titanio. El aluminiuro de titanio, TiAl, posee una baja densidad, un elevado módulo de elasticidad, una gran resistencia a altas temperaturas, superiores a 700ºC, resistencia a la corrosión y resistencia al fuego (Larrouy et al. 2001).

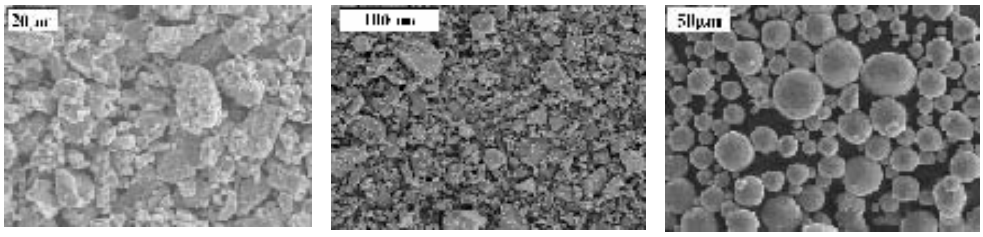
Las técnicas más usuales para la obtención de materiales compuestos formados por partículas que actúen como fase de refuerzo son la colada y la pulvimetalurgia (PM) (Pease et al 2002). Frente a la mayor economía del proceso de colada, la vía pulvimetalúrgica presenta las ventajas de reducir la reactividad entre la matriz y el refuerzo, y la de favorecer una mayor distribución y homogeneidad del material actuante como refuerzo (Zhen-Feng et al. 200, Henriques et al. 2003). Así pues la obtención de polvo de titanio y de sus aleaciones tiene hoy en día su aplicación e interés para la fabricación de piezas mediante pulvimetalurgia. Mediante esta técnica, de reciente uso, se obtienen productos interiormente homogéneos y no se requieren procesos especiales para eliminar las segregaciones cuando se forman aleaciones. Además, proporciona una oportunidad para producir estructuras y piezas con formas y dimensiones incapaces de obtener con otros mecanismos convencionales. Los productos de titanio obtenidos por vía pulvimetalúrgica pueden dividirse en general en dos categorías: productos obtenidos por aleación de polvos elementales, y productos obtenidos por polvos prealeados. En este trabajo se ha empleado la técnica de obtención de materiales compuestos a partir de polvos elementales, que posteriormente han sido prensados o compactados en frío, a temperatura ambiente, y finalmente sinterizados para obtener la consolidación de las muestras (Beckman et al. 2000)

2. TRABAJO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales empleados

El material empleado como matriz de los diferentes materiales compuestos ha sido polvo de titanio puro suministrado por Crucible-Research, Ti (99.5%) de grado 3, con un tamaño de partícula medio de unas 15 micras, y una forma de partícula irregular,

Figura 1.a. Este polvo de titanio ha sido obtenido por el proceso de hidruración-deshidruración, el titanio hidrogenado es muy frágil y se puede obtener polvo muy fino, las partículas obtenidas por este proceso son angulares y es adecuado para la compactación en frío y densificado mediante el proceso de sinterizado. Esta matriz ha sido reforzada con polvo de dos compuestos diferentes de titanio: TiN y TiAl, dando lugar a diferentes materiales compuestos con diferente porcentaje de refuerzo.



a) b) c)

Fig. 1- Imágenes SEM de los diferentes materiales en polvo empleados como base para los materiales compuestos: a) Polvo de Ti, b) Polvo de TiN, c) Polvo de TiAl.

El polvo de nitruro de titanio, TiN, suministrado por Alfa-Aesar, tiene un 99.8 de pureza, presenta un tamaño medio de partícula de alrededor de 4-6 micras, y posee una forma de partícula también irregular como en el caso del titanio, Figura 1.b. El polvo de aluminiuro de titanio, TiAl , es una aleación Ti-48Al-2Cr-2Nb suministrada también por Crucible-Research, con un tamaño de partícula medio más similar al de la matriz, de alrededor de 15 micras, y con una forma de partícula esférica, típica de los polvos obtenidos mediante el proceso de atomización como es el caso, Figura 1.c.

Así pues los diferentes compuestos de titanio han sido obtenidos añadiendo a la matriz diferentes porcentajes volumétricos de los dos tipos de refuerzo, TiN y TiAl, en cantidades del 10%, 20% y 40%.

2.2 Proceso pulvimetalúrgico

La matriz de titanio se mezcló con los diferentes porcentajes de refuerzo en un molino de bolas de alúmina con una relación 20:1, durante 2 horas a 90 rpm. La compactación (Maximwnko et al. 2001, Ma et al. 2004) se realizó mediante prensado uniaxial, prensa marca Instron modelo 1343, en una matriz flotante para obtener piezas correspondientes a las que posteriormente serán empleadas en el ensayo de flexión (UNE-EN ISO 3325 et al. 2000). La velocidad de aplicación de la carga durante el proceso de compactación fue de unos 5 MPa/seg, y la carga máxima aplicada a los polvos fue de 680 MPa.

La sinterización se ha realizado mediante el empleo de un horno tubular de vacío marca Carbolite modelo HVT 15/75/450, y las diferentes muestras de los diferentes materiales compuestos han sido sinterizadas a diferentes temperaturas entre 1180 y 1220ºC. El ciclo de sinterizado empleado ha consistido en una rampa de subida de temperatura de 15ºC/min hasta las diferentes temperaturas máximas finales, una permanencia a esta temperatura final con una duración de una hora, y enfriamiento en horno. Durante el proceso se ha aplicado un vacío de 10^{-4} bares.

2.3 Caracterización

Primeramente se ha realizado una caracterización del material en polvo que se ha empleado como base para la formación de nuestros materiales compuestos. Por un lado se ha realizado una caracterización con un equipo de granulometría, marca Malvern Instruments modelo Mastersizer 2000, para conocer la distribución de partículas de cada uno de los polvos, su tamaño medio y su dispersión e tamaños. Y por otro lado se han estudiado los polvos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), marca Jeol modelo 6300 , para observar la forma que presentaban las partículas, su estado superficial y su distribución.

A continuación, y tras el proceso de compactación, se han caracterizado las muestras en verde obtenidas. Se han medido sus dimensiones, para poder comparar el volumen en verde de las muestras con su volumen una vez terminado el proceso de sinterización, y así obtener una relación de la contracción y cambio dimensional (German et al. 2004) que experimentan durante la sinterización. Sobre las muestras en verde también se ha estudiado su nivel de porosidad superficial mediante el método de Arquímedes (ASTM B328-96 et al. 1996), y una vez realizados estos dos estudios, se ha realizado una caracterización mecánica sobre estas muestras mediante el ensayo de flexión, empleando una prensa marca Isntron modelo 4323. Todos estos resultados obtenidos en las piezas en verde han sido comparados con los resultados obtenidos en las muestras sinterizadas, para poder estudiar la influencia de los diferentes procesos de sinterizado aplicados. Así, las muestras sinterizadas también fueron medidas y comparadas con las muestras en verde, y de igual modo también se estudió su nivel de porosidad superficial. Se caracterizaron mecánicamente mediante el ensayo de flexión en verde, y se compararon los resultados de resistencia a flexión de las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas y a su vez con las muestras en verde. También se realizaron complementariamente ensayos de dureza Vickers.

Tras el ensayo de flexión se realizó un estudio de la superficie de fractura mediante lupa estereoscópica, marca Nikon modelo C-PS, para poder observar el estado general de la fractura, y mediante microscopía electrónica de barrido para observar más en detalle algunos de los mecanismos de fractura desencadenados. Y por último se realizo una caracterización microestructural tanto por microscopía óptica, microscopio marca Nikon modelo Microphot FX como electrónica. Para la caracterización microscópica se tomaron cortes transversales de las probetas de flexión una vez ensayadas y se embutieron en caliente, sometiéndolas posteriormente a procesos de desbaste y pulido. Las muestras metalográficas preparadas se estudiaron mediante microscopía óptica en estado de pulido y atacadas químicamente mediante reactivo Kroll (100 ml, 3 ml HF, 6 ml HNO3) y mediante microscopía electrónica, pudiendo conocer mejor la distribución del refuerzo sobre la matriz, el nivel de porosidad de las diferentes muestras, la microesturctura de las muestras, las fases existentes, el tamaño y forma de grano, la existencia de precipitados, etc.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las diferentes muestras obtenidas tras el proceso de compactación y sinterización, respectivamente, han sido medidas volumétricamente para realizar la comparativa de sus dimensiones antes y después de la etapa de sinterización, y conocer la contracción o cambio dimensional experimentado, y por tanto su densificación.

En la Figura 3, se observa la densidad presentada por las muestras de los diferentes compuestos, para las diferentes temperaturas de sinterización ensayadas.

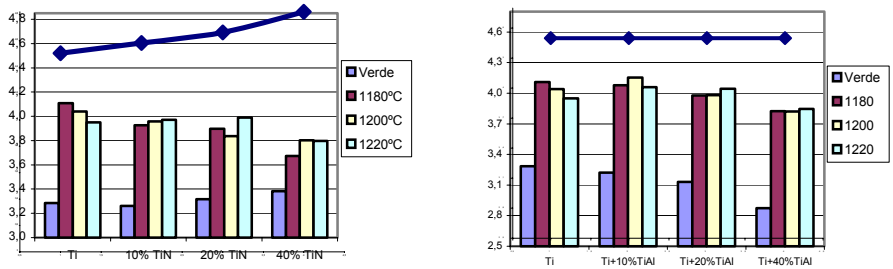
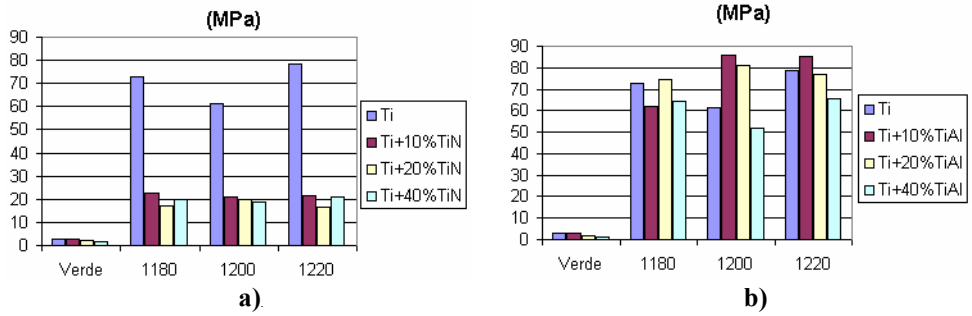


Fig. 3- Gráficas con la densidad obtenida para las diferentes temperaturas de sinterización en los materiales compuestos formados por titanio con refuerzo de TiN, a), y para los de titanio con refuerzo de TiAl, b).

En ambos casos se observa claramente que la densificación obtenida tras la etapa de sinterizado es mayor que la de las muestras en verde para cualquier temperatura de las aplicadas. En Figura 3 a), se observa que para las muestras en verde, la densificación es mayor con el aumento de la cantidad de refuerzo, esto puede ser debido a que el tamaño de partícula del polvo de TiN es menor que el de la matriz, y exista un relleno de los huecos interpartícula de los polvos de titanio. En cambio en las muestras sinterizadas de estos materiales se observa que en todos los casos la densificación del titanio puro es mayor que la de los materiales con refuerzo de TiN, salvo en el caso de la sinterización a 1220ºC. Y se observa también el comportamiento generalizado de reducción de la densificación con el aumento de la cantidad de refuerzo de TiN. Por otro lado la Figura 3 b), muestra en todos los casos, tanto en las muestras en verde como en las sinterizadas, una reducción de la densificación con el aumento de la cantidad de refuerzo, pero para las temperaturas de 1220 y 1220ºC la densificación obtenida con el refuerzo de TiAl es mayor incluso que la de la matriz sin refuerzo.

Los resultados correspondientes a la caracterización mecánica mediante el ensayo de flexión, Figura 4, en esta figura se muestran los valores máximos de resistencia a flexión obtenidos para la matriz en estado puro, y para la matriz con los diferentes refuerzos, en las muestras sinterizadas a las diferentes temperaturas.

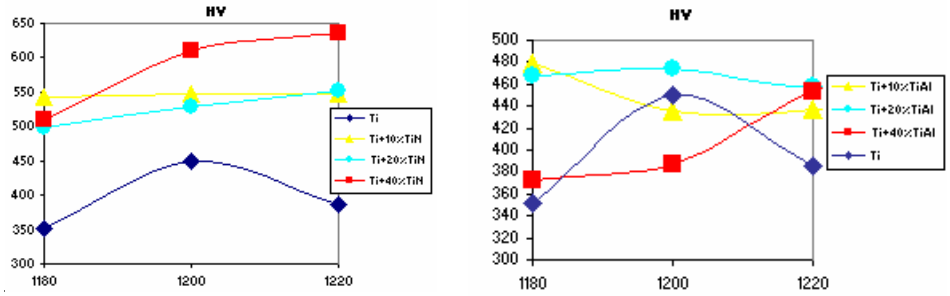


a) **b)**

Fig. 4- Gráficas de resistencia máxima a flexión de los materiales compuestos reforzados por TiN, a), y reforzados con TiAl, b), para las diferentes temperaturas de sinterización.

En ambas gráficas se puede observar que las muestras en verde tienen un comportamiento similar para los dos tipos de refuerzos, en ambos casos la resistencia a flexión decrece al aumentar el porcentaje de refuerzo. Las muestras sinterizadas, por el contrario, merecen un análisis por separado para los dos tipos diferentes de refuerzo empleado. En el caso de los materiales compuestos reforzados con TiN, Figura 4 a), se ha obtenido un comportamiento a flexión con una resistencia máxima mucho menor que en el caso de las muestras de matriz sin reforzar. Destacar que el tipo de fallo a flexión a sido por fractura súbita, dando lugar a una rotura frágil, y quedando la muestra fracturada en diversos pedazos al estallar ésta durante la realización del ensayo. Este tipo de materiales compuestos ha mostrado pues un comportamiento muy frágil en el ensayo de resistencia a flexión. Por otro lado el análisis de los materiales compuestos reforzados por TiAl, Figura 4 b), muestra que, en general, la adición de ciertos porcentajes de este refuerzo mejora las propiedades de resistencia a flexión de estos materiales respecto a las presentadas por las muestras de matriz sin reforzar. Se observa también de modo general que el excesivo incremento de adición de refuerzo conlleva también una reducción de la resistencia máxima a flexión, muy probablemente por las aglomeraciones formadas entre las partículas.

Los ensayos de caracterización mecánica por resistencia a flexión se han complementado con ensayos de dureza sobre las diferentes muestras, y se han correlacionado los resultados obtenidos mediante los dos ensayos, el de flexión y el de dureza, Figura 5.



a) **b)**

Fig. 5- Gráficas de resultados obtenidos mediante el ensayo de dureza Vickers sobre los materiales compuestos reforzados por TiN, a), y reforzados con TiAl, b), para las diferentes temperaturas de sinterización.

En la Figura 5 a) se puede observar claramente que en todos los casos el material reforzado con TiN presenta una mayor dureza que el titanio puro matriz sin reforzar. La gran dureza que aporta el refuerzo de TiN ha estos materiales está correlacionada con la fragilidad presentada en el ensayo de flexión. Por otro lado en estos materiales compuestos se puede observar que la dureza que presentan es creciente al aumentar la temperatura de sinterización para todos las composiciones de refuerzo, y que el material compuesto que mayor dureza presenta es el constituido por un 40% de TiN. En la Figura 5 b) vemos que tanto para la temperatura de sinterización de 1180ºC como para la de 1220ºC la dureza presentada por los materiales compuestos es mayor que la del titanio puro matriz sin reforzar. En este caso no se observa una tendencia tan clara de incremento de la dureza con el incremento de la temperatura, y el material que más

dureza presenta de modo general es el constituido por un 20% de TiAl. Otro dato destacable es que en todos los casos los titanios reforzados con TiAl presentan una menor dureza con los reforzados con TiN, lo que también podemos correlacionar con el ensayo de flexión en los que veíamos que los materiales reforzados con TiAl presentaban mayor ductilidad.

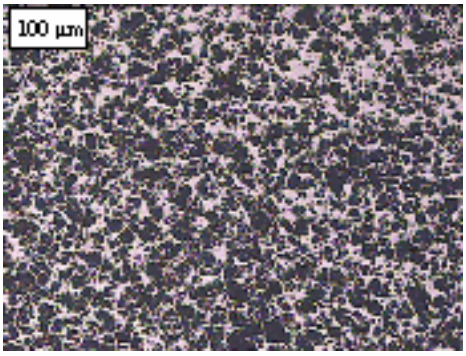


Fig. 6- Imagen de microscopía óptica en estado de pulido de la muestra de material compuesto de Ti reforzado con el 40% de TiN y sinterizada a 1180ºC.

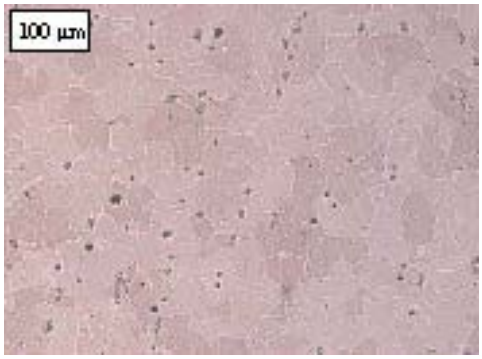


Fig. 7- Imagen de microscopía óptica en estado de ataque de la muestra de material compuesto de Ti reforzado con el 10% de TiAl y sinterizada a 1180ºC.

Los diferentes materiales compuestos obtenidos se estudiaron microestructuralmente mediante microscopía. Las muestras se estudiaron en principio en estado de pulido, para observar con más claridad la porosidad, la distribución de los precipitados, y la homogeneidad en la distribución del refuerzo, Figura 6, y posteriormente en estado de ataque. En la Figura 7 se puede observar el tamaño y morfología de los granos, así como la clara fase formada en borde de grano como producto de Ti con el intermetálico.

4. CONCLUSIONES

Se ha podido comprobar que la vía pulvimetalúrgica es una técnica adecuada para la obtención de materiales compuestos de matriz de titanio, mediante las técnica convencional de mezcla, compactació y sinterizado.

Se ha podido comprobar que los productos formados por matriz sin reforzar poseen una mayor densidad que los productos reforzados mediante los dos refuerzos empleados en este trabajo. Adicionalmente, además de que los materiales con refuerzo presentan menor densidad, se ha concluido que la densidad relativa también decrece con el aumento del porcentaje de refuerzo.

Por otro lado se ha constatado que la adición de refuerzo de TiN a la matriz de titanio, actúa como endurecedor y fragilizador del material, mientras que la adición de refuerzo de TiAl, no incrementa claramente la dureza del material respecto a la matriz de titanio sin reforzar, pero si incrementa sustancialmente su resistencia a flexión, reduciéndose este incremento con el porcentaje de refuerzo de TiAl incorporado.

Por tanto se puede concluir que la formación de materiales compuestos de titanio por adición de refuerzo de TiN reduce la densidad, respecto a la matriz de titanio sin

reforzar, y aumenta su dureza, aunque fragiliza el material. Y que la formación de materiales compuestos de titanio por adición de refuerzo de TiAl, reduce también la densidad respecto a la matriz de titanio sin reforzar, aunque menos de los que la reduce el refuerzo de TiN, y aumenta sustancialmente su comportamiento resistente frente a flexión, mejorando la ductilidad del material.

REFERENCIAS

ASTM B328-96. Standard test method for density, oil content, and interconected porosity of sintered metal structural parts and oil-impregnated beraings, *ASTM International.*

BECKMAN, J.P. (2000). Titanium Alloys. Materials *Properties Handbook, ASM International, pp. 1137-1143.*

GERMAN, R. M. (2004). Green body homogeneity effects on sintered tolerances. *Powder Metallurgy, 47, pp. 157-160.*

HENRIQUES, V.A.R., CAIRO, C.A.A., SILVA, C.R.M. AND BRESSIANI, J.C.C. (2003) Production of titanium alloy with low modulus of elasticity by powder metallurgy techniques. *Proceedings of the European Powder Metallurgy Congress, pp. 183-188*.

HULL, M. (2004). Powdermatrix initiative on titanium powder mettalury. *Powder Metallurgy, 47, pp.12-14.*

LARROUY, T., FOURNIER, D. AND BELAGUE, P.(2001). Fabrication and properties assessment of hiped gas atomised titanium aluminides. *Proceedings of the Powder Metallurgy Congress, pp. 427-432.*

LEYENS, C. AND PETERS, M. (2003). Titanium and titanium alloys. *Wiley-Vch Verlang GmbH & Co. KgaA. ISBN 3-527-30534-3.*

MA, L., ZAHRAH, T. AND FIELDS, R. (2004). Numerical three dimensional simulation of cold compactation and springback for prealloyed powder composites. *Powder Metallurgy, 47, pp 31-36.*

MAXIMWNKO, A. AND VAN DER BIEST, O. (2001). Modeling of damage development during cold pressinf of powders, *Proceedings of the European Powder Metallurgy Congress, pp 291-295.*

PEASE, L.F. AND WEST, W. G. (2002). Fundamentals of powder metallurgy. *Metal Powder Industries Federation.*

PISCANEC, S., COLOMBI, L., VESSELLI, E., COMELLI, G., SBAIZERO, O., MERIANI, S. AND DE VITA, A. (2004). Bioactivity of TiN-coated titanium implants. *Acta Materialia, In press*.

UNE-EN ISO 3325:2000. Materiales metálicos sinterizados, excepto metal duro. Determinación de la resistencia a flexión.

ZHEN-FENG, L., DI-QUAN, L., KAI, L. AND CHUN-HUA, CH. (2001). A new corrosion and wear-resistant titanium allloy reinforced with particles. *Proceedings of the European Powder Metallurgy Congress, pp. 73-78.*

Procesado por Compocasting y caracterización de composites metálicos reforzados con fibrillas de β-SiC obtenidas desde la cascarilla de arroz. Parte I. Síntesis del reforzante

M. F. Valencia
Escuela de Ingeniería de Antioquia, A.A. 7516, Medellín, Colombia

H. V. Martínez*, J. Cruz
GINUMA, Universidad Pontificia Bolivariana, Circ. 1ª, #70-01, AA 56006, Medellín, Colombia

F. Chejne
Instituto de Energía, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, A. A. 568, Medellín, Colombia

RESUMEN

Este trabajo versa sobre la obtención de fibras cortas y partículas de β–SiC por pirólisis controlada de cáscara de arroz. La síntesis del SiC fue optimizada mediante la metodología Taguchi de diseño de experimentos usando como variables la temperatura y tiempo de pirólisis así como tipos de catalizadores y tamaños de cascarilla para obtener un SiC de la mayor pureza posible.

La caracterización del material fue realizada después del proceso de descomposición térmica, principalmente mediante DRX, confirma la formación de β-SiC, lo que supone un campo de aplicaciones donde se haga uso de las propiedades eléctricas y resistencia mecánica para la fabricación no solo de piezas cerámicas sino además de composites metálicos de tipo particulado.

1. INTRODUCCIÓN

El SiC es un cerámico avanzado de gran importancia para aplicaciones estructurales debido a la excelente combinación de propiedades fisico-químicas que presenta (resistencia a la erosión, elevada dureza sólo superada por el diamante y resistencia a la deformación bajo temperaturas elevadas) (Smith 1993). Este puede ser producido como fibras o whiskers mediante diversos procesos químico-térmicos. Otro tipo de proceso sin embargo, se fundamenta en la combustión controlada de la cáscara de arroz (CA) cuyas cenizas contienen entre 70 y 95% de sílice, pudiendo obtener SiC en forma de partículas finas o whiskers con diámetros entre 0.5μm a 1μm y longitudes de 10μm a 80μm (Othmer 1992, Padmaja et al 1999).

*Contacto: Tel.: +57 4 4159095; fax: +57 4 4112372. E-mail: hadervm@upb.edu.co

En esta investigación la descomposición térmica o pirólisis de la cáscara de arroz (CA) Ref. *Paddy Fedearroz 50*, fue llevada a cabo en un horno a gas puesto a punto durante el desarrollo de las investigaciones (ver figuras 1a y 1b). El diseño de este equipo estuvo fundamentado en un modelo matemático que tuvo en cuenta la combustión del gas con exceso de aire, la cual genera la energía suficiente para calentar la muestra, (Martínez et al 2004).

a b

Fig. 1 - Equipamiento experimental puesto a punto durante la investigación: (a) Horno para pirólisis, (b) Equipo neumático de separación

Luego de la pirólisis de la CA, se procedió a la separación de los productos. Como fue reportado por Verteegen (1990), es posible usar técnicas de separación por flotación. Sin embargo, la tendencia general de partículas sólidas ultra finas a adherirse a partículas más gruesas, genera ineficiencias en este tipo de procedimiento. Para el caso que fue investigado, la separación del SiC a partir de la carga de sólidos se realizó neumáticamente en un separador ciclónico (figura 1b).

2. DISEÑO EXPERIMENTAL

El proceso general fue luego optimizado mediante un diseño experimental del tipo Taguchi, el cual utilizó como variables la temperatura de proceso, el tiempo de pirólisis, los tipos de catalizadores y los tamaños de la CA (ver tabla 1) y como variable respuesta la máxima pureza del SiC obtenido, cuantificada en función de la cristalinidad de las muestras en pruebas de DRX.

Variable (Unidad)	Niveles			
Temperatura (°C)	1315	1370	1270	1240
Tiempo de pirólisis (min)	10	20	30	40
Flujo de gas argón (Lt/min)	0.5	1.0	1.5	2.0
Tamaño de la cascarilla (# malla)	8	16	-	-
i. $FeCl_2\,4H_2O$	*i*	*ii*	-	-
ii. $CoCl_26H_2O$				

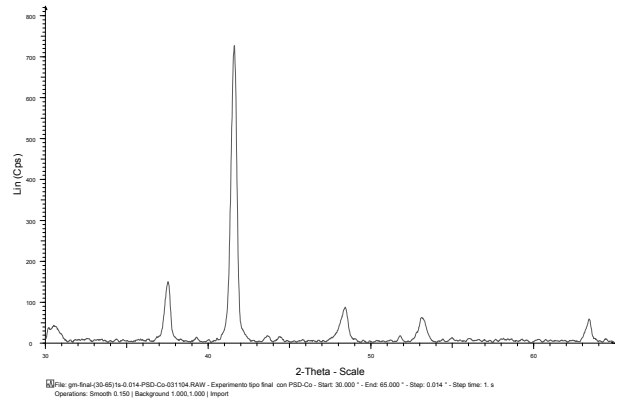
Tabla 1. Variables y niveles correspondientes al diseño experimental

Los resultados del diseño experimental permitieron optimizar las siguientes condiciones para la obtención de SiC: 1370°C de temperatura de la muestra de CA, un flujo de argón de 1.5Lt/min, un tiempo de residencia de 40min y $FeCl_2.4H_2O$ como catalizador.

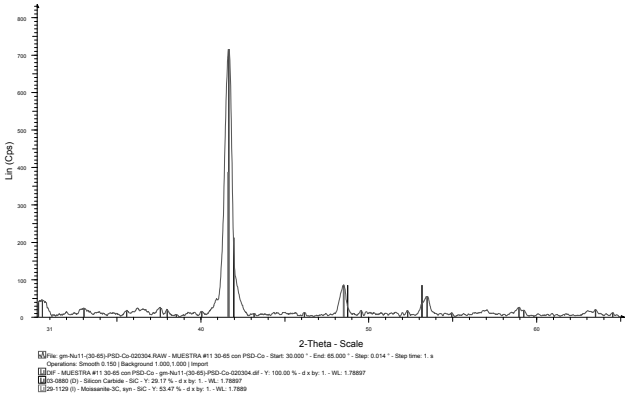
3. CARACTERIZACIÓN DE CENIZAS

3.1. DRX

En general, existen más de 200 politipos de SiC (Shaffer 1969) de los cuales el único de fase β es el 3C perteneciente a la red cúbica *moisanite*. El espectro de DRX para cenizas catalizadas con $FeCl_2.4H_2O$ (figura 2a), mostró una alta intensidad en 2θ = 41.575° y 2θ = 48.395°. Para el caso de cenizas catalizadas con $CoCl_2.4H_2O$ se hallan también buenos resultados (figura 2b), ambos indican la formación de cristales de β-SiC.



a



b

Fig. 2 - DRX de cenizas de CA (tubo de Co): (a) Muestras catalizadas con $FeCl_2.4H_2O$, (b) Muestras catalizadas con $CoCl_2.4H_2O$

Krishnarao et al (1996), así como Treviño (2003), reportan igualmente la formación de β-SiC durante la pirólisis de CA. Estos utilizan sin embargo hornos eléctricos y tiempos mayores. El primero a temperaturas entre 1050°C y 1600°C, con flujo de argón de 0.1Lt/min y 60 min. de sostenimiento, mientras que Treviño, reporta temperaturas de 1400°C, en atmósfera de argón (0,1Lt/min) y tiempos de sostenimiento entre 3 y 8h. En contraste, para el caso que fue investigado, el β-SiC fue obtenido en tiempos mucho menores (40min), lo cual es consecuencia del uso de catalizadores.

3.2. FTIR

El FTIR para muestras catalizadas con $FeCl_2.4H_2O$ (figura 3), mostró una buena concordancia con los resultados teóricos, encontrando similitudes alrededor de 1100 cm^{-1}. Por otro lado, el espectro obtenido para muestras catalizadas con $CoCl_2.4H_2O$, mostró una amplia señal alrededor de 800cm^{-1}, valor de número de onda donde se reporta en la literatura la banda de extensión Carbono-Silicio (Valencia et al 2004). Además de esta banda, también se observa una de absorción en 1280cm^{-1} aproximadamente, la cual es característica de grupos siloxanos (Si-O-Si).

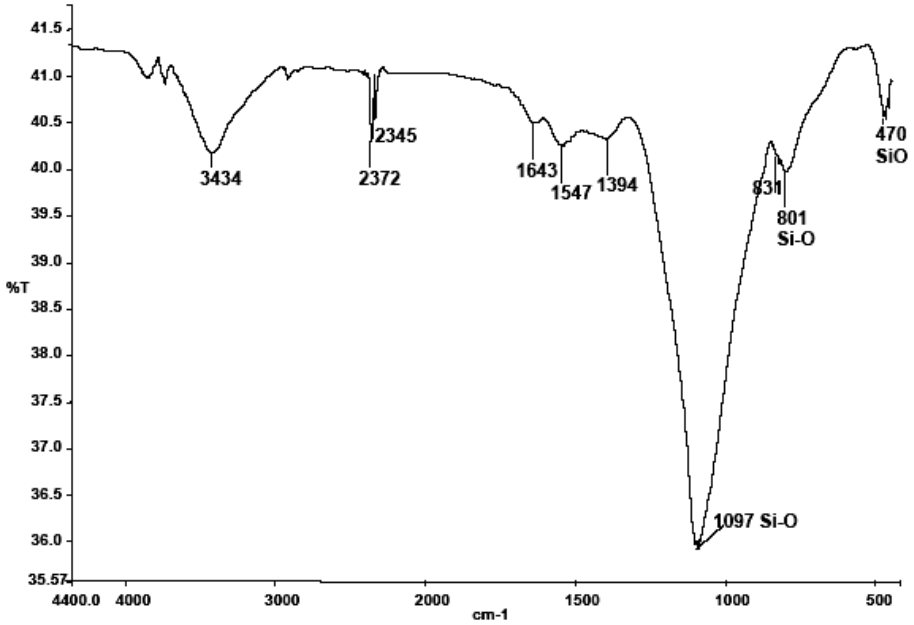


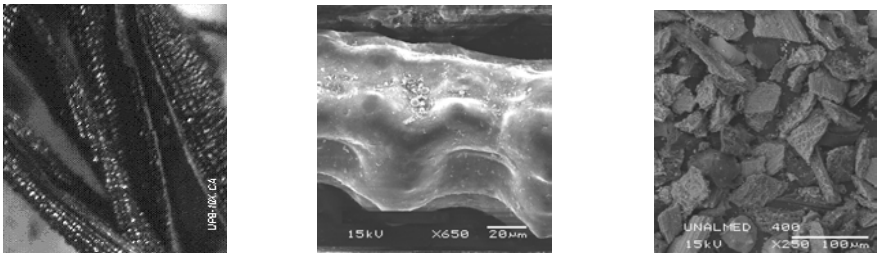
Fig. 3 - FTIR de cenizas de CA catalizadas com $FeCl_2.4H_2O$

3.3. Caracterización microscópica

La figura 4a es una imagen la CA calcinada. El análisis morfológico mediante observación macroscópica no dejó ver muchas diferencias antes y después de la pirólisis. De otro lado, el análisis SEM mostró que las cenizas más gruesas (tamiz No. 60-120), presentaron formas de fibras cortas (figura 4b), constituidas por estructuras perfectamente alineadas de contornos ondulados y esponjosos de 60µm de separación, mientras que las más finas (tamiz >270), presentaron formas equiaxiales (figura 4c).

La formación de estructuras onduladas y esponjosas, se presenta en virtud de defectos planares en planos compactos normales a la dirección de crecimiento del SiC (dirección longitudinal de la fibrilla de CA). Para Warren (1992), dichos defectos planares se forman como consecuencia del reagrupamiento de las regiones de estructura β.

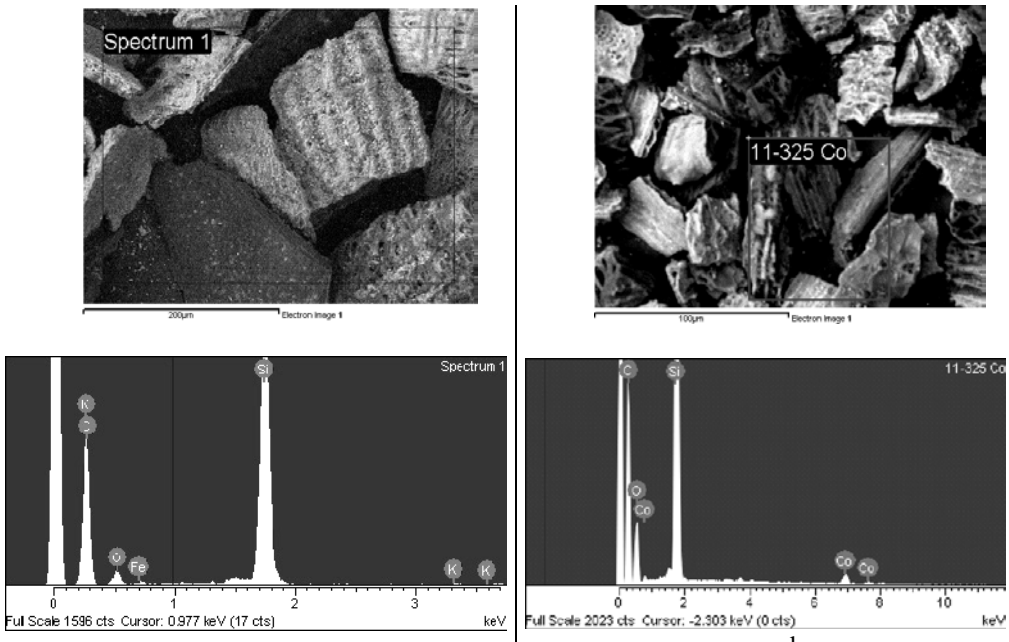
Finalmente, en la figura 5 se muestran los microanálisis químicos, en ellos se muestra que las cenizas catalizadas se componen principalmente de C y Si, la presencia de oxígeno es también evidente, la cual se debe a una oxidación y la presencia de sílice en las muestras. El Fe y el Co aparecen según el catalizador empleado.



Tamiz No. 8 *Tamiz No. 100* *Tamiz No. 400*

a b c

Fig. 4 - Morfología de la cascarilla y de cenizas: (a) Imagen macroscópica de la cascarilla calcinada sin molienda (10X), (b) y (c) Micrografías SEM de β-SiC catalizado con $FeCl_2.4H_2O$



c d

Fig. 5 - Análisis cualitativo (EDS) y cuantitativo (WDS) para cenizas de CA: (a) Catalizadas con $FeCl_24H_2O$: 58.45%$_{wt}$-C, 9.23O%$_{wt}$-O, 30.21%$_{wt}$-Si, 2.10%$_{wt}$-Fe, 0.01%$_{wt}$-K (b) Catalizadas con $CoCl_24H_2O$: 59.94%$_{wt}$-C, 17.36O%$_{wt}$-O, 20.68 %$_{wt}$-Si, 2.01%$_{wt}$-Co

3. CONCLUSIONES

Se ha obtenido β-SiC por medio de un proceso de pirólisis controlado de la CA en un horno a gas. A partir de un diseño de experimentos el proceso óptimo para la obtención de β-SiC consistió en utilizar cascarilla de arroz catalizada con $FeCl_2.4H_2O$ y pirolizada a 1370 ^oC, con un flujo de argón de 1.5 lt/min. y un tiempo de residencia de 40min.

El conjunto potencial de aplicaciones de este material puede ubicarse perfectamente en el campo de los materiales compuestos, bien sea el caso de composites cerámicos o metálicos y amén de la conductividad que presenta esta forma alotrópica del SiC, muy probablemente en elementos eléctricos.

AGRADECIMIENTOS
Los autores agradecen a COLCIENCIAS el financiamiento del proyecto No. 1210-08-12545, del cual hace parte este trabajo.

REFERENCIAS

GORTHY, P. MUKUNDA, P. (1999) Production of silicon carbide from rice husk, American society ceramics, 82, pp.1393 – 1400.
MARTÍNEZ, H. V. VALENCIA, M. F. CHEJNE, F. CRUZ, L. J. Production of β-SiC by pyrolysis of rice husk in gas furnaces, *Ceram Intern, en revision, Dec. 10-2004*.
KIRK, O. (1992) Enciclopedia de Química y Tecnología, Cuarta Edición, USA. 24, pp. 435-436.
KRISHNARAO, R. V. MAHAJAN, R (1996) Formation of SiC Whiskers from raw rice husk in argon atmosphere, *Ceram Inter*, *August, pp. 353 – 358*
SHAFFER, P.T.B. (1969) A review of the estructure of Silicon Carbide. *Acta Cryst. B25 pp.477-488*.
SMITH, W. F. (1993) Fundamentos de Ciencia e Ingeniería de los Materiales. McGraw Hill. Segunda Edición, Madrid, España.
TREVIÑO, B (2003) Obtención de carburo de silicio y nitruro de silicio a partir de la cascarilla de arroz, Ingenierías, Universidad de Guanajuato, México, Abril-Junio, Vol. Vl, 19 p. 21-27.
VALENCIA, M. MARTÍNEZ, V. CRUZ, J. (2004) Síntesis y caracterización de β-SiC obtenido por pirólisis controlada de la cascarilla de arroz en hornos a gas *en I Encuentro Nacional de Ciencia y Tecnología de Materiales, Módulo de Materiales Cerámicos, SIMAC*, Universidad de Antioquia, pp. 1-11, ISBN: 958-655-805-3.
VERTEEGEN, J. M (1990) Concentration of silicon carbide with a density separation process, Mineral & Metallurgical process.
WARREN, R. (1992) Ceramic-Matrix Composites, Chapman and Hall, New York, p. 247.

Procesado por Compocasting y caracterización de composites metálicos reforzados con fibrillas de β-SiC obtenidas desde la cascarilla de arroz. Parte II. Fabricación de composites

H. V. Martínez*, J. Cruz
GINUMA, Universidad Pontificia Bolivariana, Circ. 1ª, #70-01, AA 56006, Medellín, Colombia

M. F. Valencia
Escuela de Ingeniería de Antioquia, A.A. 7516, Medellín, Colombia

F. Chejne
Instituto de Energía, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, A. A. 568, Medellín, Colombia

RESUMEN

En este trabajo se reportan resultados concernientes a la síntesis de composites ZA-27/β-SiC/xxp por la técnica de *Compocasting*. El material de refuerzo (β-SiC_p) que fue utilizado durante el transcurso de las investigaciones, fue obtenido a partir de desperdicios de cáscara de arroz. Su compatibilidad con la aleación ZA-27 fue estudiada en pruebas de mojabilidad mediante la medición del ángulo de contacto y las energías libres involucradas. La caracterización del material obtenido mediante microscopía óptica, en comparación con la aleación base, permitió investigar el proceso de solidificación de un composite ZA-27/β-SiC/12p.

1. INTRODUCCIÓN

Dentro del conjunto de aleaciones base Zn, las aleaciones Zn-Al (aleaciones ZA o ALZEN) han llamado mucho la atención en los últimos años como materiales sustitutos de aleaciones base aluminio, hierros fundidos y bronces, particularmente SAE 660 y SAE 64, gracias a su alta resistencia, facilidad de mecanizado, baja temperatura de fusión y buen comportamiento tribológico (Yang 2003). Dentro del conjunto de aleaciones ZA (ZA-8, ZA-12 y ZA-27), la aleación ZA-27 (ASTM B669-82, 25-28%Al, 2.0-2.5%Cu, 0.01-0.02%Mg y Zn como balance) es la de mayor resistencia mecánica, ductilidad y resistencia al desgaste del grupo (Barnhurst 1991). A pesar de sus ventajas, las propiedades mecánicas de la aleación ZA-27 son solo satisfactorias hasta 100°C (Guerriero et al 1986), razón que ha justificado en parte el desarrollo de composites metálicos base ZA-27. En tal sentido, como materiales reforzantes han sido utilizadas partículas carbonosas (Martínez 2001), de Al_2O_3 (Bobic et al 2003), grafito, vidrio (Sharma et al 1998) y SiC (Seah 1995) entre otras. En el caso del SiC, las

*Contacto: Tel.: +57 4 4159095; fax: +57 4 4112372. E-mail: hadervm@upb.edu.co

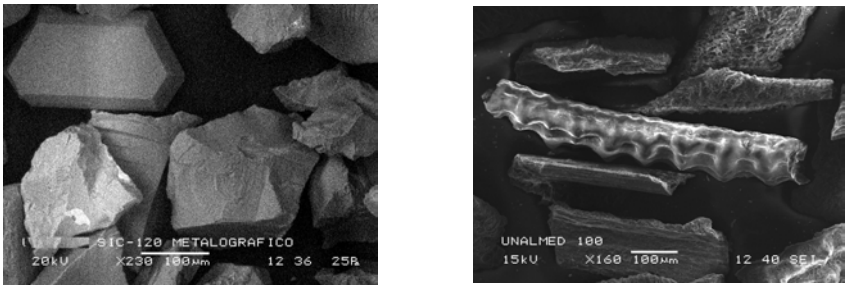
investigaciones desarrolladas han versado sobre SiC comercial y los resultados obtenidos aún no explican completamente las mejores rutas que garanticen una correcta compatibilidad para el sistema ZA-27/SiC. En general, existen más de 200 politipos de SiC de los cuales el de tipo β o 3C, perteneciente a la red cúbica moissanite, resulta interesante amén de su moderada temperatura de proceso y por poseer cierta conductividad eléctrica y térmica a pesar de su carácter cerámico (Martínez et al, 2004). Esta variedad de SiC fue utilizada como reforzante de una matriz ZA-27 en el curso de esta investigación. La síntesis del β-SiC fue desarrollada mediante pirólisis de cáscara de arroz siguiendo el procedimiento diseñado conjuntamente con Valencia, el cual se encuentra reportado en este mismo texto (Valencia 2005).

2. COMPATIBILIDAD DEL SISTEMA ZA-27/β-SiC

En general, puede argumentarse que se logra una mayor adherencia en un sistema metal-cerámico cuando se manifiesta una disminución del ángulo de contacto (θ):

$$\gamma_{lg} Cos\theta = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} \qquad (1)$$

Para el caso que fue de interés en este trabajo, en la ecuación (1), γ_{lg} es la tensión superficial del metal y γ_{sg} la correspondiente para el sólido cerámico. La figura 1a es una imagen de partículas abrasivas de α-SiC comercial. Se observa claramente la diferencia en rugosidad en contraste con el β-SiC de la figura 1b, para el cual, los sitios de mordentación natural pueden actuar como sitios de anclaje mecánico con la matriz de ZA-27. Estas mordentaciones naturales producto de la descomposición térmica del subproducto de cáscara de arroz, aumentan el término γ_{sg}, lo cual es favorable para una potencial adherencia entre el β-SiC y la aleación ZA-27. De este modo, $Cos\theta > 0$, o lo que es igual, $\gamma_{sg} > \gamma_{sl}$, con lo cual la interacción metal-cerámico se mejora causando además una potencial desadsorción de los gases que hayan sido incorporados en la superficie de la particula.



a **b**

Fig. 1 - Micrografía SEM: (a) SiC de grado abrasivo y (b) β-SiC obtenido por pirólisis de CA

La figura 2 por otro lado, ilustra la variación del ángulo de mojado como función de la temperatura para el caso estudiado. En esta figura la escala de las abscisa coincide con el rango de solidificación de la aleación ZA-27 (435°C - 492°C), dentro del cual se desarrolla el *Compocasting* del material a una fracción de sólidos (f_s) particular. Para el β-SiC se encuentran ángulos de contacto inferiores en contraste con el α-SiC, pero que

manifiestan en general un no mojado (θ>>90°), característica usual en el caso de sistemas metal-cerámico. *v.g.* para f_s< 0.35 (T_{ZA-27} >460°C), se encuentra un valor de θ~152°±2.5°.

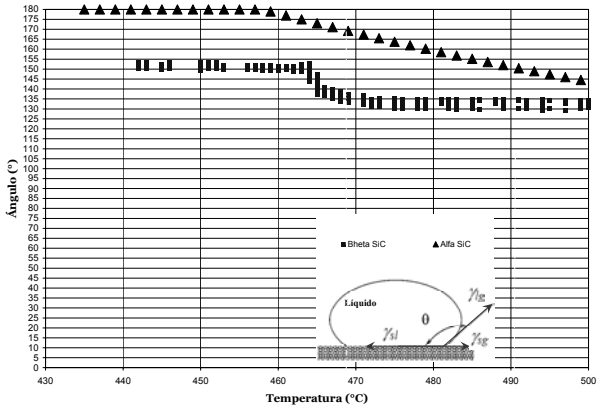


Fig. 2 - Variación del ángulo de mojado con la temperatura para los sistemas ZA-27/α-SiC y ZA-27/β-SiC en atmósfera de Ar

Dado que ciertos elementos reactivos pueden mejorar la adhesión en un determinado sistema metal-cerámico (Quigley et al 1982), en el caso particular que se reporta, el menor valor del ángulo de mojado del sistema ZA-27/β-SiC en el rango semi-sólido de la aleación con respecto al sistema ZA-27/α-SiC, se puede explicar en virtud del contenido de Si en las partículas de β-SiC (ver (Valencia 2005) en este mismo texto). Según Eustathopoulos et al (2000), el mecanismo involucrado es producto de una quimoabsorción de Si en la interfase metal-cerámico, formando un fuerte enlace entre el Si y el SiC (con orden de magnitud similar al de los enlaces covalentes en compuestos químicos).

3. PUESTA A PUNTO DE LA TÉCNICA DE COMPOCASTING

Debido a su sencillez, las técnicas de dispersión han sido tal vez las más difundidas para la fabricación de composites metálicos, entre ellas el *Compocasting* es la variante más popular para la fabricación de composites metálicos de refuerzo discontinuo (Martínez 2004). Esta técnica consiste en la incorporación de partículas reforzantes en una aleación metálica parcialmente fundida, de suerte que la acción mecánica de mezclado favorece el contacto y la mojabilidad entre el refuerzo y la matriz. Adicionalmente, el estado semi-sólido de la matriz durante el proceso se traduce en un flujo más laminar previniendo el transporte y migración de partículas de refuerzo por diferencia de densidades con respecto al metal siempre que se asegure una homogénea distribución del material particulado (Surappa, 1981).

El equipo experimental puesto a punto durante el curso de las investigaciones (Martínez 2003), consistió en crisol dentro del cual se realiza el procesamiento semi-sólido de la aleación metálica en atmósfera controlada, así como la posterior mezcla por medios mecánicos con el material de refuerzo (ver figura 3).

1. Sistema de elevación y mezclado
2. Alimentador de partículas
3. Crisol de grafito
4. Horno eléctrico
5. Molde
6. Cámara protectora
7. Gas inerte
8. Agua de refrigeración

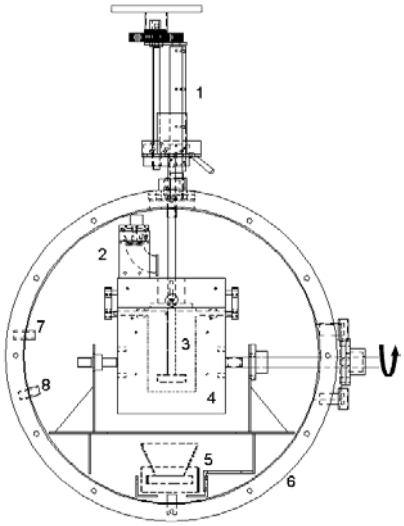


Fig. 3 - Equipo experimental utilizado para la fabricación de composites

4. SINTESIS DE COMPOSITES

El procesamiento del material fue realizado en la siguiente secuencia: Inicialmente, se colocaron aproximadamente 1000g de la aleación base en el crisol de grafito, luego se calentó el material a una temperatura superior a líquidus (> 492°C) y se procedió a descender el agitador hasta introducirlo en el caldo. Posteriormente, la temperatura del horno se disminuyó a una tasa promedio de 3ºC/min, hasta que la colada alcanzó la temperatura de trabajo deseada dentro del rango semi-sólido. El material de refuerzo fue adicionado a continuación y se mantuvo la agitación por un lapso de 30min. para efectuar un buen trabajo de cizallamiento de la pasta semi-sólida. Una vez transcurrida la agitación, se procedió a bascular el horno para hacer fluir el material por gravedad en un molde refrigerado. Finalmente de cada lingote, se obtuvieron especímenes que fueron sometidos a pruebas de caracterización.

En el caso estudiado, el trabajo requerido para la inmersión del β-SiC (W_γ), ecuación (2), disminuye con el aumento de temperatura. Los valores calculados se equiparan al reportado para aleaciones Al-2Cu a 700°C (Clyne, 1993), resultando energéticamente más favorable la inmersión de las partículas de β-SiC en contraste con partículas de α-SiC (ver figura 4).

$$W_\gamma = \gamma_{sl} - \gamma_{sg} \tag{2}$$

$$W_{adh(ZA-27/SiC)} = \gamma_{ZA-27}\left(1 + Cos\,\theta\right) \tag{3}$$

Por otro lado, la magnitud del trabajo de adhesión, $W_{adh(\text{ZA-27/β-SiC})}$, ecuación (3), es probablemente una función más dependiente de las interacciones físicas (fenómenos

superficiales de anclaje mecánico) entre el metal parcialmente líquido y las partículas cerámicas de β-SiC gracias al mordentado natural que estas presentaron.

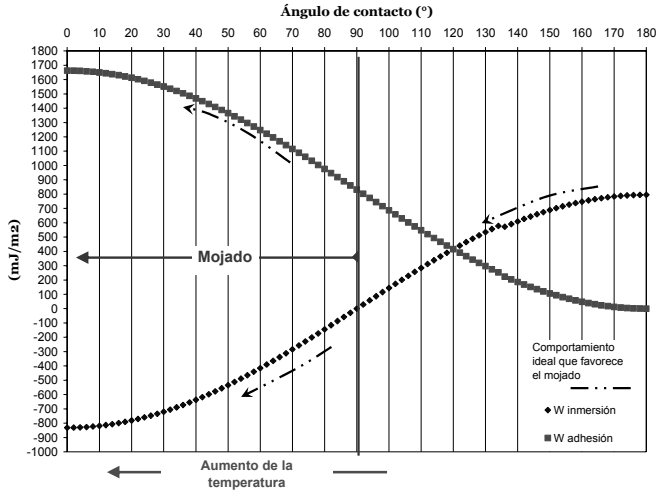


Fig. 4 - Evolución de las energías de inmersión en función del ángulo de contacto

5. MORFOLOGÍA

La evaluación microestructural de la aleación ZA-27 realizada por microscopía óptica (figura 5a), mostró fundamentalmente una morfología dendrítica de fase α (fcc) rica en aluminio y rodeada de una estructura eutectoide muy fina de fase α+η. Para esta microestructura, la concentración de fase α disminuye desde corazón dendrítico hasta alcanzar un valor crítico en la zona interdendrítica, mientras que la concentración de Zn y Cu es un tanto opuesta a la del Al. Para ambos, la máxima concentración se halla en las zonas interdendríticas tal como lo señalan tambien Bobic et al (2003).

Según Martínez (2005), si $k\rho C$ (con $k = \beta^{-1}$, β el coeficiente volumétrico de expansión térmica, ρ la densidad y C la capacidad calórica), es la magnitud de energía por unidad de volumen requerida para corregir mecánicamente el crecimiento dendrítico durante el procesamiento semi-sólido de la matriz. En tal sentido, se tiene que las fases ricas en Zn y Cu requerirían de mayores energías para un potencial cambio a una microestructura no dendrítica. Razón por la cual, la fase α rica en Al, siendo además una fase primaria, se transforma fácilmente en una microestructura semi-globular (figura 5b). Durante la solidificación, las partículas fase α continúan creciendo a través del líquido en la medida que otras más forman pequeños núcleos. Cuando la velocidad de enfriamiento se aumenta, la interfase de solidificación se rompe formando pequeñas extremidades a lo largo de la frontera de grano. El tamaño de estas extremidades es función de la velocidad de enfriamiento, de suerte que a velocidades menores se favorece el crecimiento y tamaño de la fase secundaria (dendrita) que interactúa con la fase semi-globular.

Las figuras 5c a 5f ilustran las micrografías de un composite ZA-27/β-SiC/12$_p$, procesado a 455°C, (f_s~44.98%), 400rpm y 15min de mezcla luego de adicionado el reforzante, las partículas de β-SiC tenían un tamaño de 125μm. Se observa que luego de vaciada la pasta de composite, la solidificación del líquido remanente es acelerada produciendo una fina microestructura dendrítica, donde las partículas primarias de fase α con forma de roseta, están fuertemente cohesionadas a la matriz (figura 5c).

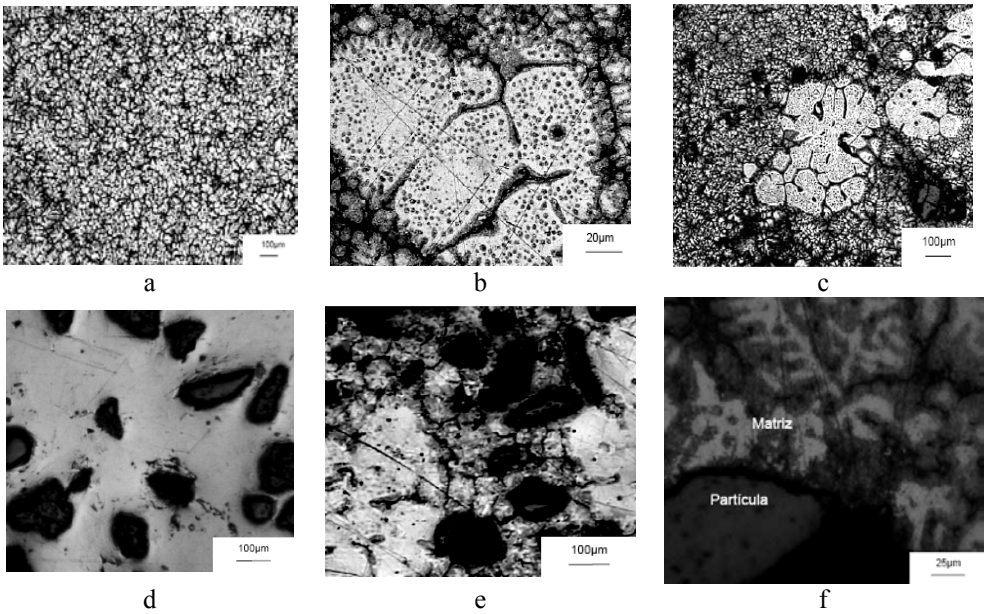


Fig. 5 – Microscopía óptica: (a) Aleación ZA-27 fundida, (b-f) Composite ZA-27/β-SiC/12p: (b) Seudopartícula de fase α, (c) Matriz dendrítica y formación inicial de la microestructura globular, se observa un pequeño cluster de tres partículas de β-SiC en el costado inferior derecho, (d) Distribución de partículas en la matriz sin ataque, (e) Distribución de partículas de β-SiC, (f) Zona de intercara. *Ataque con CrO_2 (200g), Na_2SO_4 (15g) y H_2O destilada en todos los casos que corresponde*

En general, se ha encontrado que el tamaño de las partículas de refuerzo no presenta influencia en la formación de la microestructura globular, mostrando en promedio una distribución homogénea del material de refuerzo en una matriz sin ataque químico (figura 5d). Al hacer el ataque químico, se observa posteriormente que las partículas se encuentran siguiendo una trayectoria demarcada por el líquido remanente que solidifica al final y que luego de la solidificación del composite, estas partículas hacen parte de la misma región ocupada por la fase α+η (figura 5e). Esta distribución no es siempre eficaz y es el resultado de una mojabilidad apropiada y de unas condiciones ideales de mezclado (Martínez 2005).

Finalmente, la formación de zonas reactivas en la interfase, la cual es evidencia de potenciales interacciones químicas, no se observa con claridad mediante pruebas de microscopía óptica a los composites (figura 5f). La fase eutectoide, quien genera una

intercara de aspecto oscuro en la interfase metal-partícula, es la involucrada en el potencial mecanismo de quimoabsorción del Si contenido en las partículas.

3. CONCLUSIONES

La reactividad en sistemas metal-cerámico, tiene gran influencia en el aumento del trabajo de adhesión y aumenta con el incremento de la temperatura. La química superficial del SiC obtenido a partir de cáscara de arroz puede a diferir de una partícula a otra, encontrando cantidades variables de oxígeno, SiO_2 cristalina o compuestos amorfos Si-O-C. En el caso que fue estudiado, es posible afirmar adicionalmente que el contenido de SiO_2 en la superficie de la partícula de β-SiC disminuye la resistencia de la unión. Sin embargo, se ha encontrado un menor valor del ángulo de mojado del sistema ZA-27/β-SiC en contraste con el sistema ZA-27/α-SiC, este segundo fenómeno se fundamenta en una potencial quimo-absorción de Si en la interfase metal-cerámico formando un enlace de tipo covalente entre el Si y el SiC.

En cuanto al composite fabricado, las partículas de refuerzo se encuentran en una trayectoria demarcada por el líquido remanente que solidifica al final. Luego de la solidificación del composite, estas partículas hacen parte de la misma región ocupada por la fase α+η.

AGRADECIMIENTOS
Los autores agradecen a COLCIENCIAS el financiamiento del proyecto No. 1210-08-12545, del cual hace parte este trabajo.

REFERENCIAS

BARNHURST (1991) Gravity casting of Zinc-Aluminum alloys: Development of foundry parameters for casting in sand, AFS Transactions, pp. 321-324.
BOBIC, M.T. ILIC, J.N. (2003) Microstructure and strength of ZA-27-based composites reinforced with Al_2O_3 particles, *Mat Lett., 57 pp.1683-1688.*
CLYNE, W. WHITERS, P. J. (1993) An introduction to metal matrix composites. Cambridge Solid State Sciences Series, Cambridge University Press.
GUERRIERO, R. PARSE, J.B. TANGERINI, I. (1986) Metal matrix composites utilizing Zn-Al alloys *en 25th annual Conference of Metallurgists, Toronto-Canadá,* pp.229-248.
MARTÍNEZ ,V. CRUZ, J. (2004) Metales y composites en el estado semi-sólido *en: IX Jornadas de Investigación, Universidad Pontificia Bolivariana*, Medellín, pp. 113-119, ISSN: 1794-0664.
MARTÍNEZ, V. and CRUZ, J. (2001) Preparation of the Alloy ZA-27 for the Elaboration of Metal Matrix Composites by Rheocasting *en International Conference on Composite Materials - COMAT, Mar del Plata Argentina, Dec. 10-12*, pp.107-108.
MARTÍNEZ, V. Tesis Doctoral, Universidad Pontificia Bolivariana, Facultad de Formación Avanzada, Medellín, Colombia, 2005.
MARTÍNEZ, V. TORRES, O. RAMIREZ, J. CRUZ, J. (2003) Diseño, construcción e implementación de un reocolador experimental para la fabricación de metales reforzados base zamak en Memorias II Congreso Internacional de Materiales-VII, Congreso Nacional de Corrosión y Protección, Bucaramanga, Colombia, pp. 1-10.

MARTÍNEZ, V. VALENCIA, M. CRUZ, J. (2004) Compocasting process of cast Zamak particulate composites, *en Frontiers in Materials Research, A CIAM-CIMAT-CONICYT WORKSHOP*, Viña del Mar, Chile, 26-29 April, p.68.

QUIGLEY, B.F. ABBASCHIAN, G.J. WUNDERLIN, R. y MEHRABIAN, R. (1982). Method for fabrication of aluminum-alumina composites. *Metall Trans A. 13, pp.93-100.*

RADO, C. KALOGEROPOULOU, S. EUSTATHOPOULOS, N. (2000) Bonding and wetting in non-reactive metal SiC systems: weak or strong interfaces? *Mater Sci and Eng, A276, p.195–202*.

SEAH, K. H. W., SHARMA, S. C. RAO, P. R. GIRISH, B. M. (1995). Mechanical properties of as-cast and heat-treated ZA-27/silicon carbide particulate composites, *Mater & Des, 16, 5, pp.227-281.*

SHARMA, S.C. GIRISH, B.M. KAMATH, R. SATISH, B.M. (1998). Graphite particles reinforced ZA-27 alloy composite materials for journal bearing applications, *Wear, 219, pp-162-168*.

SHARMA, S.C. SATISH, B. M., GIRISH B. M., KAMATH R., ASANUMA H. (1998) Dry sliding wear of short glass fibre reinforced zin-aluminium composites, *Trib Inter, 31, 4, pp.183-188.*

VALENCIA, M. F. MARTÍNEZ, H. V. CHEJNE, F. CRUZ, J. (2005) Procesado por compocasting y caracterización de composites metálicos reforzados con fibrillas de β-SiC obtenidas desde la cascarilla de arroz. Parte I. Síntesis del reforzante *en MATCOMP IV, Asociación Española de Materiales Compuestos* Junio, Valencia, España.

YANG, L.J. (2003). The effect of casting temperature on the properties of squeeze cast aluminium and zinc alloys, *Journal of Mat Proc Tech*., *140, 1-3, pp.391-396.*

Composites de titanio con refuerzos obtenidos mediante precipitación "*in-situ*"

M.García de Cortázar, J. Goñi, J. Coleto, I. Agote, M. Bausá,
INASMET-Tecnalia, Mikeletegi Pasealekua, 2- 20009 San Sebastián.

F. Dartigues, Y. Lepetitcorps
ICMCB, Avenue du Docteur A. Schweitzer, 33608 Pessac cedex, France.

1. RESUMEN

La finalidad del presente proyecto ha sido investigar el método de obtención de un composite reforzado por técnicas de fundición, que mejore las propiedades mecánicas y de desgaste respecto a la aleación sin reforzar. Para ello se ha desarrollado un proceso, como etapa previa a la fusión y colada, basado en técnicas de autobombusión, para la fabricación de refuerzos de boruro de titanio (TiB) formados y crecidos "*in-situ*" dentro de la matriz de titanio. Estos refuerzos así formados, suponen un material de alto rendimiento y bajo coste, que posteriormente sirve para diluirlo en un proceso convencional de fundición de titanio como es la fundición a la cera perdida.

El objetivo de la presente investigación ha sido doble, por un lado desarrollar un proceso para la producción de composites y por otro realizar una validación de los resultados obtenidos a escala laboratorio en un proceso industrial.
A continuación se muestra la microstructura y las propiedades mecánicas de los composites así producidos y las mejoras obtenidas respecto a las aleaciones sin reforzar.

2. INTRODUCCIÓN

Las compañías del sector transporte están incesantemente buscando nuevos materiales, más ligeros que las aleaciones de titanio convencionales, con mejores propiedades, reciclables y competitivos en términos de costo, de manera que mejoren las características de un buen número de componentes y reduzcan el consumo de combustible mediante el aligeramiento de peso de las aeronaves.

En esta línea de mejora de prestaciones de las aleaciones de titanio, es bien conocido, a lo largo de los últimos 20 años, el desarrollo de materiales compuestos de matriz de titanio con refuerzo de fibra continua de SiC (Titanium Matrix Composites - TMC). Se trata de materiales con una excelente mejora de propiedades, con respecto a las aleaciones convencionales, en la dirección de la fibra, es decir, materiales anisotrópicos. Aunque son materiales que están comercialmente disponibles, son todavía excesivamente caros debido tanto a las técnicas en las que se siguen fabricando, difusión o "diffusion bonding", y al alto precio de la fibra de SiC. Otras técnicas de fabricación de este tipo de materiales menos caras no han dado lugar a materiales con propiedades reproducibles, mientras que técnicas de producción en serie aun siguen sin ser completamente desarrolladas. Otro de los principales inconvenientes de este tipo de

materiales es su gran inestabilidad química en la intercara fibra/matriz, dando lugar a reacciones que evolucionan en el tiempo, generando un doble efecto de debilitamiento por degradación de las propiedades de la fibra y el engrosamiento de la zona frágil de refuerzo, lo que influye negativamente en sus prestaciones en servicio.

La mejor manera de evitar la reacción o inestabilidad química entre matriz y refuerzo es la generación del mismo en la matriz de titanio mediante técnicas "*in-situ*". Uno de los candidatos para este tipo de refuerzo es el TiB, que con una estructura cristalina ortorrómbica forma un refuerzo de tipo aguja o acicular (S.Gorsse,1999). El boruro de titanio además de ser un refuerzo de elevadas propiedades mecánicas, dureza y resistencia al desgaste, es termodinámicamente estable en las aleaciones de Titanio. Mediante técnicas *"in-situ"* los refuerzos se forman directamente dentro de la matriz de titanio por equilibrio termodinámico, pudiendo ser formados mediante técnicas en fabricación tanto en estado líquido como sólido de la matriz. La gran mayoría de trabajos para el desarrollo de estos materiales (Ti/TiB) han transcurrido mediante tecnologías de polvos o pulvimetalurgia aunque técnicas como la fundición son igualmente válidas y más interesantes en cuanto a costes de producción. Técnica que se ha desarrollado en el presente trabajo.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Mediante la adición directa de boro en las aleaciones de titanio en estado líquido es posible la formación de TiB. Sin embargo, la elevada temperatura que se alcanza en el proceso y la gran reactividad del titanio fundido, hacen que existan perdidas de boro y además presentan inconvenientes en un proceso convencional de fundición.

Para ello, se ha desarrollado y patentado (INASMET, 2003) una nueva técnica de adición de Boro. El método consiste en la fabricación de material compuesto Ti/TiB "in-situ" con un elevado porcentaje de refuerzo superior al 50% (lo que constituye una aleación o composite madre) mediante un proceso rápido y sencillo de autocombustión también llamado SHS (Self-propagating High temperature Synthesis), y su posterior dilución en aleación de titanio puro o Ti-6Al-4V mediante técnicas de fundición y colada por centrifugado para ajustar el contenido de TiB al deseado.

Por lo que se pueden diferenciar claramente dos etapas en el proceso desarrollado para la elaboración de los composites de titanio:

1. Obtención de refuerzo concentrado mediante técnicas de autocombustión (SHS).
2. Dilución del refuerzo en aleaciones de Titanio por fusión y colado por centrifugado.

3.1 Obtención de refuerzo por SHS

El SHS es un proceso de autocombustión de carácter químico, el cual puede llevarse a cabo siempre y cuando la reacción sea exotérmica y auto-propagable. La mezcla de agentes se transforma espontáneamente en productos cuando se activa la reacción. La reacción comienza en la superficie de la muestra con un aporte térmico (resistencia eléctrica) y una vez que se inicia, ésta progresa rápidamente (en varios segundos) a

través de un proceso de auto-propagación, como puede verse en la Figura 1. Se trata de un proceso rápido y energéticamente eficiente.

Además mediante este proceso se obtiene un producto ausente de impurezas. Impurezas que se volatilizan debido a la alta temperatura que se alcanza en el proceso.

Fig. 1 - Reacción auto-propagada de combustión o SHS.

En el presente trabajo se ha partido de polvos de Ti (*titanium sponge fines*) y B (*Boro amorfo*) en la relación adecuada que garantice una reacción exotérmica y auto-propagable. Además mediante el control de los reactivos de partida y los parámetros de proceso se deben evitar la formación de compuestos no deseados para esta aplicación como pueden ser el TiB_2 o Ti_3B_4 en el producto final.

Una vez seleccionados los reactivos, se procede a la mezcla mecánica y compactación en frío de los polvos. Un aporte puntual de calor es suficiente para iniciar la reacción que va propagándose a lo largo del compactado en verde. En función del tipo de material que se quiera obtener al final de la reacción, poroso o compacto (denso), el proceso puede realizarse de dos maneras distintas, bajo presión mecánica o en condiciones normales de presión atmosférica. Con el fin de facilitar el proceso posterior de adición al fundido de Titanio en instalaciones industriales, en el presente trabajo se han fabricado piezas compactas o densas. Para ello, aprovechando la plasticidad que tiene el material debido a las altas temperaturas que se alcanzan, se aplica una presión mecánica uniaxial en una prensa hidráulica. En la Figura 2 se puede ver un esquema en el que se representan los 3 pasos principales del proceso.

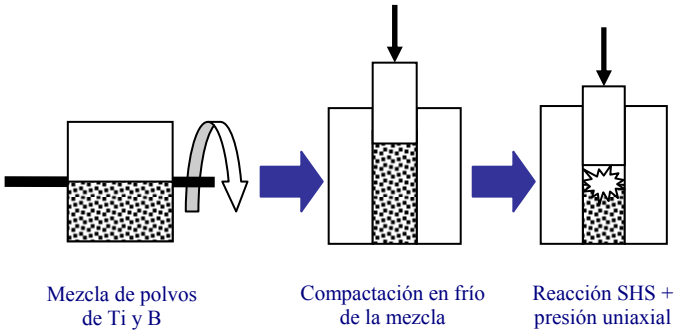


Fig. 2 - Esquema del proceso SHS.

3.2 Dilución del refuerzo en el proceso de fundición

La dilución del material reforzado y obtención de piezas de composite se ha llevado a cabo en unas instalaciones industriales de fundición a la cera perdida.
En dichas instalaciones el proceso de fusión es por arco eléctrico de un electrodo de aleación de titanio y la colada se realiza por fuerza centrífuga.

El material fabricado en INASMET por el proceso de SHS, material altamente concentrado de refuerzo TiB (40-60%), es soldado al electrodo para que posteriormente sea fundido y colado en los moldes.

Un profundo estudio metalográfico ha sido fundamental para la optimización del proceso de fabricación tanto del compuesto madre (alto contenido en TiB) mediante SHS, como de los materiales obtenidos después de la dilución del mismo en procesos posteriores de fundición. Se han estudiado los tipos, formas, tamaños y distribución de los refuerzos en la matriz, lo que es un trabajo clave del proceso de fabricación, ya que estos parámetros varían considerablemente en función del porcentaje de aleación madre añadida al titanio.

4. RESULTADO Y DISCUSIÓN

4.1 Microstructura

El análisis de la microestructura de composites madre Ti/TiB por medio de microscopía electrónica de barrido muestra la formación de bloques de TiB primario, en ocasiones con tendencia a formarse de forma alargada, derivado de su estructura cristalográfica ortorrómbica, dentro de una matriz de titanio, como muestra la Figura 3. El análisis por difracción de rayos X realizado a la muestra nos verifica que la fase de refuerzo formada es enteramente TiB, sin observarse presencia o formación de otros compuestos o partes de B sin reaccionar.

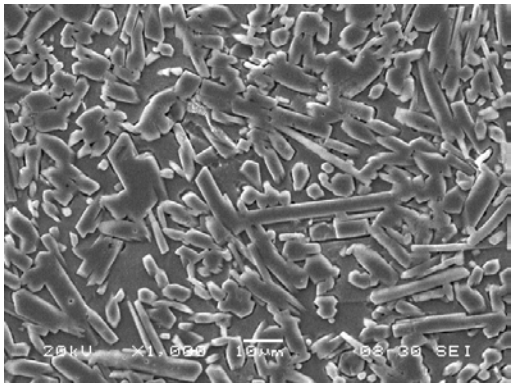


Fig. 3 - Esquema del proceso SHS.

En el caso de la dilución del material altamente reforzado en la aleación de titanio, se observa que existen tres tipos de microestructuras alrededor del eutéctico. La primera de ellas sería la correspondiente a la composición eutéctica (ver Figura 4-b), en la cual precipitan agujas eutécticas finas y alargadas. La fracción volumétrica de la composición está entorno al 10,3%. El segundo tipo de microestructura sería la correspondiente a la región hiper-eutéctica, en la cual la concentración volumétrica varía entre 10,3 y 50% de TiB. Si nos basamos en el diagrama de fases (ver Figura 4-a), observamos que durante el enfriamiento lo primero que precipita son agujas de TiB primario al llegar a la temperatura "liquidus".

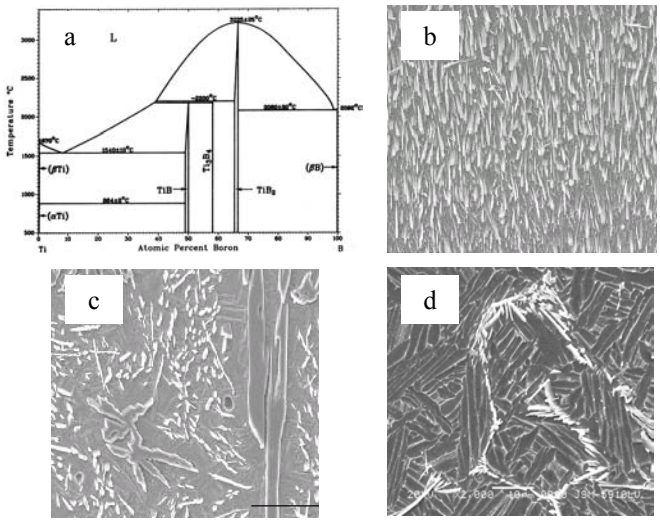


Figura 4: a) diagrama de equilibrio Ti-B, b) microestructura eutéctica, c) agujas de composición eutéctica entre agujas primarias y d) microestructura hipo-eutéctica, agujas finas en junta de grano de fase beta primaria.

Entre las temperaturas de "liquidus" y "solidus" las agujas precipitadas crecen y engrosan. Finalmente, cuando se alcanza la temperatura eutéctica sucede la precipitación de las agujas de composición eutéctica entre las agujas primarias (ver Figura 4-c), dando como resultado una microestructura combinada de agujas primarias grandes y alargadas con agujas eutécticas muy finas. Finalmente, el tercer tipo de microestructura sería para la composición hipo-eutéctica, en la cual, según se puede observar en el diagrama de fases (Figura 4-a), a la temperatura de "liquidus" sucede la precipitación fase β primaria. Siguiendo el diagrama de fases, entre la línea de "liquidus" y "solidus", hay un crecimiento de grano beta, dando lugar a la precipitación de agujas eutécticas TiB en las juntas de grano una vez alcanzada la línea del eutéctico. Finalmente hay una posterior transformación parcial de la estructura β en estructura α (ver Figura 4-d).

4.1 Propiedades mecánicas

La precipitación de agujas en la junta de grano β es muy evidente, donde la concentración volumétrica de TiB corresponde a la zona hipo-eutéctica. Estas estructuras con muy bajo contenido en TiB, dan lugar a un material con una interesante combinación de dureza, resistencia, deformación a rotura (superior al 5%) y alta rigidez (mejora mínima del 10% con respecto a la aleación Ti6Al4V sin reforzar).

Esto es debido a que a la vez que se forman pequeñas agujas de TiB, se crea un importante refinamiento de la microestructura, lo que a su vez contribuye, en igual o mayor manera que la propia presencia de agujas finas de TiB, a la mejora de las propiedades mecánicas. En la Figura 5 se puede observar claramente este efecto, presentándose las matrices de Ti puro comercial y Ti-6Al-4V antes y después de la dilución del composite madre en las mismas hasta un contenido por debajo del eutéctico a iguales aumentos. Como se puede observar en las Figuras 5-a,c, los tamaños de grano correspondientes al Ti puro y al Ti-6Al-4V son considerablemente mayores que los observados en las Figuras 5-b,d correspondientes a composites Ti y Ti-6Al-4V / TiB (concentración hipo-eutéctica), todos ellos obtenidos en las mismas condiciones de fusión y colada por centrifugado.

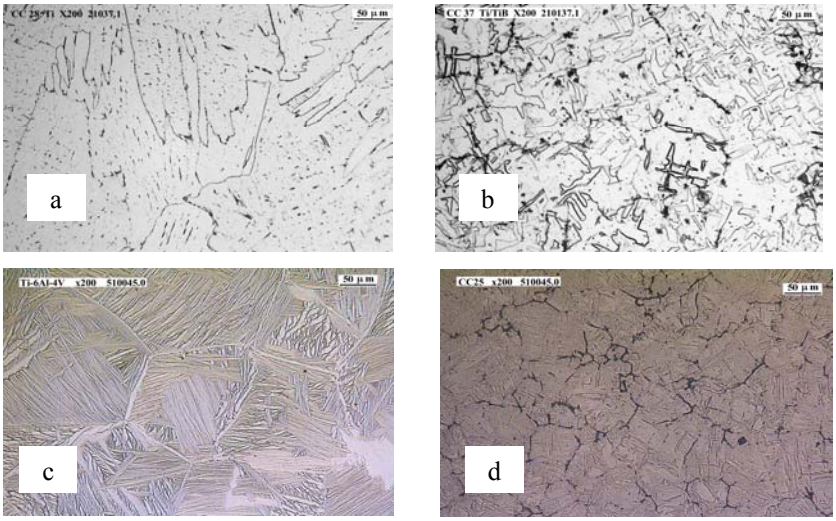


Figura 5: a) Ti puro, colonias granos alfa dentados b) microestructura de titanio refinada mediante la dilución de TiB (hipo-eutectica), c) Ti-6Al-4V, matriz alfa-beta y d) microestructura de Ti-6Al-4V refinada mediante la dilución de TiB

Los estudios realizados a nivel de laboratorio han sido validados en un proceso industrial. En una colada de 200 Tn se han producido componentes de composites de titanio reforzados con TiB según el proceso descrito. Obteniendo una importante mejora de propiedades sobre todo a alta temperatura (Tabla 1).

	YS(MPa)			UTS(MPa)			(%)		
	25ºC	300ºC	400ºC	25ºC	300ºC	400ºC	25ºC	300ºC	400ºC
Ti6Al4V	853	552	471	909	654	583	8	13	13
Ti64/TiB	949	622	545	1015	751	671	5	8	9
Mejora (%)	11	13	16	12	15	15			

Tabla 1. Mejora de las propiedades mecánicas.

5. CONCLUSIONES

La primera conclusión que podemos obtener del presente trabajo es que la fabricación de materiales compuestos de Ti/TiB con alto contenido de TiB es posible mediante la tecnología SHS (Self-Propagating High-Temperature Synthesis). Los porcentajes de refuerzo (TiB) obtenidos en este material varían entre un 40 y un 60% en volumen.

Por otra parte, el proceso diseñado y patentado en INASMET, el cual combina el material fabricado por SHS, también denominado como aleación o composite madre, y un proceso posterior de fundición por centrifugado, permite la fabricación de materiales compuestos con refuerzos de TiB entre 0.5 y 20% en volumen. Para bajos porcentajes de refuerzo, se ha observado la influencia del compuesto TiB en el refinamiento de la microestructura de la aleación matriz de la dilución, obteniendo de esa forma excelentes combinaciones de resistencia y ductilidad en el material. Sin embargo, para mayores porcentajes de refuerzo se observa una acusada disminución de la ductilidad.

Los buenos resultados obtenidos a nivel de laboratorio y las pruebas realizadas en instalaciones industriales, han demostrado la potencialidad del proceso para su implantación en producción industrial a grandes volúmenes. Este proceso ofrece la posibilidad de la fabricación de materiales composites de titanio isotrópicos de forma sencilla, con buenos resultados en cuanto a propiedades mecánicas y de desgaste, y sobre todo a un precio muy competitivo

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido desarrollado en el marco de un proyecto Growth financiado por la Comisión Europea cuyo acrónimo es “NEWTIRAL” (Contrato Nº G5RD-CT01-00529). Los autores quieren agradecer especialmente a los miembros participantes en dicho proyecto por su permiso para la publicación del presente trabajo.

REFERENCIAS

GORSSE, S. (1999). De nouvelles approches sur les matériaux composites à matrice de titane. *These L’UNIVERSITE BORDEAUX I.,* Nº 2080.

INASMET (2003). Procedimiento de obtención de piezas de composite de titanio por fundición y piezas así obtenidas. *PCT/ES03/00596.* Solicitud 25 de Noviembre 2003.

Estudio de la morfología superficial y del comportamiento mecánico de recubrimientos de sílice generados por sol-gel sobre material compuesto de matriz de aluminio

A.J. López, M.D. López, B. Torres, J. Rams

Dpto. de Ciencia e Ingeniería de Materiales. Universidad Rey Juan Carlos.
C/Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Madrid, España.

RESUMEN

Se han realizado recubrimientos homogéneos y continuos de sílice, tanto monocapa como multicapa sobre substratos de material compuesto de matriz de aluminio con partículas de SiC, y sobre una aleación de aluminio sin reforzar mediante la técnica sol-gel. Como precursores se utilizaron alcóxidos de silicio (TEOS) y se empleó la técnica de recubrimiento por inmersión (*dip-coating*) para la generación de los recubrimientos. Los recubrimientos fueron caracterizados morfológicamente mediante microscopía óptica, la rugosidad fue estudiada mediante microscopía de fuerzas atómicas, y las propiedades mecánicas se analizaron mediante la técnica de nanoindentación.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos de matriz de aluminio (AMCs) reforzados con partículas de carburo de silicio presentan elevada resistencia al desgaste, propiedad que unida a su alta resistencia específica, estabilidad térmica y rigidez les hace apropiados para un elevado número de aplicaciones tales como industria automovilística, aeroespacial y de componentes para la ingeniería (Martínez et al. 2001).
La tecnología sol-gel es un método de generación de recubrimientos cerámicos que entre sus principales ventajas cuenta con ser una técnica de baja temperatura. Además, la técnica de recubrimiento por inmersión genera recubrimientos con propiedades superficiales controlables, tales como la composición, topografía y espesor, e independientes del tamaño del substrato utilizado (Liu et al. 2003).
Desafortunadamente, la resistencia a la corrosión de este tipo de materiales compuestos se ve mermada por la aparición de pares galvánicos, al poseer la matriz y el refuerzo distinto potencial de corrosión. Mediante el empleo de recubrimientos cerámicos se intenta mejorar la resistencia a la corrosión de estos AMCs sin disminuir de forma importante la resistencia al desgaste. La limitación más importante que surge al intentar obtener un recubrimiento cerámico sobre un material compuesto se encuentra en las temperaturas necesarias para la fabricación del recubrimiento. Durante los procesos de sinterización habituales en los cerámicos se necesitan temperaturas muy elevadas, en general ampliamente superiores a los 650 ºC a los que se produce la fusión de las

matrices de aluminio más resistentes. Por tanto, sólo se pueden aplicar vías que se puedan considerar "frías", es decir, que no lleven al sustrato a temperaturas superiores a los 500 ºC, como son las técnicas de deposición física en fase vapor (PVD), las deposiciones químicas en fase vapor (CVD), la proyección térmica y los procesos sol – gel. De entre estas técnicas, las primeras (PVD y CVD) resultan muy costosas, y la primera de ellas, además, no permite obtener recubrimientos sobre piezas de geometría compleja. La proyección térmica produce recubrimientos con un elevado grado de porosidad, algo muy negativo para la resistencia a la corrosión de los materiales. Por tanto hemos optado por desarrollar recubrimientos cerámicos de sílice siguiendo la ruta sol – gel, y empleando la técnica de recubrimiento por inmersión (*dip-coating*) (Brinker et al. 1990).

Como substrato se ha utilizado un material compuesto de matriz de aluminio reforzado con partículas de carburo de silicio, si bien para optimizar las diferentes variables del proceso de recubrimiento se ha empleado también como sustrato una aleación de aluminio. Estos materiales se han estudiado con diferente tipo de acabado superficial para verificar la versatilidad y adaptabilidad de estos procesos de recubrimiento. En una primera etapa se han estudiado las variables del proceso de recubrimiento, modificándose entre otras el tipo de disolución, las temperaturas y tiempos de los tratamientos de secado y consolidación, y la velocidad de extracción. El principal objetivo perseguido era la obtención de recubrimientos continuos y homogéneos, sin que apareciera el agrietamiento superficial que se muestra en gran parte de la bibliografía.

El estudio de la estructura y morfología superficial del recubrimiento se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X, microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM) y mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM). Asimismo, se ha estudiado el comportamiento mecánico de los recubrimientos y las variaciones de comportamiento del substrato utilizando técnicas de dureza y de nanoindentación. Finalmente, todos estos estudios se han repetido con recubrimientos formados por una única capa de sílice y por un sistema multicapa.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Como substratos se han empleado tanto una aleación de aluminio – silicio AA 361 (Si 10,5%, Fe 0,53%, Cu 0,1%, Mn 0,12%, Mg 0,36%, Zn 0,11 %) como un material compuesto de matriz de aluminio reforzado con un 10 % en volumen de partículas de carburo de silicio (SiC) cuya composición es la siguiente: Si 9,94%, Fe 0,89%, Cu 0,007%, Mn 0,62%, Mg 0,63%, Zn 0,013%, Ti 8,08%. Este material ha sido fabricado por colada y presenta una distribución de partículas poco uniforme dentro del lingote. Para evitar estas heterogeneidades se han tomado siempre muestras de la zona central, que es la que tiene un mayor contenido en partículas. Los tamaños de las partículas de SiC en el material compuesto oscilan entre las 2 y las 17 micras. Además, este material presenta precipitados intermetálicos AlFeSiMn con tamaños de hasta 60 micras.

2.2. Fabricación de un recubrimiento por sol-gel

Para la generación del proceso sol-gel se ha empleado como precursor alcóxido el trietilortosilicato (TEOS) y como disolvente etanol (EtOH), todo ello en medio ácido (agua acidulada con HCl al 0,1 M). Para la obtención de recubrimientos homogéneos y

libres de grietas se optimizaron los parámetros que gobiernan el proceso sol-gel, tales como la relación molar entre el agua y el TEOS, y entre el disolvente y el precursor, el catalizador, los tiempos de hidrólisis y condensación, así como las temperaturas y tiempos de los tratamientos de secado y densificación (Campo et al. 2001)
La mezcla del precursor, junto con el etanol, el agua destilada y el ácido catalizador, se han mantenido bajo agitación durante dos horas, tiempo durante el cual se producen las reacciones de hidrólisis y condensación (Brinker et al. 1990). En nuestro caso, las reacciones se han realizado a pH ácido debido a que en estas condiciones los recubrimientos que se forman están mejor densificados y poseen menor rugosidad superficial respecto a los preparados en condiciones básicas (Wu et al. 2003).
Un parámetro que se ha empleado como elemento de control ha sido el tiempo que se deja en reposo el sol antes de formar el recubrimiento; este periodo modifica la morfología del recubrimiento, como se verá más adelante. Las relaciones molares que mejores recubrimientos han proporcionado son: EtOH/TEOS = 11, H_2O/TEOS = 1.

2.3. Generación de los recubrimientos
La generación de los recubrimientos se realiza en tres etapas: deposición del sol sobre la superficie del substrato, secado del recubrimiento y densificación del recubrimiento.
Los recubrimientos fueron generados mediante inmersión de los substratos en el interior del sol (suspensión de partículas sólidas en una disolución), y posterior extracción a velocidad controlada. Previo a la deposición, los substratos fueron preparados superficialmente mediante pulido o desbaste, este último para favorecer el anclaje mecánico del sol sobre su superficie durante la extracción.
Tras realizar la deposición, se calienta la muestra a 100 ºC durante 1 hora para favorecer la salida de los disolventes. Transcurrido este tiempo se densifica a 500 ºC durante 1 hora para disminuir la porosidad interna del recubrimiento. El enfriamiento se realiza lentamente en el horno para reducir el choque térmico.
Se generaron recubrimientos de SiO_2 monocapa y multicapa, estos últimos se realizaron con la finalidad de mejorar la resistencia del recubrimiento frente al desgaste y a la corrosión. Las multicapas realizadas están formadas por tres monocapas que se fabrican por inmersión y secado en cada una de las etapas. Solamente cuando se han depositado tres capas se procede a realizar la densificación del recubrimiento en horno a 500 ºC.

2.4. Análisis del recubrimiento
El análisis de la rugosidad y de la morfología superficial de los recubrimientos se realizó mediante microscopía de fuerzas atómicas (Nanoscope IIIa, Digital Instruments) empleando el modo de contacto intermitente, también denominado *tapping*, para lo que se emplean puntas de fósforo dopado con silicio. Este modo tiene la virtud de que la punta del microscopio no se arrastra sobre la superficie de la muestra, lo que permite visualizar la muestra sin modificarla, aunque se trate de un material frágil.
Los ensayos de nanoindentación se llevaron a cabo con un módulo Triboscope Nanomechanical Test Instrument de Hysitron acoplado al equipo de AFM, su elevada precisión tanto en la medida de las fuerzas como en los desplazamientos de la punta permite determinar las propiedades mecánicas de los recubrimientos monocapa y multicapa de sílice generados, y estudiar cómo afecta a dichas propiedades el tipo de substrato utilizado o la velocidad de extracción. De igual manera, la punta se puede emplear para obtener una imagen del recubrimiento y de la indentación.

3. RESULTADOS

3.1. Microestructura del recubrimiento

Los primeros recubrimientos depositados sobre la aleación de aluminio eran muy poco consistentes; en las primeras etapas de fabricación se podía apreciar que se rompía en las zonas próximas a los bordes de las muestras. Tras los tratamientos de consolidación necesarios para limitar los efectos de la corrosión, se producía la rotura generalizada del recubrimiento sobre la superficie (figura 1a), efecto repetidas veces documentado en la bibliografía (Ono et al. 2004) A pesar de que en muchas ocasiones estos recubrimientos mejoran las prestaciones del material compuesto, tener un recubrimiento discontinuo puede favorecer la aparición de corrosión en resquicio o la aparición de pares galvánicos. Con el recubrimiento indicado en la introducción se consiguió que la totalidad de la pieza fuera recubierta sin que presentara ninguna fractura sobre la aleación de aluminio (figura 1b).

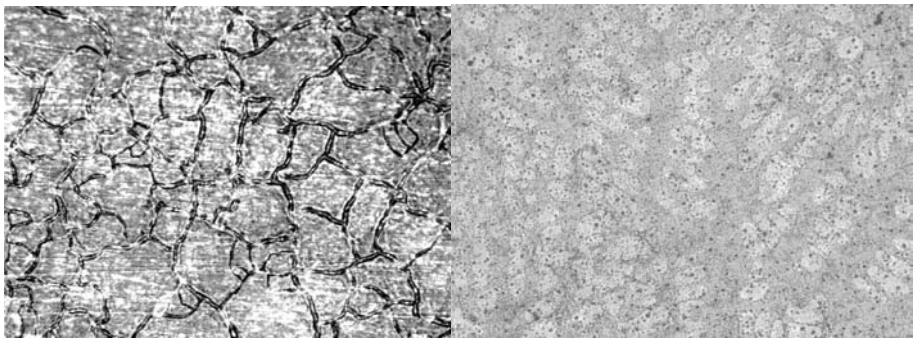


Fig. 1 - a) Recubrimiento agrietado tras el tratamiento térmico y b) material base recubierto por sol – gel (transparente) sin que aparezca agrietamiento.

Esta ausencia de fracturas en la sílice se obtenía incluso tras realizar los recubrimientos multicapa consistentes en tres capas de sílice idénticas a la descrita anteriormente. De igual manera, en el caso de que el sol empleado se deje reposar durante 24 horas, dando lugar a un recubrimiento de mayor espesor y densidad, también se obtienen recubrimientos continuos.

El comportamiento observado para el recubrimiento fabricado sobre el material compuesto difiere del obtenido sobre la aleación. El material compuesto es mucho más heterogéneo y se pudo comprobar cómo el recubrimiento tendía a fracturarse en las zonas situadas sobre los intermetálicos y sobre las zonas de acumulación de partículas, figuras 2a y 2b respectivamente. Este problema aparece de manera generalizada en el caso de que el sol – gel se haya dejado reposar. Si se aplica directamente tras su fabricación, el recubrimiento presenta un aspecto más continuo y homogéneo (figura 3a), siendo su presencia delatada sólo por la fuerte reflectividad que se produce sobre las partículas, figura 3b. Tras obtener estos recubrimientos se procedió a la fabricación de multicapas, que mantuvieron su integridad de igual manera que las monocapas fabricadas.

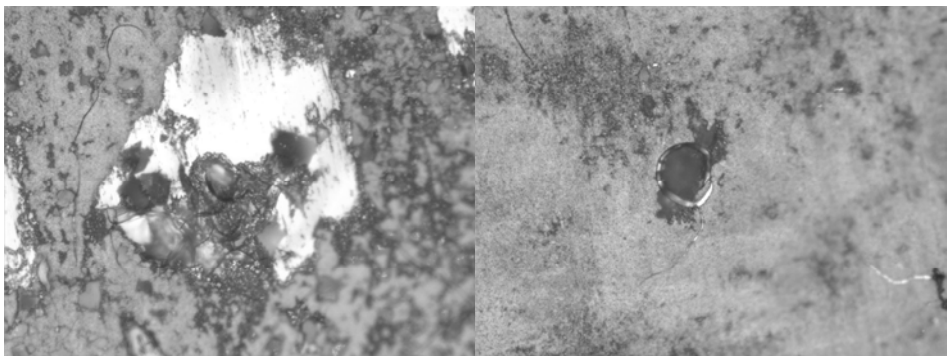


Fig. 2 - Material compuesto: a) rotura sobre intermetálicos y b) sobre zonas de acumulación de partículas.

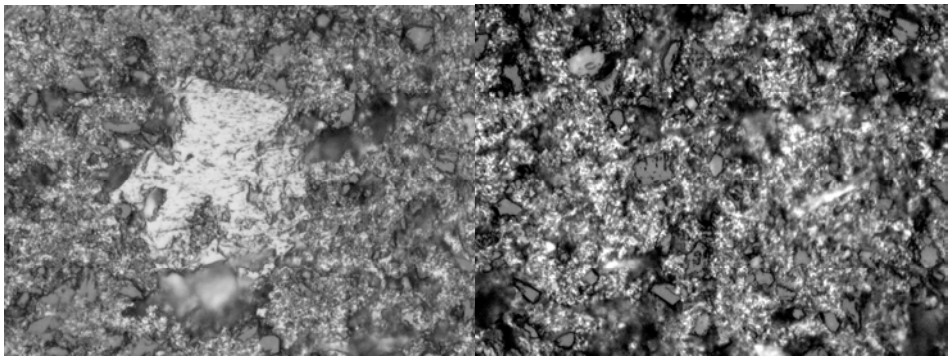


Fig. 3 - Detalles del material compuesto recubierto: a) intermetálico, b) partículas.

Los análisis de difracción de rayos X realizados sobre los recubrimientos fabricados en las distintas condiciones son muy similares entre sí. Muestran un pico centrado en 22º que es característico de la sílice amorfa; además presenta un ancho pico a ángulos menores que se suele identificar con la presencia de una nanoestructura en la sílice.
Para caracterizar esta estructura se procedió a realizar análisis de microscopía de fuerzas atómicas (AFM).

3.2. Ensayos de microscopía de fuerzas atómicas

Las imágenes de la figura 4 muestran la topografía típica de los recubrimientos obtenidos sobre los diferentes sustratos por microscopio de fuerzas atómicas. El recubrimiento no es realmente tan continuo y homogéneo como se apreciaba en microscopía óptica o en microscopía electrónica de barrido, sino que aparecen micro y nanoesferas sobre su superficie. La figura 4a muestra un recubrimiento formado por tres capas obtenidas por extracción a una velocidad de 10 cm/min, mientras que en la figura 4b la velocidad de extracción ha sido de 35 cm/min.
Las imágenes muestran un recubrimiento formado por un continuo sobre el que hay insertas esferas cuyo tamaño varía entre la micra y pocos nanómetros. La presencia de las esferas puede estar asociada con los procesos de hidrólisis y condensación que tienen lugar durante la fabricación de un vidrio sol – gel. La forma en que se agrupan las partículas no debería condicionar en exceso las propiedades mecánicas del material

obtenido ya que la composición de todo el recubrimiento es la misma. A pesar de todo, si las esferas tuvieran mayor rigidez que el continuo se podría obtener un aumento de la tenacidad del recubrimiento que explicara la ausencia de grietas superficiales, a diferencia de otros recubrimientos documentados en la literatura (Ono et al . 2004)

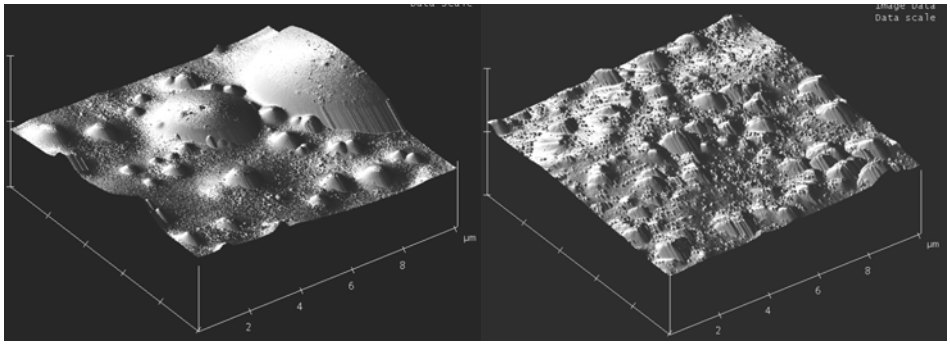


Fig. 4 - Imagen de AFM de dos recubrimientos multicapa: en a) la velocidad de extracción ha sido de 10 cm/min y en b) ha sido de 35 cm/min.

3.3. Ensayos de nanoindentación

Los ensayos de nanoindentación se realizaron con una doble finalidad. Por una parte se quería definir si el material que configura las esferas que sobresalen del recubrimiento tiene unas propiedades mecánicas similares a las del resto del recubrimiento, para ello se emplearon cargas muy bajas. Por otra parte, se quería comprobar las propiedades mecánicas de los diferentes recubrimientos generados.

La figura 5 muestra las curvas carga – profundidad medidas sobre una esfera de 1 micra de diámetro, y sobre una zona plana del recubrimiento; la imagen corresponde a la esfera tras haber sido indentada. La curva obtenida sobre el recubrimiento plano (línea continua) tiene un perfil muy similar al que se obtiene cuando se realiza una indentación sobre un material masivo; por el contrario, la curva medida sobre la esfera (línea discontinua) tiene un comportamiento diferente, lo que puede deberse a que no se está indentando sobre una superficie plana. Comparando los valores de las dos curvas mostradas, se puede apreciar que para cargas bajas la esfera resulta más dura que el recubrimiento plano dado que su curva está por encima. Por tanto, teniendo en cuenta que la composición de todas las zonas del recubrimiento es la misma, cabe suponer que las esferas que se observan están formadas por un material más denso que el que configura el recubrimiento plano. De esta manera, se puede afirmar que el recubrimiento es en realidad un material micro y nano-compuesto en el que tanto la matriz como los refuerzos están formados por sílice.

Para el segundo tipo de ensayo se emplearon cargas mayores para poder romper el recubrimiento. La figura 6a permite apreciar cómo se comportan los recubrimientos multicapa en función de la velocidad de extracción del sustrato, ambos sobre una aleación de aluminio. El comportamiento de los recubrimientos sobre el material compuesto presenta una mayor dependencia con la zona seleccionada para la indentación que en el caso de la aleación, lo que es lógico dada su heterogeneidad.

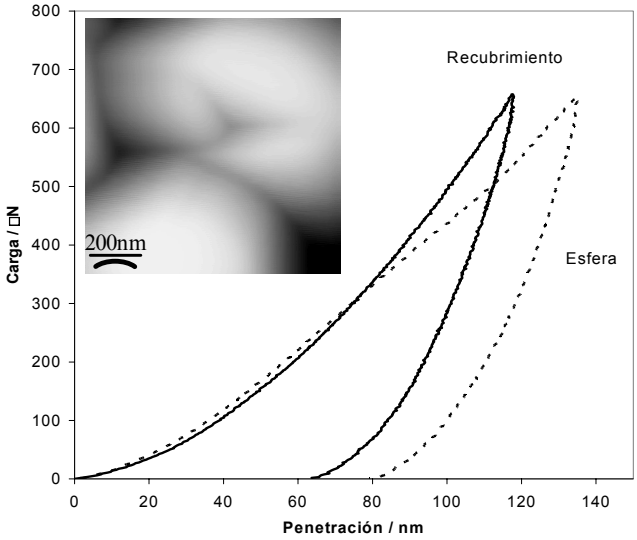


Fig. 5 - Curva de carga – profundidad sobre el recubrimiento en zonas libres de esferas y sobre las esferas. La imagen muestra el aspecto de una esfera indentada.

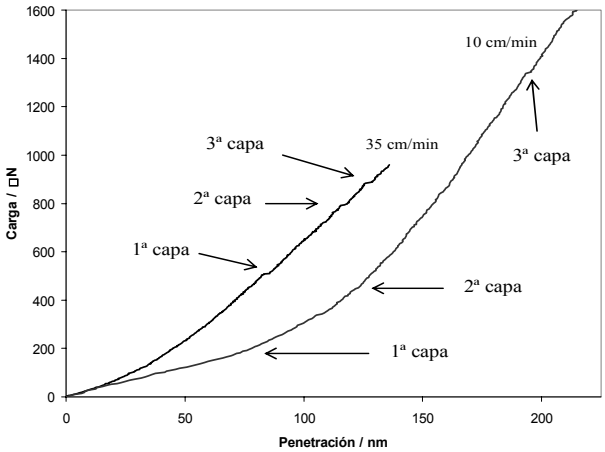


Fig. 6 - Curvas carga – penetración de recubrimientos multicapa con diferente velocidad de extracción.

Las discontinuidades marcadas con flechas en las curvas indican las roturas que tienen lugar en los recubrimientos, identificándose cada rotura con una capa del recubrimiento. Los valores a los que se produce la primera rotura, en el caso de extracción a 35 cm/min, se encuentran en el entorno de los 550 μN, la segunda rotura tiene lugar a unos 800 μN y la tercera suele aproximarse o superar los 1000 μN. Para el caso del recubrimiento multicapa generado a una velocidad de extracción de 10 cm/min, las dos primeras roturas se producen a menor carga que la primera del anteriormente comentado recubrimiento, mientras que la última se produce a mayor carga, entorno a los 1400 μN.

Se puede apreciar que el recubrimiento extraído más rápidamente, el que tiene un mayor espesor, se muestra más duro pero, a su vez, más frágil que el extraído más lentamente. Por tanto, será este último el que se deba utilizar sobre materiales heterogéneos, a pesar de que por su menor espesor la resistencia a la corrosión será, presumiblemente, menor.

4. CONCLUSIONES

Se han desarrollado recubrimientos de sílice continuos y homogéneos que no se fracturan sobre aleaciones de aluminio y sobre materiales compuestos de aluminio reforzados con partículas de SiC.
Los recubrimientos de sílice por sol – gel son estructuras complejas con una topografía en la que aparecen esferas de tamaño de centenares de nanómetros sobre un fondo continuo.
Las esferas tienen una mayor densidad y dureza que el resto del recubrimiento, lo que causa que se el recubrimiento se comporte como un material compuesto en el que el refuerzo y la matriz son ambos de sílice, y por tanto, se aumenta la tenacidad del recubrimiento.
Las estructuras multicapa de sílice muestran una elevada resistencia a la indentación y una diferente tenacidad en cada una de las capas que la forman, llegando la última de ellas a aguantar sin romperse cargas de hasta 1 mN, sobre todo en el caso de utilizarse recubrimientos muy delgados obtenidos a bajas velocidades de extracción.

7. Bibliografía

N. MARTÍNEZ, M.D. SALVADOR, J. OROÑO, L. GARCÍA-CAMBRONERO. (2001), Caracterización microestructural y mecánica de la aleación AA6061 Reforzada con partículas de diboruro de titanio por vía pulvimetalúrgica. Materiales compuestos 01, Asociación Española de materiales compuestos; pp. 585-592.
JING-XIAO LIU, DA-ZHI YANG, FEI SHI, YING-JI CAI. (2003), Sol-gel deposited TiO2 film on NiTi surgical alloy for biocompatibility improvement. Thin Solid Films. Vol 429; pp. 225-230.
C.J. BRINKER, G.W. SCHERER. (1990). Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of sol-gel Processing.
M. CAMPO, J. RAMS, L. GIL, A.UREÑA. (2001), Recubrimiento de los refuerzos de partículas de SiC con SiO2 mediante la técnica del sol-gel para la fabricación de material compuesto de matriz de aluminio. Materiales compuestos 01, Asociación Española de materiales compuestos; pp. 611- 617.
G. WU, J. SHEN, T. YANG, B. ZHOU, J. WANG. (2003). Preparation of Scratch-Resistant Nano-Posous Silica Films Deriver by Sol-Gel Process and their Anti-reflective Properties. J. Mater. Sci. Technol. Vol. 19.
SATOMI ONO, HIROYASU TSUGE, YASUO NISHI. (2004). Improvement of Corrosion Resistance of Metals by an Environmentally Friendly Silica Coating Method. Journal of Sol-Gel Science and Technology. Vol. 29; pp. 147-153.

AGRADECIMIENTOS
Los autores quieren agradecer al proyecto MAT2003 – 04931 – C02 – 02 del Ministerio de Educación y Ciencia.

CONFORMABILIDAD MEDIANTE EXTRUSION EN CALIENTE DE ALEACIONES AA6061 CON PARTICULAS DE MARMOL

L.E.G. Cambronero, J.Ruiz-Román, M.Sanchez
Departamento de Ingeniería de Materiales, ETSI Minas, Universidad Politécnica de Madrid, España.

F.A. Corpas
Escuela Politécnica Superior de Linares, Alfonso X el sabio 28, 23700 Linaries Jaen.

RESUMEN

La caracterización de materiales conocidos como precursores de espumas de aluminio es el objeto del presente trabajo. Así, aplicando las técnicas Pulvimetalurgicas se obtendrán materiales extruidos en caliente AA6061+10% Mármol. El mármol se plantea como agente espumante alternativo al TiH_2. Sin embargo esta sustitución requiere importantes variaciones en el procesado: presiones, temperaturas, etc, para alcanzar un material sin grandes defectos. Las propiedades mecánicas analizadas en el material extruido: resistencia a tracción o alargamiento son dependientes de la calidad superficial del mismo y a través del análisis de la fractura a tracción se observa la uniformidad en la distribución de las partículas de mármol y su baja aglomerabilidad por parte de la matriz.

1. INTRODUCCIÓN

La fabricación de espumas de aluminio mediante la vía de la Pulvimetalurgia (J. Banhart et al. 1997) consiste en la obtención de unos precursores que mediante tratamiento térmico desarrollan la estructura celular de las espumas. Estos precursores son materiales compuestos de matriz metálica, normalmente de aluminio, con una dispersión de partículas del agente espumante, cuya descomposición térmica, conduce al desarrollo de la espuma metálica. En las espumas de aluminio, el agente espumante es comúnmente el TiH_2. Sin embargo, su coste y la dificultad de su manejo, están llevando al desarrollo de otros agentes espumantes (LEGCambronero et al. 2003, 2004). Entre estos agentes, los carbonatos se plantean como una alternativa, y en particular el carbonato cálcico de origen natural (E Sanchez, 2003), como es el mármol. Sin embargo, la distinta naturaleza y compatibilidad con la matriz de este agente espumante conduce a importantes variaciones en la conformabilidad de estos precursores de aluminio con partículas de mármol. En el presente trabajo se analizan las condiciones de extrusión en caliente de la aleación AA6061+Marmol y su relación con las características mecánicas de los precursores obtenidos.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materias Primas.

Se emplearon polvos prealeados de la aleación AA6061 (tamaño <75μm, 1.04%Mg, 0,62%Si, 0.23%Cu, 0,16%Cr, 0.05%Fe). Como agente espumante se adicionó mármol

blanco (en tamaños de 103-150μm) procedente de las canteras de Macael (Almería) cuya composición química es próxima a 55.2%CaO, 43.2%CO_2, 1.3%MgO, 0.2%SiO_2 y 0.1% otros. La composición final, AA6061+10%(en peso) Mármol, se alcanzó por mezcla en un mezclador en V de 1l durante 30 min. También se preparó una mezcla AA6061+1%TiH_2 , este con un tamaño de 45 a 53μm, como material de referencia.

2.2 Obtención de precursores

La conformación de las mezclas de polvos se realizó mediante compactación isostática en frío a 10000psi (68MPa) en moldes de PVC flexible en forma de cilindros de 36mm de diámetro, con unas densidades en verde de 1,90 a 1,95 g/cm^3 para el 6061+10% Mármol y de 1,67 g/cm^3 para el 6061+1% TiH_2. Después de su sellado con grafito se extruyeron dichos compactos a temperaturas de 520ºC y 545ºC con una relación de extrusión 52:1para obtener varillas de 5mm de diámetro. La menor compresibilidad del AA6061 conduce a aplicar presiones superiores a los 300MPa, mayores por ejemplo que los 275MPa aplicados al AlSi7+10% Mármol (LEG Cambronero et al. 2004). Así mismo el aumento de la temperatura de extrusión a 545ºC., condujo a menores presiones: 246MPa en el AA6061+ 10% Mármol extruido.

2.3 Caracterización de los precursores obtenidos.

Se determino su micro estructura mediante microscopia óptica (LOM) y electrónica de barrido (MEB) . Las propiedades mecánicas se determinaron mediante ensayos de tracción en tres probetas de 20mm de longitud de cada material, a una velocidad de ensayo de 10mm/min. El modulo elástico se determino mediante una pinza extensometrica sobre una longitud base de 50mm. Las superficies fracturadas se analizaron mediante microscopia electrónica de barrido y análisis de rayos X (EDX).

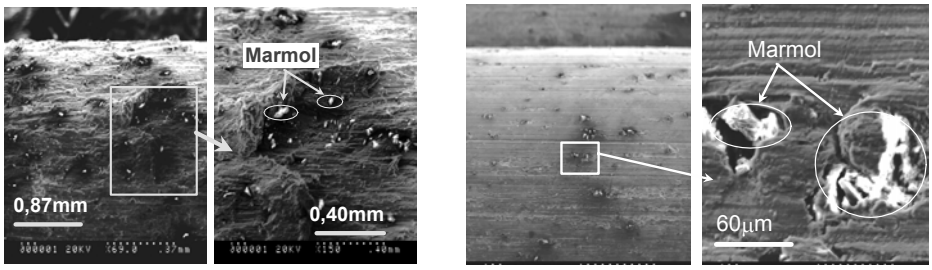


Fig1. Desgarres superficiales en el material extruido a 520ºC (izq) y a 545ºC (dcha)

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Conformabilidad mediante extrusión en caliente.

Varias son las variables que pueden conducir a defectos o deformaciones no homogéneas del compacto AA6061+10% Mármol . Entre ellas se encuentran la menor conductividad y plasticidad de la aleación AA6061 que en el caso de usar matrices de aluminio. Así mismo, la lubricación en caliente resulta muy importante en la extrusión de estos materiales dado el carácter abrasivo del mármol. Los principales defectos observados en los materiales extruidos obedecen bien al desgarre de la superficie por la presencia de partículas de mármol (Figura 1) que solo son atrapadas mecánicamente en

la matriz de aluminio, si bien otros factores como la temperatura de extrusión, la fricción o altas velocidades de flujo (agrietamiento a alta velocidad), o a los esfuerzos compresión-relajación al salir el material extruido también contribuyen el mismo. Estos desgarres en la superficie se minimizan al aumentar la temperatura de extrusión (figura 1, 545ºC).

No se observan sin embargo ninguna alineación de impurezas en la zona central de la pieza como consecuencia del mecanismo de flujo del material o de grietas centrales o internas debido a una deformación heterogénea. Si se observa una alineación de las partículas poligonales de mármol en la dirección de extrusión (Figura 2, sección long.)

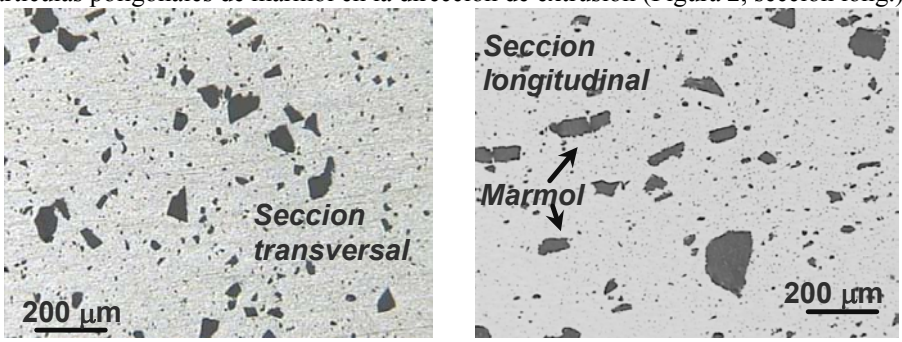


Fig. 2 - Micro estructura del AA6061+Mármol.

Otros defectos observados son consecuencia de etapas anteriores a la extrusión (como una falta de heterogeneidad en la distribución del mármol) o de las características del polvo de mármol. Así puede observarse en la micro estructura que la presencia de aglomerados en los polvos de mármol conducen al deshacerse, a la presencia de tamaños de partícula de mármol inferiores a los esperados).

3.2 Propiedades mecánicas.

Los valores de resistencia a tracción y alargamiento son dependientes de la plasticidad del material y las condiciones de extrusión. Así un menor numero de defectos superficiales en el AA6061+Mármol extruido a alta temperatura conducen a una mayor resistencia a tracción (tabla 1). También la mejor compatibilidad de las partículas de TiH_2 mejoran la rigidez del material compuesto así como de su alargamiento respecto del material con mármol.

Material	Temperatura de extrusión	Modulo elástico	Resistencia a tracción	Alargamiento
6061+10%Marmol	545ºC	105,18GPa	156,14MPa	15,15%
6061+10%Marmol	520ºC	92 GPa	135,05MPa	12,07%
6061+1%TiH_2	520ºC	141,48GPa	166,35MPa	22,57%

Tabla 1. Propiedades Mecánicas de los materiales extruidos.

El análisis de la fractura revela la compatibilidad del TiH_2 con la matriz , observándose partículas fracturadas, (Figura 3, izq.) y la clara aglomeración mecánica delas partículas de mármol, que se observa uniformemente distribuido en la sección de fractura (Figura 3, dch). En los materiales AA60661+Mármol, la factura muestra la ductilidad de la

matriz de aluminio junto con las cavidades donde se aloja mecánicamente las partículas de mármol durante la extrusión, sin ningún tipo de reacción con la matriz.

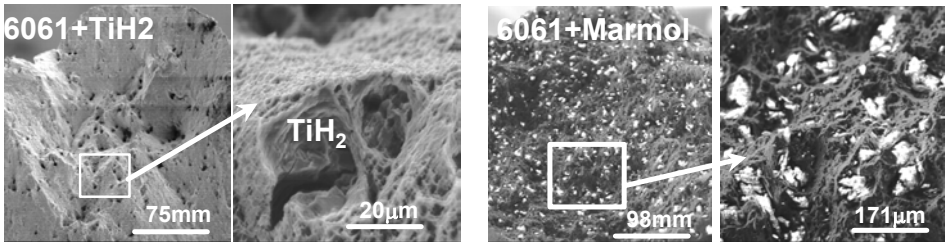


Fig. 3 - Superficies de fractura a tracción de los materiales.

3. CONCLUSIONES

La obtención de aleaciones de aluminio con una dispersión de partículas de mármol, a partir de polvos prealeados, como el AA6061, requiere una mayor presión de conformación y mayores temperaturas de extrusión. La baja compatibilidad entre las partículas de mármol y la matriz de aluminio es un factor que conduce a al presencia de defectos superficiales, que hay que minimizar principalmente a través de una mayor temperatura de extrusión, para alcanzar unas mejores propiedades. No obstante sus propiedades mecánicas son inferiores a las que presenta el precursor de AA6061+TiH_2.

La elevada estanqueidad y uniformidad en la dispersión de las partículas de mármol conduce a la obtención de adecuados precursores de espumas de aluminio con dicho agente espumante.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la CICYT por su financiación a través del proyecto MAT 2003-08873-CO3-02.

REFERENCIAS

J. BANHART, P.WEIGAND. (1997), Powder Metallurgical process to the production of Metallic Foams. Metal foam Symposium, USA, pp 13-22

E. SANCHEZ. (2003). Reciclado de esteriles de marmol para la fabricación de espumas de aluminio. Proyecto Final de carrera- ETSIMinas-UPM

LEG CAMBRONERO, C. RANNINGER. (2003). Marble wastes recovery as foaming agent on aluminium foams. Cellular Metals Ed. Mit Verlag pp. 175-1780

LEG CAMBRONERO, M. SANCHEZ , JM RUIZ-ROMAN, JM RUIZ-PRIETO, Y C RANNINGER (2004). Propiedades de las espumas de la aleación Al-7Si obtenidas a partir de precursores con mármol como agente espumante. VIII Congreso Nac de Materiales, 15-17 Junio.

Preparación de Nanocomposites Poliméricos por irradiación UV: estabilidad térmica y propiedades ópticas

M.J. García-Casas[(a)], T. Corrales[(a)], R. Serna[(b)], C. Peinado[(a)]
(a) Dpto. de Fotoquímica; Inst. de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC)
C/ Juan de la Cierva 3; 28006 Madrid, Spain. mjcasas@ictp.csic.es
(b) Inst. de Óptica (CSIC) C/ Serrano 121; 28006 Madrid, Spain

RESUMEN

Se han preparado mediante irradiación UV, *nanocomposites fotocurables* basados en adhesivos acrílicos y nanocargas comerciales, sílices y dióxido de titanio, con distinto tamaño de partícula y diferentes tratamientos superficiales. El objetivo de estos trabajos ha sido establecer la influencia del tamaño y la concentración de los nanoaditivos en el curado de formulaciones fotopolimerizables, y el estudio de las propiedades ópticas y térmicas de estos materiales. El estudio cinético de la reacción de fotopolimerización se ha llevado a cabo mediante espectroscopia infrarroja en tiempo real. En general, se observa una dependencia de la conversión final con el tamaño y la concentración de nanopartículas de sílice. Se obtienen conversiones y velocidades de polimerización ligeramente más altas con las nanopartículas de menor tamaño.

La estabilidad térmica de los nanocomposites se ha estudiado mediante el análisis de la emisión de quimioluminiscencia en función de la temperatura. En general, se ha observado menor emisión de quimioluminiscencia en presencia de nanocargas, que refleja la estabilización del material como consecuencia de la presencia de nanopartículas de sílice.

La modificación del índice de refracción en polímeros requiere, en general, procesos sintéticos complejos. En este trabajo, se propone la introducción de nanocargas para la modificación de esta propiedad. Se han medido los índices de refracción de los nanocomposites medidante elipsometría espectroscópica, se observa que los índices de refracción en el visible tienen valores entre 1,49 a 1,43; que tienden a disminuir con el aumento de contenido de sílice. Este resultado es interesante puesto que permitiría, mediante un método sencillo, la obtención de materiales con índices de refracción a medida modificando la concentración y naturaleza de la carga.

1. INTRODUCCIÓN

En este Trabajo vamos a considerar materiales nanocompuestos cuya matriz polimérica está basada en un adhesivo al que se añade una carga inorgánica, sílice o dióxido de titanio, con dimensiones de partículas del orden de nanómetros. La preparación de estos nanocomposites se ha llevado a cabo mediante fotopolimerización inducida por radiación UV. El tamaño de la partícula afectará a la dispersión de luz por debajo de 400nm. Por esta razón hemos considerado de interés estudiar la cinética de reacciones de fotocurado UV de adhesivos acrílicos cargados con nanopartículas.

En los últimos años, el desarrollo de adhesivos que curan mediante radiación, bien de haces de electrones o irradiación UV, ha experimentado un gran crecimiento. A ello han contribuido razones medioambientales, de salud y de seguridad. Por otra parte, la tecnología de curado por UV supone una serie de ventajas:

- No se requiere el uso de temperaturas elevadas; de manera que puede utilizarse para determinados materiales o componentes electrónicos que no pueden calentarse por encima de 80ºC;
- Rapidez de curado que permite una elevada productividad, pudiéndose llevar a cabo la unión de piezas en montajes en línea.
- Facilidad de aplicación y procesado.

La principal desventaja de estos adhesivos es que uno de los substratos debe ser transparente a la radiación UV; lo que limita su uso. Este problema se puede obviar incorporando un segundo mecanismo de curado para que la polimerización se produzca también en las zonas no-iluminadas durante o después de la irradiación.

Los adhesivos curados por radiación UV han encontrado su aplicación en diversos sectores industriales y de consumo (Dowling, 1994): ingeniería, eléctrico y electrónico, óptico (fibras ópticas), médico, telecomunicaciones, unión de piezas con cristal, etc. Entre las aplicaciones mencionadas cabe destacar por su importancia, la unión entre elementos ópticos. Hasta ahora, se han empleado técnicas como la soldadura o la unión con láser para ensamblar componentes ópticos. Sin embargo, debido al elevado coste y la baja precisión en el posicionamiento de estas técnicas, junto con el hecho de que no se pueden emplear en secciones de paso óptico o en sistemas sometidos a elevadas temperaturas, ha determinado que en la actualidad se este imponiendo el uso de los adhesivos. Éstos se pueden emplear, tanto para la unión de caminos ópticos (juntas de paso de luz), como para reforzar zonas por las que no vaya a pasar la luz (uniones de precisión, sellantes anti-humedad). Los adhesivos acrílicos presentan múltiples ventajas sobre otras técnicas: (i) la unión de caminos ópticos requiere materiales con un índice de refracción muy similar al de los substratos para que no existan reflexiones y pérdidas de luz y (ii) rapidez de curado, que facilita la alineación óptica de los componentes.

El objetivo principal de este Trabajo es iniciar una serie de estudios en los que se establezca la influencia de nanoaditivos, constituidos por nanopartículas que actuén como cargas, refuerzos, dispersantes, agentes anti-corrosión, en el fotocurado de nanocomposites. Este método puede competir ventajosamente en algunas aplicaciones frente a otros métodos de preparación de nanocompuestos, por ejemplo que implican reacciones de polimerización térmica. Se ha estudiado la fotopolimerización de adhesivos cargados con nanopartículas de sílice y dióxido de titanio.

Las sílices son materiales avanzados que se utilizan en múltiples aplicaciones como consecuencia de sus propiedades químicas y físicas. Mientras que en la preparación de formulaciones que contienen dióxido de titanio se observa un aumento de la opacidad con el contenido de carga; la adición de nanopartículas de sílice da lugar a muestras en las que no se ha observado disminución de la transmisión de luz en el visible y los sistemas obtenidos son transparentes o translucidos.

Uno de los principales retos con los que se encuentra la industria de polímeros es la predicción del tiempo de servicio de un material. El procedimiento más empleado para predecir el comportamiento del material en las condiciones de uso ha sido la extrapolación de resultados obtenidos bajo condiciones de degradación acelerada. Sin embargo, la mayoría de los investigadores están de acuerdo en las limitaciones y riesgos de este método (Billigham, 1981 y Gugumus, 1985). De ahí que haya surgido una nueva aproximación para llevar a cabo este estudio que requiere el uso de técnicas de elevada sensibilidad, capaces de detectar los estados iniciales de la degradación. La degradación de los materiales polímeros produce radicales hidroperóxidos, que, a su vez, se descomponen en radicales alcóxido e hidroxilo, generándose, además, una débil emisión de quimioluminiscencia. Diversos autores han encontrado correlación entre las señales de quimioluminiscencia que emiten los polímeros y su cinética de oxidación (Setnescu, 1996; Peinado, 2002; Catalina, 2002 y Corrales, 2004). Además, debido a la elevada sensibilidad que presenta la técnica de quimioluminiscencia, se puede emplear para evaluar la estabilidad de los polímeros al calor, luz UV, y/o radiaciones más energéticas, como haces de electrones.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

El adhesivo L350 (Henkel- Loctite) esta constituido por un prepolímero de poliuretano y una mezcla de monómeros acrílicos; y contiene un fotoiniciador. Las nanopartículas de sílice proceden de la casa comercial Degussa y se obtuvieron por pirolisis.

2.2. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).

Los espectros de infrarrojo se han registrado en tiempo real, mediante un espectrofotómetro *Perkin Elmer*. Como fuente de irradiación se ha empleado una lámpara de mercurio de 400W (*Macam-Flexicure)*. La luz UV se focalizó sobre el portamuestras mediante una fibra óptica de cuarzo, cuyo extremo se dispuso en forma fija, a 45º respecto de la muestra, de manera que se expone simultáneamente al haz de luz UV, que induce la polimerización, y al haz IR, que permite seguir la caída de la absorbancia del grupo reactivo, en este caso el doble enlace acrílico. Se prepararon muestras de espesor controlado, entre dos filmes de 12 micras de polietileno para prevenir la difusión de oxígeno en la muestra desde la atmósfera. Estas se sitúan sobre una superficie especular de aluminio, colocando el sistema sobre un accesorio de reflexión especular (*Specac*) de la radiación infrarroja. Al tratarse de una película muy fina, montada sobre una superficie reflectante de aluminio, es posible obtener el espectro de absorción infrarroja por reflexión. La variación de la absorbancia a 817 cm^{-1} (δ^{OOP} C=C) se ha seguido en tiempo real, teniendo en cuenta que la absorción IR es proporcional a la concentración de dobles enlaces, se obtienen las curvas de conversión en función del tiempo.

2.3. Análisis mecano-dinámico. Los espectros dinamomecánicos se han obtenido en un analizador mecano-dinámico *DMA 983* (TA Instruments). Los datos se recogieron en un analizador térmico *3100* (TA Instruments) conectado a la unidad principal.

2.4. Análisis de quimioluminiscencia. La emisión de quimiluminiscencia se midió en un equipo CL 400 ChemiLume Analyzer (Atlas) con cuatro hornos con calefacción y

alimentación de gas (N_2/O_2) independiente (60ml/min). Una vez colocadas las muestras en los compartimentos de los correspondientes hornos, se cubrieron con una lente, la cual focalizó la luz emitida desde la muestra hacia el fotomultiplicador, contador de fotones, refrigerado por un circuito de agua. El fotomultiplicador fue previamente calibrado utilizando un patrón radiactivo suministrado por Atlas.

2.5. Elipsometría espectroscópica.

Las medidas de elipsometría se han realizado empleando un elipsómetro espectroscópico de ángulo variable con compensador modelo VASE (J. A. Woollam Co., Inc.) en el intervalo de longitud de onda 400-1700 nm. Para determinar el índice de refracción para cada muestra se han realizado medidas para 3 ángulos de incidencia (70º, 75º y 80º) y los valores obtenidos de los parámetros elipsométricos se han ajustado empleando el software WVASE32 asumiendo una función de dispersión tipo Cauchy.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una de las técnicas más empleadas en el seguimiento de la fotopolimerización ha sido la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (Decker, 1992 y Peinado, 2001 y 2002). En este Trabajo, los espectros de infrarrojo se han registrado en tiempo real durante el fotocurado de las formulaciones acrílicas, tal y como se detalla en la parte experimental. En la figura 1 se muestran los perfiles de polimerización para el adhesivos L350 en presencia de sílice.

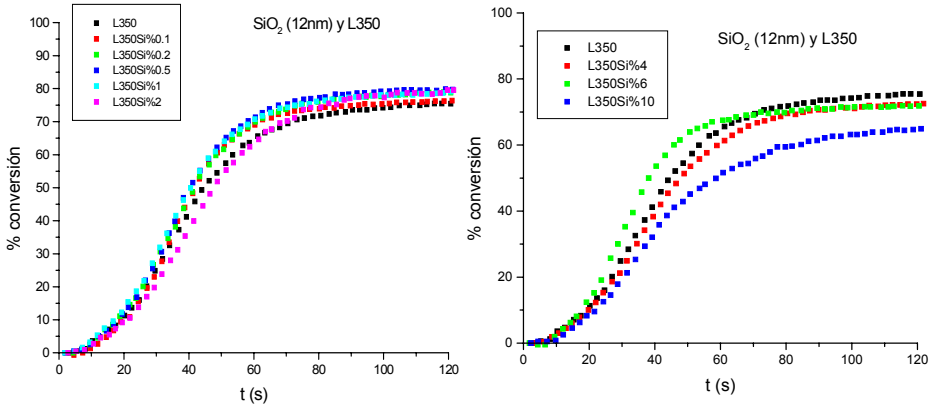


Fig. 1 - Efecto de la concentración de nanopartículas en el fotocurado del adhesivo L350 en presencia de nanopartículas de sílice (12nm).

La forma de las curvas es la típica de una polimerización iniciada por radicales libres. Al inicio se observa un periodo de inhibición que depende de la naturaleza del adhesivo, seguida de una etapa rápida y otra más lenta. En la primera se alcanza una velocidad de curado elevada, alcanzándose un grado de curado alto en los primeros segundos de irradiación. En la segunda etapa el consumo de monómero es más lento al disminuir la constante de velocidad de propagación. Finalmente, cuando el sistema vitrifica, la movilidad de los radicales está más restringida, lo que conduce a una disminución de la

constante de terminación. Como consecuencia la red polimérica contiene monómero residual y radicales atrapados, alcanzándose conversiones inferiores al 100%.

A partir de estas curvas se determinan dos parámetros para comparar el comportamiento de diferentes formulaciones: (i) la velocidad de polimerización, se obtiene de la pendiente en el tramo recto de la curva y (ii) la conversión final. En la tabla 1 se comparan los valores de tiempos de inducción, velocidades y conversión final en el fotocurado de la formulación acrílica L350 en presencia de sílice en función de dos parámetros: concentración de nanopartículas.

% en peso SiO_2	**SiO_2 (12nm)**			**SiO_2 (40nm)**		
	t_{inh} (s)	Rp/[M] (s^{-1})	% α	t_{inh} (s)	Rp/[M] (s^{-1})	% α
0	15	1.7	75	14	1,7	75
0,1	17	2.0	76	14	1,7	75
0,2	14	1.8	79	15	1,9	75
0,5	16	2.0	79	13	1,7	74
1	14	1.8	79	14	1,7	76
2	17	1.6	79	15	1,2	65
4	15	1.5	72	-	-	-
6	14	2.1	72	16	1,5	62
10	16	1.4	65	-	-	-

Tabla 1. Tiempos de inhibición, velocidades y grado de conversión final en el fotocurado de L350 en presencia de diferentes concentraciones de sílice (12nm)

El grado de conversión final aumenta al aumentar la concentración de sílice (12nm) hasta un 2% en peso y disminuye para concentraciones más elevadas. Sin embargo, el grado final de conversión prácticamente no se modifica con nanopartículas de 40nm hasta un 1% en peso y para concentraciones mayores disminuye. En general, se observa un ligero aumento de la velocidad de polimerización al aumentar la concentración cuando se utiliza sílice de 12nm; mientras que se observa el efecto contrario con las de 40nm.

La incorporación de nanopartículas de sílice modifica la dispersión de la luz durante el fotocurado, y por tanto, varía el camino óptico. Este efecto será también relevante en el caso del fotocurado en presencia de dióxido de titanio, con un elevado índice de refracción y que, parece contribuir a un aumento de la velocidad de polimerización. En este punto es importante tener en cuenta también la ordenación de esas nanopartículas; por ejemplo si se forman aglomeraciones o agregados, como se presenta más adelante.

En ensayos preliminares, hemos comprobado el mismo comportamiento durante el curado inducido por un láser pulsado Nd-YAG ($\lambda_{irr.}$=355nm). Se ha estudiado el efecto

de la concentración de nanopartículas de sílice de dos tamaños en la cinética de fotopolimerización inducida por el láser a una frecuencia de 3,3 Hz. La velocidad de polimerización se mantiene con sílice 12nm. Sin embargo, se observa una disminución con las de 40nm que va acompañada de disminución del grado de curado.

En general, podemos concluir que la presencia de nanoaditivos, introduce diversos factores que modifican la velocidad de curado, tales como absorción competitiva y dispersión de la luz. El primer paso de la polimerización fotoiniciada es la absorción de la radiación por el fotoiniciador, si las nanopartículas presentan absorción en la misma región que el fotoinicador, disminuye la eficiencia de este. Por otra parte, el grado de dispersión de luz depende de diferencias de índices de refracción, tamaños de partícula, concentración de pigmento y longitud de onda de irradiación. Hay que considerar que como consecuencia de la dispersión aumenta la longitud del camino óptico efectivo de la luz en la matriz. En el caso de las sílices presentan un índice de refracción próximo al de la matriz polimérica acrílica y suelen dar baja dispersión y absorción en el UV.

La dispersión de luz estará afectada también por la ordenación de las nanopartículas en el polímero y/o el grado de asociación. Mediante microscopía electrónica de barrido se ha observado que las nanopartículas se encuentra distribuidas homogéneamente en la matriz de L350 hasta alcanzar un contenido del 2% en peso para nanopartículas de sílice de 40nm y del 4% para las de 12nm; en que muestran tendencia a formar aglomerados en el estado sólido. El comportamiento del material dependerá, por tanto, de las propiedades individuales de los diferentes constituyentes y, también de las interacciones entre estos.

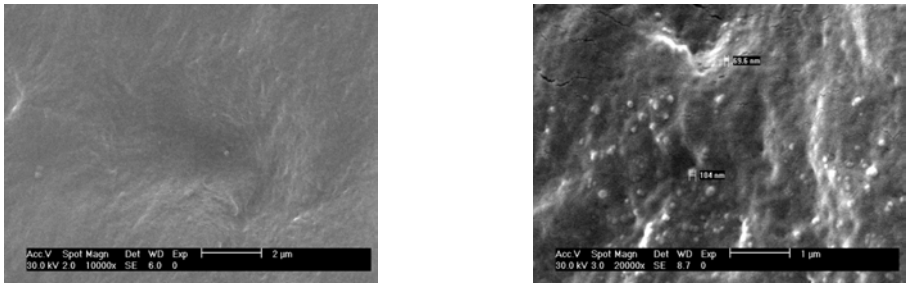


Figura 2. Imágenes de SEM de muestras de las formulaciones curadas de L350 con un 2 y 4 % en peso de SiO_2 (12nm).

Se ha considerado esencial el estudio de las relajaciones que ocurren en estos polímeros para caracterizar su comportamiento y predecir sus propiedades en el uso a largo plazo. Se ha llevado a cabo el análisis mecano-dinámico en el modo de flexión entre –145 y 160ºC utilizando una velocidad de calentamiento de 2º/min. Se observa un pico alrededor de –120ºC, asignado a la relajación γ y a mayores temperaturas aparecen dos picos que solapan entre sí, correspondientes a las relajaciones de grupos esteres. Aunque básicamente las curvas presentan las misma forma se observan diferencias entre los diferentes materiales. La incorporación de nanopartículas dispersadas en la matriz polimérica da lugar a que se modifiquen las regiones interfaciales de forma diferente a lo que ocurre en un material compuesto tradicional. En general, se origina una elevada

área interfacial por unidad de volumen del material, favoreciendo el contacto entre polímero-carga. Como conse-cuencia de esta diferente morfología del material se modifican sus propiedades: movilidad molecular, comportamiento de relajación, volu-men libre y transiciones térmicas.

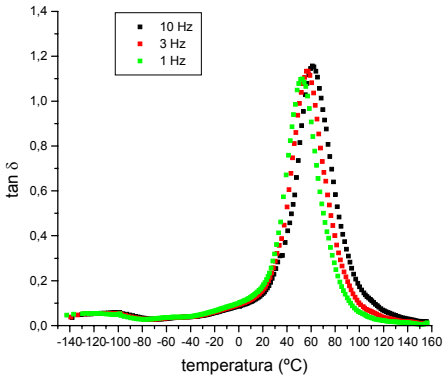


Figura 3. Análisis mecano-dinámico de nanocomposite L350 con 1% SiO_2 (12nm).

Se ha determinado la intensidad de de emisión de quimioluminiscencia en atmósfera de oxígeno a 150ºC, para establecer la estabilidad térmica de estos nuevos materiales. Se observa que el adhesivo no cargado presenta una mayor intensidad frente a los nanocomposites. La naturaleza de las nanopartículas tiene gran influencia en la estabilidad de polímeros (Corrales, 2003).

Se ha medido el índice de refracción en función de la longitud de onda para los nanocomposites con distinta concentración de nanopartículas de sílice. En la figura como referencia se incluye el índice de refracción del poli(metacrilato de metilo) tabulado y del SiO_2 (sílice masivo). Se observa que sobre todo el intervalo espectral estudiado el índice de refracción de los nanocomposites tiende a disminuir con el aumento de la concentración de nanopartículas, con la excepción de la concentración 0.2% que muestra un valor menor del que le correspondería, y la del 5% que muestra un valor mayor. Se observa además un aumento de la transmisión de luz en el UV-Vis con el aumento de la concentración de nanosílice hasta concentraciones del 2%, y una disminución para la concentración del 5%. El comportamiento anómalo observado tanto para el índice de refracción como para la transmisión para la concentración de 5% puede estar relacionado con el hecho de que para concentraciones de este valor se ha observado agregación por SEM (Figura 4). Nótese que las variaciones del índice de refracción que se han medido son del orden de un 10^{-3}, que son mayores que los que cabria esperar según cálculos de medio efectivo con la teoría de Maxwell-Garnett.

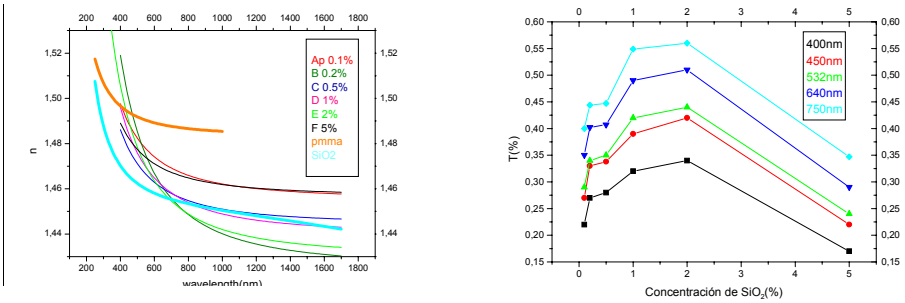


Figura 4. Representaciones del índice de refracción versus longitud de onda y transmisión de luz para nanocomposites con distinto contenido de SiO_2 (12nm).

4. CONCLUSIONES

El fotocurado de formulaciones acrílicas en presencia de nanopartículas conduce a la obtención de nanocomposites con mayor estabilidad térmica. Las propiedades ópticas se pueden modular modificando la naturaleza, concentración y tamaño de las nanopartículas. Se han observado variaciones significativas del índice de refracción del polímero al incluir nanopartículas de sílice, en concreto se observa una disminución del índice al menos para las concentraciones en la que no hay efectos de agregación.

Finalmente, podemos concluir que aunque las propiedades finales del material determinan su uso, previamente debe tenerse en cuenta el proceso de formación o curado de la formulación. En concreto; en los sistemas estudiados, hay que considerar: la interdifusión de las especies que reaccionan, en concreto de la velocidad de difusión respecto a la velocidad de reacción, la velocidad a la que el sistema se aproxima a la temperatura de transición vítrea final, vitrifica y alcanza el equilibrio y, finalmente, el fenómeno de "densificación", durante el cual las últimas trazas de material volátil se evaporan, disminuyendo la fracción de volumen libre.

REFERENCIAS

J.P. DOWLING, "*Chemistry and Technology of UV and EB formulation for coatings, inks and paints. Speciality Fishes*", vol.5, Ed. P.K.T. Oldring, cap. I, Londres, 1994.

N.C. BILLIGHAM, D.C. BOTT, A.S. MANKE, *Developments in Polymer Degradation*, ed. N. Grassie,Applied science Publishers, p.63-100, vol.3, 1981.

F.GUGUMUS, "*Developments in Polymer Stabilisation*" ed. G.Scott, Elsevier Applied Science, p.239-289, vol.8, 1985.

T. SENETSCU, S. JIPA, R. SENETSCU, I. MIHALCEA; *Polym. Deg. Stab.*, **52**, 431, 1996.

C. PEINADO, N.S. ALLEN, E.F. SALVADOR, T. CORRALES, F. CATALINA. Chemiluminescence and fluorescence for monitoring the photooxidation of an UV-cured aliphatic polyurethane-acrylate based adhesive. *Polym. Deg. Stab*., 77 (3) (2002) 523-529.

F. CATALINA, C. PEINADO, N.S. ALLEN; T. CORRALES. Chemiluminiscence of polyethylene: comparative antioxidant effectiveness of phenolic stabilisers in LDPE. *J. Polym. Sci., A: Chem*, 40 (19) (2002) 3312-3326.

T. CORRALES, C. ABRUSCI, C. PEINADO, F. CATALINA. Fluorescent sensor as physical amplifier of chemiluminescence: application to the study of poly(ethylene terephthalate). *Macromolecules* , 37(12) (2004) 6596

C. DECKER; *J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chem.*, **30**, 913, 1992

C. PEINADO, E.F. SALVADOR, J. BASELGA, F. CATALINA. fluorescent probes for monitoring UV-curing of acrylic adhesives: Part I . FTIR and fluorescence in real time." *Macromol. Chem. Phys*., 202 (2001) 1924-1934.

C. PEINADO, , E.F. SALVADOR, A. ALONSO, T. CORRALES, J. BASELGA, F. CATALINA. UV-curing of acrylic systems: FTIR in real time, mechanical and fluorescence study. *J. Polym. Sci., A: Chem*, 40 (23) (2002) 4236-4244.

T. CORRALES, C. PEINADO, N.S. ALLEN, G. SANDOVAL, M. EDGE, F. CATALINA. A chemiluminescence study of micron and nanoparticle titanium dioxide effect on thermal stability of metallocene polyethylene. *J.Photochem. Photobiol. Part A: Chem*., 156 (2003) 151-160.

ANÁLISIS, DISEÑO Y OPTIMIZACIÓN DE PANEL DE SUELO DE AUTOMÓVIL EN FIBRA DE CARBONO

M. Carrera, J. Cuartero, A. Chiminelli, G.Vargas, N. Tolosana, R. Guzmán de Villoria, A. Miravete

Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón. Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad de Zaragoza. C/ María de Luna, nº 3, 50018 Zaragoza, España

RESUMEN

En este artículo se presenta la utilización de diferentes configuraciones de materiales compuestos aplicadas conjuntamente con VolksWagen y Volvo en el desarrollo de una nueva estructura ligera de suelo de automóvil en sustitución de las actuales realizadas en materiales metálicos cumpliendo con una serie de criterios de diseño específicos en este tipo de estructuras.

Uno de los casos de carga críticos actuantes sobre la estructura de suelo de un automóvil corresponde al sometimiento de la misma a solicitaciones de impacto. Bajo la aplicación de este tipo de cargas la estructura debe ser capaz de absorber una cantidad de energía determinada además de cumplir con una serie de criterios tanto de rigidez como de resistencia. Por lo tanto, la nueva configuración de suelo deberá "mantener" los niveles de absorción de energía de las configuraciones originales con un menor peso.

Para cumplir con los requerimientos de diseño mencionados se han estudiado diferentes configuraciones de materiales compuestos. Básicamente, el nuevo diseño de suelo consta de una estructura tipo sándwich con pieles de carbono unidireccional y núcleo de espuma, además de una serie de perfiles longitudinales realizados en tecnologías textiles Braiding 2D que presentan un buen comportamiento ante cargas de impacto.

1. INTRODUCCIÓN

Con objeto de evaluar cuales son las condiciones de impacto convenientes a aplicar sobre la nueva estructura, se han desarrollado una serie de simulaciones numéricas de impacto sobre las estructuras de suelo actuales realizadas en acero. Con esto, han sido determinadas las condiciones de impacto que causan mayores niveles de deformación estructural y que han sido aplicadas posteriormente sobre el nuevo diseño de panle.

Los diferentes ensayos frente a impacto sobre el nuevo concepto del suelo han sido realizados en el Centro de Seguridad del Automóvil de Volvo. Diferentes simulaciones numéricas han sido desarrolladas con objeto de comparar los resultados experimentales obtenidos en los ensayos con los numéricos mediante la obtención de una serie de correlaciones teórico-experimentales.

2. DESCRIPCIÓN DEL PANEL EN FIBRA DE CARBONO

2.1 Configuración de materiales

El panel de suelo está formado por fibra de carbono en configuración tipo Braiding (simulado según el comportamiento del modelo bi-fásico implementado por PAM-CRASH de NCF y con 114 mm de Braiding calibrado) y por una espuma rígida de polymethacrylimide. Las propiedades de las espumas influyen de forma considerable en el comportamiento del panel. En este sentido, se han llevado a cabo una serie de simulaciones numéricas considerando diferentes tipos de espumas. La figura 1 muestra la distribución de materiales considerada para este panel de suelo:

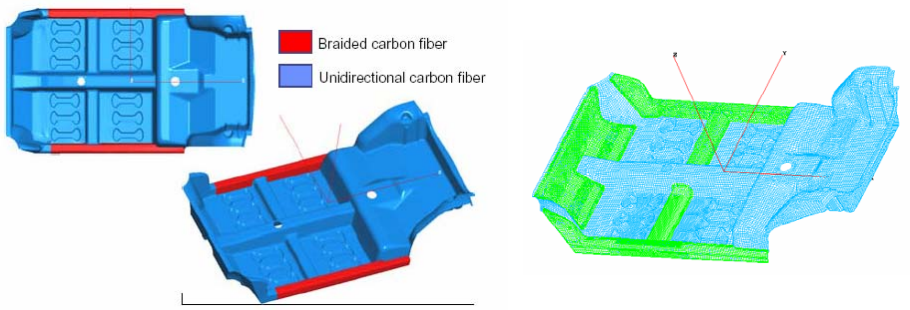


Fig. 1 - Distribución de materiales sobre el panel de suelo.

2.2 Distribución de espesores

La siguiente figura muestra la distribución de espesores considerada en el análisis de la estructura de suelo de vehículo:

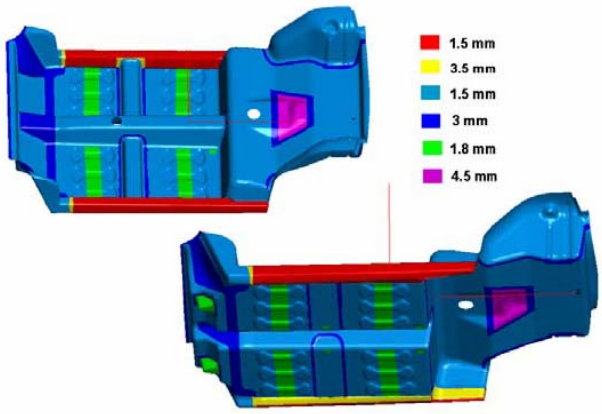


Fig. 2 - Distribución de espesores sobre el panel.

2.3 Propiedades de los materiales

Las propiedades mecánicas del material compuesto de fibra de carbono, tanto en configuración unidireccional como en tipo Braiding, se muestran de forma resumida en la siguiente tabla:

	Braiding de carbono	Carbono unidireccional
E_{11} [GPa]	72.5	86
E_{22} [GPa]	18.1	5
E_{33} [GPa]	18.1	-
G_{12} [GPa]	12.7	3
G_{13} [GPa]	2.4	-
G_{23} [GPa]	2.4	2.6
ν_{12}	0.18	0.3
ν_{13}	0.133	-
ν_{23}	0.032	-
Densidad [Kg/m^3]	1560	2000

Tabla 1. Propiedades mecánicas del carbono seleccionado.

Como se ha comentado anteriormente, se han utilizado diferentes espumas en los cálculos realizados sobre el panel. En la siguiente tabla se muestran las principales propiedades mecánicas de las diversas espumas consideradas:

	31 IG	51 IG	71 IG	110 IG
Densidad [Kg/m^3]	32	52	75	110
Resistencia a compresión [MPa]	04	0.9	1.5	3.0
Módulo elástico [MPa]	36	70	92	160

Tabla 2. Propiedades de las espumas.

Finalmente, la espuma seleccionada para el desarrollo del panel "final" ha sido la espuma 71 IG, en base a los resultados obtenidos en las diferentes simulaciones numéricas realizadas.

3. ENSAYO DEL PANEL DE SUELO FRENTE A IMPACTO

3.1 Descripción del ensayo

En base a los resultados obtenidos en las diferentes simulaciones numéricas realizadas mediante PAM-CRASH, se han desarrollado dos prototipos de panel de suelo que han sido ensayados según condiciones de impacto lateral sobre el mismo. Dichos ensayos han sido llevados a cabo en el Centro de Seguridad del Automóvil de Volvo (Suecia). Algunos detalles del sistema de ensayo utilizado para este panel pueden verse en la figura 3:

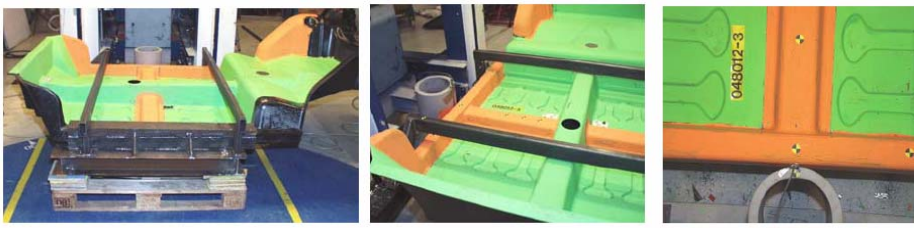


Fig. 3 - Detalle de la configuración utilizada para el ensayo.

También se ha desarrollado para el correcto ensayo de esta estructura, un marco realizado en acero que servirá de estructura de apoyo del panel. Las diferentes condiciones de contorno del ensayo han sido aplicadas sobre esta estructura. En la siguiente figura se muestran algunos detalles de este marco de acero:

Fig. 4 - Marco de acero utilizado como soporte durante el ensayo.

En total se han realizado dos ensayos sobre la estructura de panel de suelo considerando la misma masa de impacto pero con diferentes velocidades, es decir, se han considerado diferentes energías de impacto. Además, tanto las masas finales de cada panel como los ángulos de ángulos del tejido de carbono tipo Braiding son diferentes en cada panel.

La siguiente tabla muestra las diferentes condiciones de ensayo para cada uno de los ensayos realizados:

	Ensayo 1	Ensayo 2
Masa del impactador [Kg]	1796.6	1796.6
Velocidad del impactador [m/s]]	2999	2818
Masa del panel [Kg]	26.5	27
Ángulo de Braiding	60º	30º

Tabla 3. Parámetros de ensayo.

3.2 Resultados obtenidos

3.2.1 Ensayo 1

La velocidad del impactador fue de 10.8 km/h, y el peso del panel de suelo de 26.5 kg. En este ensayo, la viga longitudinal y parte del suelo entre la viga longitudinal y la transversal fallaron catastróficamente, mientras la viga perpendicular resistió perfectamente. El túnel central también resultó dañado, detectándose zonas con pandeos locales, la figura 10, muestra estos eventos.

Fig. 5 - Detalles del "Ensayo 1".

3.2.2 Ensayo 2

En este ensayo la velocidad fue ligeramente mayor, 10.1 km/h, y el peso también, 27kg. La principal diferencia radicaba en el ángulo de trenzado era de ±30º, mientras que en el primer ensayo dicho ángulo era de ±60 º.

La penetración del impactador fue menor que en el primer caso, pero sin embargo la flexión producida en la viga perpendicular fue mayor, y la zona de suelo entre las dos vigas fallo en gran parte. Este panel fue el más seriamente dañado, y en él se encontraron delaminaciones y roturas en muchas partes.

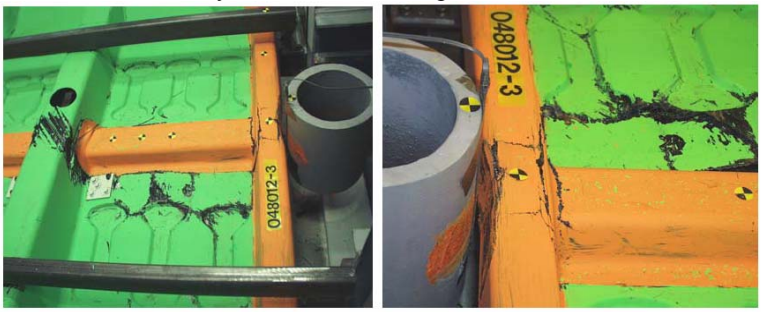


Fig. 6 - Detalles del "Ensayo 2".

4. DESCRIPCIÓN DEL MODELO DE ELEMENTOS FINITOS EN PAM-CRASH

Para la correcta simulación de la estructura de panel de suelo se han impuesto sobre el modelo las siguientes condiciones de contorno: el impactador ha sido definido como un cuerpo rígido restringiendo todos sus grados de libertad excepto el movimiento en la dirección de la línea de impacto. Para la simulación del primero de los ensayos de impacto se ha supuesto una velocidad de 10.8 Km/h aplicada en el nodo de referencia del cilindro impactador. Para el segundo de los ensayos la velocidad ha sido de 10.1 Km/h.

Los nodos de la estructura de marco de apoyo utilizada como soporte del panel durante los ensayos han sido restringidos en todos sus grados de libertad, en consonancia con las condiciones de los ensayos realizados. Un detalle de las condiciones de contorno aplicadas sobre la estructura de soporte realizada en acero puede verse en la figura 7:

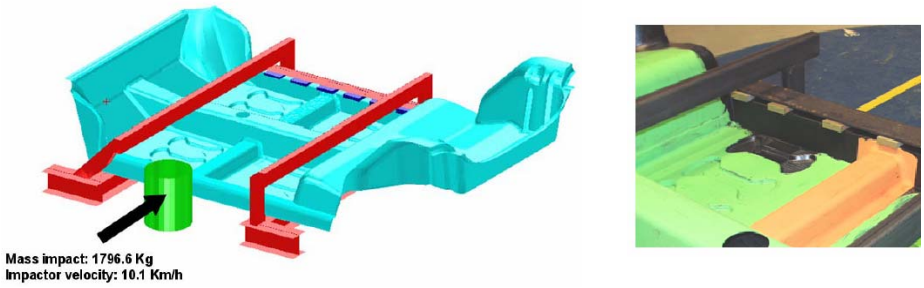


Fig. 7 - Condiciones aplicadas sobre el impactador.

Durante los ensayos, la estructura de suelo ha sido fijada al marco de apoyo mediante una serie de cuñas de madera que han sido también incluidas en el modelo numérico desarrollado tal y como se aprecia en la figura anterior.

Tras la finalización del proceso de cálculo del modelo anterior, se han obtenido una serie de resultados (deformadas, energía cinética e interna, curvas fuerza-

desplazamiento, etc.) que han servido, entre otros, para validar los modelos teóricos desarrollados mediante la obtención de las correspondientes correlaciones numérico-experimentales. Las curvas fuerza-desplazamiento se han obtenido mediante los desplazamientos (en dirección Y) del nodo de referencia del impactador y de la fuerza de reacción entre el impactador y el perfil lateral del panel en contacto con el mismo.

5. COMPARATIVA DE RESULTADOS NUMÉRICO-EXPERIMENTALES

5.1. Ensayo 1

La siguiente figura muestra detalles de la deformada de la estructura obtenida en diferentes instantes de tiempo (estado inicial, t = 24 ms, t = 30 ms y t = 36 ms) así como de la zona de impacto.

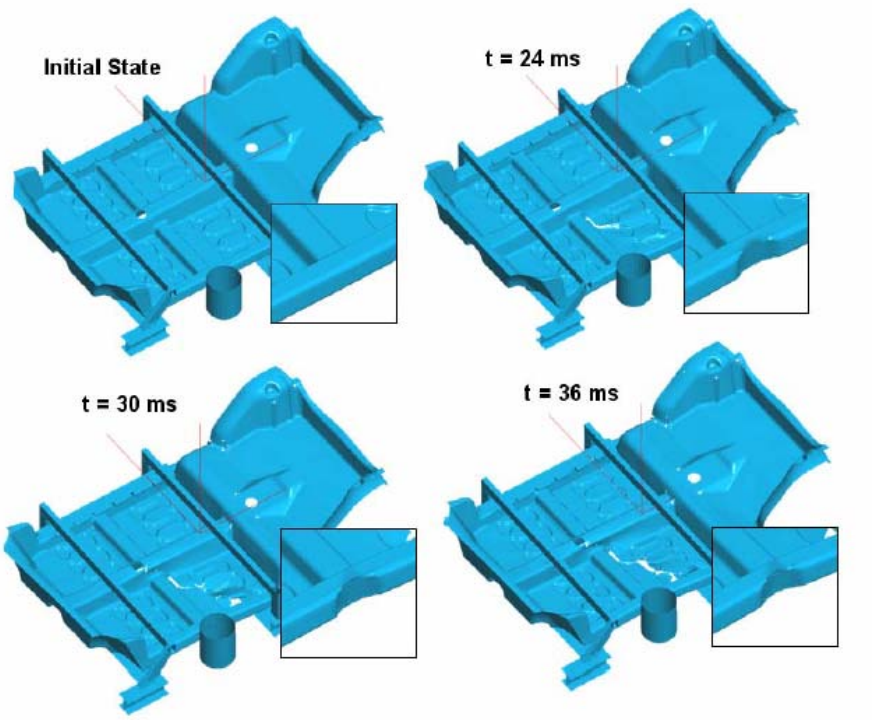


Fig. 15 - Deformadas obtenidas para la simulación del "Ensayo 1".

En la siguiente figura puede apreciarse la curva fuerza-desplazamiento obtenida en la simulación del primero de los ensayos analizados:

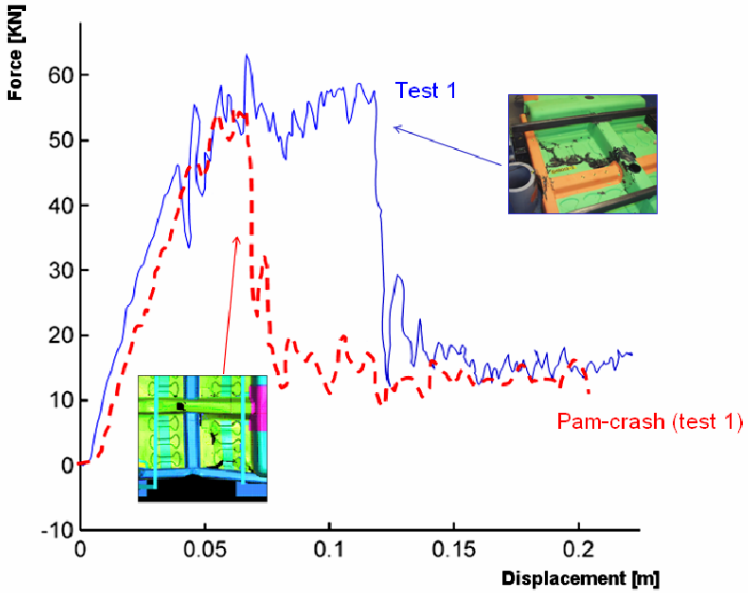


Fig. 16 - Curva fuerza-desplazamiento obtenida para el "Ensayo 1".

5.2. Ensayo 2

La curva fuerza-desplazamiento obtenida, en este caso, es la representada en la siguiente figura:

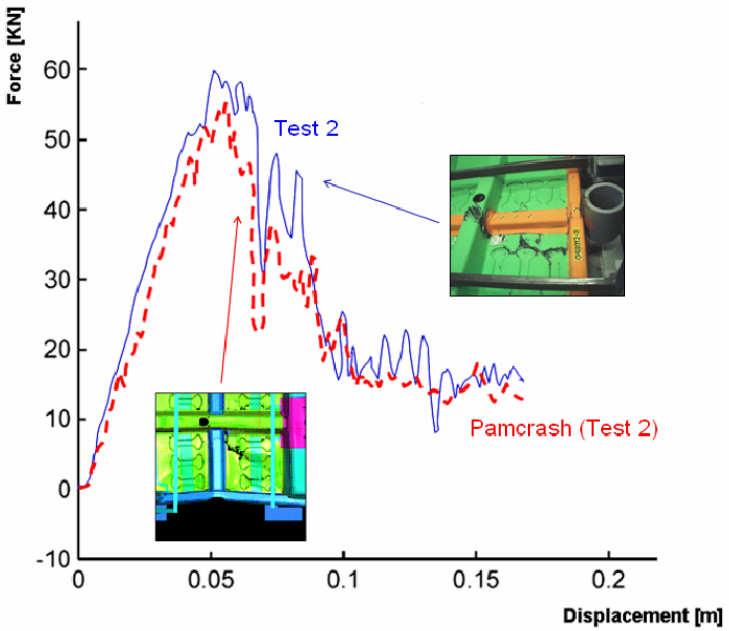


Fig. 18 - Curva fuerza-desplazamiento obtenida para el "Ensayo 2".

6. CONCLUSIONES

Las herramientas de simulación numérica utilizadas para los cálculos de impacto sobre la estructura de suelo son las adecuadas para este tipo de cálculos y tienen en cuenta una serie de detalles que las hacen "óptimas".

Se ha comprobado que el programa PAM-CRASH ha sido muy efectivo en el desarrollo de esta aplicación. Se ha comprobado que no han existido problemas de calibración y que la comparativa entre resultados teóricos y experimentales ofrece una buena correlación entre ambos tipos de resultados.

El modelado y simulación de este tipo de materiales y estructuras cometidas a solicitaciones de impacto supone un elevado coste computacional (sobre todo en tiempos de cálculo), pero supone un método que reduce considerablemente los costes tanto de prototipazo como de ensayo.

AGRADECIMIENTOS
Los autores quisieran agradecer a todos los socios del proyecto de la Comunidad Europea, TECABS GDRI-1999-10861 llevado a cabo mediante la colaboración de un consorcio de aproximadamente 17 compañías, institutos y universidades seleccionados en base a su capacidad tecnológica por su ayuda como a al CEE por su financiación. Queremos hacer un reconocimiento especial a Anthony Pickett (de la Universidad de Cranfield, UK) por su colaboración en el ajuste de los modelos numéricos desarrollados en PAM-CRASH.

REFERENCIAS

VERREY, J., MICHAUD, V. AND MANSON, J.-A. E., *Capillary Effects in Liquid Composite Moulding with Non-Crimp Fabrics,* Proceedings of 14th International Conference on Composite Materials (ICCM-14) (San-Diego, USA), 2003.

KELLY, G. AND HALLSTRÖM, S., *Bearing strength of carbon fibre/epoxy laminates: Effects of bolt-hole clearance*, Composites Part B, Vol 35, pp 331-343, 2004.

E. BERNAL, J. CUARTERO, C. NUEZ, A. MIRAVETE, L. CASTEJON, "*Advances in the Crash Simulation of Vehicle Frontal Crash Structures Made of Braided Composite Materials"*, SAE Paper 2004-01-1175, Book number: SP-1870, ISBN 0-7680-1406-9, 2004.

LOMOV, S.V., TRUEVTZEV, A.V., CASSIDY, C. *A predictive model for the fabric-to-yarn bending stiffness ratio of a plain-woven set fabric,* Textile. Research Journal, vol.70, N12, 2000, p.1088-1096.

MIRAVETE A., CLEMENTE R., CASTEJON L., *Micro-mechanical and macro-mechanical analyses of 3-D textile reinforced organic matrix composite materials*. Exploiting Solutions to Practical Problems in Composite Materials and Structures by Finite Element Methods and Physical Modelling. 28, 30 September 1998. Cambridge.

HULL, D, *Energy Absorbing Composite Structures* Scientific and Technical Review. *University of Wales*, No 3, pp. 23-30, 1998.

MASTER J.E., FOYE R.L., PASTORE C.M., GOWAYED, Y.A. *Mechanical properties of triaxial Braided Composites.* Journal of composites Technology & Research*,* JCTRER Vol 15, No 2, 1993.

Procesado y caracterización de materiales compuestos de matriz CBT mediante *VARTM*

G. Vargas, A. Chiminelli, N. Tolosana, M. Carrera, A. Miravete
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón. Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad de Zaragoza. C/ María de Luna, Nº 3, 50018. Zaragoza, España.

RESUMEN

En el presente trabajo se indican las principales características de la resina PBT cíclica (c-PBT) de cara al procesado de materiales compuestos por la técnica de *VARTM* (*Vacuum Assisted Resin Transfer Molding*) así como la descripción del proceso de transformación por dicha técnica. Igualmente, se presentan las propiedades mecánicas de laminados reforzados con fibra de vidrio y fibra de carbono, frente a las propiedades de composites termoestables tradicionales, con el fin de estudiar su potencial estructural.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos de matriz termoplástica presentan conocidas ventajas tecnológicas frente a los composites de matriz termoestable como son la posibilidad de reciclado, la adecuada tenacidad a la fractura y tolerancia al daño, los cortos ciclos de fabricación, el *shelf life* infinito de los preimpregnados, la adecuada reparabilidad y la posibilidad de ensamblar sub-estructuras mediante soldadura (Frövel et al., 2003). En tal sentido, el mercado de dichos materiales ha aumentando en los últimos años y seguirá aumentando a partir, entre otras cosas, de los desarrollos tecnológicos que impulsen las compañías de matrices orgánicas en el sector de los plásticos reforzados.

En ese orden de ideas, uno de los desarrollos más recientes que ha incursionado en la industria de los materiales compuestos ha sido el desarrollo de las resinas termoplásticas cíclicas. Tal es el caso de la resina cíclica de PBT (c-PBT), conocida comercialmente como CBT®, la cual ofrece las ventajas de procesado de un termoestable con las propiedades de un termoplástico de ingeniería una vez polimeriza. Así, el c-PBT presenta una baja temperatura de fusión y una muy baja viscosidad en fundido, lo cual le permite fluir para impregnar preformas de refuerzo (Cyclics Co., 2004). Entre los campos de aplicación de los composites de PBT cíclico destacan el sector de automóviles (Dow Automotive, 2003), el sector de generación eólica, el sector de la construcción, el sector eléctrico, el sector de elementos deportivos, entre otros. Por ello, la importancia tecnológica y comercial de tales composites hace que las investigaciones para desarrollar nuevos materiales tomen cada día más fuerza.

En este artículo se presentan las características más relevantes de la resina CBT® para ser empleada como matriz en la fabricación de plásticos reforzados por la técnica de moldeado por transferencia de resina asistida por vacío, o *VARTM*. Asimismo, se hace una comparativa de las propiedades mecánicas de laminados reforzados con fibra de

vidrio y fibra de carbono, tanto para matriz termoplástica CBT® como para matrices termoestables tradicionales: poliéster insaturado y epoxy.

2. c-PBT

Los poliésteres como el poli(butilen tereftalato), PBT, y el poli(etilen tereftalato), PET, están siendo usados cada vez con más frecuencia en productos que van desde los empaques hasta los componentes automotrices y ya desde 2001 representan el 11% del consumo anual en volumen de los plásticos de ingeniería (Tullo, 2001). El PBT en particular tiene una amplia difusión en ingeniería, especialmente en aplicaciones automotrices, constructivas y estructurales, debido a su alta rigidez, resistencia y estabilidad dimensional en conjunto de una baja absorción de agua y una buena resistencia química y eléctrica. En tal sentido ha habido un sinnúmero de investigaciones encaminadas a desarrollar productos y procesos relacionados con PBT, para ofrecer más posibilidades de aplicación, mayores propiedades de desempeño y menos impacto ambiental.

Uno de los desarrollos más recientes es el método para convertir poliéster de desecho en oligómeros de poliéster cíclico: se ha despolimerizado el PBT lineal de alto peso molecular y se ha convertido en oligómeros cíclicos. Así, se ha preparado una amplia variedad de oligómeros de poliéster por equilibrio de anillo / cadena (ciclo-despolimerización) de los correspondientes polímeros en una solución diluida de varios catalizadores. Estos oligómeros cíclicos se vuelven a polimerizar en poliésteres de alto peso molecular, en presencia de iniciadores (Tripathy et al., 2003). Este proceso se esquematiza en la figura 1.

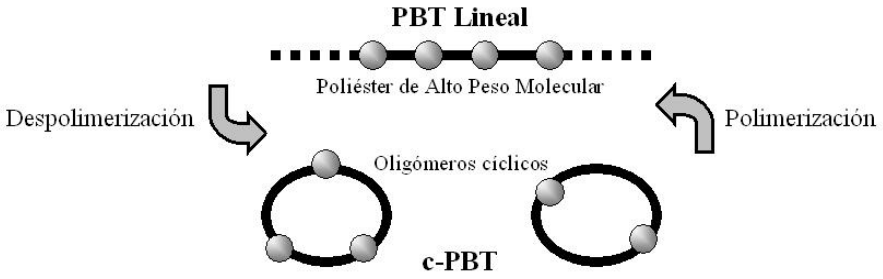


Fig. 1 - Proceso de polimerización / despolimerización del c-PBT

Los oligómeros cíclicos presentan múltiples ventajas de cara al procesado como son:

- La baja viscosidad en fundido, que para el c-PBT es de 17 mPa.s (@ 195 ºC y 10 ^{1}/s) (ver figura 2). Este valor contrasta con la viscosidad del PBT lineal que es de 260 Pa.s (@ 230 ºC y 116 ^{1}/s) (Hale et al., 1999), es decir, una relación 1:15 000.
- Los rápidos tiempos de procesado, que pueden ser ajustados desde unos segundos hasta 30 minutos, según la temperatura de polimerización.
- La ausencia de emisiones durante la polimerización.
- Las menores temperaturas de fusión, como se aprecia en la figura 3 al comparar el CBT® con el PBT, a través de una calorimetría diferencial de barrido (*DSC*).
- La polimerización isotérmica de la resina.

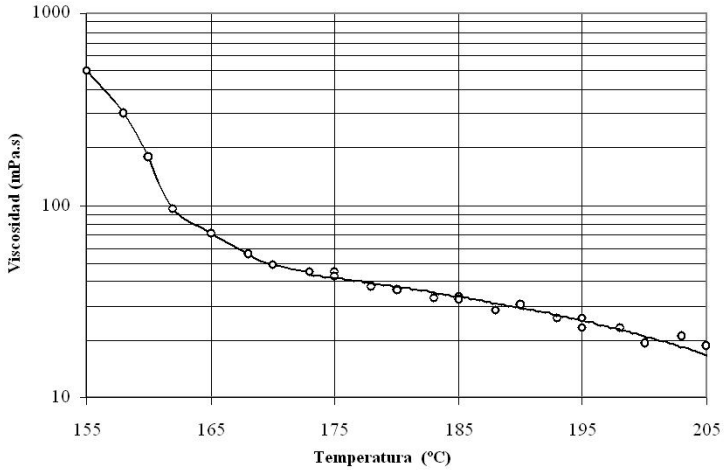


Fig. 2 - Viscosidad en fundido vs. Temperatura, para el c-PBT (@ 10 ^{1}/s)

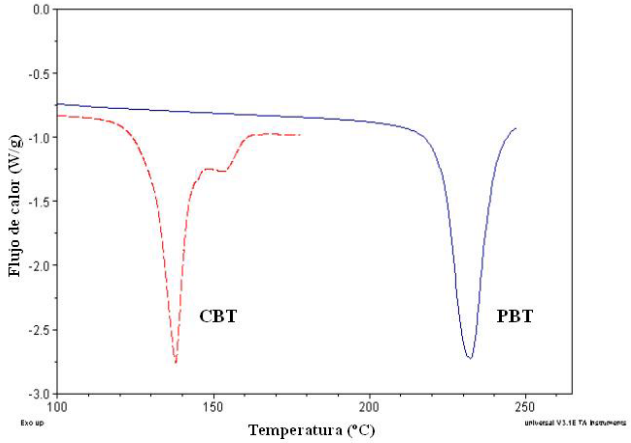


Fig. 3 - Calorimetría diferencial de barrido (*DSC*), comparación CBT® / PBT

Con estas ventajas, los oligómeros de poliéster cíclico son materiales ideales para el desarrollo de una nueva generación de aplicaciones en materiales compuestos. Los termoplásticos de ingeniería convencionales, como el PBT, ofrecen propiedades a altas temperaturas competitivas con las resinas termoestables, pero no se pueden procesar en el sector de los composites por medio de técnicas de transformación convencionales debido a su alta viscosidad. Los oligómeros de c-PBT tienen una baja viscosidad que les permite su empleo en la fabricación de termoplásticos reforzados, al permitir una adecuada impregnación del refuerzo. Otra ventaja que presenta el c-PBT, como todos los termoplásticos, es la posibilidad de reciclado mediante re-triturado, re-fundido y re-procesado en un material de segunda generación; también ofrece la posibilidad de la despolimerización para obtener, de nuevo, oligómeros cíclicos. En la tabla 1 se presentan las principales propiedades del c-PBT comercial, conocido como CBT®.

Tabla 1. Propiedades de la resina c-PBT

TÉRMICAS		
Capacidad calórica en fase sólida	ASTM E 1269	1,25 J/g ºC
Capacidad calórica en fase líquida @ 180 ºC	ASTM E 1269	1,96 J/g ºC
Calor de fusión	ASTM E 793	64 J/g
FÍSICAS		
Rango de fusión	-	120 - 165 ºC
Punto de fusión	ASTM D 3418	165 ºC
Viscosidad en fundido @ 155 ºC	Cono y placa (10^{1}/s)	250 mPa.s
Viscosidad en fundido @ 195 ºC	Cono y placa (10^{1}/s)	17 mPa.s
Densidad en fase líquida	ASTM D 1475	1,14 g/cm^3
Gravedad específica @ 23ºC	ASTM D 792	1,31
Encogimiento lineal en molde, espesor 4 mm	ASTM D 955	1,5 %
MECÁNICAS		
Resistencia a tracción @ fluencia	ISO 527	51,5 MPa
Resistencia a tracción @ rotura	ISO 527	36,8 MPa
Deformación de fluencia	ISO 527	3,3 %
Módulo elástico a tracción	ISO 527	2,47 GPa
Resistencia a flexión	ISO 178	63,4 MPa
Módulo elástico a flexión	ISO 178	2,08 GPa
Energía de Impacto Izod con entalla @ 23ºC	ISO 180 / 1A	6,7 kJ/m^2

3. PROCESADO

3.1 Transformación de c-PBT

Los materiales compuestos termoplásticos son empleados como materiales estructurales para sectores de alto desempeño como el aeronáutico y para aplicaciones industriales. Algunas de las características de su popularidad creciente son la reciclabilidad, la excelente tenacidad, los cortos tiempos de fabricación, la larga vida de sus preimpregnados, y las múltiples posibilidades de ensamblado y reparación. Sin embargo, la principal ventaja de los termoplásticos es su potencial para la fabricación de composites en masa: alta velocidad de producción y bajo costo (Hou et al. 1997). Las resinas típicas que se han usado para la fabricación de composites termoplásticos son PP, PA, PPS, PEEK, PC y PEI.

En general, como los termoplásticos tienen un alto peso molecular y tienen altas viscosidades en fundido, los composites se deben procesar muy por encima de su temperatura de transición vítrea y usualmente por encima de los 300 ºC, en contraste con la mayoría de las resinas termoestables tipo epoxy las cuales se procesan usualmente a 177 ºC. Asimismo, los rangos de presión de inyección convencional de termoplásticos van de 350 a 2750 bar (Carlsson, 1991). La alta temperatura procesado y la alta presión de inyección son desventajas para la fabricación de composites termoplásticos. Por otro lado, las altas viscosidades en fundido (de 100 a 10 000 Pa.s) hacen que la humectación del refuerzo por parte de la resina termoplástica no sea fácil de lograr. Sin embargo, existe una amplia variedad de potenciales soluciones para

lograr la deseada mojabilidad (Carlsson, 1991), aunque ello testifica la dificultad de conseguirlo.
En ese orden de ideas, el uso de resinas termoplásticas cíclicas, como el CBT®, con las ya mencionadas ventajas de cara al procesado de materiales compuestos, se convierte en una opción tecnológica interesante, al ofrecer las ventajas de procesado de los termoestables y las propiedades en servicio de los termoplásticos cuando polimerizan. Así, los composites termoplásticos basados en la polimerización *in situ* a partir de c-PBT se pueden transformar con técnicas tradicionales para termoestables que incluyen el moldeo por infusión, el moldeo por enrrollamiento filamentario y el moldeo con resina en fase líquida, como el moldeo por inyección reactiva reforzada (*RRMI*) y el moldeo por transferencia de resina (*RTM*). Igualmente, el CBT® se puede procesar mediante técnicas de moldeo donde se obtiene un sub-producto intermedio (*SMC*, *BMC*, preimpregnados o *RFI*).

3.2 Procesado de c-PBT por *VARTM*

La técnica de transformación elegida para la fabricación de laminados c-PBT / fibra de vidrio y c-PBT / fibra de carbono ha sido el moldeo por transferencia de resina asistida por vacío (*VARTM*), debido a las bajas presiones requeridas para la inyección de la resina cíclica y al adecuado control de las variables de procesado (tiempo de llenado, viscosidad, temperatura, tiempo de desmoldeo, volumen de resina inyectado). Por otra parte, la técnica de *VARTM* tiene ya reconocidas ventajas como son (Miravete, 2000):

- Combinación de las técnicas de moldeo por inyección a baja presión (entre 2,5 y 5,0 bar) y el moldeo por vacío.
- Buen acabado superficial por ambas caras.
- Alta flexibilidad en la geometría y las dimensiones de los moldes.
- Posibilidad de fabricación de piezas grandes y con perfiles complejos.
- Posibilidad de fabricación de piezas que contengan insertos, núcleos y costillas.
- Amplias posibilidades de sistemas de refuerzo en el tipo de fibra empleada (vidrio, carbono, …) y en la arquitectura de la preforma como son los tejidos, las fibras unidireccionales, y las tecnologías textiles, ente otras.

El proceso de transformación empleado comienza con la ubicación de la preforma de refuerzo en el interior del molde calefactado, y la aplicación de vacío con el fin de cerrar el molde y evacuar el aire contenido dentro de la cavidad. Luego se transfiere la resina a baja presión dentro del molde, que es previamente calentada en el cilindro de inyección. Durante la etapa de inyección la resina es forzada a humectar la fibra, por la presión y el vacío. Inmediatamente, el calor aportado por las resistencias del molde activa la reacción de conversión del CBT® en PBT lineal. La pieza se deja curar mediante la adición de calor por un tiempo de polimerización que depende de la temperatura de procesado. Finalmente, la pieza se desmoldea. En la tabla 2 se indican las principales condiciones de procesado.

Tabla 2. Condiciones de procesado de los laminados con resina c-PBT

Dimensiones del molde	250 x 150 x 3 mm
Presión de vacío	0,8 bar
Presión de inyección	2,5 bar
Temperatura de precalentamiento	150 ºC
Temperatura de polimerización	190 ºC
Tiempo de polimerización	30 min

3.3 Materiales y equipos

Para la fabricación de los laminados se ha empleado resina bi-componente CBT® 260, suministrada por Cyclics Co., cuyas propiedades se presentan en la tabla 1. Se han usado dos sistemas de refuerzo: tejido equilibrado de fibra de vidrio E y refuerzo unidireccional fibra de carbono. El tejido de vidrio es el RT500, suministrado por Vetrotex, que tiene un gramaje de 504 g/m^2, y el refuerzo unidireccional de carbono es el PX35FBUD0300 de la compañía Zoltek, con un gramaje de 332 g/m^2.

Para la transferencia de la resina se ha utilizado un cilindro neumático de inyección para *RTM* que sirve para sistemas mono y multi-componente. Las características principales del cilindro se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Características principales del cilindro neumático de inyección

Marca	Radius Engineering
Modelo	2100cc
Capacidad máxima	2250 cm^3
Presión máxima	15,3 bar
Temperatura máxima en el cilindro	180 ºC
Temperatura máxima en la salida	250 ºC
Control de temperatura	*PID* via *PLC*
Interfaz	*Touch Screen*

4. CARACTERIZACIÓN

Para la caracterización mecánica de los composites se han llevado a cabo ensayos de tracción y de flexión, considerando espesores de 3,35 mm para los laminados de vidrio y de 3,15 mm para los de carbono. Los ensayos de tracción se han realizado de acuerdo con lo especificado en la norma ASTM D 3039, empleando probetas de 25 x 250 mm,. La velocidad de deformación ha sido 2,0 mm/min. Asimismo, los ensayos de flexión se han ejecutado con base en la norma ASTM D 790, tomando una distancia entre apoyos (*span*) de 48 mm, una relación entre el *span* y el espesor de 16:1, y una velocidad de deformación de 1,2 mm/min. Las probetas tienen 25 x 60 mm.

Por último, se ha determinado el porcentaje de fibra en los laminados reforzados con fibra de vidrio, por la técnica de pérdida por ignición (según la norma ASTM D 2584), y en los laminados reforzados con fibra de carbono, por el método de digestión de matriz (de acuerdo con la norma ASTM D 3171).

5. RESULTADOS

La determinación experimental de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos de resina PBT cíclico se ha llevado a cabo con el ánimo de comparar sus propiedades con las de los materiales compuestos termoestables tradicionales, que sirven de referencia para establecer sus cualidades estructurales. En las gráficas 1 y 2 se presentan los resultados de resistencia y de módulo, respectivamente, para los laminados de CBT® reforzados con fibra de vidrio E (tejido equilibrado). Los resultados para los laminados CBT® / fibra de carbono (unidireccional) se indican en las gráficas 3, para resistencia, y 4, para módulo. Los resultados anteriores para los termoplásticos

c-PBT reforzado se comparan con las propiedades de materiales compuestos de matriz epoxy y de matriz poliéster insaturado (Zoltek, 2002 y Saint-Gobain, 2000).

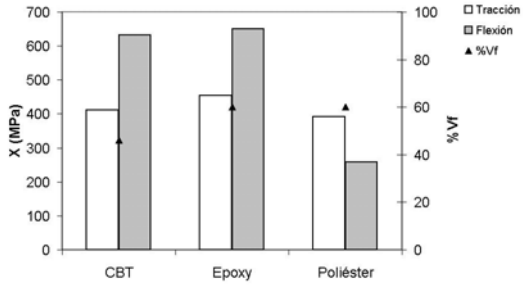


Fig. 1 - Comparativa de la resistencia mecánica en laminados CBT® / Vidrio

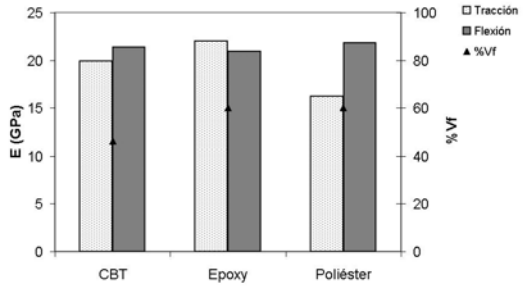


Fig. 2 - Comparativa del módulo elástico en laminados CBT® / Vidrio

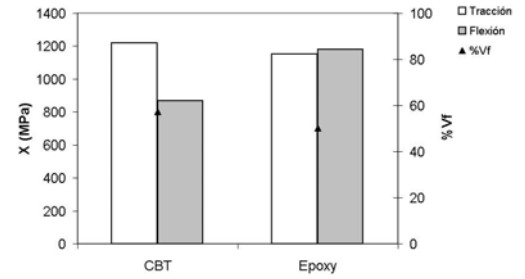


Fig. 3 - Comparativa de la resistencia mecánica en laminados CBT® / Carbono

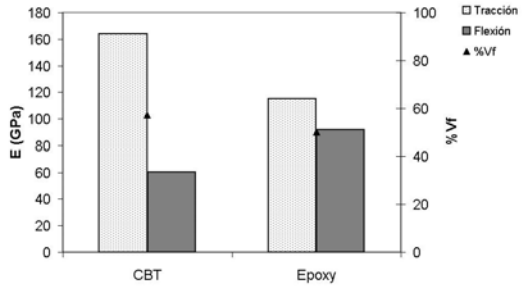


Fig. 4 - Comparativa del módulo elástico en laminados CBT® / Carbono

En las gráficas anteriores se puede apreciar que los composites CBT evaluados presentan propiedades mecánicas comparables, y en algunos casos superiores, a las de los materiales compuestos epoxy y poliéster, tanto en tracción como en flexión. Ello demuestra su potencial estructural.

6. CONCLUSIONES

Los composites termoplásticos basados en resina PBT cíclica son materiales que pueden ser transformados mediante técnicas tradicionales para resinas termoestables, debido a sus ventajas de cara al procesado, y que ofrecen las conocidas propiedades en servicio de los materiales termoplásticos, luego de la reacción de conversión. Asimismo, estos materiales poseen cualidades estructurales que les permite ser usados en diversos sectores de aplicación (industria eléctrica, transportes, aerogeneración, industria química, construcción, elementos deportivos, …).

Las características del moldeo por transferencia de resina asistida por vacío (*VARTM*) y las cualidades de procesado de la resina c-PBT, hacen que sea una técnica de transformación idónea para la fabricación de componentes en materiales compuestos termoplásticos. De la misma forma, por *VARTM* se pueden obtener sub-componentes intermedios de composites CBT® y transformarlos posteriormente con técnicas como el termoconformado, el *SMC*, el *BMC*, los preimpregnados o la *RFI*.

REFERENCIAS

CARLSSON, L. A. (1991). Thermoplastic Composite Materials. Volume 7. Composite Materials Series. Elsevier, Amsterdam. pp. 117–124.

CYCLICS Co. (2004). Cyclics announces thermoplastic resin transfer molding resin; Presents technical paper. *Press Room*, Schenectady, New York, USA.

DOW AUTOMOTIVE (2003). Novel thermoplastics concepts: The future of composites in transportation? *Proceedings of the COMPOSIT Workshop on "New Material Concepts for Composite Transportation Structures"*. Katholieke Universiteit Leuven, Leuven, Belgium.

FRÖVEL, M. et al. (2003). Autoclave forming of thermoplastic composite parts. *Journal of Materials Processing Technology*. Volumes 143-144, pp. 266–269.

HALE, W. et al. (1999). Effect of PBT melt viscosity on the morphology and mechanical properties of compatibilized and uncompatibilized blends with ABS. *Polymer*. Volume 40, Issue 13, pp. 3621–3629.

HOU, M. et al. (1997). Manufacturing process and mechanical properties of thermoplastic composite components. *Journal of Materials Processing Technology*. Volume 63, pp. 334–338.

MIRAVETE, A. (2000). Materiales Compuestos. T. 2. INO Reproducciones, Zaragoza.

SAINT-GOBAIN Co. (2000). R Glass Technical Information. *Technical Data Sheet*, Chambery, Cedex, France.

TRIPATHY, A. R. et al. (2003). Novel poly(butylene terephthalate)/poly(vinyl butyral) blends prepared by in situ polymerization of cyclic poly(butylene terephthalate) oligomers. *Polymer*. Volume 44, Issue 6, pp. 1835–1842.

TULLO, A. H. (2001). Chemical and Engineering News. September 2001. pp. 24.

ZOLTEK Co. (2002). Stitch-Bonded Non-Crimp Fabrics PANEX®35. *Technical Data Sheet*, Schwaig, Oberding, Germany.

Machining of PEEK composites using polycrystalline diamond tools

F. Mata
Escuela Politécnica de Almadén, Universidad de Castilla-La Mancha, España.

J. P. Davim
Departamento de Engenharia Mecánica, Universidade de Aveiro, Portugal.

ABSTRACT

Polyetheretherketone (PEEK) is a relatively new technical thermoplastic material, which has excellent physical properties. This composite material has been widely used in a variety of applications, such as automobile, aircraft, biomechanics, robots and machines. The machining have an extremely importance on this applications because the quality of finish and dimensions have a major paper on the union and an adequate functioning of the components.
This work presents an experimental study above the evolution of the cutting forces and surface roughness of the composites PEEK, PEEK CF 30 (reinforced with 30% of carbon fiber) and PEEK GF 30 (reinforced with 30% of glass fiber) for turning of small workpieces using polycrystalline diamond (PCD) tool.
A plan of experiments was performed machining with cutting parameters prefixed in workpiece. The experimental work was developed through the continuous measurement of the cutting forces with an appropriate piezoelectric dynamometer. The surface roughness was evaluated with a profilometer. The power and the specific cutting pressure will be calculated from the cutting force. The objective is to compare the machinability of these composite materials through the turning process (power and the specific cutting pressure) and the workpiece (surface roughness).

1. INTRODUCTION

Polymer matrix composite materials show advantages in a great number of applications (aircraft, automobile, machines) due to their high specific strength and stiffness, wear resistance, dimensional stability, low weight and directional properties (Davim et a1. 2004, El-Sonbaty et al. 2004). Therefore, advanced composite materials have replaced conventional materials like resistant or structural elements in a great number of applications. As result of these properties and potentials applications exists a strong need to understand the manufacturing processes, particularly the machining of these composite materials.
The use of composites requires the development of the suitable processes of manufacture for obtaining the mechanical pieces, with rigorous dimensional

characteristics and correct surface finish. The study of the turning process to obtain a database that associate cutting parameters with cutting performance is very important for the industry (Lee et al. 2000).
Properties of the work material have a significant influence on the success of the machining operation. The machinability denotes the relative ease with which a material can be machined using appropriate tooling and cutting conditions (Rahman et al. 1999, Groover 1996).
The effect of reinforcement fiber type (carbon or glass) on cutting forces and surface roughness in comparison with unreinforced material has been analyzed in this work.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The objective of this experimental work is to evaluate the influence of carbon and glass reinforcements on the machinability during the turning process of small workpieces under the cutting parameters prefixed. Unreinforced polyetheretherketone (PEEK), reinforced with 30% of carbon fibres (PEEK CF 30) and reinforced with 30% of glass fibres (PEEK GF 30) (supplied by ERTA®) were used for tests. The mechanical and thermal properties of three materials are described in Table 1.

Table 1- Properties of PEEK, PEEK CF 30 and PEEK GF 30 composite materials

Mechanical and thermal properties	PEEK	PEEK CF 30	PEEK GF 30	Unit
Tensile modulus (E)	4400	7700	6300	Mpa
Rockwell hardness	M105	M102	M99	-
Charpy impact resistance	Without fract.	35	35	KJ/m2
Tensile strength	110	130	90	Mpa
Melting temperature	340	340	340	ºC
Density	1.31	1.41	1.51	g/cm3
Coefficient of thermal expansion (<150ºC)	50x10e-6	25x10e-6	30x10e-6	m(m.k)
Coefficient of thermal expansion (>150ºC)	110x10e-6	55x10e-6	65x10e-6	m(m.k)

The experiments were carried out in an extruded workpieces with a diameter of 50 mm and a length of 100 mm, using a polycrystalline (PCD) insert tool (DCMW 11T3 04FPDC10). A type SDJCL 2020 K11 tool holder was used. The tool geometry was as fallows: rake angle 7º, clearance angle 0º, cutting edge angle 93º and cutting edge inclination angle 0º.
A CNC lathe "Kingsbury MHP 50" with 18 kW spindle power and a maximum spindle speed of 4500 rpm was used to perform the experiments.
The plan of test was developed without refrigeration and contemplate the twelve combinations between three values of cutting velocity and four values of feed rate, according Table 2. A constant dept of cut of 2 mm was used.
A Kistler® piezoelectric dynamometer 9121 with a load amplifier was used to acquire the cutting forces. Data acquisitions were made through a piezoelectric dynamometer using interface RS-232 to update the amplifier and the PC using the appropriate Dynoware Kistler® software.

Table 2- Cutting parameters used for tests

Test	V (m/min)	f (mm/rev)
1	200	0.05
2	200	0.1
3	200	0.15
4	200	0.2
5	100	0.05
6	100	0.1
7	100	0.15
8	100	0.2
9	50	0.05
10	50	0.1
11	50	0.15
12	50	0.2

The surface roughness was evaluated (according to ISO 4287/1) with a *Hommeltester T1000 profilometer.*

3. RESULTS AND DISCUSSION

The plan of tests was developed with the aim of evaluate the machinability of PEEK composites through the cutting process (cutting forces, power and specific cutting pressure) and the workpiece (surface roughness) in function of cutting parameters.

3.1. Cutting forces, power and specific cutting pressure

Table 3 shows the results of the experimental values of the cutting force components (Fc: cutting force, Ff: feed force, Fd: depth force).

Table 3. Values of cutting forces in function of cutting parameters.

	Fc (N) (*)			Ff (N) (*)			Fp (N) (*)		
Test	PEEK	CF 30	GF 30	PEEK	CF 30	GF 30	PEEK	CF 30	GF 30
1	37.44	40.22	33.11	20.62	22.70	33.23	2.66	3.63	7.67
2	50.26	68.13	58	20.76	28.35	36.89	2.41	5.14	7.94
3	87.59	91.44	77.77	19.84	31.96	39.88	4.86	6.24	9.09
4	115.70	112.23	94.5	21.63	34.57	42.48	5.25	7.48	9.89
5	39.29	41.76	53.71	18.14	33.52	50.92	4.09	6.60	16.96
6	66.14	68.06	65.33	21.42	40.1	40.92	3.63	8.43	11.14
7	92.51	90.69	84.17	24.88	44.41	44.71	4.01	9.76	11.69
8	118.82	111.68	100.43	28.41	47.93	46.72	4.99	11.14	11.85
9	35.65	45.40	37.17	17.21	45.41	31.49	2.36	8.89	7.09
10	62.36	71.19	60.8	18.76	51.52	34.26	2.77	10.46	7.96
11	94.62	94.33	82.59	28.71	55.98	38.56	4.23	11.84	9.00
12	124.24	116.39	90.02	36.48	59.78	41.32	6.12	12.76	10.17

* Average of 2 measurements

In order to analyze the machinability of these materials, the machining force and the power and specific cutting pressure (Fm, Pc, Ks) have been calculated from the cutting force components using the following equations (Groover 1996) :

$$F_m = \sqrt{F_c^2} + F_f^2 + F_d^2 \quad (1)$$

$$P_c = F_c \times V_c \tag{2}$$

$$K_s = \frac{F_c}{S} = \frac{F_c}{fxd} \tag{3}$$

being, Fc the cutting force, Ff the feed force, Fe the dept force, Vc the cutting velocity, f the feed rate and d the dept of cut.

The results of the previous calculus, using the equations (1), (2) and (3), can be seen in Table 4.

Table 4. Values of Fm, Pc and Ks in function of the cutting parameters.

	Fm (N)			Pc (w)			Ks (N/mm2)		
Test	PEEK	CF 30	GF 30	PEEK	CF 30	GF 30	PEEK	CF 30	GF 30
1	42.82	46.32	47.53	137.03	147.20	121.18	374.4	402.2	331.1
2	54..43	73.97	69.19	183.95	249.35	212.28	251.3	340.65	290
3	89.94	97.06	87.87	320.57	334.67	284.63	291.96	304.8	259.23
4	117.8	117.67	104.07	423.46	410.76	345.87	289.25	280.57	236.25
5	43.46	53.95	75.92	62.15	66.78	54.96	392.9	417.6	537.1
6	69.61	79.44	77.88	83.43	113.09	96.28	330.7	340.3	326.65
7	95.88	101.45	96.02	145.39	151.79	129.09	308.36	302.3	280.56
8	122.2	122.04	111.39	192.66	186.30	156.87	297.05	279.2	251.07
9	39.65	64.82	49.22	31.07	33.38	27.48	356.5	454	371.7
10	65.17	88.49	70.24	41.71	56.54	48.14	311.8	355.95	304
11	98.97	110.32	91.59	72.69	75.89	64.54	315.4	314.43	275.3
12	129.6	131.40	107.77	96.03	93.15	78.43	310.6	290.97	247.55

Machining force increase significantly with the feed rate. Fig. 1 shows the evolution of machining force in function of the feed rate for Vc = 100 m/min. It can be observed the effect of fiber reinforcements, that originate an increasing in Fm, specially in case of PEEK CF 30.

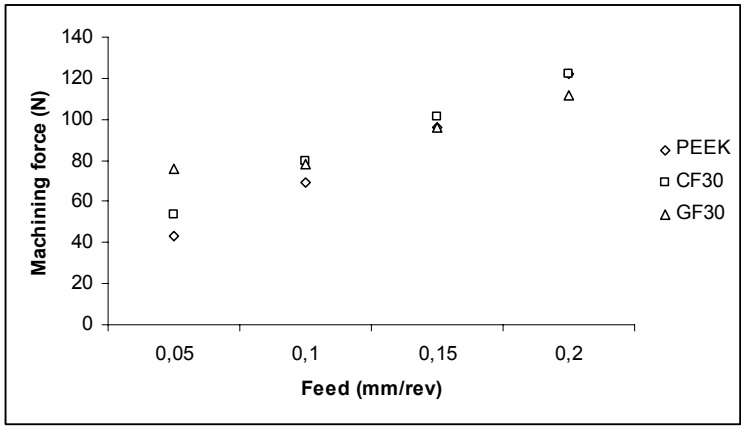


Fig. 1 - Evolution of machining force (Fm) with the feed rate for Vc: 100 m/min

A similar commentaries can be done about the values of the power of cut, according to Fig. 2. A higher values of power consumption correspond to PEEK CF 30.
Fig. 3 shows the evolution of the specific cutting pressure (Ks) with the feed rate for Vc: 100 m/min. It can be observed that Ks decrease with the feed rate and PEEK CF 30 presents a great values in comparison with PEEK and PEEK GF 30.

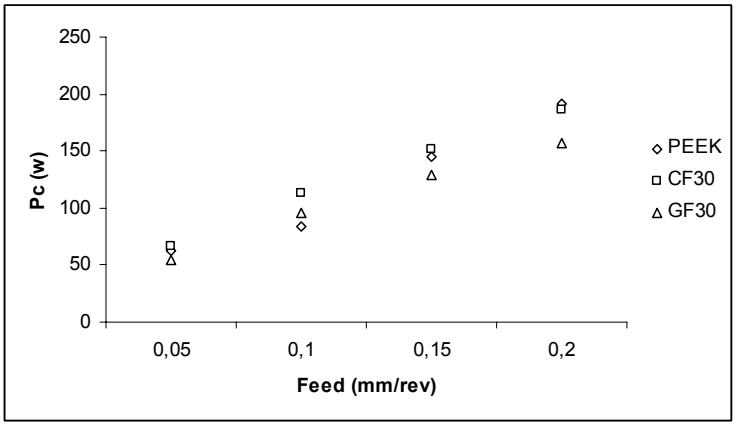


Fig. 2 - Evolution of the cutting power (Pc) with the feed rate for Vc: 100 m/min

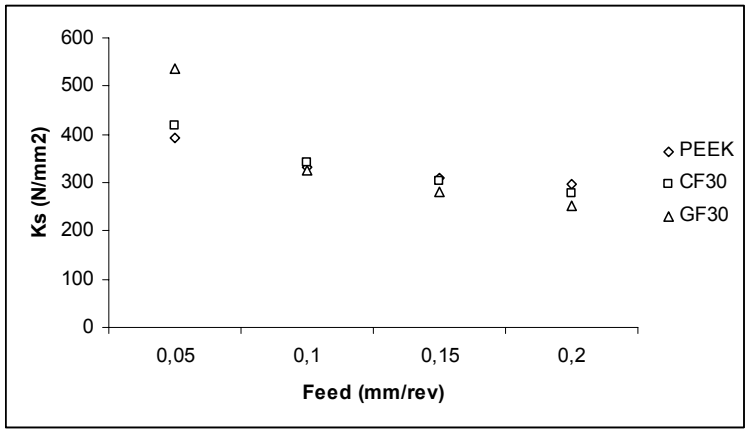


Fig. 3 - Evolution of the specific cutting pressure (Ks) with the feed rate for Vc: 100 m/min

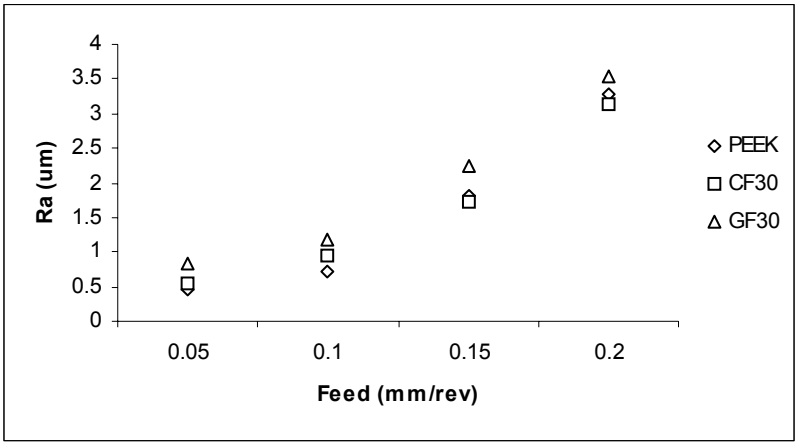
3.2. Surface roughness

Table 5 shows the results of experimental values of the surface roughness (R_a and R_t) obtained by profilometer. It can be evidenced that the values of R_a and R_t increases with the feed rate and decreases with the cutting velocity.
In Fig. 4, the evolution of the surface roughness (R_a and R_t) can be seen in function of the feed rate, for Vc = 100 m/min. Reinforced PEEK composites presents a great values of surface roughness in comparison with unreinforced PEEK, due to the effect of the fibres. Composite PEEK GF 30 present a higher values of Ra and Rt.

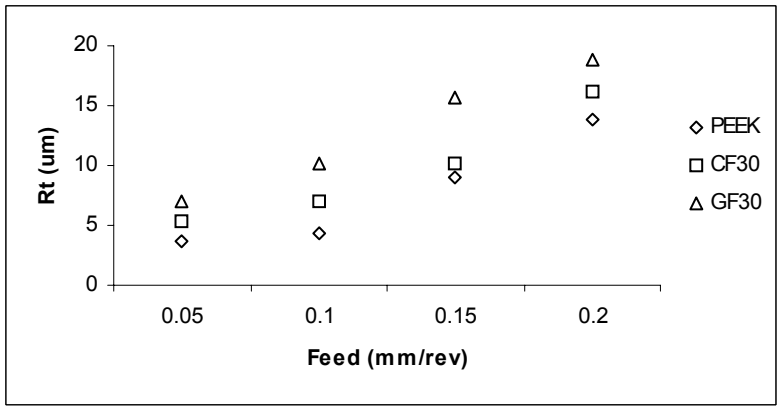
Table 5. Values of R_a and R_t in function of the cutting parameters.

Test	R_a (μm) (*)			R_t (μm) (*)		
	PEEK	CF 30	GF 30	PEEK	CF 30	GF 30
1	0.48	0.55	0.77	4.15	5.02	7.63
2	0.69	0.92	1.11	3.74	5.93	9.47
3	1.74	1.77	2.14	9.47	10.50	13.80
4	3.07	2.99	3.47	12.70	15.62	20.14
5	0.47	0.55	0.83	3.59	5.26	7.01
6	0.73	0.96	1.17	4.26	7.02	10.11
7	1.81	1.72	2.24	8.95	10.20	15.69
8	3.27	3.15	3.53	13.89	16.18	18.86
9	0.49	0.64	0.86	3.69	5.98	8.43
10	0.74	1.04	1.17	4.41	6.85	10.22
11	1.90	1.94	2.27	9.56	11.24	16.32
12	3.45	3.19	3.74	15.48	17.60	21.33

* Average of 6 measurements



a)



b)

Fig. 4 - Evolution of the surface roughness (a) Ra, b) Rt) in function of the feed, for Vc: 100 m/min

4. CONCLUSIONS

The following conclusions can be drawn from the results of this experimental study:

1) machining force, power of cut and specific cutting pressure depend of feed rate more than cutting velocity
2) surface roughness increases with the feed rate and decreases with the cutting velocity
3) reinforced PEEK composites presents a great values of machining force, power of cut, specific cutting pressure and surface roughness
4) considering turning process (cutting forces, power of cut and specific cutting pressure), PEEK CF 30 requires a high power consumption
5) considering workpiece, PEEK GF 30 presents lower surface quality
6) unreinforced PEEK presents a best machinability and a best cutting performance for turning process using polycrystalline diamond tool.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to acknowledge to Research Project "Optimisation of the Machining of Polymeric Matrix Composite based on Numerical and Experimental Models", for providing the composite material to be used in the turning tests.

They also acknowledge to the engineer Pedro Reis for their participation in the experimental work.

REFERENCES

DAVIM, J.P., REIS, P., (2004), Machinability study on composite (polyetheretherketone reinforced with 30% glass fibre-PEEK GF 30) using polycrystalline diamond (PCD) and cemented carbide (K20) tools. Int. J. Adv. Manuf. Technol., Vol. 23, pp. 412-418.

EL-SONBATY, U.A., KHASHABA, T., (2004), Factors affecting the machinability of GFR/epoxy composites, Composite structures, Vol. 63, pp. 329-338.

LEE, B.Y., TARNG, Y.S., LII, H.R., (2000), An Investigation of Modelling of the Machining Database in Turning Operations, Journal of Materials Processing Technology 105

RAHMAN, M., RAMAKRISHNA, S., PRAKASH, J.R.S., (1999), Machinability study of carbon fiber reinforced composite, Journal of Materials Processing Technology 89-90, pp.292-297.

GROOVER, M.P. (1996), Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Process and Systems, Prentice Hall International Editions, pp. 637-639

Supervisión estructural de tanques criogénicos de material compuesto carbono/epoxi para lanzadores reutilizables

J.M. Pintado, M. Frövel
Area de Materiales Compuestos, Departamento de Materiales y Estructuras, Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial Esteban Terradas, España..

A. Güemes
Departamento de Materiales y Producción Aeroespacial, E.T.S.I. Aeronáuticos, Universidad Politécnica de Madrid, España.

E. del Olmo
EADS CASA Espacio, S.L., España.

RESUMEN

La capacidad de acceso del ser humano al espacio está fuertemente limitada por el elevado coste que supone la puesta en órbita de cada kg de carga útil, por lo que la necesidad de disminuir dichos costes ha llevado, entre otras posibles soluciones, a la de plantear seriamente el diseño y fabricación de los denominados "Vehículos Lanzadores Reutilizables". En este tipo de ingenio aeroespacial resulta extremadamente crítica la reducción al máximo de la masa estructural, de la que una gran parte la constituyen los depósitos de hidrógeno y oxígeno líquidos utilizados como combustible y comburente. Por otro lado, las necesidades de cumplir requisitos de fiabilidad estructural y vida en servicio operativo similares a los de aeronaves comerciales, lleva a la necesidad de desarrollar conceptos de "Supervisión de Salud Estructural" que requieren, entre otras técnicas, la integración en la estructura de sensores de diferentes tipos.

El objetivo del proyecto de investigación "CryoFOS" financiado por la Agencia Espacial Europea es el desarrollo y evaluación de sensores embebibles en la estructura de tanques criogénicos y basados en fibra óptica para medir simultáneamente deformación, temperatura y posibles fugas de hidrógeno.

Se presentan algunos de los resultados correspondientes a la evaluación de los sensores investigados, de entre los que el más adecuado se consideró el basado en redes de Bragg grabadas en el núcleo de fibras ópticas monomodo, debido a su capacidad de operar en ambientes explosivos, su buena estabilidad a largo plazo y permitir la multiplexación, todos ellos requisitos clave para los sensores embebidos y la aplicación buscada.

Se ha encontrado que los sensores de deformación basados en redes de Bragg, presentan una excelente respuesta lineal, incluso a 20K. Como sensores de temperatura, aun cuando presentan una muy escasa respuesta a 20K, mediante el encapsulado con un microtubo de acero, se logra mejorar la respuesta y hacerlos utilizables. En lo referente a los sensores de hidrógeno desarrollados y evaluados, el aspecto crítico puesto de manifiesto ha sido el elevado tiempo de respuesta a bajas temperaturas y la posible degradación del sensor debido a efectos de contaminación y envejecimiento.

1. INTRODUCCIÓN

El éxito de la exploración y explotación del espacio dependerá, en gran medida, de la capacidad de nuevos vehículos avanzados para acceder de forma rápida y "relativamente barata" al espacio, lo que ha propiciado el estudio de nuevas generaciones de lanzadores que cumplan los requisitos fundamentales de un mínimo peso estructural y la capacidad de ser empleados en varias misiones. Estos nuevos lanzadores reutilizables en su totalidad representan un considerable reto tecnológico en diferentes áreas, de entre las que una de las fundamentales es la realización de tanques estructurales de considerables dimensiones y peso bajo para el almacenamiento del hidrógeno líquido ("LH2") requerido para la propulsión del vehículo.

Para que un lanzador reutilizable sea factible y permita transportar al espacio una carga útil elevada, el peso en vacío del vehículo debe ser lo menor posible, lo que obliga a utilizar materiales de alta rigidez y resistencia específicas. La posibilidad de construir los tanques de LH2 a base de materiales compuestos, es una tecnología esencial para permitir, finalmente, hacer posible la realización práctica de un lanzador reutilizable.

La capacidad de supervisión de la condición o "salud" estructural de grandes estructuras primarias avanzadas, de las que un ejemplo característico son, precisamente, los tanques criogénicos de los futuros lanzadores reutilizables, es uno de los requisitos clave para la operación fiable y costo eficaz de lanzadores reutilizables futuros. De entre las diferentes tecnologías necesarias para cumplir esa tarea, una fundamental es la de disponer de una red de sensores que permitan medir de modo preciso y fiable diferentes condiciones y parámetros de la estructura y del medio ambiente en que ésta se halla inmersa durante su operación.

En el marco recién mentado, el presente trabajo describe una parte de los desarrollos que, en el proyecto denominado "CryoFOS" de la ESA/ESTEC, se han llevado a cabo para investigar la potencionalidad de utilizar sensores de fibra óptica tipo redes de Bragg que puedan medir simultáneamente deformación, temperatura y fugas de hidrogeno a temperaturas criogénicas, habiéndose estudiado distintas técnicas de integración de los sensores en laminados carbono/epoxi aptos para la aplicación a temperaturas criogénicas. El funcionamiento de los sensores de deformación y de temperatura se ha estudiado mediante ensayos de tracción a diferentes niveles de temperatura entre ambiente y 20K.

Asimismo se han desarrollado diferentes tipos de sensores de hidrógeno basados en sensores de fibra óptica que se han ensayado en atmósferas con diferentes concentraciones de hidrógeno y a las temperaturas operativas esperadas, tanto con sensores libres como embebidos en laminados de polímero reforzado con fibras de carbono.

Los resultados de los ensayos a nivel de probeta se han validado, en condiciones similares a las esperadas en servicio, mediante un elemento de desarrollo representativo de la pared del tanque criogénico de aproximadamente 1 m^2, realizado en compuesto carbono/polímero y en forma de estructura tipo "sandwich", con varios conjuntos de sensores integrados (embebidos) en la estructura.

2. SENSORES DOBLES TEMPERATURA-DEFORMACION

Las fibras ópticas con una red de Bragg grabada consisten en una fibra óptica monomodo (sílice) en cuyo núcleo se realiza (se "graba") una modulación periódica del índice de refracción, empleando luz UV. Esa modulación periódica, en la mayoría de los casos, actúa como un filtro que refleja una longitud de onda igual a la longitud de onda de Bragg correspondiente, que es el espaciado entre variaciones multiplicado por el índice de refracción.

Para la medida local simultánea de temperatura y deformación se ha utilizado una fibra óptica de 0,125 mm de diámetro con dos redes de Bragg de longitud 10 mm cada una grabadas sucesivamente. La red destinada a la medida de deformación se recubre de nuevo con una resina acrílica tras el grabado y la destinada a medir temperatura se deja sin revestimiento y se "encapsula" con un casquillo de acero inoxidable de 15 mm de longitud y diámetros interno y externo de 0,150 y 0,250 mm respectivamente que se fija a la fibra óptica empleando un adhesivo epoxi. Aun cuando en determinadas condiciones, la red de Bragg "per se" es capaz de funcionar como sensor de temperatura, el casquillo de acero tiene por objeto mejorar considerablemente la respuesta en temperatura de la red que encapsula, como ilustran los resultados experimentales de la figura 1, alcanzándose sensibilidades de 2,4 pm/K, 10,7 pm/K y 20,7 pm/K a temperaturas de 20K, 100K y 300K respectivamente, obteniéndose una respuesta del sensor muy repetitiva incluso después de un ciclado térmico.

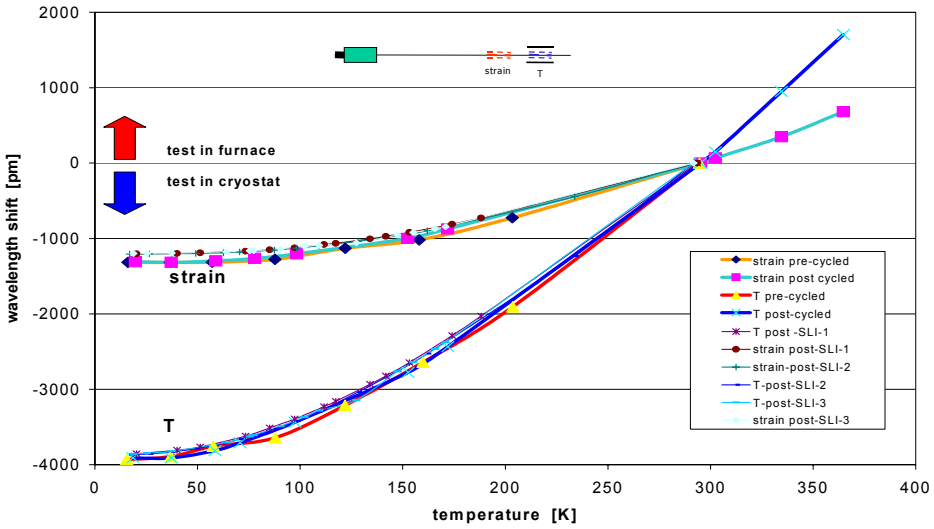


Fig. 1 – Desplazamiento de la longitud de onda para el sensor desnudo y encapsulado en acero en función de la temperatura.

La capacidad de medida del sensor de deformación embebido en el material compuesto carbono/epoxi, se ha evaluado en varias series de ensayos de tracción (sin alcanzar la rotura) sobre tres especímenes carbono/epoxi de dimensiones 220x25x3,6 mm, realizados en autoclave mediante curado de de preimpregnado IM7/8552 con secuencia

de apilamiento [0_3/90/±45/90/±45/90/0,FBGS/0_2]. Los ensayos se realizaron a temperaturas de 291K, 200K, 80K y 20K, cargando las probetas hasta 3000 micro deformaciones, correspondientes a un 25% aproximadamente del valor de rotura. Durante el ensayo se obtuvo la respuesta carga – desplazamiento de longitud de onda (que se transforma en deformación), obteniéndose el módulo elástico en tracción de cada especimen tres veces consecutivas en tres cargas consecutivas a cada temperatura y en tres condiciones diferentes que pretendían verificar la repetitividad de la medida tras sufrir los sensores embebidos ciclos térmicos y mecánicos. Las tres condiciones concretas ensayadas fueron una inicial de referencia, otra tras someter a las probetas a 50 ciclos térmicos entre 100K y 400K y la última tras someter adicionalmente a los tres especímenes a 400 ciclos de carga-descarga entre 100 y 5000 microdeformaciones, a temperatura ambiente y frecuencia de 0,1 Hz.

Los valores de módulo elástico en tracción medidos a 20K y correspondientes a tres determinaciones, obtenidos para cada probeta tras ser cicladas térmica y mecánicamente, mediante los sensores de Bragg embebidos se muestran en la tabla 1 y en la figura 2 se presentan las curvas carga (kN) – desplazamiento de longitud de onda de Bragg (nm) para cada temperatura y condición de ensayo correspondientes al especimen "3", pudiendo observarse el elevado grado de repetitividad obtenido.

Especimen	***Valores de ensayo***			***Media (GPa)***	***C.V. (%)***
Nº "1"	*75,86*	*75,68*	*75,95*	***75,83***	*0,18*
Nº "2"	*78,73*	*79,87*	*78,78*	***79,13***	*0,82*
Nº "3"	*80,53*	*81,20*	*81,15*	***80,96***	*0,46*

Tabla 1.- Valores del módulo elástico en tracción, en GPa, para los tres especímenes con sensores embebidos, tras la combinación de ciclado térmico y mecánico, medidos con el sensor de Bragg y a 20K.

3. SENSORES DE HIDROGENO

Existen diferentes tipos de sensores de hidrógeno gaseoso basados en fibras ópticas, aunque casi la totalidad de estos sensores y también los basados en efectos electrónicos, emplean el Pd [1] como elemento sensible que al ser expuesto al hidrógeno modifica sus propiedades físicas. Característica fundamental de los sensores basados en fibras ópticas para la aplicación concreta tratada, es su capacidad para operar en ambientes potencialmente explosivos, lo que no puede afirmarse de los basados en sistemas eléctricos, que se presentan como inadecuados o potencialmente inseguros para operar en atmósferas hidrógeno/oxígeno.

Cinco diseños diferentes de sensores de hidrógeno han sido investigados en el desarrollo del trabajo realizado, todos ellos basados en el Pd como material sensible, debido a la especial capacidad de este metal para disolver al hidrógeno (1 mol de Pd puede absorber hasta 0,5 moles de hidrógeno), incrementando su volumen en hasta un 5%, con un cambio apreciable en sus propiedades eléctricas, mecánicas y ópticas. Aun cuando otros metales pueden, asimismo, disolver hidrógeno, ninguno de ellos parece capaz de producir mejores resultados.

De los cinco diseños considerados, tres de ellos dieron una respuesta medible a la presencia de gas hidrógeno en ensayos realizados a temperatura ambiente y con concentraciones de hidrógeno del 5%.

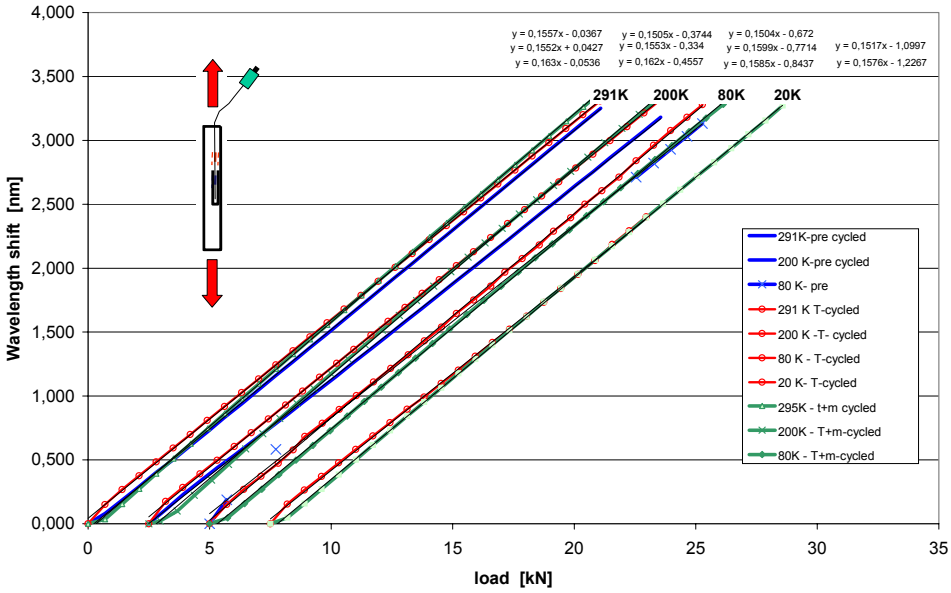


Fig. 2 – Desplazamiento de la longitud de onda (nm) en función de la carga aplicada (kN) correspondiente a la probeta "3", para las condiciones de ensayo consideradas y a diferentes temperaturas de ensayo.

El sensor tipo "A" consiste en una fibra óptica con una red de Bragg grabada y recubierta localmente de Pd. Al absorber el Pd hidrógeno, se expande debido a que el Pd pasa a PdH, de menor densidad y mayor volumen, expansión que, si existe una buena unión entre la capa de Pd y la fibra óptica, lo que es condición imprescindible para el correcto funcionamiento del sensor, "estira" localmente la fibra óptica, e incrementa el valor del periodo de la "red" grabada, lo que conduce a una "deriva" de la longitud de onda de Bragg. Como la deformación de la red inducida por la formación de la fase hidruro depende de la concentración de hidrógeno, la "deriva" de la longitud de onda de Bragg podría relacionarse, en teoría, directamente con la concentración de gas hidrógeno.

En los sensores de este tipo evaluados, la película de Pd depositada es de 4 micras de espesor y se definió como señal medible una deriva de 50 pm en la longitud de onda de Bragg. Esta deriva resulta no ser proporcional a la presión parcial de hidrógeno, creciendo casi linealmente con el tiempo de exposición, hasta el fallo del sensor por despegue del Pd. Es decir, se trata meramente de un sensor "cualitativo" para la presencia de hidrógeno. El tiempo de respuesta está fuertemente afectado por la temperatura, según una ley de tipo Arrhenius y los tiempos de desorbción del hidrógeno, medidos purgando el sensor mediante un flujo de gas nitrógeno, son menores que los de absorción. La fabricación del sensor es compleja, debido

esencialmente a la necesidad de lograr una unión resistente entre la capa de Pd y el sustrato vítreo.

El sensor de tipo "B" se basa en el cambio del índice de refracción del Pd al pasar a PdH y requiere en su fabricación películas de Pd mucho más delgadas, habiéndose utilizado capas de espesor aproximado 8 nm (unos 20 átomos de Pd). Para detectar el cambio del índice de refracción, se produce una "onda evanescente" mediante el estrechamiento localizado [2] de una fibra óptica monomodo, recubriendo la zona estrechada con paladio y detectando las variaciones del índice de refraccción del Pd mediante la variación en la pérdida de la luz transmitida. Este sensor se comporta de forma rápida y repetitiva a temperatura ambiente. Sus desventajas fundamentales son una elevada fragilidad mecánica y, debido a ser un sensor basado en medidas de intensidad, el hecho de que su respuesta se debe medir con referencia a una señal base. La temperatura operativa influye fuertemente en su tiempo de respuesta, como en el caso del sensor tipo "A".

Finalmente, el sensor de tipo "C" es de tipo "microespejo", sensor que es posiblemente, uno de los mejor desarrollados. El sensor de tipo "microespejo" consiste básicamente en una delgada película de Pd depositada en el extremo cortado perpendicularmente a su eje de una fibra óptica multimodo [3]. Simple y barato de realizar, su principal inconveniente es la limitada capacidad de multiplexación que permite, requiriendo el empleo de interruptores ópticos. Se basa también en el cambio del índice de refracción del Pd, detectándose la presencia de hidrógeno al cambiar la cantidad de luz reflejada por la punta de la fibra recubierta de Pd (sensor de intensidad) y de acuerdo con la ley de Fresnel. Otro serio inconveniente de este sensor que en el caso del trabajo presentado se realizó empleando una fibra óptica monomodo y que también ha sido documentado por otros autores, es una mala repetitividad en respuesta con cada nueva exposición al hidrógeno. La razón está fuera del alcance de este trabajo, pero una posible solución basada en introducir una película de óxido metálico entre el sustrato vítreo y el Pd, incrementa el tiempo de respuesta.

Característica evaluada	**Sensor "A":** ***Red Bragg con capa gruesa de Pd***	**Sensor "B":** ***Fibra estrechada con capa fina de Pd***	**Sensor "C":** ***Microespejo con capa fina de Pd***
Mecanismo de medida	Deriva de longitud de onda por expansión del Pd	Cambio del índice de refracción del Pd	Cambio del índice de refracción del Pd
Respuesta a 300K	90 segundos	16 segundos	Errática
Respuesta a 240K	900 segundos	140 segundos	No medida
Reproducibilidad	Buena	Baja	Muy baja
Repetitividad	SI	SI	NO
Multiplexabilidad	SI	NO	NO
Robustez	Fácil de manejar	Delicado	Fácil de manejar
Costo (tiempo fabricac.)	Muy alto (40 hrs.)	Alto (8 hrs.)	Muy bajo (20 sensores/hr)

Tabla 2.- Resumen comparativo de las prestaciones de los tres tipos de sensores de hidrógeno investigados.

En la tabla 2 se resumen los comportamientos generales de los tres sensores considerados y obtenidos durante el programa experimental.

En la figura 3 se presenta un ejemplo de los múltiples ensayos realizados para investigar el comportamiento de absorción/desorbción de hidrógeno correspondiente al sensor tipo "A" (fibra óptica con una red de Bragg grabada y recubierta localmente de Pd). Se ensayaron diferentes espesores de película de Pd, temperatura operativa y concentraciones de hidrógeno, poniéndose de manifiesto la gran influencia de la temperatura operativa en la velocidad de respuesta del sensor. En la citada figura 3 está representada la deriva o corrimiento en pm de la longitud de onda de Bragg en función del tiempo, para el sensor inmerso en una atmósfera con el 5% en peso de hidrógeno a una temperatura de 296K, habiéndose incluido varios ciclos de absorción (líneas ascendentes) y desorbción (líneas descendentes), al retirar la atmósfera de hidrógeno y purgar con una corriente de nitrógeno gaseoso puro.

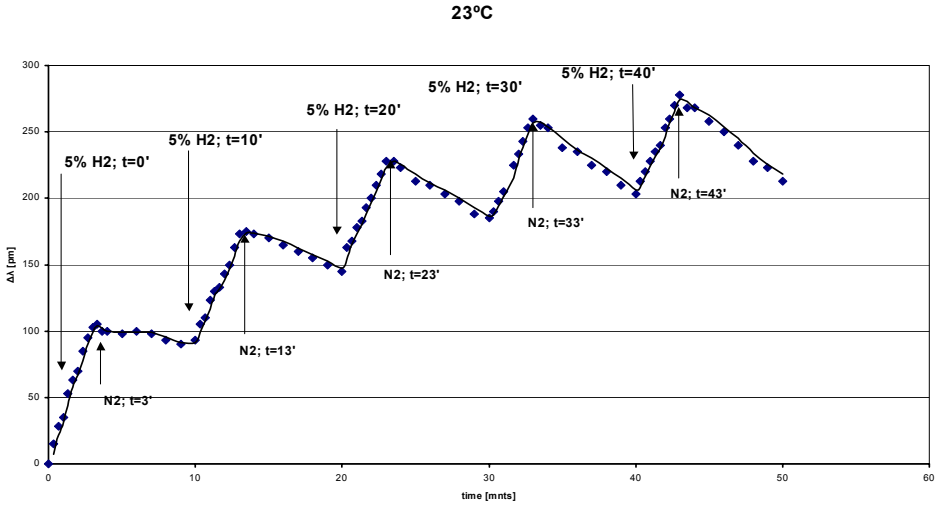


Figura 3.- Deriva de la longitud de onda de Bragg con sucesivos ciclos de absorción/desorbción de hidrógeno para un sensor "Tipo A" y a temperatura operativa de 296K.

4. CONCLUSIONES

Considerando los sensores "dobles" deformación – temperatura, el conjunto de ensayos e investigaciones realizados han puesto de manifiesto la capacidad de este tipo de sensor para trabajar de forma satisfactoria en el intervalo de temperaturas comprendido entre 20K y 365K. Han sobrevivido, operando correctamente, al ciclado térmico y mecánico sufrido y las condiciones y tecnologías de embebimiento y protección del sensor de temperatura han resultado apropiadas. La repetitividad de las medidas resultó excelente, obteniéndose diferencias menores de 2,5K a 20K de temperatura operativa, diferencias que son del orden del intervalo de repetitibilidad del equipo de medida utilizado.

En relación con los sensores de hidrógeno, puede concluirse que el mejor equilibrio de características se obtiene con sensores del tipo "A" (fibra óptica con una red de Bragg grabada y recubierta localmente de Pd). Una respuesta a 23ºC de 30 pm/minuto, disminuye hasta 3 pm/minuto a 0ºC, no pareciendo que el tiempo de respuesta esté condicionado de forma evidente por la concentración de gas hidrógeno. El sensor no puede considerarse más que como puramente "cualitativo", es decir, detecta la presencia de hidrógeno en su entorno, pero no parece poder dar información fiable sobre la presión parcial o porcentaje de hidrógeno presente. Se observa una absorción contínua de hidrógeno unida a una deriva lineal de la longitud de onda de Bragg con el tiempo de exposición.

Se ha logrado poner a punto una tecnología que permite embeber el sensor de hidrógeno en un laminado de material compuesto, encapsulándolo en un microtubo de polímero reforzado con fibras de carbono que protege mecánicamente al sensor y evita su contaminación mediante moléculas orgánicas, sin restarle capacidad de medida.

Como contratiempo fundamental hay que indicar que la respuesta del sensor a temperaturas bajas es muy deficiente, detalle puesto de manifiesto en los ensayos realizados y que puede fundamentarse teóricamente [4], de acuerdo con la cinética química de absorción de hidrógeno por el paladio, llegándose a la conclusión de que no parece factible mejorar esta respuesta.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado bajo contrato con la Agencia Espacial Europea, en el marco del proyecto Nº 16199/02/NL/ND. Los autores quieren agradecer sinceramente la colaboración, esfuerzo y trabajo de cuantos compañeros han contribuido al logro de los resultados presentados.

REFERENCIAS

1. M.A. BUTLER, D. GINLEY, "Hydrogen sensing with palladium-coated optical fiber", *J. Applied Physics, 64 (1998).*
2. J. VILLATORO, A. DIEZ, J.L.CRUZ, M. ANDRES, "Highly sensitive optical hydrogen sensor using circular Pd-coated singlemode tapered fibre", *Electronics Letters 37,nº16 (2001).*
3. X.BEVENOT, A.TROUILLET, C. VEILLAS, H. GAGNAIRE, M. CLEMENT, "Hydrogen leak detection using an optical fibre for aerospace applications", *Sensors and Actuators B 67(2000)*.
4. M. LISCHKA and A. GROß, "Hydrogen on palladium: A model system for the interaction of atoms and molecules with metal surfaces" *Recent Developments in Vacuum Science and Technology*, 2003: 111-132 ISBN: 81-7736-118-X.
5. A.GÜEMES, M. FRÖVEL, J.M.PINTADO, I.BARAIBAR, E. DEL OLMO, *"Fiber optic sensors for hydrogen cryogenic tanks", Second European Conference on Structural Health Monitoring, Munich, (julio 2004).*

Protección frente a la Oxidación de Nanofibras de Carbono.

F. Rubio[a], N. Enríquez[a], S. Chaabo[a], C. Merino[b], R. Peña-Alonso[a], J. Rubio[a].

[a] Departamento de Química-Física de Superficies y Procesos. Instituto de Cerámica y Vidrio. CSIC. Madrid. C/Kelsen, 5. Campus Cantoblanco. 28049. Madrid.
[b] Grupo Antolín Ingeniería. Ctra. Madrid-Irún, km. 244,8. 09007. Burgos.

RESUMEN

En este trabajo se han llevado a cabo distintos tratamientos de protección de nanofibras de carbono para evitar su oxidación en atmósfera de aire a elevadas temperaturas. El procedimiento seguido ha sido el de recubrirlas mediante capas de sílice amorfa depositadas por el proceso sol-gel. Antes de realizar la deposición se procedió a seguir la cinética de la reacción entre el TEOS (tetraetil ortosilicato) y el agua en medio ácido con el fin de que todas las capas depositadas presentase una hidrólisis completa de todas las moléculas del citado alkóxido y en donde la polimerización entre los distintos monómeros y/o oligómeros no fuera excesiva. Las capas depositadas se trataron previamente para conseguir su consolidación y posteriormente fueron caracterizadas las nanofibras recubiertas mediante análisis termogravimétrico y espectroscopia infrarroja. La cinética de la oxidación de las nanofibras se siguió utilizando distintos modelos (Ozawa, Friedman, Kissinger, etc.,) mediante los cuales se obtuvieron los valores de las energías de activación del proceso, y además se calcularon los valores de IDT (Initial Decomposition Temperature) e IPDT (Integral Procedure Decomposition Temperature). Los resultados mostraron como la resistencia de las fibras se puede incrementar en al menos 100 ºC e, incluso pueden encontrarse fibras que no combustionen hasta temperaturas superiores a los 1000 ºC cuando las fibras sin recubrir no resisten más de 500 ºC.

1. INTRODUCCIÓN

No cabe duda de que cada día existe más interés en la utilización de nanotubos (NTC) y nanofibras (NFC) de carbono para una gran cantidad de aplicaciones [1]. El problema existente hoy en día está fundamentalmente en que mientras que los NTC se obtienen a escalas de producción muy pequeñas (laboratorio) sin embargo las NFC son obtenidas a escala industrial, lo que les hace mucho más accesibles y a precios muy competitivos. Por lo tanto hasta que los NTC sean producidos a costes relativamente bajos es necesario continuar con el desarrollo y las aplicaciones de las NFC [2].
Tanto las NFC como los NTC presentan excelentes propiedades mecánicas por lo que su utilización como refuerzo en composites de matriz polimérica está más que justificada [2]. Sin embargo cuando NFC como NTC se intentan utilizar en composites de matriz metálica, vítrea o cerámica, la temperatura de procesado da lugar a que gran parte del material se pierda por reacciones con la matriz inorgánica [3]. Para evitar este inconveniente son cada vez más los procesos que intentan utilizar bajas temperaturas, si bien dichos procesos no son muy accesibles [4]. En el trabajo que aquí se presenta se

han realizado recubrimientos de NFC mediante el proceso sol-gel y se ha determinado la resistencia a la oxidación de dichas NFC con el fin de que las mismas puedan ser utilizadas en matrices inorgánicas a elevadas temperaturas presentando la mínima

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materiales y métodos

Las NFC utilizadas en este trabajo han sido las denominadas GANF1 de la empresa Grupo Antolín, S.A. Las propiedades y características de estas NFC han sido recogidas en otras publicaciones de este Congreso por lo que no se dan aquí.
Las NFC fueron recubiertas por capas de SiO_2 mediante el proceso sol-gel. Para ello se emplearon mezclas de TEOS (tetraetil ortosilicato), H_2O y EtOH (etanol). Las relaciones molares se recogen en la Tabla 1. El proceso de recubrimiento se llevó a cabo en matraz con agitación magnética a 25 ºC y durante 15 s. Las fibras fueron utilizadas tal y como se recibieron, no llevándose a cabo ningún tipo de tratamiento adicional. Una vez recubiertas las NFC, éstas se secaron en estufa a 50 y 100 ºC hasta no observar pérdida de peso. Finalmente las NFC se pirolizaron a 400 ºC durante 2 horas en horno tubular de alúmina. Las NFC así obtenidas se guardaron en desecador hasta realizar las medidas correspondientes en distintos equipos instrumentales tal y como se indica a continuación.

Tabla 1.- Composiciones utilizadas en el proceso sol-gel

Reacción	Nombre	Relaciones molares	
		H_2O/TEOS	EtOH/TEOS
1	HTE-24	2	4
2	HTE-44	4	4
3	HTE-104	10	4
4	HTE-204	20	4
5	HTE-210	2	10
6	HTE-220	2	20
7	HTE-240	2	40

2.2 Instrumentación

Los equipos utilizados para caracterizar a las NFC recubiertas fueron un espectrofotómetro de infrarrojo FT-IR (1760X, Perkin-Elmer), un analizador térmogravimétrico TG (Pyris, Perkin-Elmer) y un analizador de adsorción de nitrógeno (Tristar, Micromeritics). Las medidas FT-IR se realizaron en pastillas de KBr utilizando 1 mg de NFC; las medidas TG se realizaron en crisol de Pt, atmósfera de aire y diferentes velocidades de calentamiento hasta la temperatura máxima de 1000 ºC; la adsorción de nitrógeno se realizó a 77 K en todo el intervalo de presiones parciales y habiendo desgasificado previamente la muestra a 150 ºC durante 18 horas.

3. RESULTADOS

3.1. Espectroscopía infrarroja

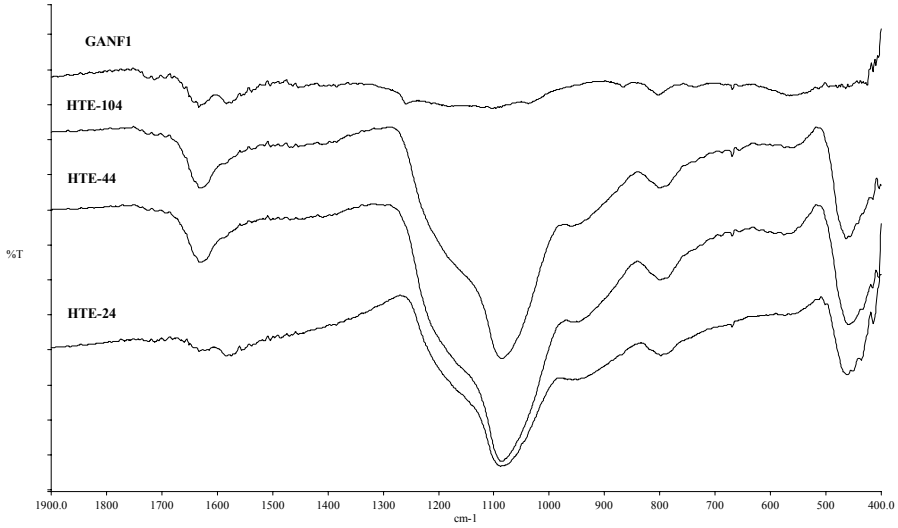


Fig. 1.- Espectros FT-IR de las nanofibras de carbono originales y recubiertas.

En la Figura 1 se puede observar como las nanofibras una vez recubiertas por capas de TEOS las bandas de absorción IR fundamentales solamente corresponden a enlaces típicos del Si-O. Así los picos más intensos son los que aparecen a 1100, 800 y 460 cm^{-1} y que son debidos a enlaces Si-O-Si. El hombro a 1160 cm^{-1} también es debido a los anteriores enlaces, mientras que el pico de intensidad media sobre los 960 cm^{-1} corresponde a enlaces Si-OH, indicando que no todo el TEOS hidrolizado ha policondensado. Este resultado es similar al observado cuando se preparan geles de sílice a partir de TEOS [5].

Sobre los 1630 cm^{-1} aparece una pequeña banda (que en algunos casos es más intensa) debida a la vibración H-O en moléculas de agua, bien provenientes del KBr utilizado en la preparación de la pastilla o bien debidas a agua que no ha sido eliminada de la muestra secada a 120 ºC. Se puede apreciar que las nanofibras poseen también una pequeña banda sobre los 1580 cm^{-1}, banda que aparece en el espectro de la muestra HTE-24, es decir la que mayor proporción de nanofibras contiene. Este resultado indica que las nanofibras han quedado recubiertas por el gel de sílice, lo que corrobora el color del material obtenido.

Las nanofibras así recubiertas fueron sometidas a un tratamiento térmico en atmósfera de aire y a distintas velocidades de calentamiento para así determinar su estabilidad térmica tal y como más tarde se comentará. El residuo obtenido en dicho tratamiento fue también analizado por FT-IR y los espectros más representativos se recogen en la Figura 2. En ellos pueden observarse las mismas bandas comentadas anteriormente y relativas a los enlaces Si-O-Si, se observa que aun se mantiene el

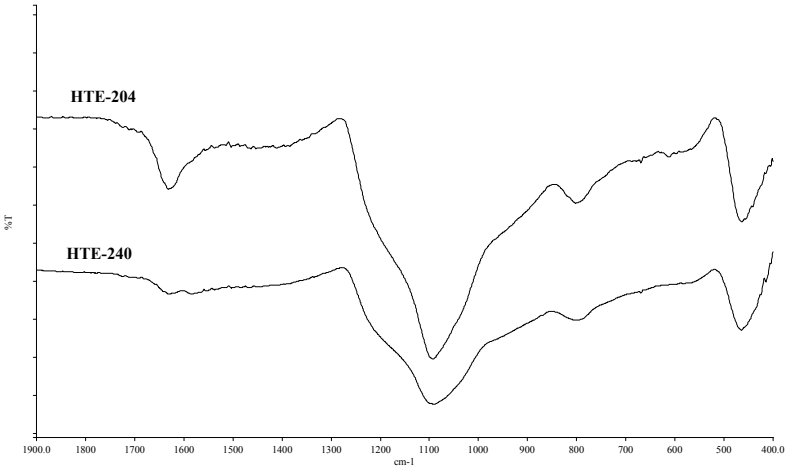


Fig. 2.- FT-IR de nanofibras recubiertas y tratadas a 800 ºC.

hombro sobre los 960 cm^{-1} si bien en este caso dicho hombro debe corresponder más a una estructura de la sílice tipo cristobalita más que a grupos Si-OH, y en uno de los casos, en concreto en la muestra HTE-240, se aprecia todavía la banda situada a 1580 cm^{-1} y originada por las nanofibras de carbono GANF1, lo que permite suponer que dichas nanofibras se mantienen a la temperatura de 800 ºC cuando está recubiertas por gel de sílice [5].

3.2. Adsorción de nitrógeno

En la Figura 3 se muestran algunas de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno en las nanofibras originales (GANF1) y las recubiertas por capas de sílice. Dichas isotermas corresponden a las muestras pirolizadas a 400 ºC antes de ser sometidas al tratamiento de oxidación para determinar su estabilidad térmica. Las nanofibras GANF1 presentan una isoterma del tipo IV según la clasificación de BET correspondiente a un sólido con mesoporos debido al ciclo de histéresis que se aprecia bastante bien [6]. Además la distribución de mesoporos es amplia en un gran intervalo de tamaños de poro. Por el contrario, cuando las nanofibras son recubiertas por capas de sílice (en donde tanto el contenido en agua como en etanol son bajos, muestras HTE-44, 204 y 210 en la Fig. 3.) las isotermas corresponden al tipo I de la clasificación de BET [6], es decir son sólidos microporosos (tamaño de poro inferior a 2 nm). Este resultado indica que el gel de sílice ha recubierto toda la nanofibra no siendo accesible el nitrógeno a los poros de la nanofibra original existente en el interior del recubrimiento. Sin embargo cuando el recubrimiento se lleva a cabo con contenidos altos de alcohol, la isoterma resultante presenta características de los tipos I y IV, es decir las nanofibras no han sido completamente recubiertas por el gel de sílice o bien en el caso de que si que hayan sido recubiertas el espesor de la capa es tan pequeño que las moléculas de nitrógeno tienen acceso a los poros de la nanofibra, de ahí que se observen los dos tipos de porosidad (micro y mesoporosidad) en la isoterma.

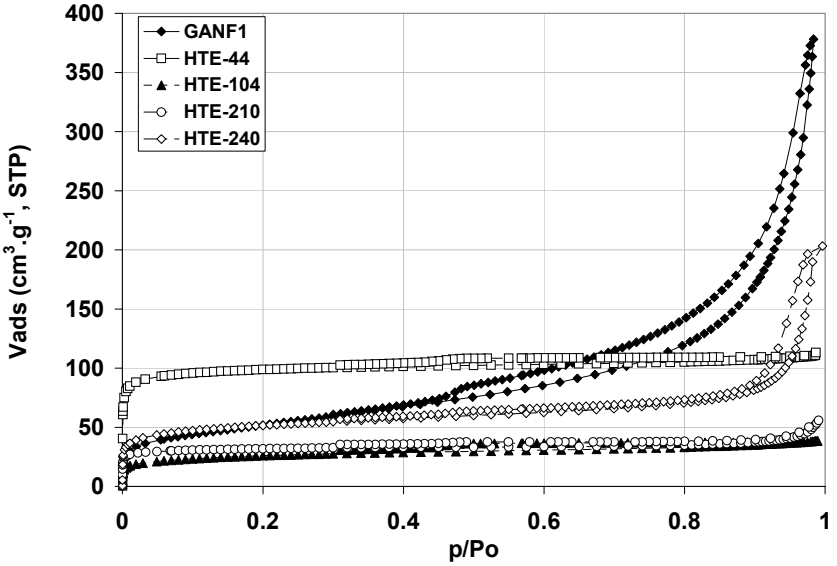


Fig. 3.- Isotermas de adsorción de Nanofibras de Carbono recubiertas.

A partir de estas isotermas (así como de las no mostradas aquí) se procedió a calcular la superficie específica (Se) de las nanofibras originales y de las recubiertas [6]. Los valores se recogen en la Tabla 2 junto con los obtenidos a partir de los ensayos de estabilidad térmica. En esta Tabla se puede apreciar como las nanofibras recubiertas poseen mayores valores de Se que las originales y a su vez al aumentar el contenido en agua en la reacción la Se aumenta ligeramente, pero si se aumenta el alcohol la Se disminuye incluso por debajo de los valores que posee la nanofibra original GANF1. Este resultado indica que para bajos contenidos en alcohol la nanofibra se recubre con una capa gruesa de gel de sílice, mientras que para altos contenidos en alcohol el gel de sílice penetra en los poros de la nanofibra y elimina superficie (es decir elimina poros).

3.3. Análisis termogravimétrico

En la Figura 4 se muestran los termogramas de las nanofibras originales (GANF1) así como de éstas recubiertas con capas de sílice preparadas con distintas relaciones molares de los reactivos dados en la Tabla 1. La nanofibra original es la que presenta la mayor pérdida de peso y seguidamente están las nanofibras recubiertas donde puede comprobarse como al aumentar la relación molar tanto de agua como de alcohol dicha pérdida también aumenta. Por el contrario aquella relación que menor contenido posee en agua y alcohol es la que menor pérdida presenta y a su vez es la que a la temperatura de 1000 ºC aún no se ha perdido todo el peso. Este resultado está relacionado con la mayor cantidad de gel depositado sobre la superficie de las nanoribras y debe atribuirse o bien a que las nanofibras se queman (degradan) a mayor temperatura por efecto protector del gel de sílice o bien a que es el propio gel el que necesita altas temperaturas

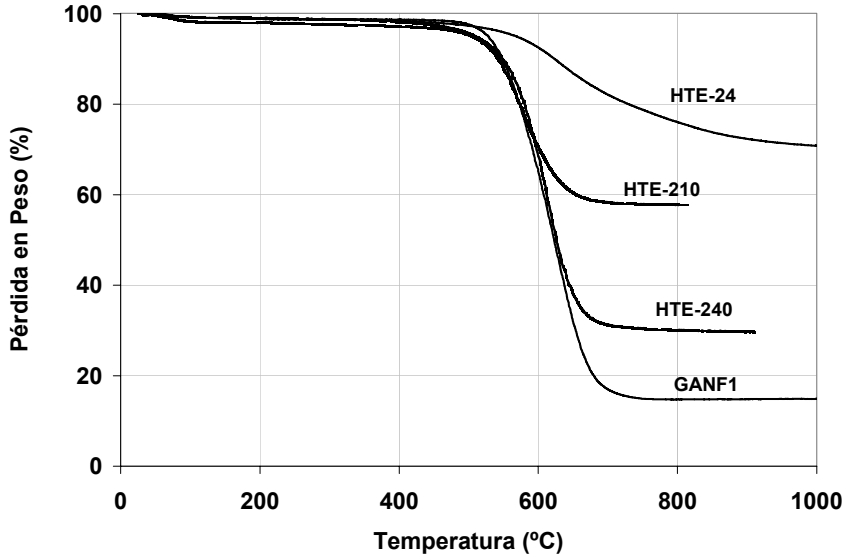


Fig. 4.- Termográmas de las nanofibras originales y recubiertas.

para su consolidación final pudiéndose dar el cado de que las nanofibras se hayan degradado a menores temperaturas.

Para determinar la estabilidad térmica de las nanofibras recubiertas se utilizó el método de Kissinger el cual determina la energía de activación mediante el ajuste a una recta en la que se representa el cociente entre la velocidad de calentamiento y la temperatura máxima de conversión frente a dicha temperatura máxima, asumiendo que dicha temperatura corresponde al máximo obtenido en la derivada de las curvas termogravimétricas de la Figura 4. A partir de la pendiente se obtiene la energía de activación Ea. En la Figura 5 se presentan los resultados obtenidos para dos de las muestras en las que se ve que el ajuste es superior a 0.997.

Por otro lado, a partir de las curvas de los termogramas obtenidos para cada muestra se han calculado también la temperatura de descomposición inicial (ITD) y el procedimiento integral de la temperatur de descomposición (IPDT). Tanto las ecuaciones utilizadas para los calculos de Ea como de ITD e IPDT han sido expuestas en otro trabajo en este mismo Congreso por lo que no van a ser explicadas aquí [7].

En la Tabla 2 se recogen los valores obtenidos de las distintas variables calculadas por adsorción de nitrógeno o termogravimetría para las nanofibras recubiertas. En dicha Tabla también se dan los valores del espesor medio (en nanómetros) de la capa o recubrimiento de gel de sílice existente en la superficie de las nanofibras. Dicho valor se ha calculado a partir de los resultados obtenidos mediante el análisis termogravimétrico en el punto de mayor temperatura de análisis, es decir donde se supone que ya toda la nanofibra ha sido quemada y lo único que queda es el residuo de sílice procedente del

recubrimiento. Se ha supuesto que la densidad de dicha capa es de 2.4 $g.cm^{-3}$ como corresponde a vidrios de sílice pura.

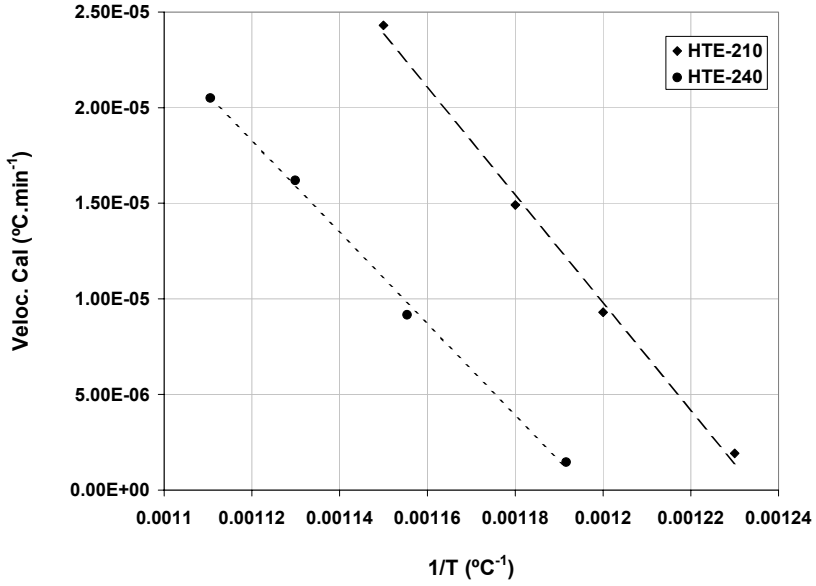


Fig. 5.- Determinación de la Energía de Activación por el método de Kissinger.

Tabla 2.- Resultados obtenidos para las nanofibras originales y recubiertas

Nombre	**Se** ($m^2.g^{-1}$)	**Ea** ($kJ.mol^{-1}$)	**ITD** (ºC)	**IPDT** (ºC)	**Tmx** (ºC)	**Espesor** (nm)
GANF1	180	188	480	690	630	-
HTE-24	230	170	420	3700	625	11
HTE-44	251	210	365	2200	625	8
HTE-104	265	220	450	1600	600	6
HTE-204	293	230	450	1300	570	3
HTE-210	204	225	410	1400	600	7
HTE-220	191	205	460	900	590	4
HTE-240	162	250	440	830	620	4

4. DISCUSIÓN

De acuerdo a los resultados recogidos en la Tabla 2 se puede comprobar como todas las nanofibras recubiertas poseen mayores energías de activación que las nanofibras GANF1 originales, lo que en principio indica una mayor estabilidad térmica o mayor resistencia a la oxidación. Esto confirma el resultado obtenido por otros autores que han

llevado a cabo el mismo procedimiento para aumentar la resistencia a la oxidación de fibras de carbono micrométricas comerciales [ ].
En cuanto a la variación de la energía de activación con el espesor de la capa depositada se puede observar como bajos recubrimientos son los que proporcionan mayores valores, es decir se requeriría utilizar altas relaciones molares de agua o de alcohol en la reacción, relaciones que conllevan a bajas superficies específicas y que, como se comentó anteriormente, deben producir un recubrimiento homogéneo en toda la superficie de la nanofibra llegando a penetrar en algunos de los poros de la misma pero dejando otros accesibles al nitrógeno. Cuando el recubrimiento es elevado la energía de activación es menor y la superficie específica mayor. Este resultado parece indicar que posiblemente altas concentraciones de gel de sílice en la superficie de la nanofibra den lugar a reacciones con ella produciendo su degradación o bien puede ser debido a que en tales casos como muchos de los grupos hidroxilo aún no han sido condensados durante el tratamiento de degradación den lugar su condensación que genera agua y que a las altas temperaturas de tratamiento de lugar a la degradación dela nanofibra.
Finalmente los valores de IPDT están relacionados completamente con el espesor de la capa de sílice existente en las nanofibras más que con la temperatura de degradación.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha mostrado como el recubrimiento de nanofibras de carbono con geles de sílice que por condensación originan capas de sílice vítrea pude servir para mejorar la resistencia térmica de las nanofibras y por lo tanto ser utilizadas en aquellas aplicaciones en las que se requieran altas temperaturas. Se ha comprobado como los recubrimientos que mejor comportamiento presentan son los de menor espesor pudiendo ser debido este resultado a la presencia de grupos hidroxilo que por generar agua a alta temperatura ésta ataque a la nanofibra y dé lugar a una menor estabilidad térmica. No obstante en todos los casos siempre la estabilidad térmica de las nanofibras recubiertas ha sido mayor que la de las nanofibras sin recubrir.

6. bibliografía

[1] E. T. Thostenson, Ch. Li, T.-W. Chou. *Comp. Sci. Tech.* 65 (2005) 491-516
[2] C. Merino, J.L. González, P. Soto, I. Martín-Gullón, J. Vera, A. Monzón, I. Barrena, J.M. Gómez de Salazar. Libro de este Congreso AEMAC 2005. Valencia.
[3] J. DiMaio, S. Rhyne, Z. Yang, K. Fu, R. Czerw, J. Xu, S. Webster, Y.-P. Sun, D.L. Carroll, J. Ballato. *Information Sciences* 149 (2003) 69 –73
[4] Cs. Balazsi, Z. Shen, Z. Konya, Zs. Kasztovszky, F. Weber, Z. Vertesy, L.P. Biro, I. Kiricsi, P. Arato. *Comp. Sci. Tech*. 65 (2005) 727–733.
[5] F. Rubio, J. Rubio and J.L. Oteo. *Spectroscopy Letters*, **31** (1), 199-219, 1998.
[6] S. J. Gregg and K.S.W. Sing, *"*Adsorption Surface Area and Porosity*"*. Ed. Academic Press, London, 1982, p. 94, 477
[7] D. Soriano, A. Mazo, J. Rubio, F. Rubio, J. L. Oteo. Libro de este Congreso AEMAC 2005. Valencia

Caracterización de la Energía Dispersiva de la Superficie de Nanofibras de Carbono Modificadas Térmicamente.

I. Martín-Gullón[a], J. Rubio[b], C. Merino[c], Mª. J. Sánchez[b], R. Peña-Alonso[b], J. L. Oteo[b]

[a] Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Alicante.03080 Alicante.
[b] Departamento de Química-Física de Superficies y Procesos. Instituto de Cerámica y Vidrio. CSIC. Madrid. C/Kelsen, 5. Campus Cantoblanco. 28049. Madrid.
[c] Grupo Antolín Ingeniería. Ctra. Madrid-Irún, km. 244,8. 09007. Burgos.

RESUMEN

En este trabajo se han llevado a cabo distintos tratamientos de modificación la superficie de nanofibras de carbono y posteriormente se ha cuantificado la energía superficial dispersiva de dichas nanofibras modificadas. La caracterización se ha llevado a cabo mediante cromatografía inversa gás-sólido a dilución infinita y mediante adsorción de nitrógeno. Se han utilizado tres tipos de nanofibras diferentes y se ha encontrado que los valores de la energía superficial varían de una fibra a otra así como los valores máximos son dependientes de la temperatura de tratamiento y de la energía superficial inicial de las nanofibras, pero no lo son de la superficie específica inicial de las mismas ni de la superficie específica creada durante el tratamiento de modificación. En todos los casos se ha encontrado que existe un máximo de energía superficial y que a la mayor temperatura de tratamiento prácticamente dos de las tres nanofibras presentan baja energía superficial o, lo que es lo mismo, que gran parte de los grupos activos superficiales han sido eliminados.

1. INTRODUCCIÓN

No cabe ninguna duda de que los materiales compuestos o composites han supuesto un gran avance tanto científico como tecnológico [1]. Hoy en día muchos de los materiales que se utilizan en la vida diaria son realmente composites. Desde que "echaron a andar" los composites cada vez son más las requerimientos que se les pide y, por lo tanto, que se buscan en ellos. En este sentido evolucionaron tanto los desarrolllos de nuevas fibras como los de nuevas matrices. En los últimos años han aparecido los denominados nanotubos de carbono (NTC) los cuales utilizados como refuerzos en matrices poliméricas les permitirían alcanzar propiedades mecánicas (y otras también) extraordinarias [2]. Solamente decir que el módulo de elasticidad de los NTC se supone que es del orden de 1 a 1.5 TPa, es decir varias veces superior al de las mejores fibras actualmente utilizadas. Sin embargo los NTC hoy en día se producen solamente a escala de laboratorio, su precio es elevado y las aplicaciones que con ellos se alcanzan están fuera del campo de los composites. Materiales muy similares a los NTC son las nanofibras de carbono (NFC) las cuales poseen diámetros bastante inferiores a los de las fibras convencionales pero son también algo superiores a los de los NTC [3]. En este sentido las propiedades de las NFC son intermedias a las de los NTC y a las de las

fibras convencionales. La ventaja de las NFC es que hoy en día se producen de forma continua e industrial con lo que su disponibilidad es muy grande y su precio es aceptable y por ello pueden ser utilizadas para desarrollar composites con elevado valor añadido.
Uno de los inconvenientes tanto de las NFC como de los NTC es su difícil dispersión en cualquier medio. En este sentido diferentes investigaciones se han llevado a cabo para conseguir modificar su superficie y alcanzar mejores dispersiones. Por otro lado, numerosos trabajos se han centrado en la creación de centros activos para aumentar la interacción entre NFC/NTC y matrices poliméricas en composites. En el trabajo que aquí se presenta se ha estudiado el efecto del tratamiento en atmósfera oxidante en la energía superficial de NFC.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Material y tratamientos de oxidación.

Las NFC estudiadas han sido las denominadas HM1, HM2 y GANF1, todas ellas fabricadas por el Grupo Antolín, S.A. Estas fibras fueron utilizadas tal y como se recibieron. Las NFC se trataron a las temperaturas de 300, 400 y 500 ºC durante 1 hora en un horno mufla en atmósfera de aire. Las NFC se colocaron en crisoles de alúmina y se calentaron a la velocidad de 10 ºC.min^{-1}. Se determinó la pérdida de peso sufrida en el tratamiento. Las NFC tratadas se guardaron en desecador hasta su utilización.

2.2 Instrumentación y métodos de medida.

Las NFC originales y las modificadas se caracterizaron mediante adsorción de nitrógeno (equipo Tristar, Micromeritics), microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM, Hitachi 7200) y cromatografía inversa gas-sólido a dilución infinita (IGC-ID, Autosystem, Perkin-Elmer). Para las medidas de adsorción de nitrógeno las NFC se desgasificaron a 180 ºC durante 18 horas. La adsorción se realizó a 77 K en el intervalo 0-1 de presión parcial. Por otro lado la observación mediante FE-SEM se realizó sobre las fibras depositadas directamente sin dispersión alguna. Finalmente la caracterización por IGC-ID se realizó en columnas cromatográficas desgasificadas a 180 ºC durante 18 horas utilizando He como gas portador. Las medidas se realizaron a 160 ºC y un flujo de 20 ml.min^{-1}. Se utilizaron como moléculas sonda los n-alcanos n-pentano a n-octano en los cálculos de la energía superficial, y los alcanos ramificados y cíclicos para el cálculo de la nanorrugosidad. Dichas moléculas se inyectaron utilizando una jeringa Hamilton de 1 μl. Cada punto experimental es la media de al menos 5 inyecciones distintas y todas ellas de la mínima altura (mV) detectable con el cromatógrafo.

3. RESULTADOS

3.1. FE-SEM

La Figuras 1 muestra tanto a las NFC originales como a las tratadas a diferentes temperaturas. Se muestran solamente los tratamientos a 500 ºC a 1 y 4 horas puesto que son los más representativos, pudiendo decirse que los tratamientos a temperaturas inferiores o tiempos intermedios presentan microestructuras similares.

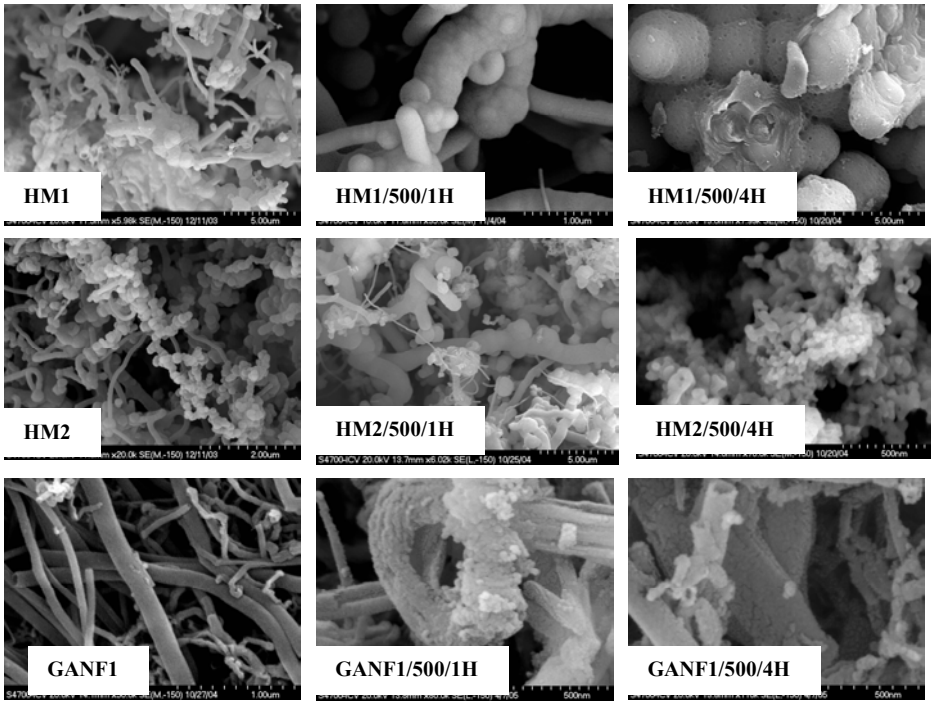


Figura 1.- Microfotografías de las Nanofibras de Carbono originales y oxidadas

En estas fotografías puede observarse el efecto de la oxidación en la microestructura de las mismas. Así las HM1 y HM2 presentan una importante degradación con la temperatura de oxidación, mientras que en la GANF1 la degradación es menor. Así puede comprobarse como las HM1 y HM2 que al ser obtenidas poseen una pequeña proporción de parte no fibrada, al ser oxidadas a 500 4 horas las nanofibras ha prácticamente desaparecido mientras que la parte no fibrosa se mantiene aunque con un elevado ataque superficial. Este efecto debe provocar modificaciones superficiales en las NFC, modificaciones que han sido estudiadas mediante adsorción de nitrógeno e IGC-ID.

3.2. Adsorción de nitrógeno

En las Figuras 2 y 3 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de las NFC originales y de las oxidadas a 500 ºC 4 horas, respectivamente. Todas estas isotermas son de tipo IV según la clasificación BDDT en las que es posible observar un pequeño ciclo de histéresis indicativo de la presencia de mesoporosidad (poros con tamaños comprendidos entre 2 y 50 nm). De nuevo no se muestran el resto de las isotermas de las diferentes NFC tratadas puesto que las curvas son prácticamente similares a las mostradas aquí.

A partir de estas isotermas se han calculado los valores de la superficie específica (BET) y de la superficie correspondiente a los mesoporos de acuerdo con el método de BJH en el cual se ha supuesto que los poros poseen geometría cilíndrica [4].

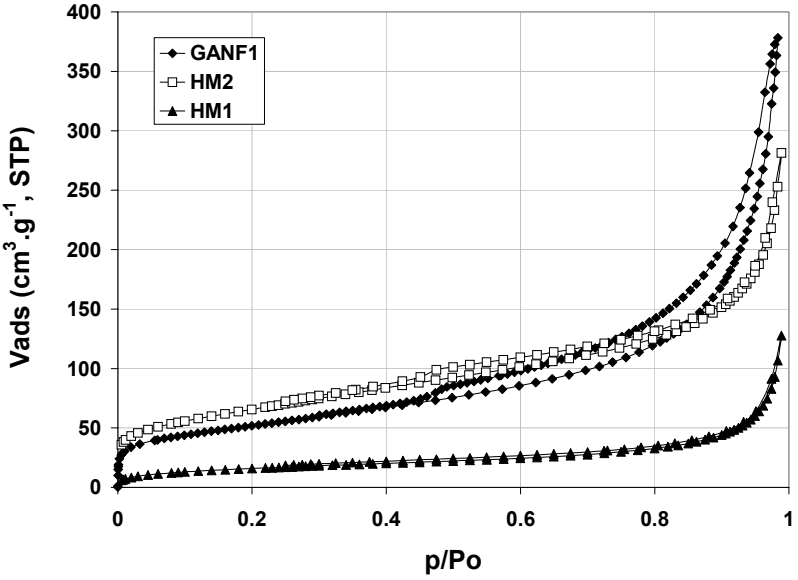


Figura 2.- Isotermas de adsorción-desorción de NFC. (HM2 y HM1 están multiplicadas por 10)

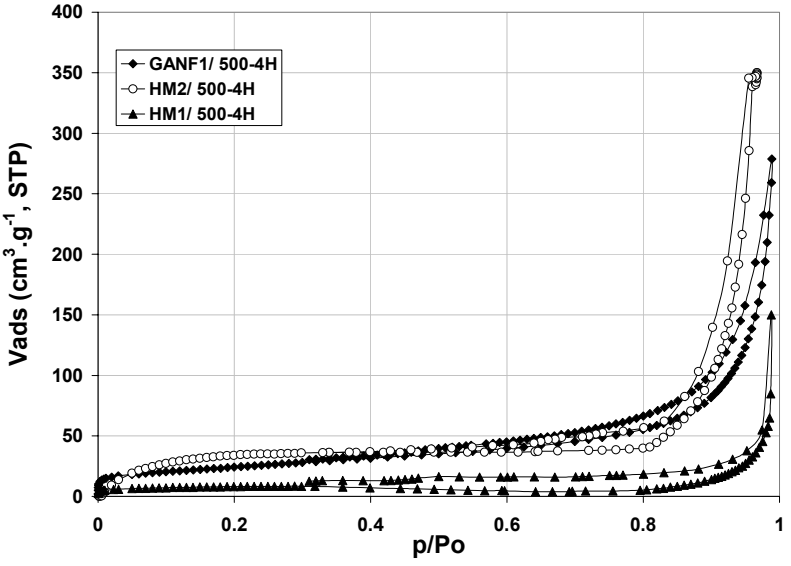
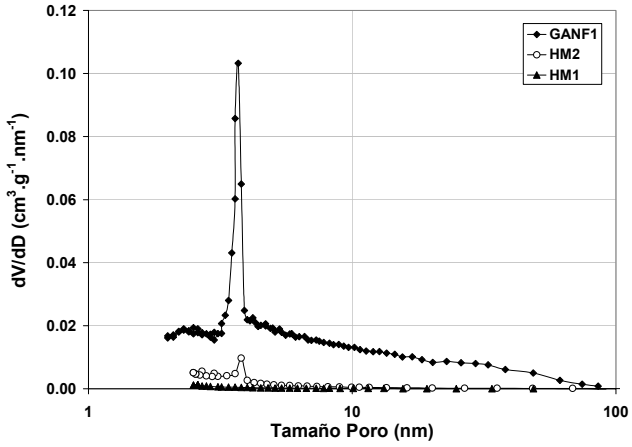


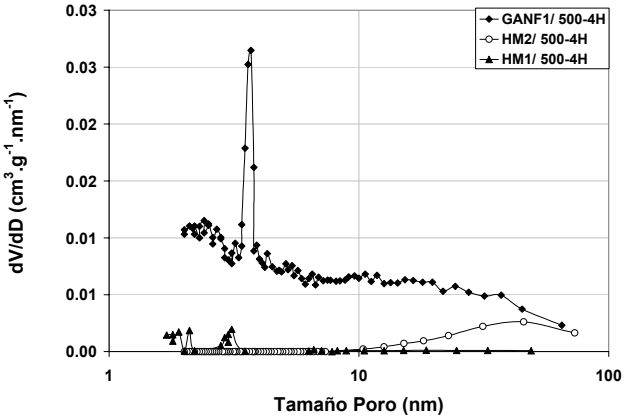
Figura 3.- Isotermas de adsorción-desorción de NFC oxidadas a 599 ºC 4 horas. (HM2 y HM1 están multiplicadas por 10)

En las Figuras 4 y 5 se muestran las distribuciones de poros de las muestras de NFC tanto originales como oxidadas a 500 ºC 4 horas, respectivamente.



Las distribuciones de poros muestran un pico centrado sobre los 3.7 nm y que puede corresponder a la poros específicos de dicho tamaño. Por otra parte se observa que la Ganf1 posee mayor volumen de poros que las otras dos NFC, siendo la HM1 la menor, lo que coincide con lo observado en las isotermas de adsorción.

Figura 4.- Distribuciones de Poros de NFC.

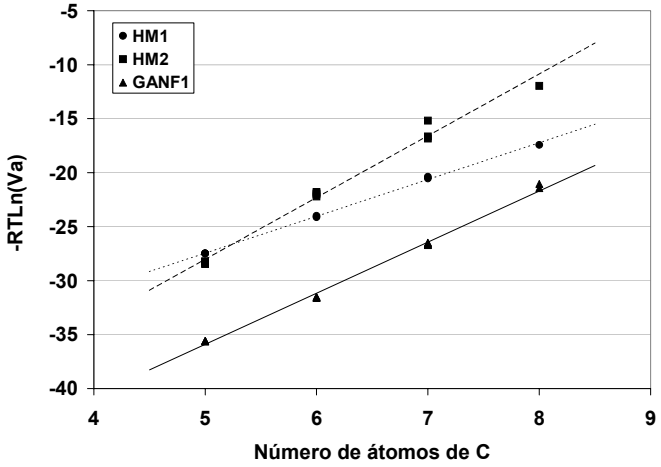


En las muestras oxidadas se observa fundamentalmente una disminución de la porosidad para las HM1 y HM2, presentando ésta última poros de bastante mayor tamaño (sobre los 50 nm).

Figura 5.- Distribuciones de Poros de NFC oxidadas a 500 ºC 4 horas.

3.3. IGC-ID

Las figuras 6 y 7 muestran la variación del volumen de retención de n-alcanos en función del tamaño de la molécula para las NFC originales y las oxidadas a 500 ºC 4 horas.



En esta figura se puede ver como la pendiente de las rectas es mayor para la HM2, seguida por la GANF1 y finalmente la HM1.
A partir de estas pendientes se han calculado las energías dispersivas de acuerdo a la ecuación de Doris y Gray [5]

Figura 5.- Determinación de la componente dispersiva en NFC.

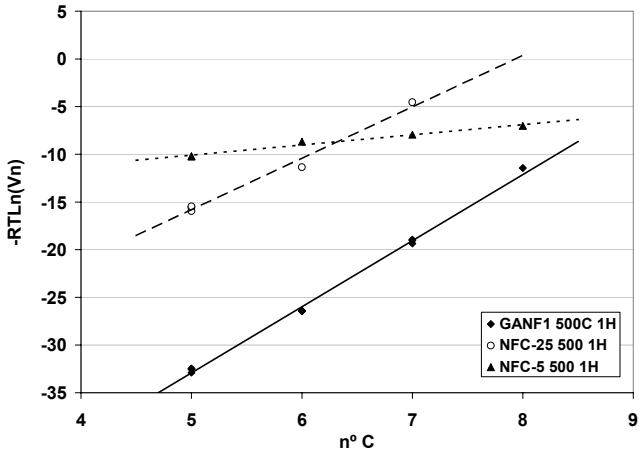


Figura 6.- Determinación de la componente dispersiva en NFC en NFC oxidadas.

Por otro lado, cuando las NFC se oxidan en atmósfera de aire cambia la tendencia de la pendiente, siendo ahora mayor en la GANF1 seguida por la HM2 y siempre en último lugar la HM1.
Como la energía superficial está relacionada con la pendiente de la recta, se puede concluir que en las nanofibras GANF1 dicha energía aumenta con el tratamiento.

4. DISCUSIÓN

Tal y como se ha podido comprobar en las figuras anteriores el tratamiento térmico en atmósfera de aire produce un importante efecto en las propiedades superficiales de las nanofibras de carbono. Dicho efecto es, a su vez, dependiente del tipo de nanofibra.
A partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno se han calculado los valores de la superficie específica de cada nanofibra estudiada. Por otro lado a partir de las pendientes de las rectas de las Figuras 5 y 6 se han calculado los valores de las energías

dispersivas de cada muestra, para lo cual se ha utilizado la ecuación de Doris y Gray comentada en otra comunicación de este mismo Congreso [ ]. En las figuras siguientes se recogen las evoluciones obtenidas para tales

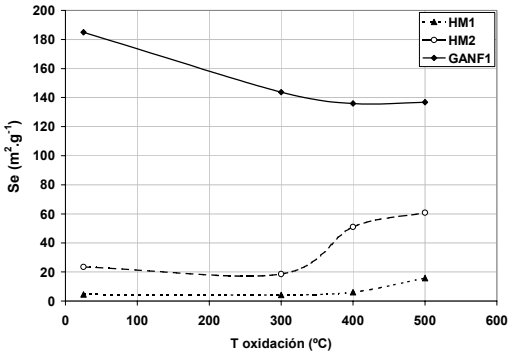


Figura 7. Superficie específica de NFC tratadas.

En esta Figura 7 se puede observar como la superficie específica de las nanofibras presenta comportamientos diferentes. Así aquellas que poseían carbono amorfo (HM1 y HM2) la superficie crece al ser oxidadas, sin embargo la GANF1 que es más grafítica presenta una disminución debido posiblemente a que su superficie se alisa con el

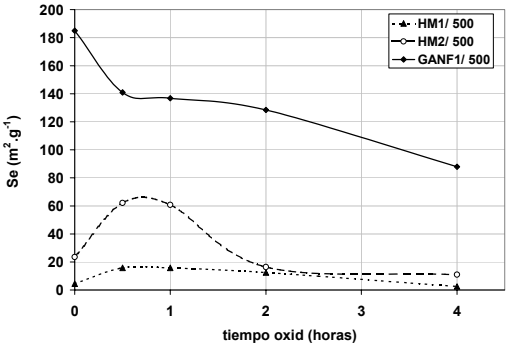


Figura 8. Superficie específica de NFC tratadas.

Por otro lado, el aumento del tiempo de tratamiento a una temperatura dada origina distinta variación en la superficie específica. Así mientras que la GANF1 siempre presenta una disminución, las otras dos nanofibras presentan un aumento a tiempos cortos para luego disminuir o estabilizarse para tiempos iguales o superiores a dos horas

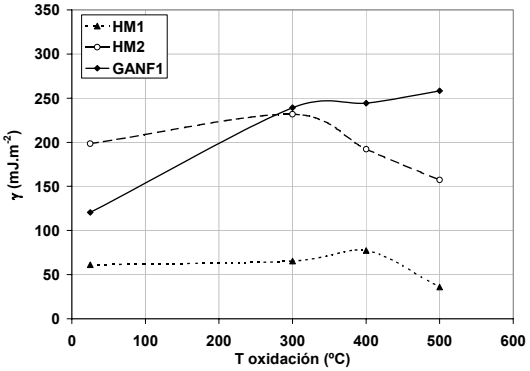


Figura 9.- Energía dispersiva de NFC

En cuanto a la energía superficial de las nanofibras se observa que aumenta con la temperatura de tratamiento hasta llegar a un máximo para las nanofibras HM1 y HM2, mientras que la GANF1 presenta un aumento continuo llegando a sobrepasar a la HM2 que inicialmente poseía la mayor energía superficial.

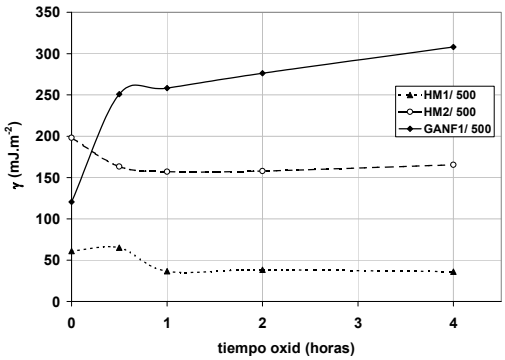


Figura 10.- Energía dispersiva de NFC tratadas

Por otro lado, cuando las nanofibras son tratadas a la máxima temperatura la energía varía de forma diferente. Así mientras que para las nanofibras GANF1 dicha energía continúa aumentando, para las otras dos nanofibras se observa una disminución inicial y luego una estabilización de la energía superficial.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha mostrado como los tratamientos térmicos en nanofibras de carbono producen efectos diferentes según sea el tipo de nanofibra utilizada. Así para nanofibras de baja o media superficie específica ésa puede aumentar con la temperatura o con el tiempo a una temperatura dada, mientras que para nanofibras de elevada superficie específica la superficie tiende a disminuir. Por el contrario, en nanofibras de alta superficie específica la energía superficial aumenta tanto con la temperatura como con el tiempo a dicha temperatura, por el contrario para nanofibras de baja y media superficie específica la energía superficial aumenta hasta una temperatura determinada y luego disminuye para mayores temperaturas, y por otro lado al aumentar el tiempo de tratamiento la energía tiende a disminuir.

Estos cambios en la energía superficial de las nanofibras de carbono deben ser muy tenidos en cuenta a la hora de procesar composites de matrices poliméricas capaces de interaccionar con los centros activos existentes en dichas nanofibras puesto que un aumento de la superficie específica no implica un aumento de la energía superficial y viceversa.

6. Bibliografía

[1] A. Miravete. "Materiales Compuestos". Ed. Universidad de Zaragoza. *2000.*

[2] S. Iijima. *Nature*. 354 (1991) 56 – 58.

[3] C. Merino, J.L. González, P. Soto, I. Martín-Gullón, J. Vera, A. Monzón, I. Barrena, J.M. Gómez de Salazar. Libro de este Congreso AEMAC 2005. Valencia.

[4] S. J. Gregg and K.S.W. Sing, "Adsorption Surface Area and Porosity". Ed. Academic Press, London, 1982, p. 94, 477

[5] G. M. Dorris and D. G. Gray, *J. Colloid Interface Sci*. 77, 353 (1980)

Estudio de la estabilidad térmica de nanocomposites fenólica-TEOS.

D. Soriano, A. Mazo, J. Rubio, F. Rubio, J. L. Oteo
Departamento de Química-Física de Superficies y Procesos, Instituto de Cerámica y Vidrio (C.S.I.C.), Universidad Autónoma de Madrid, España.

RESUMEN

En este trabajo se han preparado materiales nanocomposites híbridos a partir de mezclas de resina fenólica y tetraetilortosilicato (TEOS). Los materiales se han caracterizado mediante análisis termogravimétrico y espectroscopía infrarroja (FT-IR). Se han determinado así las temperaturas de descomposición térmica (≈ 420 ºC) y de máxima descomposición (≈ 520 ºC); así como los IPDT (Integral Procedure Descomposition Temperature). De igual modo, se han calculado y comparado parámetros cinéticos utilizando diversos métodos para cada nanocomposite. Finalmente se ha tratado de relacionar la E_a (≈ 150 kJ/mol para la resina pura y 110 kJ/mol para 20% en alcóxido) y el tiempo de vida media (τ) con la concentración de TEOS. Los resultados obtenidos han mostrado que para contenidos ≤ 20 %, los parámetros cinéticos disminuyen al aumentar la proporción de alcóxido; y para concentraciones > 20% la relación es inversa (con órdenes de reacción que varían desde valores próximos a 1.5 al 50 % de la conversión hasta $0.6< n <1.5$ para conversiones superiores al 50 %).

1. INTRODUCCIÓN

Las actuales demandas de materiales de altas prestaciones requieren del continuo desarrollo de compuestos que presenten una mayor resistencia a la oxidación para prolongar su tiempo de vida útil. Con la introducción de rellenos inorgánicos, ya sean nanoparticulas esféricas, nanotubos o disposición en multicapas, se han obtenido materiales híbridos orgánico-inorgánicos que han mejorado el comportamiento térmico y mecánico [1]. Durante la última década el proceso sol-gel ha prevalecido como el más importante en la fabricación de nanocomposites debido a la homogeneidad de sus estructuras, las elevadas áreas interfaciales, así como sus excepcionales propiedades. En función del tipo de interacción del componente inorgánico con el polímero tendremos, por un lado aquellos que se unan directamente formando enlaces covalentes, como es el caso del tetraetilortosilicato (TEOS), y por el otro aquellos que se entrecrucen o formen puentes de hidrógeno con la estructura reticular; siendo el caso, por ejemplo, de la poliimida [2].

El objeto de nuestro estudio ha sido el incorporar un alcóxido de silicio como el TEOS a la matriz fenólica (tipo resol) y analizar su influencia en la degradación térmica del nanocomposite. Muchos autores han desarrollado métodos para calcular parámetros cinéticos tales como la energía de activación, el orden de reacción ó el factor pre-exponencial de Arrhenius, basándose en consideraciones y aproximaciones matemáticas de la ecuación general de velocidad. Aunque se han comparado algunos de ellos, solamente se han utilizado aquellos cuyos resultados han sido más concordantes, con el propósito de obtener mejores conclusiones.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Material y preparación de los nanocompuestos híbridos

Se ha utilizado una resina fenólica tipo resol (proporcionada por FERS-RESINS), HCl (Merck), TEOS (Merck) y etanol (Aldrich).

Para las reacciones sol-gel se emplearon las siguientes relaciones molares: Etanol/TEOS: (4/1), agua/etanol: (5/1), y agua/TEOS: (20/1); en condiciones ácidas (pH=1) de HCl. La disolución se mantuvo en agitación constante a temperatura ambiente durante 5 minutos; momento en el cual se fueron mezclando las distintas proporciones en peso Resina/TEOS: (100/0, 90/10, 80/20, 70/30 y 60/40). Tras un período de homogeneización se añadió el catalizador (6% en peso respecto a la fenólica) y se mantuvo la reacción otros diez minutos en idénticas condiciones. Con el fin de eliminar los disolventes, la mezcla se introdujo 3 horas en la estufa a 70 ºC.

2.2 Instrumentación

Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo mediante un analizador Perkin-Elmer mod. Pyris1-TGA en atmósfera de aire a las velocidades de calentamiento de 2, 10 y 20 ºC/min. Los espectros de infrarrojos se realizaron con un FT-IR-1760X Perkin Elmer. Con los datos del análisis térmico, se calculó la energía de activación (métodos de Friedman [3], Kissinger [4], Ozawa [5] y Jin Joo Park [6]); así como los órdenes de reacción y el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius (Kissinger y Jin Joo Park) tal y como se comenta en el apartado siguiente.

3. ANÁLISIS CINÉTICO

3.1. Cinética de termodegradación

La ecuación general de la velocidad empleada en la degradación de polímeros viene definida por la Ec (1):

$$v = \frac{d\alpha}{dt} = k(T) * f(\alpha) \qquad (1)$$

Siendo k*(T)* la constante de velocidad (tipo Arrhenius), *f(α)* una función que dependerá del mecanismo de degradación térmica de cada material, y α el grado de conversión del compuesto a una temperatura determinada. Para una velocidad de calentamiento no constante ó dinámica β (ºC/min), la ecuación (1) toma la forma general (2):

$$v = \frac{d\alpha}{dT} * \frac{1}{\beta} = \frac{1}{\beta} * Z * e^{-E_a/RT} * f(\alpha) \qquad (2)$$

En donde Z (min^{-1}) representa el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius, E_a (kJ/mol) la energía de activación del proceso, R y *T* la constante de los gases ideales y la temperatura, respectivamente. Las ecuaciones finales de los métodos empleados son:

3.1.1 Método de Kissinger

Al reorganizar la ecuación (2), se obtiene la expresión final (3); calculando la energía de activación del valor de la pendiente y el factor pre-exponencial de la ordenada en el origen de la representación gráfica.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^{\ 2}}\right) = \ln\left(\frac{ZR}{E}\right) - \frac{E}{RT_{max}} \qquad (3)$$

3.1.2 Método de Ozawa

Utiliza la aproximación matemática de Doyle ($0.11 < \alpha < 0.26$); y llega a la Ec (4).

$$\log\beta = -2.315 + \log\left(\frac{ZE}{R}\right) - \log\left(g(\alpha)\right) - 0.4567 * \frac{E}{R} * \frac{1}{T} \qquad (4)$$

3.1.3 Método de Friedman

Emplea las expresiones (5) y (6) para calcular la energía y el factor Z, respectivamente:

$$\ln\left(\beta\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln Z + \ln\left(f(\alpha)\right) - \frac{E}{RT} \qquad (5) \qquad \ln Z + \ln\left(f(\alpha)\right) = \ln Z + n\ln(1-\alpha) \qquad (6)$$

3.1.4 Método de Jin Joo Park

Introduce la dependencia del factor pre-exponencial con la temperatura según la Ec (7):

$$\ln\beta = \ln \mathrm{A}_0 + \frac{3}{2}\ln T_{\max} - \ln\left(\frac{E}{RT_{\max}} + \frac{1}{2}\right) - \frac{E}{RT} \qquad (7)$$

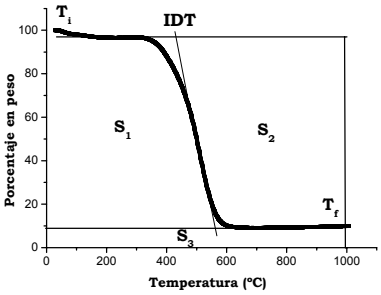
La variación del orden de reacción con el grado de conversión, y su valor promedio, vendrán definidas por las expresiones matemáticas (8) y (9), para el orden de reacción; así como (10) y (11) para la energía.

$$n = \frac{\left[\beta\left(\frac{d^2\alpha}{dT^2}\right) \Big/ \left(\frac{d\alpha}{dt}\right) - \frac{E}{RT} - \frac{1}{2}T^{-1}\right]}{\left(-\frac{d\alpha}{dT}\right)}(1-\alpha) \qquad (8) \qquad n_{ave} = \frac{\sum_{i=1}^{N} n_i\left(\alpha_i - \alpha_{i-1}\right)}{\alpha_f} \qquad (9)$$

$$E = RT\ln\left[\frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{A_o T^{1/2}(1-\alpha)^n}\right] \qquad (10) \qquad E_{ave} = \frac{\sum_{i=1}^{N} E_i\left(\alpha_i - \alpha_{i-1}\right)}{\alpha_f} \qquad (11)$$

3.2. Estabilidad térmica (IPDT)

Otros parámetros para el estudio de la estabilidad térmica de un material son la temperatura inicial de descomposición (IDT) y el procedimiento integral de la temperatura de descomposición (IPDT) [1], definido por la ecuación (12);



$$IPDT(^{\circ}C) = A * K * (T_f - T_i) + T_i \qquad (12)$$

Siendo T_i y T_f las temperaturas inicial y final del análisis térmico. Las variables A y K se calculan mediante (13) y (14), según muestra la **Fig.1**.

$$A = \frac{(S1+S2)}{(S1+S2+S3)} \qquad (13) \qquad K = \frac{(S1+S2)}{S1} \qquad (14)$$

Fig. 1.- *Cálculo de IPDT y de IDT*

3.3. Tiempo de vida media isotérmica (τ).

τ Se calcula de acuerdo con la ecuación (15), para lo cual es necesario conocer la energía de activación, el factor pre-exponencial y el orden de reacción [7].

$$\ln \tau = \ln\left[\frac{\left[1-(1-\alpha)^{(1-n)}\right]}{Z(1-n)}\right] + \frac{E}{RT} \qquad (15)$$

4. RESULTADOS

4.1. Espectroscopía infrarroja

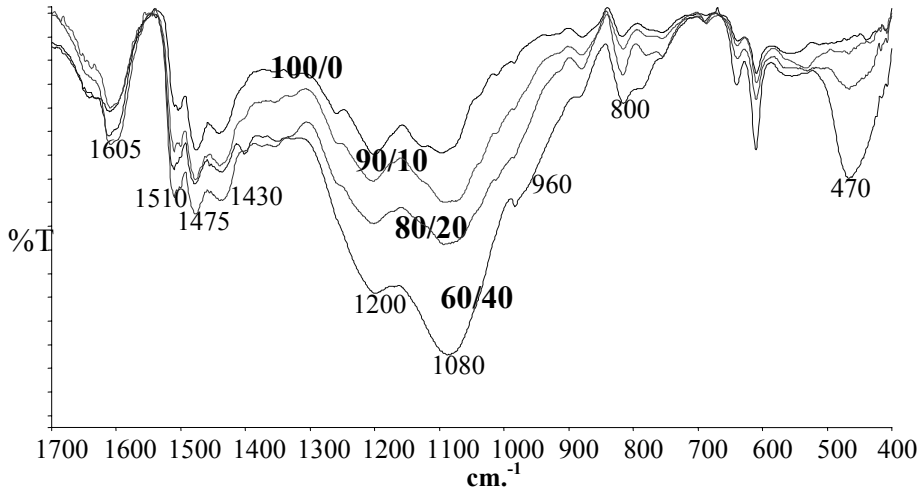


***Fig. 2**- FT-IR de los nanocomposites*

FRECUENCIA (cm^{-1})	ASIGNACIÓN DE BANDAS
1600	Tensión C-C del anillo
1510	
1475	
1435	Flexión tijera de los C-H alifáticos
1360	Deformación en el plano del –OH del fenol
1350	
1212	Estructura del fenol
1200	Si-O-Si de cadena lineal
1080	Si-O-Si de red tridimensional
960	Enlace Si-OH
816	Deformación del anillo fuera del plano
755	
470	Flexión del O-Si-O

***Fig. 3**- Asignación de bandas IR* [2]

La **figura 3** muestra los IR de los distintos nanocomposites preparados:
El aumento de intensidad de las bandas situadas a 470 cm^{-1}, 800 cm^{-1} y 1080 cm^{-1} al hacerlo el contenido en TEOS demuestra la progresiva incorporación del alcóxido al entrecruzado de cadenas poliméricas. El crecimiento de la banda a 1080 cm^{-1} respecto a la de 1200 cm^{-1} indica la preferencia de disposición de red tridimensional frente a la cadena lineal de siloxano. Por otro lado, el hombro situado a 960 $cm.^{-1}$, correspondiente al enlace silanol, pone de manifiesto la presencia de grupos Si-OH sin condensar en la matriz polimérica, siendo esto más intenso para el nanocomposite con un 40 % en TEOS.

4.2. Análisis termo-gravimétricos

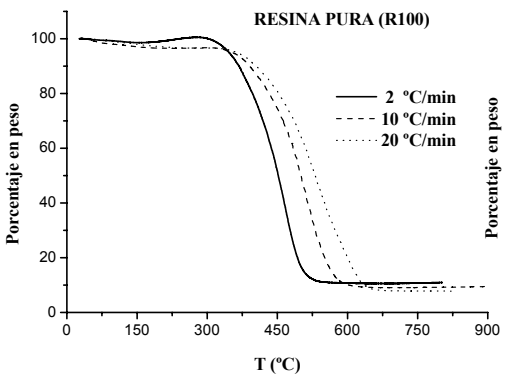


Fig. 4*- Velocidades de calentamiento*

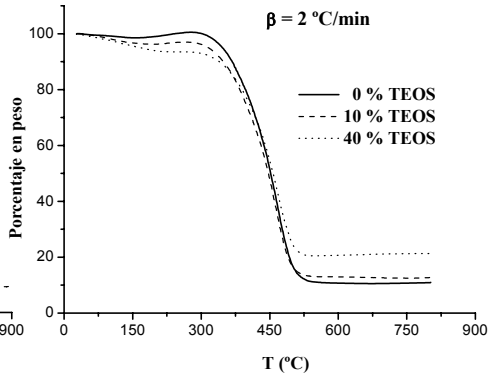


Fig. 5*- Influencia contenido TEOS*

La **figura 4** muestra un aumento de la temperatura máxima de degradación al hacerlo la velocidad de calentamiento para la resina pura; mientras que de la **Fig. 5** se concluye que al aumentar el contenido en TEOS la pérdida neta de peso es menor. Con los datos obtenidos de los termogramas se han calculado las energías de activación, factores pre-exponenciales y órdenes de reacción según los métodos anteriormente descritos. Dichos resultados se recogen en las **tablas 1 y 2**.

KISSINGER	E_a (kJ/mol)	Z (min^{-1})	Orden reacción 'n', (β= ºC/min)		
			β = 2	β = 10	β = 20
100/0	150.0	$2.5 \cdot 10^{+9}$	2.4	2.6	2.5
90/10	151.1	$3.5 \cdot 10^{+9}$	2.3	2.3	2.5
80/20	134.4	$1.8 \cdot 10^{+9}$	2.3	2.5	2.5
70/30	141.0	$5.3 \cdot 10^{+9}$	2.5	2.4	2.6
60/40	151.4	$2.9 \cdot 10^{+9}$	2.4	2.4	2.6
JIN JOO PARK	E_a (kJ/mol)	Z (min^{-1})	Orden reacción 'n', (β= ºC/min)		
			β = 2	β = 10	β = 20
100/0	162.9	$(2.5 \pm 0.5) \cdot 10^{+9}$	1.7	1.8	2.1
90/10	163.9	$(2.9 \pm 0.5) \cdot 10^{+9}$	1.6	1.9	2.1
80/20	147.4	$(1.5 \pm 0.3) \cdot 10^{+8}$	1.3	1.6	2.0
70/30	153.3	$(4.5 \pm 0.9) \cdot 10^{+8}$	1.5	1.6	2.0
60/40	164.3	$(2.5 \pm 0.5) \cdot 10^{+9}$	1.5	1.9	2.2

Tabla 1 *– Parámetros cinéticos siguiendo los modelos de Kissinger y Jin Joo Park*

Hay que tener en cuenta que los resultados de E_a para el método Jin Joo Park se han calculado según la Ec (7), los cuales están de acuerdo con los obtenidos mediante la Ec (11). En ambos casos los nanocomposites con un 20 y 30 % en alcóxido presentan los menores valores (**Fig. 6**).

En lo relativo al orden de reacción, el método de Kissinger proporciona resultados más altos que el de Jin Joo Park, que disminuye con la velocidad de calentamiento y con el contenido en TEOS, según recoge la **tabla 1** y se muestra en la **figura 7**.

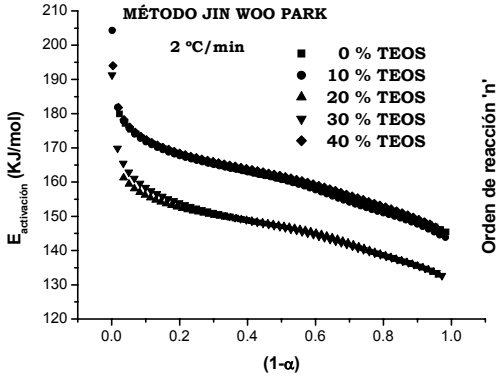


***Fig. 6** – Variación energía aplicando Ec (10)*

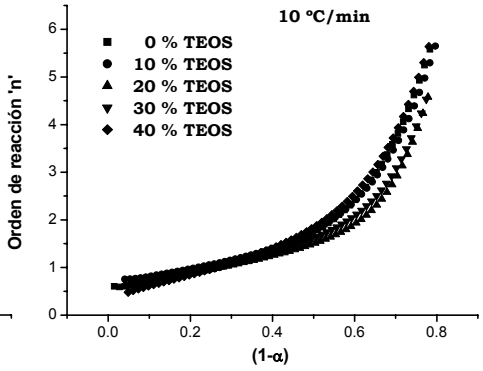


***Fig. 7**– Orden reacción según Ec (8)*

OZAWA	Energía de activación (kJ/mol)				
	100/0	**90/10**	**80/20**	**70/30**	**60/40**
α = 0.14	147.0	130.1	128.8	131.1	139.7
α = 0.20	137.9	125.1	122.5	125.1	134.6
α = 0.26	134.1	121.2	118.7	119.8	128.8
FRIEDMAN	Energía de activación (kJ/mol)				
	100/0	**90/10**	**80/20**	**70/30**	**60/40**
α = 0.14	129.0	117.3	113.3	114.4	124.8
α = 0.20	124.0	112.4	109.0	109.4	119.7
α = 0.26	124.6	113.4	109.4	109.4	116.7

***Tabla 2**– Energía de activación a diferentes conversiones aplicando Ozawa y Friedman*

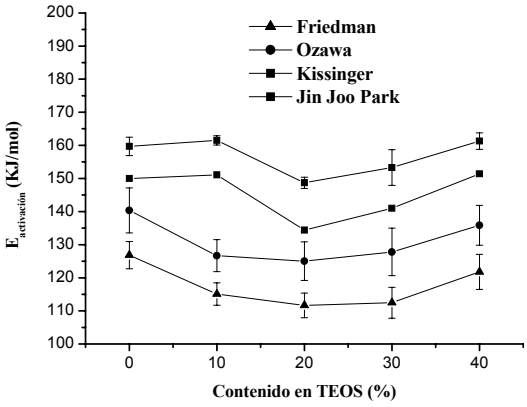


***Fig.8 –** Resumen de energías de activación*

Aunque el método de Friedman es válido para todo el intervalo del grado de conversión, hemos considerado la aproximación de Doyle, para realizar una mejor comparativa con el de Ozawa.

La **figura 8** representa los resultados de los cuatro métodos considerados con su desviación Standard, observándose similar comportamiento, para los de Kissinger y Jin Joo Park por un lado, y Ozawa y Friedman, por el otro. En todos ellos el valor mínimo de energía corresponde al material híbrido con un 20 % en TEOS.

4.3. Estabilidad térmica y tiempo de vida media

(T: ºC)	IDT	T_{max}	IPDT
100/0	414	507	585
90/10	415	509	612
80/20	435	528	588
70/30	427	519	565
60/40	425	531	762

Tabla 3.- *Cálculos del IDT e IPDT*

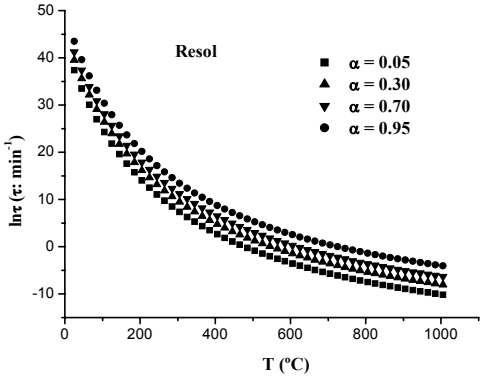


Fig.9 - *Vida media de la resina*

Los cálculos de la **tabla 3** indican que el IPDT aumenta con el contenido en TEOS, exceptuando el intervalo entre el 20-30 % en alcóxido. El parámetro IDT también aumenta con la incorporación de TEOS, ocurriendo igualmente que los nanocomposites 20-30 % presentan, en este caso, valores ligeramente superiores a lo que cabría esperar de acorde a la tendencia seguida por el resto.

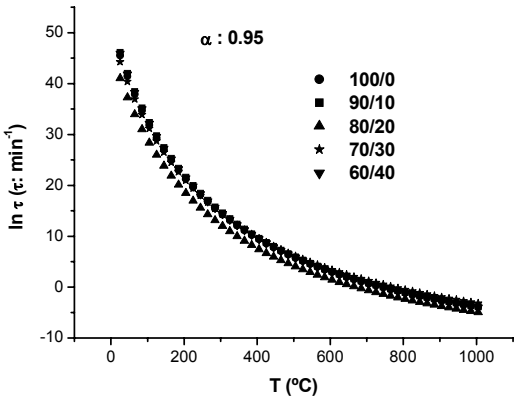


Fig.10 - *Influencia del alcóxido*

Las **figuras 9 y 10** representan la variación del tiempo de vida media con la temperatura para la resina pura a diferentes grados de conversión, y con la concentración de alcóxido, respectivamente. Las conclusiones obtenidas son que el tiempo de vida media isotérmico aumenta al hacerlo la conversión y con la incorporación de TEOS, siendo el nanocomposite con un 20 % en alcóxido el que presenta menores valores.

5. DISCUSIÓN

El modelo de Jin Joo Park resulta ser el más completo, ya que además de poder utilizarlo en todo el intervalo de conversión, los resultados obtenidos para los tres parámetros están más acorde entre sí ($E_a \approx 160$ y 145 kJ/mol para 100/0 y 80/20 respectivamente). *Jia-Min Lin et al* [2]. aplicando diversos métodos, calcularon E_a para la degradación en nitrógeno de híbridos resol/alcóxido (80/20) (Kissinger: 160, 230 kJ/mol; Friedman: 380 kJ/mol; Ozawa: 320 kJ/mol), mientras que *Jungang Gao et al*[9] obtuvieron valores para la degradación en aire de fenólicas tipo resol alrededor de 110 kJ/mol. En nuestro estudio los resultados (degradación en aire) del nanocomposite 80/20 fueron: Kissinger: 135 kJ/mol; Friedman: 120 kJ/mol; Ozawa: 135 kJ/mol.

Otros autores como *Byung-Dae Park et al*.[8] calcularon los factores pre-exponenciales (mediante métodos de Kissinger y Ozawa) de resinas fenólicas modificadas con carbonatos de sodio, potasio y propileno, oscilando los valores entre 2 - 4 10^{+9} min^{-1}, valores próximos a los obtenidos para nuestros nanocomposites 0.1- $4 \cdot 10^{+9}$ min^{-1}.En cuanto al orden de reacción, los resultados divergen en función del método empleado. *Jin Joo Park et al*. estudiaron la degradación térmica del polietileno de baja densidad con valores que oscilaban entre 0.09 (Flynn-Wall) hasta 2.14 (Friedman).

Al comparar entre sí nuestros parámetros, observamos que para los métodos de Ozawa y Friedman, la energía de activación disminuye ligeramente o se mantiene constante al aumentar el grado de conversión; mientras que con el de Jin Joo Park sucede lo contrario, aunque cabe destacar que en el intervalo correspondiente a la aproximación de Doyle la diferencia entre el máximo y el mínimo está en torno a 10 kJ/mol. Por otro lado, la incorporación de alcóxido disminuye el valor de la energía, hasta alcanzar un mínimo para un 20 % en TEOS; a partir del cual aumenta al hacerlo el alcóxido. El orden de reacción, al introducir el siloxano no varía en el modelo de Kissinger (de valor promedio $n = 2.5 \pm 0.1$), pero para Jin Joo Park disminuye al aumentar el grado de conversión (en $\alpha = 0.5$; $n = 1.5$, mientras que $0.5 < \alpha < 1$, el orden varía: $0.6 < n < 1.5$). En relación al factor pre-exponencial, ambos métodos reflejan similares resultados, con un mínimo correspondiente al material compuesto con un 20% en alcóxido.

6. CONCLUSIONES

La conclusión más importante es la disminución en la estabilidad térmica de los nanocomposites para porcentajes comprendidos entre el 10 y el 20 % en TEOS. Por encima de ese valor y hasta el 40 % sucede lo contrario, aumentando la estabilidad aunque sin llegar a sobrepasar los valores iniciales de la resina pura. Es por este motivo por lo que resulta necesario conocer qué ocurrirá con la estabilidad para materiales híbridos con un contenido en TEOS superior al 40 %, objeto del futuro estudio.

7. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la empresa FERS-RESINS la aportación desinteresada de las resina fenólica, así como su uso y aplicación, utilizadas para el fin de este trabajo.

8. bibliografía

[1] Ying-Ling Liu, Wen-Lung Wei, Keh-Ying Hsu, *Thermochimica Acta* 412; 139-147 (2004).
[2] Jia-Min Lin, Chen-Chi M.Ma *Polym Degradation and Stability*; 69: 229 (2000)
[3] Friedman, HL. *J. Polym. Sci.* PartC, no.6, 183-195 (1964)
[4] Kissinger HE. *Anal Chem*; 29:1702 (1957).
[5] Ozawa T., *Bull Chem Soc Jpn*; 38: 1881 (1965).
[6] Jin Joo Park, Sea Cheon Oh, Hae Pyeong Lee, *Polym Degradation and Stability*; 67: 535 (2000).
[7] Xin-Gui Li, Mei-Rong Huang, *J. of Applied Polym Sci*, Vol.71: 565-571 (1999)
[8] Byung-Dae Park, Bernard Riedl, *Polymer* 40; 1689-1699 (1999).
[9] Jungang Gao, Yanfang Liu, *Polymer Degradation and Stability* 63, 19-22 (1999).

Funcionalización con aire y HNO_3 de dos tipos diferentes de nanofibras de carbón

J. Vera, I. Martín Gullón
Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Alicante.

A. Linares
Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante.

C. Merino*
Grupo Antolín Ingeniería, Ctra. Madrid-Irún, 09007 Burgos.

J. Rubio
Instituto de la Cerámica y el Vidrio. CSIC, Madrid.

*cesar.merino@grupoantolin.com

RESUMEN

En el presente trabajo se ha estudiado la funcionalización con tratamientos térmicos en presencia de aire a temperaturas moderadas, comparando sus resultados con la funcionalización obtenida por el método clásico de oxidación por HNO3. Se han estudiado dos tipos de nanofibras de carbón de diferente estructura, la HM (producida utilizando un catalizador de Fe) y la GANF 1 (utilizando Ni), teniendo esta última unas excelentes prestaciones. En los tratamientos térmicos se ha analizado variables como temperatura (300-450ºC), tiempo de tratamiento (1-5 h), tipo de reactor (reactor horizontal y reactor vertical, éste último en condiciones de lecho fijo y lecho fluidizado). Los resultados se han caracterizado mediante variadas técnicas, como TGA, valoración por método de Boehm, análisis elemental CHNS, análisis superficial por XPS y microscopía TEM, SEM y cromatografía inversa.

1. INTRODUCCIÓN

Antes de que la fibra de vidrio o las fibras de carbón convencionales encontraran aplicaciones adecuadas como materiales estructurales de refuerzo, se hicieron unos esfuerzos considerables para investigar cómo se podía llevar a cabo una modificación de su superficie para que mojaran (se incrementara la adherencia) con cada una de las matrices poliméricas a reforzar. En la actualidad, las nanofibras de carbón deben ser sometidas a tratamientos posteriores de purificación y funcionalización para modificar su superficie de acuerdo con los requerimientos para sus aplicaciones industriales. Ese es el cometido del presente trabajo.

La formación de las nanofibras de carbono consiste en la generación de filamentos de carbono, con estructura altamente grafítica, de forma catalítica partir de una fuente

continua de carbono proporcionada por hidrocarburos (CH_4, CH_2CH_2,…) a altas temperaturas (700-1100ºC). Las nanofibras comienzan a formarse a partir de una nanopartícula metálica de dimensiones semejantes al diámetro del filamento que generan, siendo este catalizador, habitualmente, un metal de transición (Fe, Ni, Co). La reacción catalítica es por tanto heterogénea por un mecanismo de dos fases (vapor-sólido, VS) o de tres (vapor-líquido-sólido, VLS) dependiendo de si la partícula catalítica está en estado líquido o en estado sólido. En la actualidad se usan principalmente dos métodos diferenciados para la producción de nanofibras de carbono crecidas en fase gaseosa: el método del sustrato (Figueiredo et al. 2001) y el método del catalizador flotante (Tibbetts et al. 1989; Koyama et al. 1983).

En el presente trabajo se ha estudiado la purificación y funcionalización de dos tipos de nanofibras de carbón, la HM (producida utilizando un catalizador de Fe) y la GANF 1 (utilizando Ni). Ambas son producidas por el Grupo Antolín mediante el método del catalizador flotante, en diferentes condiciones. Los diferentes métodos de producción de la muestra HM y GANF1 provocan que tengan una estructura diferente. En la figura 1 se presenta un esquema de ambos tipos de nanofibras. La muestra HM consiste en un nanotubo multicapa (MWCNT) con sus planos grafíticos paralelos al eje y recubiertos por una capa de engrosamiento de carbón amorfo. La muestra GANF1 no presenta carbón amorfo sobre su superficie y la estructura de los planos grafíticos se dispone formando cierto ángulo sobre el eje longitudinal.

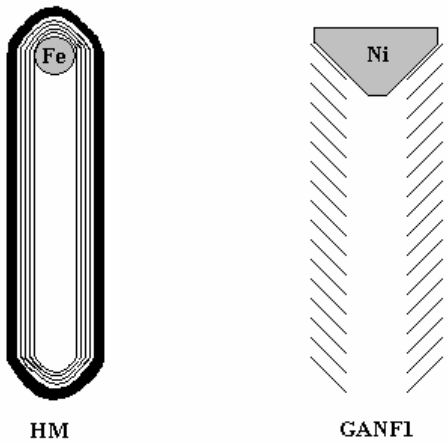


Fig. 1 - Estructura de las muestras HM y GANF1.

Una vez la nanofibra ha sido producida en el reactor continuo, hay que acondicionarla para su uso en distintas aplicaciones, y fundamentalmente, como carga en materiales compuestos de matriz polimérica para incrementar las propiedades eléctricas (en concreto, la conductividad) y las propiedades mecánicas. Para ello, hay que tratar de forma adecuada la superficie de las mismas.

Existen varios procesos diferentes de funcionalización. La gran mayoría están basados en tratamientos habituales para funcionalizar fibras de carbono convencionales (por hilado) y que ahora están siendo aplicados para tratar de funcionalizar las nanofibras y

nanotubos de carbono. En el presente trabajo se ha analizado la eficacia de los tratamientos tanto con aire como con ácido nítrico.

2. EXPERIMENTACIÓN

Todas las muestras de nanofibras utilizadas para este estudio han sido producidas por el Grupo Antolín Ingeniería. La fibra HM crece usando Fe como catalizador y gas natural como principal fuente de carbono, además de otros gases como H_2. La muestra GANF1 se produce de modo similar pero usando Ni en lugar de Fe. Ambas muestras crecen mediante el método de catalizador flotante.

En el presente trabajo se han funcionalizado dichas muestras mediante tratamientos en aire a distintos tiempos (entre 1 y 5 horas) a temperaturas moderadas (entre 150-500 ºC). Dichos tratamientos se han llevado a cabo en un reactor vertical (tanto en lecho fijo como en lecho fluidizado) y en un reactor horizontal a escala de laboratorio. Ambas muestras han sido tratadas con ácido nítrico.

Una vez que las muestras han sido funcionalizadas se procede a su caracterización mediante diversas técnicas para tratar de conocer la cantidad de grupos superficiales que se han anclado a la superficie de las nanofibras.

Los análisis termogravimétricos se han realizado con el equipo TG CI electronics. Los termogramas se han realizado en atmósfera de N_2 hasta una temperatura de 900 ºC. La pérdida de masa de cada muestra a cada temperatura es indicativa del número de grupos que evolucionan a dicha temperatura.

Para el análisis elemental se ha usado un equipo Carlo Erba modelo CHNS-O EA1108, provisto de automuestrador. Mediante esta técnica de caracterización y conociendo la cantidad de cenizas de la muestra, se puede estimar la cantidad de oxígeno presente en la muestra, que está relacionada con el grado de funcionalización conseguido en el tratamiento.

La espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) se ha llevado a cabo mediante un equipo VG-Microtech Mutilab. La información obtenida con este equipo es el porcentaje atómico superficial de C y O, lo cual da información acerca del grado de funcionalización de las distintas muestras.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un HITACHI S-3000N, y el microscopio electrónico de transmisión (TEM) utilizado es de la marca JEOL modelo JEM-2010. Ambos microscopios electrónicos permiten observar visualmente hasta que grado ha afectado el proceso de funcionalización a la estructura de las nanofibras.

Otra técnica de caracterización usada está basada en el Método de Boehm. Se ha estimado la cantidad total de grupos ácidos y la cantidad total de grupos básicos. Para determinar los grupos ácidos presentes en la muestra se mezclan 0.05 gramos de muestra con 50 ml de NaOH 10^{-3} M y se dejan agitando durante 16 horas; posteriormente se filtra y se valora el filtrado con una disolución de HCl 10^{-3} M. Para estimar los grupos básicos el procedimiento es el mismo pero a la inversa.

3. CONCLUSIONES

Viendo los resultados de las diferentes técnicas de caracterización empleadas se puede concluir que los tratamientos de preoxidación con aire a los que se someten las nanofibras (tanto la muestra HM como la GANF1) introducen grupos superficiales (tanto ácidos como básicos) en la superficie de las mismas. Esto es satisfactorio en cuanto a la utilización de las nanofibras de carbón para hacer composites, ya que mejora notablemente la interacción polímero-nanofibras.

Se puede concluir que los tratamientos de preoxidación de las nanofibras de carbono (tanto la HM como la GANF1) con aire a temperaturas moderadas mejora sus prestaciones para la fabricación de composites, ya que se mejora notablemente la interacción del polímero con las nanofibras de carbono.

REFERENCIAS

FIGUEIREDO, J. L. Y SERP, PH. (2001). Optimizing Growth Conditions for Carbon Filaments and Vapor Grown Carbon Fibers, *en Carbon Filaments and Nanotubes: Common Origins, Different Applications* (Ed. Biró, L. P., Bernardo, C. A., Tibbetts, G. G. Y Lambin, Ph.) pp 111-120, NATO Advanced Study Institute, Budapest, Hungría.

KOYAMA Y T.; ENDO, M. (1983). Patente Japón, 1982-58, 966.

TIBBETTS, G.G. (1989). Vapor Grown Carbon Fibers: Status and Prospects. *Carbon, 27, pp. 745-747*.

Recipientes a presión aligerados de metalo-compuestos para presiones de trabajo de 30 MPa

Osadchi Ya.G., Rusinovich U.I., Troshin V.P.
Instituto Centralde de Investigación Científico de Ingeniería Industrial (Empresa "Mashtest" de la Investigación-y-producción) Rusia

RESUMEN

En la sociedad actual las botellas de aire comprimido se utilizan continuamente en varios sectores de la industria y servicio. El mercado es muy exigente a nivel técnico y de calidad.

En el presente trabajo se describe el método de tratamiento y cálculo de construcción de las botellas de aire comprimido con recubrimiento de materiales compuestos. Se presentan dos tipos de botellas : primero con un tubo interior de acero, reforzado con material compuesto de polimero reforzado con fibra de vidrio y segundo la botella con el tubo interior en aluminio y reforzado con carbono plástico.

Se realizan los cálculos de la deformación plastica conjunta del tubo interior y del recubrimiento compuesto. Además se citan los resultados de los ensayos hidrostáticos y ensayos al impacto.

INTROCUCCIÓN

Los bomberos, la guardia civil, los hospitales, las ambulancias, la industria del petróleo, la industria química, la minería, el transporte, los trabajos de buceo, los hoteles, la aeronáutica, etc. tienen necesidad continua de botellas de aire comprimido, con una tensión de trabajo de 29.4 MPa(300 kg/cm^2).

Teniendo en cuenta las altas exigencias de seguridad en su utilización, las botellas de aire comprimido deben ajustarse a las condiciones especiales que garanticen la seguridad durante su utilización.
Como:

- -grado de seguridad de mas de 2.6;
- -destrucción inastillable durante los hidroensayos;
- -periodo de vida cíclica dando;
- -destrucción inastillable de botella, llena de gas a la presión de trabajo, después del tiro de bola, después de la caída sobre un objeto puntiagudo, después de la agresión de los elementos climáticos, después del ejército de llama.

Anteriormente en los aparatos de respiración se utilizaban botellas de acero de tipo 30 JMA (34CrMo4).Sin embargo una botella vacía con una capacidad de 7 litros ya pesa 9,5-10 kg, eso hace difícil su utilización en combate. ZAO NPP “Mashtest” (Rusia) se puso como objetivo aligerar los balones al máximo.

TRABAJO EXPERIMENTAL

El trabajo se ha realizado en dos etapas.

En la primera se ha construido una botella metalo-compuesta, tipo BK-7-300C con el tubo interior en acero, reforzado con material compuesto polimero reforzado con fibra de vidrio, que permitía bajar el peso de la botella con capacidad de 7 litros hasta en un 45% guardando todas sus propiedades y posibilidades de consumo.

La segunda etapa ha sido la construcción de una botella tipo BK-7-300AU, con el tubo interior en aluminio y reforzado con carbono plástico, que permitía bajar el peso total de la botella, con capacidad de 7 litros hasta en un 65% en comparación con la botella de acero inicial y convencional.

En el artículo presente se trata del método de tratamiento y calculo de construcción de ambos tipos de balones como los resultados de los ensayos durante la certificación.

La verificación de resistencia de los balones combinados incluye tanto cálculos de inicio del proyecto y de comprobación así como ensayos naturales. A diferencia del tubo interior metálico, cuyas características isotópicas son conocidas a priori, las características del arrollamiento compuesto se forman durante la ejecución del proyecto, es decir la noción de proyecto se extiende, incluyendo la creación del material ortotrópico de arrollamiento teniendo en cuenta el hecho de que trabaja de forma conjunta con el tubo interior.

Según el modo de colocar y alternar las capas cilíndricas y espirales aparecen gran cantidad de posibilidades de las cuales es necesario elegir una que corresponda a todas las condiciones dadas. Para el cálculo de proyecto de las botellas se utiliza un complejo de programación especial de MASHTEST 1.4. [1], que permite modelar diferentes tipos de arrollamiento teniendo en cuenta las tensiones para posibles variantes de engaste y calcular todo el cuerpo de la botella incluido el fondo. Para el material del tubo interior se utiliza el modelo bilineal, el cual calcula de resistencia a la fatiga teniendo en cuenta la presión de inicial, que ha dado al tubo interior antes de poner enrollamiento. Calculan las características de peso así como las otras.

Con ayuda del complejo de programación MASHTEST 1.4 es posible observar la deformación conjunta del tubo interior y recubrimiento compuesto. Así en la botella tipo BK-7-300C el tubo interior de acero soporta una parte importante de la tensión y el resultado es que el tubo interior trabaja en la zona de deformación elástica asegurando las exigencias de resistencia a la fatiga. El arrollamiento plástico con fibra de vidrio de la botella BK-7-300C ejerce la función de soporte de la capacidad portadora de la botella y a nivel de la tensión de ruptura este arrollamiento soporta más de la mitad de la capacidad portadora de la botella.

Sin embargo se observa otro tipo de comportamiento con la deformación plástica en la botella tipo BK-7-300AU.

El, cuerpo interior de aluminio soporta al principio una parte insignificante de la presión interior de la botella. En este caso, para asegurar las exigencias de la resistencia a fatiga, necesita cumplir dos condiciones:

- La primera, hacer una buena elección de la presión para dilatar el cuerpo de aluminio y como resultado el obtiene las deformaciones plásticas necesarias,

encontrándose a la presión atmosférica en estado comprimido y sufriendo a la presión de trabajo tensiones de dilatación mínimas.

- La segunda, utilizar para el devanado del cuerpo de refuerzo de la botella del tipo "capullo", un material de módulo elastico alto en estado de filamentos de carbono, el cual garantiza la dureza del cuerpo de refuerzo y limita la deformación del cuerpo interior de aluminio.

Todos los defectos, sobretodo de carácter local, que pueden aparecer sobre el cuerpo de la botella, se detectan en la etapa de los cálculos de comprobación.

Para esto, se utilizan programas de cálculos complejos a base de elementos finitos. El estudio a base de elementos finitos de volumen, permite detectar todos los efectos negativos y eliminarlos con anterioridad a la producción.

Durante los ensayos reales, nos queda solamente corroborar los resultados de los cálculos obtenidos y detectar las desviaciones en las características de los materiales o en la tecnología de producción de balones.

RESULTADOS Y DISCUCIÓN

El resultado de estos ensayos teóricos y prácticos, es la definición de una tecnología de producción y de la estructura misma de dos tipos de botellas a presión: BK-300C y BK-300A-U.

En las tablas 1 y 2 se recogen las características técnicas principales de las botellas fabricadas.

Tabla 1: Características técnicas de las botellas BK-300C

Tipo de botella	Capacidad, l	Peso, Kg.	Dimensiones , mm	
			Diámetro	Largo
BK-2-300C	2	2,1	112	305
BK-3-300C	3	2,8	112	420
BK-4-300C	4	3,6	112	540
BK-7-300C	7	5,7	145	555

Tabla 2: Características técnicas de las botellas BK-300A-U

Tipo de botella	Capacidad, l	Peso, Kg.	Dimensiones , mm	
			Diámetro	Largo
BK-4-300A-U	4	2,47	123	492
BK-5-300A-U	5	2,87	123	595
BK-6-300A-U	6	3,27	148	499
BK-7-300A-U	7	3,77	148	568
BK-9-300A-U	9	4,57	178	517
BK-10-300A-U	10	5,07	178	565

El aspecto exterior de las botellas se representa en las figuras 1 y 2.

Figura1. Aspecto exterior de botellas tipo BK-300C con capacidad de 2, 3, 4 y7 litros.

Figura.2 Aspecto exterior de las botellas tipo BK-300A-U, con capacidad de 7 litros.

Estos botellas pasaron con resultado positivo las pruebas de certificación en el sistema GOST R y han obtenido el permiso técnico de TEJNADSOR Rusia para su aplicación[2],[3].

Los resultados de los ensayos de resistencia estática de las botellas fabricadas,a presenta en la tabla 3.

En las figuras 3 y 4 puede observarse el aspecto exterior de las botellas después de los ensayos hidrostáticos y en las figuras 6 y 7 el aspecto de las mismas después de los ensayos de impacto.

Tabla 3

Tipo de botella	№ balón	Presión de destrucción, kgf/cm^2	Grado de seguridad real
BK-7-300C	18247	801	2,67
BK-7-300C	17999	813	2,71
BK-7-300C	17746	844	2,81
BK-7-300C	16929	798	2,66
BK-7-300A-U	0131	830	2,77
BK-7-300A-U	0090	835	2,78
BK-7-300A-U	0111	850	2,83
BK-7-300A-U	0114	845	2,82

Figura 3. El aspecto exterior de la botella tipo BK-7-300C después de los ensayos hidrostáticos (Presión de ruptura 803 kgf/cm^2)

Figura 4. El aspecto exterior de la botella tipo BK-6.8-300ª-U después de los ensayos hidrostáticos (Presión de ruptura 830 kgf/cm^2)

Figura 5. El aspecto exterior de la botella BK-7-300C después de los ensayos de impacto.

Figura 6. El aspecto exterior de la botella BK-7-300A-U después de los ensayos de impacto.

CONCLUSIONES

El resultado principal del trabajo es la creación y certificación de los balones aligerados métalo-compuestos de dos tipos que corresponde completamente a las exigencias de la norma rusa "normas de seguridad en incendios", NPB190-2000, las normas europeas EN12 245, EN12 257 y norma americana HSE-AL-W2 [4],[5],[6],[7].

La particularidad de las botellas de tipo BK-300C es su estructura que utiliza un arrollamiento no estándar, desbordando ligeramente 10-15 mm el fondo del balón. Esto permite mejorar las características de deformación de material del tubo interior (alargamiento a la rotura y plasticidad de impacto), permitiendo aumentar la seguridad en su conjunto.

La botella tipo BK-300A-U también tiene un arrollamiento compuesto de estructura especial y la capa exterior de malla.

A diferencia de las normas extranjeras, en las botellas fabricados en Rusia, durante los ensayos hidrostáticos después de la destrucción no aparecen los pedazos a causa de su estructura especial compuesta, elegida por las características mecánicas de los materiales utilizados.

Estas botellas pueden competir tanto en el mercado ruso como en el mercado extranjero por su calidad y su precio.

REFERENCIAS

[1]. O.C. Zienkiewicz, Y.K. Cheung The finite element method in structural and continuum mechanics, McGraw-Hill Book Co., N.Y.,1967

[2]. Norma de certificación. “Botellas de alta presión para gas natural comprimido, utilizado como combustible para automóviles. Las condiciones técnicas generales” GOST R (ГОСТ Р) 51753-2001, Rusia

[3]. Normas de vigilancia técnica “Reglas de la construcción y de la seguridad de explotación de las botellas a presión para la seguridad en la producción “ PB 10-115-96 GOSTEJNADSOR (ПБ 10-115-96 Госгортехнадзор России) 2003-193p, Rusia

[4]. Normas de seguridad en incendios,”La seguridad en incendios. Las botellas de aires comprimido para las bomberos. Las exigencias técnicas generales. Los métodos de ensayos.” NPB 190-2000 , FGPU VNINPO MVD (НПБ 190-2000 ФГУП ВНИИПО МВД) 2000-35p, Rusia

[5]. UNE EN 12 245:2003 Botellas para el transpone de gas. botellas de material compuesto totalmente recubiertas.

[6].UNE EN 12 257:2003 Botellas para el transpone de gas. Botellas sin soldadura parcialmente recubiertas de material compuesto.

[7]. Normas americanas HSE-AL-W2

[8].Osadchi YA.G., Fabricación de botellas en Rusia: estado, potencial. “Gas transporte INFO” № 10 (15), agosto-septiembre 1997, ed. Consorcium “Motorgas” y VEF “VNIIGAZ Intrenational”.

[9] Osadchi YA.G., Panchkin N.G., Creación y certificaron de recipientes y botellas aligeradas para altas presiones y utilización extensa. «Cosmos ruso », № 1, 2001, p. 37-40, ed. de la Agencia de aviación y cosmos de Rusia .

Estudio de los parámetros de fabricación de materiales compuestos cerámico/metal: Influencia en las propiedades mecánicas.

J. M. Gómez de Salazar, E. León, N. Merino, A. Soria, M. I. Barrena
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, España.

RESUMEN

El presente trabajo está basado en la fabricación de materiales compuestos cerámico/metal partiendo de espumas cerámicas de poro abierto de $SiO_2{\cdot}ZrO_2$ y SiC, de porosidades 10 y 20 ppm, y de aleaciones de aluminio de moldeo A 360, AlSi10 y Al SiMg4. Para ello se usó la técnica de infiltración por gravedad en molde abierto. En este proceso se variaron dos parámetros, la temperatura de colada (entre 800 y 900 ºC) y la temperatura de precalentamiento previo del molde y de la espuma cerámica a infiltrar (entre 350 y 850 ºC). La caracterización microestructural permitió comprobar el grado de infiltración sobre las espumas, controlado por procesos de mojado y reactividad. Y de la caracterización mecánica se determinó que el grado de derrumbamiento catastrófico de los materiales cerámicos es directamente proporcional al espesor de pared de la célula (poro abierto). Finalmente se determinó que la mayor fluidez de la aleación Al-Si-Mg junto con la utilización de $SiO_2{\cdot}ZrO_2$ de 20 ppm, permitió obtener materiales compuestos con mejora de propiedades mecánicas aplicables tecnológicamente.

1. INTRODUCCIÓN

Las demandas en los materiales con un mayor rendimiento productivo son tan grandes y diversas, que se ha llegado a que, aún los más avanzados, tanto cerámicos como metálicos, presenten limitaciones en sus propiedades (Gogotsi, 2003). Por ello se centra la atención en desarrollar materiales compuestos cerámico-metal, los cuales presentan mejores resistencias al choque térmico, desgaste y tenacidad (Szutkowska, 2004), sin una pérdida significativa de las características propias de los materiales cerámicos (Pereyra et al. 2004).

Las cerámicas porosas son materiales frágiles formados por una alta cantidad de poros que describen una estructura celular abierta o parcialmente abierta con los poros interconectados**.** Sus propiedades dependen del proceso de fabricación, concretamente del tratamiento térmico que se lleve a acabo ya que la temperatura es la que determina la porosidad y el grado de sinterización, el cual afecta a la resistencia de estos materiales (Chen et al. 2004). El estudio de materiales frágiles y porosos ha demostrado que existe una relación entre la resistencia a la compresión, σ_f, y la densidad relativa, R, ésta última se puede relacionar a su vez con la porosidad, P, (R = 1-P), según la ecuación (1).

$$\sigma_{fc} = C\,\sigma_{fs}\,R^{3/2} = C\,\sigma_{fs}\,(1\text{-}P)^{3/2} \qquad (1)$$

Tanto la resistencia a la compresión como la contracción aumentan cuando se eleva la temperatura, esto va asociado a un crecimiento de grano y, por lo tanto, está relacionado con una disminución en la porosidad del material (Han et al. 2002).

Las aleaciones Al-Si son aleaciones de aluminio de moldeo no tratable térmicamente y se caracterizan por tener un sistema puramente eutéctico. Este tipo de aleaciones presentan una alta resistencia a la corrosión y una buena rigidez, así como elevada fluidez de colada. Sin embargo, las aleaciones Al-Si-Mg, también de moldeo si son tratables térmicamente, por lo que se caracterizan por endurecer debido a la segregación del intermetálico Mg_2Si (Hufnagel, 1992).

En el desarrollo de los materiales compuestos los primeros en ser estudiados han sido aquellos que buscan una mejora en la tenacidad y resistencia al desgaste. Esto es lo que se ha conseguido con los materiales compuestos cerámico/metal, además de mantener las propiedades características de las cerámicas y de mejorar la resistencia al choque térmico. Sin embargo, el material compuesto pierde dureza, rigidez y resistencia a compresión, respecto a las cerámicas (normalmente sinterizadas a densidad total), aumentando por otro lado su resistencia a flexión. Esta última mejora de propiedad aporta al material compuesto una característica de suma importancia, ya que esta condición de esfuerzo posibilita fallos catastróficos del mismo (Agrawal et al. 2004).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales de partida

Partimos de espumas cerámicas de poro abierto de $SiO_2{\cdot}ZrO_2$ y SiC de porosidades 10 y 20 ppm, que se caracterizan por una densidad aparente, 0.40-0,50 g/cm^3 y 0.50-0.52 g/cm^3, respectivamente.

Como refuerzo de la matriz cerámica se usaron dos aleaciones de moldeo de aluminio, una de ellas de aluminio-silicio y otra fabricada a partir de la anterior añadiendo un 4% de magnesio en peso. Las composiciones promedio de ambas aleaciones se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Composición nominal en porcentaje en peso (± 0.01), de las aleaciones de Al-Si y Al-Si-Mg, matrices del material compuesto fabricado.

Elementos	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn
Al-Si	9.8	0.64	0.07	0.22	----	0.11
Al-Si-Mg	10.88	0.84	0.15	0.24	4.34	0.18

2.2. Fabricación de los materiales compuestos

El proceso de fabricación de estos materiales compuestos consiste básicamente, en fundir la aleación metálica, llevado a cabo en un horno de mufla, y colarla a través de la espuma cerámica, de manera que penetre por sus poros y rellene todos sus huecos. Para ello se diseñaron moldes metálicos y abiertos, capaces de soportar las elevadas temperaturas que se van a alcanzar durante el proceso. Las paredes de estos moldes

fueron preparadas previamente al proceso de colada, con el fin de evitar procesos de corrosión, teniendo en cuenta las altas temperaturas del metal fundido.

A continuación, mediante la técnica de ensayo error se lleva a cabo la búsqueda de las condiciones óptimas de temperatura, tanto para la fundición del metal, como para el precalentamiento de la cerámica, con el fin de obtener resultados óptimos referentes a la penetración y al mojado cerámico-metal. Estas condiciones óptimas de trabajo son las que se muestran en la tabla 2. El proceso de fabricación consta de cuatro etapas: fusión de la aleación, calentamiento del molde y de la cerámica, desnatado de la fundición –homogeneización- y colada del metal a través de la cerámica. Antes de realizar el desmolde se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Tabla 2. Temperaturas de calentamiento de la cerámica y de fundición del metal.

	Cerámica				Aleación	
	10 ppi		20 ppi			
	$SiO2{\cdot}ZrO_2$	SiC	$SiO2{\cdot}ZrO_2$	SiC	Al-Si	Al-Si-Mg
Temperatura (ºC)	750		850		900	

2.3. Caracterización microestructural y mecánica

Con el fin de caracterizar tanto los materiales de partida (cerámicas y aleaciones de aluminio), como los materiales compuestos obtenidos, se llevaron a cabo estudios microestructurales y mecánicos.

El análisis de los parámetros estereológicos (morfología, tamaño, distribución y densidad de poros) de las cerámicas fueron determinadas mediante microscopía óptica. Para ello se utilizó un Olympus Optical modelo Camedia C-5050ZOOM, junto con el programa TVWIEW 2.9 de captura y análisis de imagen. El análisis químico de estas cerámicas se llevó a cabo mediante difracción de rayos X, en un equipo Philips modelo X´Pert PD P3040.

El estudio mediante microscopía electrónica de barrido de todos los materiales de partida y de las superficies de fractura de los materiales compuestos obtenidas en los ensayos a compresión, se realizó en un microscopio JEOL, modelo JM6400 de 40 kV, con analizador Link Oxford PENTAFET, sin ventana de berilio para la detección de elementos ligeros. Todas las superficies analizadas fueron previamente preparadas metalográficamente por procesos convencionales y metalizadas posteriormente con oro.

La caracterización mecánica de todos los materiales se realizó mediante ensayos de compresión uniaxial, en una máquina universal de ensayos de la casa comercial Servosis S.A., con célula de carga de 100 kN, ensayándose para todas las condiciones con una velocidad de solicitación de 0,08 mm/s, con un dispositivo analógico Semesa MIC1000 y gobernada por el programa ICA 1065. Las muestras ensayadas fueron diseñadas bajo norma (ASTM D695-96).

3. RESULTADOS

3.1. Cerámicas porosas

El análisis químico permitió determinar que los elementos mayoritarios de estas cerámicas eran Al, Si y Zr, formando parte de los compuestos Al_2O_3, SiO_2, SiC y $SiO_2{\cdot}ZrO_2$. Comparando las espumas de SiC con las de $SiO_2{\cdot}ZrO_2$ se estableció que la diferencia composicional entre ambas radicaba, fundamentalmente, en la cantidad de aluminio que contenían, siendo éste menor en las cerámicas de $SiO_2{\cdot}ZrO_2$. Además, en las espumas SiC el aluminio se encuentra formando fosfatos y óxidos.

La caracterización microestructural de las espumas mediante SEM verifica la morfología de las mismas, la homogeneidad de sus partículas y la mejor o peor fabricación por colage, en función de la disposición de las capas cerámicas que la componen (Fig. 1).

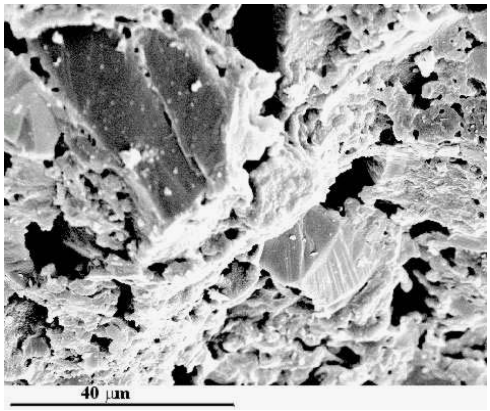


Fig. 1. Superficie de una espuma cerámica de ZrO_2 de 10 ppi.

Para todos los tipos de cerámica se observó, mediante la realización de los ensayos mecánicos de compresión que, un mejor conformado está asociado a una densidad de poro mayor. Estas cerámicas presentan dos tipos de fractura, una frágil (tipo concoidea) y otra por derrumbamiento debido a la debilidad de las paredes que componen el material cerámico. La rotura por derrumbamiento va asociada a disminuciones drásticas de valores de resistencia a compresión (Fig 2).

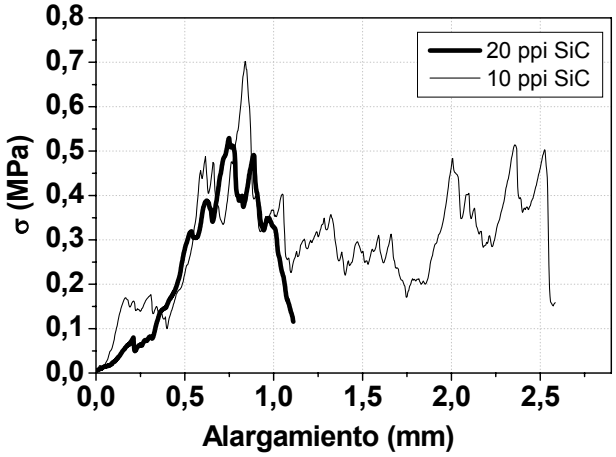


Fig. 2. Diagrama tensión-deformación a compresión de la espuma cerámica de SiC.

3.2 Aleaciones de aluminio

La microscopía óptica y electrónica de barrido nos muestran una miscroestructura acorde con el diagrama de fases correspondiente a cada una de las aleaciones. Para la aleación de Al-Si de composición hipoeutectoide, cercana al eutéctico, se observan las agujas de Si sobre la matriz de aluminio, así como otros precipitados debidos a elementos minoritarios (Al_2Cu). Una de las estructuras características en estas aleaciones son las conocidas como "*escrituras chinas*", también denominadas AlFeSi por su composición (Fig.3). Para la aleación de Al-Si-Mg se obtiene una microestructura similar a la aleación vista anteriormente, la mayor diferencia se observa en los compuestos intermetálicos de Mn. Además se distinguen como fases: AlFeSi, Mg_2Si, Al_2Cu y AlCuFeMn.

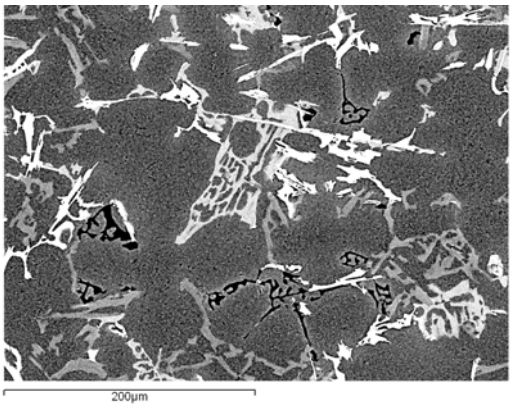


Fig. 3. a) Imagen SEM de aleación Al-Si.

Dado que estas aleaciones van a constituir las matrices del material compuesto cerámico/metal, con posibles aplicaciones a solicitaciones externas de compresión, también fueron ensayadas a compresión, si bien es conocido su buen comportamiento a tracción. Luego la caracterización mecánica de estos materiales se hace mediante el ensayo de tracción uniaxial observándose mayores valores de resistencia para el caso de la aleación Al-Si-Mg (Fig. 4 a), con roturas para ambos tipos de aleación a 45º (Fig. 4 b).

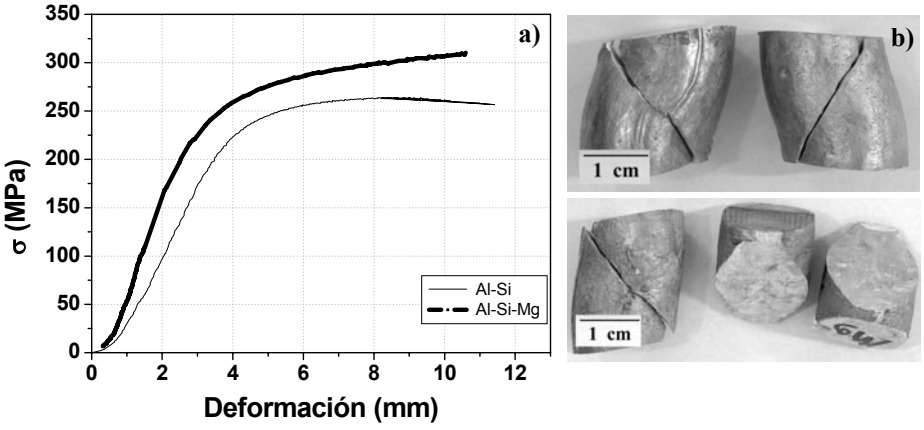


Fig. 4. a) Diagrama tensión-deformación a compresión de las aleaciones de aluminio y b) Probetas de las aleaciones después del ensayo.

3.3 Materiales compuestos

Las primeras pruebas en la fabricación del material compuesto tiene como objetivo determinar las temperaturas de trabajo para que el metal fluya correctamente a través de los poros de la cerámica y el llenado de ésta sea lo más efectivo posible. La caracterización microestructural muestra que la interfase matriz- refuerzo es buena y que las condiciones de mojado son satisfactorias, independientemente de la naturaleza de la cerámica y de la aleación. En cuanto al proceso de llenado, se observó que para las espumas cerámicas de 20 ppi y la aleación de Al-Si-Mg, el proceso era incompleto.

El metal que constituye la matriz del material compuesto, se enfría desde las temperaturas de colada óptimas hasta temperatura ambiente, en condiciones de equilibrio, dado que se obtienen estructuras de colada (Fig. 5). Además se corrobora la buena mojabilidad, incluso en aquellos materiales que dieron problemas de llenado (Fig. 6). Este contacto íntimo permite una buena transferencia de carga desde la matriz hacia el refuerzo, lo que permitirá obtener valores de resistencia a compresión elevadas.

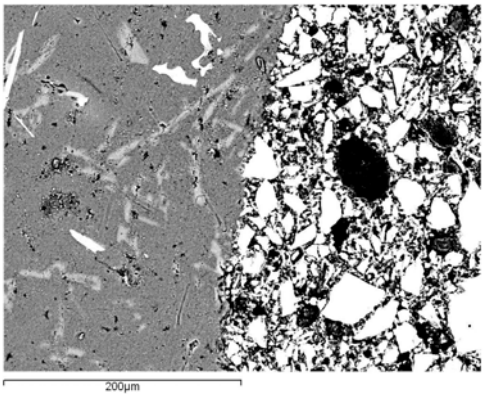


Fig. 5. Imagen SEM de unión cerámico-metal donde se observa la estructura de la aleación de colada.

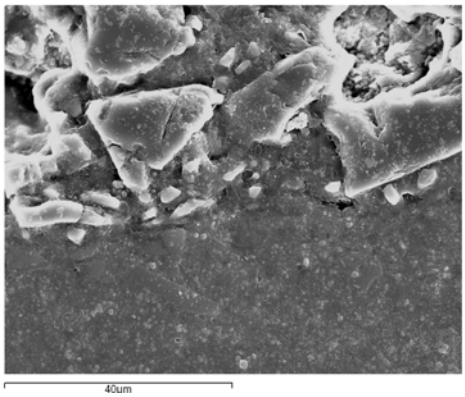


Fig. 6. Imagen SEM de la interfase cerámico-metal.

Los ensayos mecánicos permitieron determinar el comportamiento de los materiales compuestos obtenidos frente a una carga aplicada de compresión. Se comprobó que para todos los materiales compuestos, los valores de resistencia obtenidos son mayores que cuando se ensaya la cerámica sola. Esta mejora en el comportamiento a compresión, viene asociada a la eliminación de los fenómenos de derrumbamiento de las paredes cerámicas. También se pudo comprobar que, tamaños de poro de cerámica mayores (10 ppi) implican una disminución en valores de esfuerzos (Tabla 3).

Tabla 3. Resistencia máxima a compresión y densidad de los materiales compuestos fabricados.

	Cerámica 10 ppi				Cerámica 20 ppi	
	$SiO_2 \cdot ZrO_2$/ AlSi	SiC/ AlSi	$SiO_2 \cdot ZrO_2$/ AlSiMg	SiC/ AlSiMg	$SiO_2 \cdot ZrO_2$/ AlSi	SiC/ AlSi
σmáx (MPa)	135.81	49.84	94.37	64.06	121.18	45.63
Densidad (g/cm^3)	2.45	2.02	2.41	2.14	2.52	2.15

Comparando el efecto de la naturaleza tanto de la matriz y como de la aleación, manteniendo el tamaño de poro de cerámica constante, los resultados muestran que la mojabilidad del Al-Si-Mg es bastante buena para ambas cerámicas pero que la aleación de Al-Si da mejores resultados con la matriz de $SiO_2{\cdot}ZrO_2$. Los mayores valores de esfuerzos se obtuvieron en materiales compuestos con cerámica de $SiO_2{\cdot}ZrO_2$ (Fig. 7).

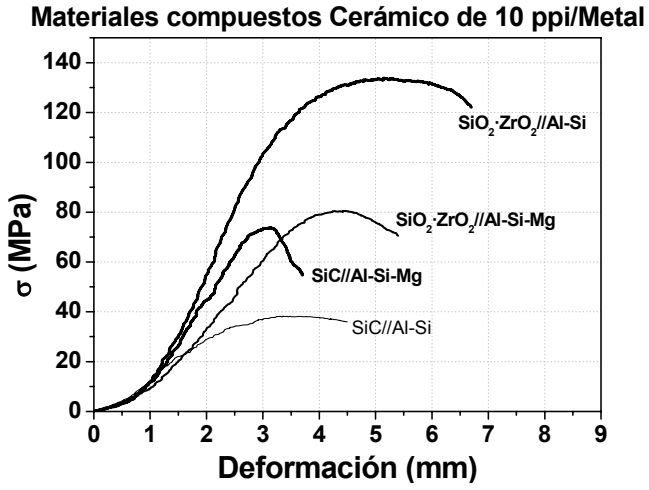


Fig. 7. Diagrama tensión-deformación a compresión de los materiales compuestos Cerámico de 10 ppi /Metal.

Para todas las combinaciones de matriz y refuerzo se obtuvo una rotura a 45º y una fractura que avanza bordeando los poros de la cerámica (Fig. 8).

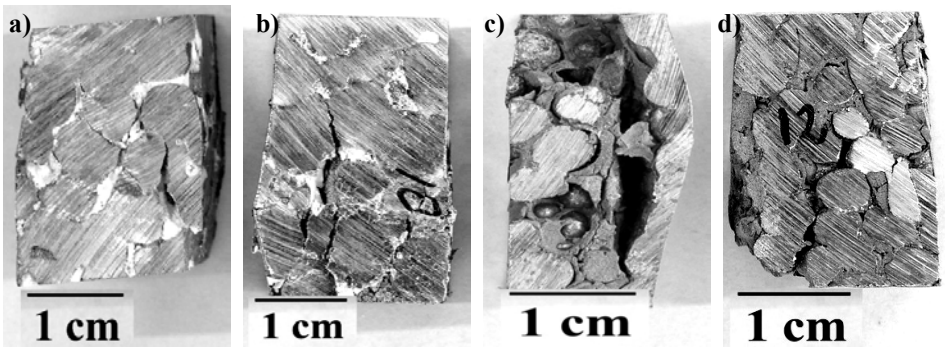


Fig. 8. Superficie de fractura de materiales compuestos metal/cerámica (10 ppi), sometidos a compresión uniaxial a) Al-Si / $SiO_2{\cdot}ZrO_2$, b) Al-Si-Mg / $SiO_2{\cdot}ZrO_2$, c) Al-Si / SiC y d) Al-Si-Mg / SiC.

4. CONCLUSIONES

Se ha diseñado un método para la fabricación del material compuesto, cerámico-metal, a través de un proceso de infiltración por moldeo sin presión. Las espumas cerámicas de

10 ppi demuestran un buen llenado del metal durante el proceso de fabricación del material compuesto, presentando algunos problemas de falta de fluidez en las de tamaño 20 ppi, sobre todo al trabajar con la aleación de Al-Si-Mg. Dichos problemas podrían ser resueltos mediante un diseño de colada con aplicación de presión.

La fabricación del material compuesto cerámico metal permite mejorar las propiedades mecánicas del material cerámico celular de partida. La incorporación de la aleación a la cerámica supone un incremento del campo plástico, otorgándoles tenacidad y perdiéndose la fractura frágil por derrumbamiento, tan característica de los materiales celulares.

De los materiales compuestos fabricados el que presenta mejores propiedades mecánicas es aquel que se obtuvo a partir de espuma cerámica de $SiO_2 \cdot ZrO_2$ de 10 ppi y la aleación de Al-Si.

REFERENCIAS

AGRAWAL, P. Y SUN, C.T. (2004). Fracture in metal-ceramic composites. *Composites Science and Technology, vol. 64, 9, pp: 1167-1178.*

CHEN, Z. CHAWLA, K.K. Y KOOPMAN, M. (2004). Microstructure and mechanical properties of in situ synthesized alumina/Ba-β-alumina/zirconia composites. *Materials Science and Engineering A., vol. 367, 1-2, pp: 24-32.*

GOGOTSI, G.A. (2003). Fracture toughness of ceramics and ceramic composites. *Ceramics International, vol. 29, 7, pp: 777-784.*

HAN, Y.-S. LI, J-B. WEI, Q-M. Y TANG K. (2002). The effect of sintering temperatures on alumina foam strength. *Ceramics International, 28, pp: 755-759.*

HUFNAGEL, W. (1992). *Manual del aluminio. 2ª Edición, Ed. Reverté*.

PEREYRA, R. Y SHEN, Y.-L. (2004). Characterization of particle concentration in indentation-deformed metal-ceramic composites. *Materials Characterization, vol. 53, 5, pp: 373-380.*

SZUTKOWSKA, M. (2004). Fracture resistance behavior of alumina-zirconia composites. *Journal of Materials Processing Technology, 153-154, pp: 868-874.*

Esmaltes vitrocerámicos basados en fase espinela

F. J. Torres, E. Ruiz de Sola, J. Alarcón
Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Valencia, España.

A. Belda, F. Lucas
Departamento de I+D, Fritta S. L., España.

RESUMEN

Se han preparado recubrimientos vitrocerámicos basados en fase cristalina espinela, a partir de vidrios con composiciones en el sistema ZnO-MgO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2 y aditivos. El mecanismo de cristalización se ha estudiado mediante las técnicas básicas de análisis térmico diferencial, difracción de polvo de rayos X y microscopias de barrido y transmisión. Los resultados confirman la necesidad de utilizar aditivos específicos que modifiquen la viscosidad del vidrio sinterizado para obtener cristales de espinela, de tamaño menor de 500 nm y morfología definida, homogéneamente dispersos en la matriz vítrea. Los resultados obtenidos indican que este tipo de vidrios presentan un elevado potencial para su aplicación en la producción de esmaltes de naturaleza vitrocerámica que aporten una mejora de las propiedades mecánicas respecto a los vidriados que se fabrican en la actualidad.

1. INTRODUCCIÓN

El estudio y desarrollo de materiales compuestos a partir de vidrios se basa en la adición, a una matriz vítrea, de determinadas fases cristalinas en forma de fibras, copos o partículas, todo ello con el fin de mejorar la resistencia mecánica y química del material (Zawrah et al. 2004). Tradicionalmente, en la producción de recubrimientos de pavimento y revestimiento se ha seguido un procedimiento similar. En estos materiales la capa de esmalte que protege la decoración está constituida por un vidriado al que se adicionan determinadas fases cristalinas que no se disuelven durante el procesado térmico y permiten mejorar su resistencia a la abrasión.

Los materiales vitrocerámicos son sólidos policristalinos obtenidos a partir de la cristalización controlada de vidrios (Mc Millan 1989, Strand 1986). Estos materiales pueden ser considerados como materiales compuestos ya que están constituidos por una matriz vítrea reforzada por la presencia de cristales de procedencia endógena. En los últimos años se han realizado numerosos estudios en los que se pone de manifiesto el efecto de determinados aditivos en la desvitrificación de determinadas fases (Baldi et al. 1995, Alarcón et al. 2003). El conocimiento adquirido puede ser aplicado para desarrollar recubrimientos cerámicos de naturaleza vitrocerámica que mejoren las propiedades mecánicas, químicas y ópticas de este tipo de recubrimientos (Ferrari et al. 1997).

En el presente trabajo se muestran los resultados del estudio de la cristalización de vidrios de composiciones similares a las empleadas en los recubrimientos cerámicos de

pavimento y revestimiento. El objetivo principal del trabajo es dilucidar el efecto de la presencia de determinados aditivos y/o componentes en la generación de fase espinela y en la microestructura de los materiales de naturaleza vitrocerámica obtenidos en condiciones de procesado que simulan el procesado industrial.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de los vidrios

Se han formulado dos composiciones de referencia (AS1 y AS2), basadas en el sistema cuaternario ZnO-MgO-Al_2O_3-SiO_2, en las que varía la relación Al_2O_3 : MgO : ZnO. A partir de estas composiciones se han preparado vidrios que contienen Na_2O y K_2O como aditivos. Todos los vidrios contienen un 6% de B_2O_3 que facilita la densificación o sinterización previa a la cristalización (Alarcón et al. 2005), condición necesaria en todo recubrimiento cerámico. En la Tabla 1 se muestra la composición y nomenclatura empleada en cada caso.

Tabla 1. Nomenclatura y composición (% en peso) de los vidrios.

	AS 1	AS 2	HS 1	HS 2
SiO_2	53	53	53	53
Al_2O_3	29	27	29	27
MgO	9	9	9	9
ZnO	3	5	3	5
B_2O_3	6	6	6	6
Na_2O	-	-	1	1
K_2O	-	-	3	3

Para la preparación de los vidrios se han empleado materias primas de calidad industrial. Los vidrios se han obtenido mediante fusión a 1600 ºC de las materias primas y posterior enfriamiento en agua. Las fritas obtenidas se han molturado hasta tamaños de partícula inferiores a 30 μm.

2.2 Cristalización de vidrios

Se han preparado pastillas de polvo de vidrio por prensado a baja presión (~ 5 MPa) y se han calcinado en horno de laboratorio a distintas temperaturas en el intervalo 700-1200 ºC con tiempos de retención de 5 minutos y velocidad de calentamiento de 25 ºC/min. Con estos tratamientos térmicos se pretende simular las condiciones de procesado industrial de monococción empleado en la industria de pavimento y revestimiento, de manera que sea posible obtener información del desarrollo de espinela en el producto final así como un conocimiento preciso del mecanismo de cristalización.

2.3 Técnicas de caracterización

El análisis de las fases cristalinas generadas en los vidrios tratados térmicamente se ha realizado mediante difracción de polvo de rayos X (difractómetro Siemens D-5000, con filtro de Ni, radiación CuK_α por monocromador de grafito). Los diagramas de

difracción de rayos X se registraron en el intervalo 5º-65º (2θ) con un paso de 0.03º cada 5 segundos.

La microestructura de las muestras tratadas térmicamente se ha observado, en superficies de fractura atacadas con una disolución de HF para eliminar parte de fase vítrea, mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) de emisión de campo a 30 kV (microscopio Hitachi S-4100).

Se ha realizado la determinación cuantitativa de las fases cristalinas presentes en los materiales vitrocerámicos obtenidos mediante tratamientos térmicos que simulan el procesado industrial. Para ello se ha añadido al material una cantidad conocida de patrón (CaF_2) y se ha registrado el correspondiente diagrama de difracción de rayos X en el intervalo 8º-100º (2θ) con un paso de 0.02º cada 10 segundos. El cálculo se ha llevado a cabo con la aplicación Winplotr (Rodríguez-Carvajal et al. 1998) del programa Fullprof98 (Rodríguez-Carvajal 1990) basado en el método de Rietveld (Rietveld 1969). El proceso de cálculo se ha centrado en el afinamiento de los siguientes parámetros: factor de escala, corrección del desplazamiento del cero, parámetros de celda unidad, parámetros de perfil de pico de una función pseudo-Voight, factor de temperatura global y factor de ocupación del magnesio y cinc. Los parámetros estructurales y las posiciones atómicas de la espinela (Fischer 1967), el CaF_2 (West 1984) y la mullita (Balzar et al. 1993) se han obtenido de la bibliografía.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Efecto de la composición en la cristalización de espinela

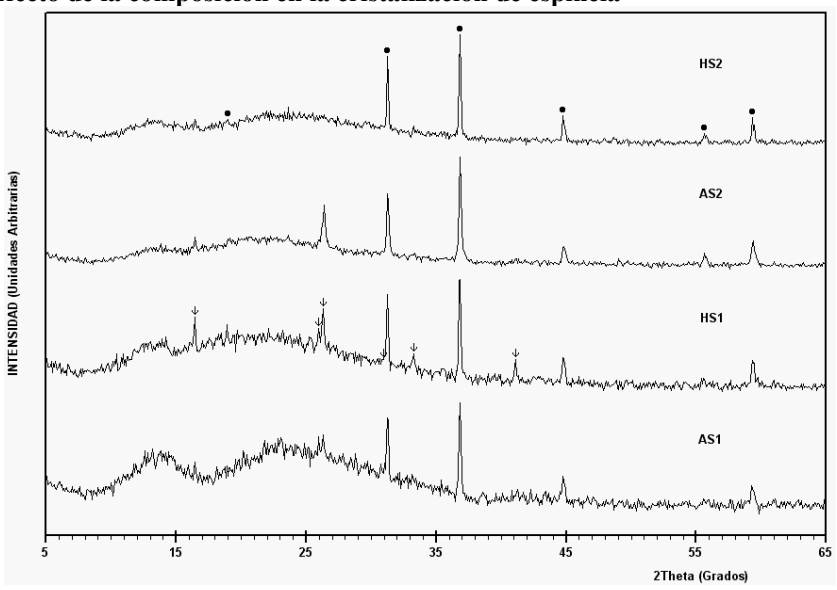


Fig. 1 - Difractogramas de los vidrios tratados a 1160 ºC.

En la figura 1 se muestran los difractogramas de los vidrios tratados a 1160 ºC. Se observa que los vidrios que contienen únicamente los óxidos del sistema ZnO-MgO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2 cristalizan mullita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) junto a la fase espinela. La adición

de Na_2O y K_2O provoca un aumento de la cantidad de fase cristalina tal y como demuestra la disminución de la intensidad de los espectros de difracción de HS1 y HS2 en el intervalo 10-35 (º2θ). En la figura se observa que el aumento de la cantidad de ZnO favorece la cristalización de espinela como única fase cristalina.

3.2 Mecanismo de cristalización

Para determinar el mecanismo de cristalización de los vidrios que contienen Na_2O y K_2O se han tratado térmicamente entre 700 y 1100 ºC con 5 minutos de retención a 25 ºC/min. En la figura 2 se muestran los registros de difracción de rayos X del vidrio HS2 tratado a 900 y 1000 ºC. Se observa que el inicio de la cristalización tiene lugar a partir de 900 ºC. El vidrio con menor contenido de ZnO (HS1) presenta un comportamiento similar.

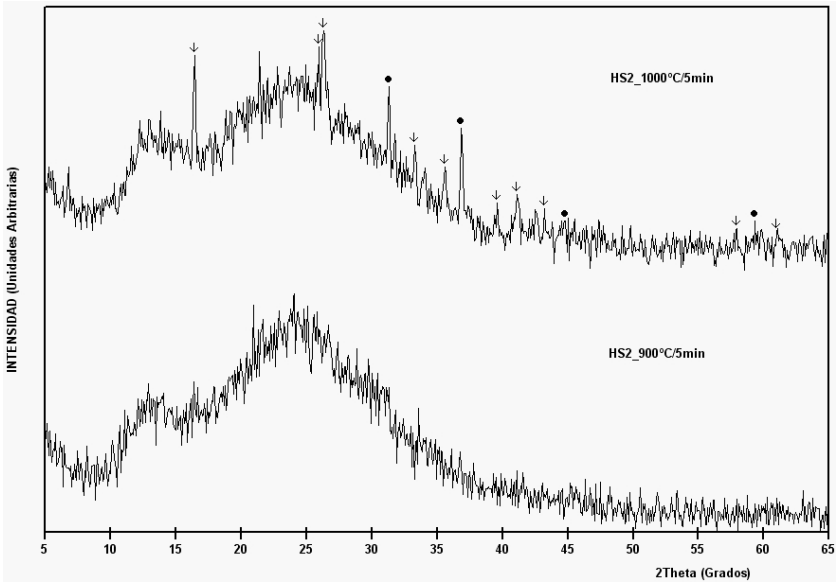


Fig. 2 - Difractogramas del vidrio HS2 tratado a 900 y 1000 ºC.

La caracterización mediante MEB de los vidrios tratados entre 700 y 1100 ºC ha permitido estimar el intervalo de temperaturas en el que tiene lugar la densificación del material amorfo. Se ha comprobado que los vidrios estudiados densifican entre 800 y 900 ºC, es decir, antes de que empiece la cristalización. En las micrografías de la figura 3 se observa que a 800 ºC el material esta prácticamente sinterizado, mientras que a 900 ºC la sinterización ha finalizado y se produce el comienzo de la cristalización.

Se observa que los primeros cristales se desarrollan en zonas muy definidas, posiblemente debido a la presencia de heterogeneidades como pueden ser la superficie de las partículas de polvo o la presencia de fases separadas (inmiscibilidad) en el vidrio de partida. Al aumentar la temperatura de tratamiento se observa que el frente de cristalización avanza hacia el interior de las áreas de contraste oscuro observadas en la figura 3 (b).

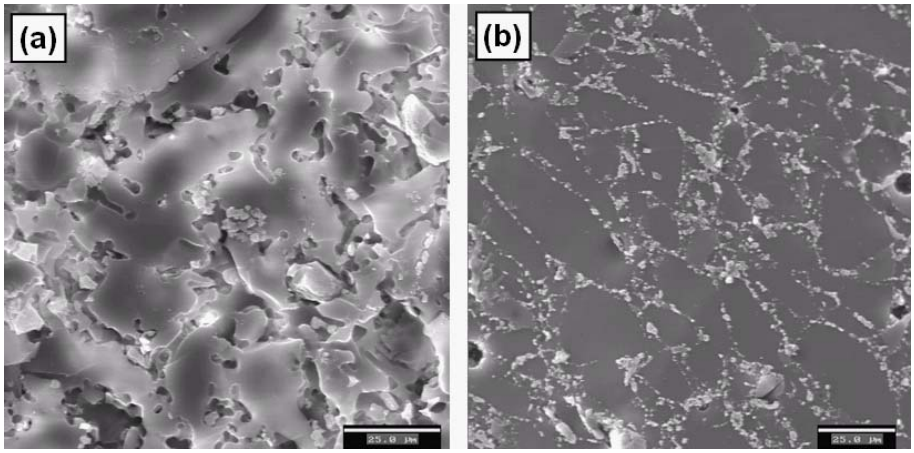


Fig. 3 - Micrografias del vidrio HS2 tratado a 800 ºC (a) y a 900 ºC (b)

3.3 Caracterización microestructural de los materiales vitrocerámicos

Se ha observado, mediante MEB, la microestructura de los materiales vitrocerámicos obtenidos mediante tratamientos térmicos que simulan las condiciones de procesado industrial. Las micrografías de la figura 4 muestran la microestructura del vidrio HS1 tratado a 1160 ºC, constituido por una matriz vítrea en la que se hallan inmersos cristales de morfología acicular y octaédrica, que pueden ser asociados a mullita y espinela respectivamente de acuerdo con el difractograma mostrado en la figura 1.

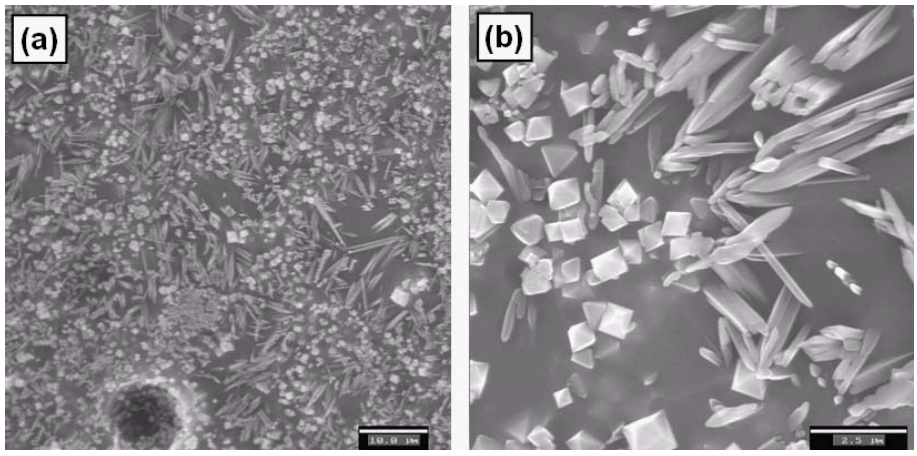


Fig. 4 - Aspecto general (a) y detalle (b) del vidrio HS1 tratado a 1160 ºC.

La microestructura del vidrio HS2 tratado a 1160 ºC se caracteriza por la presencia mayoritaria de cristales octaédricos de espinela de tamaño menor de 500 nm distribuidos homogéneamente por todo el material.

Las propiedades mecánicas del material vitrocerámico dependen del tipo de fase cristalina desarrollada, de su microestructura y de su cantidad. Por esta razón se ha

estimado, aplicando el método de Rietveld, la cantidad de fases cristalinas presentes en los vidrios HS1 y HS2 tratados a 1160 ºC. En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos. Se observa que los dos vidrios cristalizan cantidades similares de fase cristalina, sin embargo, el vidrio que contiene más ZnO (HS2) presenta una mayor cantidad de fase espinela.

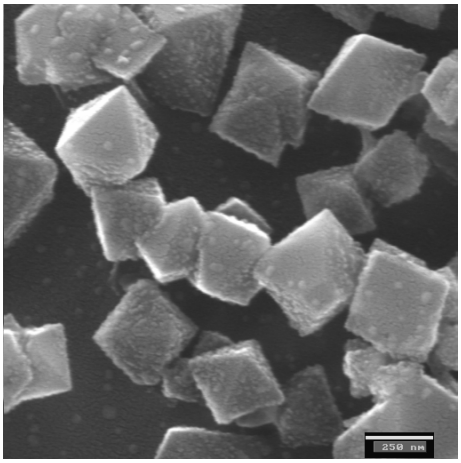


Fig. 5 - Micrografia del vidrio HS2 tratado a 1160 ºC.

Tabla 2. Resultados (en %) de la cuantificación del contenido de fases.

	HS 1	HS 2
Fase vítrea	72	75
Espinela	13	21
Mullita	15	4

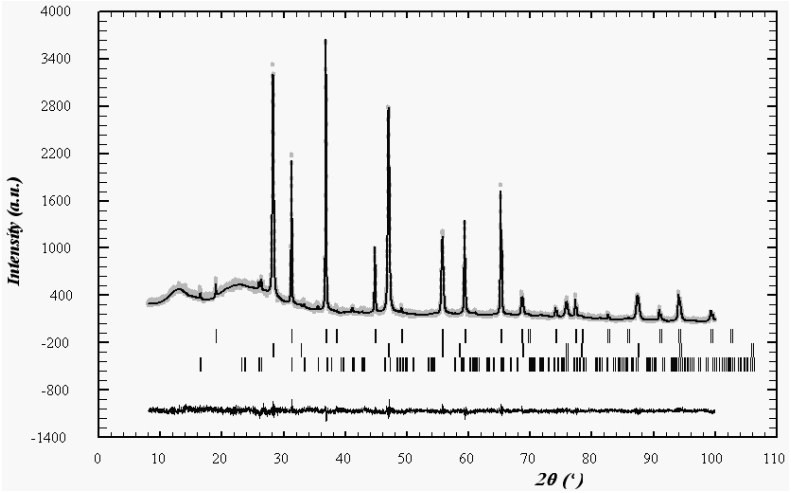


Fig. 6 - Difractograma experimental y calculado mediante afinamiento estructural.

En la figura 6 se muestra, como representativa, el dibujo del difractograma experimental y el calculado por el método de Rietveld de la muestra HS2. La calidad del afinamiento está relacionada con la diferencia entre el patrón de difracción calculado y el observado, que en este caso es mínima tal y como demuestra el gráfico de la parte inferior de la figura 6.

4. CONCLUSIONES

Para desarrollar recubrimientos de naturaleza vitrocerámica es necesario realizar un estudio básico de la cristalización. En este trabajo se ha estudiado la cristalización de espinela en vidrios del sistema ZnO-MgO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2 tratados en condiciones similares al procesado industrial y se ha comprobado que la presencia de Na_2O y K_2O favorece la desvitrificación. Además, un aumento del contenido de ZnO provoca un aumento de la cantidad de fase espinela. La microestructura de los materiales estudiados se caracteriza por presentar una distribución homogénea de cristales de espinela de pequeño tamaño. Las características microestructurales de los esmaltes vitrocerámicos basados en fase espinela desarrollados a partir de esmaltados industriales son similares a los desarrollados en las pastillas de polvo de vidrio. Este hecho permite augurar que estos esmaltes vitrocerámicos originarán propiedades mecánicas superiores a los esmaltes convencionales.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial por la financiación del proyecto 010330 y al Ministerio de Ciencia y Tecnología por la financiación del proyecto FIT-033333-2001-238.

REFERENCIAS

ALARCÓN, J. Y TORRES, F.J. (2003). Effect of additives on the crystallization of cordierite glass-ceramics as glazes for floor tiles, *J. Eur. Ceram. Soc., 23 (6), pp. 817-823.*

ALARCÓN, J.; TORRES, F.J. Y RUIZ DE SOLA, E. (2005). Effect of boron oxide on the microstructure of mullite-based glass-ceramics glazes for floor tiles in the CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 system, *J. Eur. Ceram. Soc., en prensa*

BALZAR, D. Y LEDBETTER, H. (1993). Crystal structure and compressibility of 3-2 mullite, *Am. Mineral., 78 (11-12) pp. 1192-1196.*

BALDI, G.; GENERALLI E.; LEONELLI C.; MANFREDINI T.; PELLACANI G.C. Y SILIGARDI C. (1995). Effects of nucleating agents on diopside crystallization in new glass-ceramics for tile-glaze application, *J. Mater. Sci., 30, pp. 3251-3255.*

FERRARI, A.M.; BARBIERI L.; LEONELLI C.; MANFREDINI T.; SILIGARDI C. Y CORRADI, A.B. (1997). Feasibility of using cordierite glass-ceramics as tile glazes, *J. Am. Ceram. Soc., 80 (7), pp. 1757-1766* .

FISCHER, P. (1967). *Z. Kristallogr., 124, pp. 275-302*

MC. MILLAN, P.W. (1989). *Glass-ceramics* Academic Press, London.

RIETVELD, H.M. (1969). Profile refinement method for nuclear and magnetic structures *J. Appl. Crystallogr., 2, 65, pp. 65-71*

RODRIGUEZ-CARVAJAL, J., ROISNEL T.,(1998). Fullprof98 and Winplotr: New Windows 95/NT applications for diffraction, *Commission on Powder Diffraction,* International Union of Crystallography*, Newsletter, 20, p. 35*.

RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. (1990). A program for Rietveld refinement and pattern matching analysis, *Abstracts of the Meeting Powder Diffraction,* Toulouse, p. 127.

STRAND, Z. (1986). *Glass Ceramic Materials*, en Glass Science and Technology Vol. 8, Elsevier, Amsterdam.

WEST A.R. (1984). *Solid State Chemistry and its Aplications*, p. 570, Wiley, New York.

ZAWRAH, M.F.M. Y EL-KHESHEN A.A. (2004). Characterisation of borosilicate glass matrix composites reinforced with SiC or ZrO_2. *Brit. Ceram. Trans., 103 (4), pp. 165-170.*

Estudio Inicial del Desarrollo de Materiales Compuestos Carbono – Oxicarburo de Silicio para Aplicaciones a Altas Temperaturas.

A. Tamayo[1], R. Peña-Alonso[1], C. Merino[2], J. L. Oteo[1], F. Rubio[1], J. Rubio[1]

[1]Departamento de Química-Física de Superficies y Procesos. Instituto de Cerámica y Vidrio. CSIC. Madrid. C/Kelsen, 5. Campus Cantoblanco. 28049. Madrid.
[2] Grupo Antolín Ingeniería. Ctra. Madrid-Irún, km. 244,8. 09007. Burgos.

RESUMEN

En este trabajo se presentan los estudios iniciales destinados a la obtención de materiales compuestos de fibras de carbono y matrices de oxicarburo de silicio. Este trabajo es continuación del presentado en el congreso Matcomp03 en el que se demostró la posibilidad de obtener los citados materiales compuestos mediante el proceso sol-gel seguido de sucesivas etapas de impregnación-pirólisis. Los materiales finales obtenidos poseían baja porosidad pero se encontró que las fibras se degradaban enormemente durante las citadas etapas lo que daba lugar a una pérdida de propiedades mecánicas en estos materiales. En este nuevo trabajo se ha tratado de obtener los correspondientes composites libres de porosidad en una sola etapa para evitar así las sucesivas impregnaciones-pirólisis mencionadas. Los resultados han mostrado que es posible obtener dichos materiales compuestos pero que es necesario seguir investigando en conseguir una buena dispersión de las fibras en la matriz de oxicarburo de silicio.

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de materiales compuestos para aplicaciones a elevadas temperaturas requiere tanto de matrices como de fibras que sean capaces de mantener sus propiedades en dichas condiciones. Hoy en día existen ambos tipos de materiales sin embargo existen aun ciertos problemas que necesitan solución. Entre ellos están la reactividad que tiene lugar entre las fibras y las matrices a tales temperaturas. Así la reactividad puede dar lugar o bien a que las matrices degraden a las fibras, o bien a que se forme una fase continua fibra-matriz produciéndose, en ambos casos, una pérdida de propiedades mecánicas en el composite [1]. En este sentido es necesario continuar el desarrollo de nuevas fibras o nuevas matrices con el fin de evitar tales problemas [2].
En los últimos años se han desarrollado nuevas fibras y nuevos vidrios con los que es posible preparar nuevos materiales compuestos para ser utilizados a elevadas temperaturas. Entre las nuevas fibras desarrolladas están las nanofibras de carbono cuyas propiedades mecánicas son bastante elevadas aunque el problema sigue estando en su baja resistencia térmica en atmósferas oxidantes. Por otro lado entre las nuevas matrices están los vidrios de oxicarburo de silicio los cuales son vidrios en los que parte de los átomos de oxígeno son sustituidos por átomos de carbono [3]. De esta forma aumenta la coordinación de la red vítrea así como la coovalencia de los enlaces dando

lugar a un aumento tanto en las propiedades mecánicas como en gran parte de las propiedades clásicas de los vidrios. Entre estas propiedades estás las temperaturas de desvitrificación y la de reblandecimiento, las cuales aumentan de forma considerable. Además su reactividad con las clásicas fibras de carbono, carburo de silicio y el resto de fibras no oxídicas es muy pequeña.
En este trabajo se ha estudiado la incorporación de nanofibras de carbono a vidrios de oxicarburo de silicio con el fin de obtener composites capaces de resistir elevadas temperaturas y en los que la matriz vítrea reaccione lo mínimo posible con las fibras eliminando así la degradación de éstas.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Material y preparación de los composites

Las nanofibras decarbono utilizadas en este trabajo fueron las denominadas GANF1 de la empresa Grupo Antolín, S.A. Estas nanofibras fueron utilizadas según ningún tipo de tratamiento posterior.
El vidrio de oxicarburo de silicio utilizado como matriz del composite fue obtenido por pirólisis en atmósfera de nitrógeno de un material híbrido orgánico-inorgánico preparado a partir de tetraetil ortosilicato, trietil borato y polidimetil siloxano. La temperatura de obtención fue de 1100 ºC, la velocidad de calentamiento de 5 ºC.min^{-1} y el flujo de gas portador de 120 cm^3.min^{-1}. De acuerdo a las distintas composiciones estudiadas las denominaciones son las siguientes: H(SiBP) el material híbrido de Si, B y PDMS, H(SiBP)-CNF el mismo material híbrido con nanofibras de carbono GANF1, Oxc(SiBP) el oxicarburo obtenido a partir de H(SiBP), y Oxc(SiBP)-CNF el composite obtenido a partir de H(SiBP)-CNF. Además la concentración de nanofibras de carbono se expresa con 01, 05 o 07 seguido de CNF tal y como ahora se comenta.
En este trabajo se han preparado composites con el 0, 0.1, 0.3 y 0.7 % (%en peso) de nanofibras de carbono en el vidrio de oxicarburo de silicio. Las nanofibras se dispersaron en el medio de reacción antes de ser obtenido el material híbrido precerámico. Una vez gelificado éste se procedió a su secado a 50 y 120 ºC y a su pirólisis en las condiciones anteriormente mencionadas.

2.2 Caracterización de los materiales

Los materiales compuestos obtenidos fueron caracterizados mediante espectroscopia infrarroja FT-IR (Perkin-Elmer, 1760X) utilizando la técnica de dilución en KBr, difracción de rayos x (Siemens 5000), microscopía electrónica de barrido de emisión de campo FE-SEM (Hitrachi 4200) habiendo sido necesario recubrir las muestras con una mínima capa metálica conductora, y se analizó el contenido en carbono mediante un analizador elemental (Leco 2000) realizándose al menos 4 medidas para cada muestra.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Espectroscopia Infrarroja (FT-IR).

En la Figura 1 se muestran los espectros FT-IR de distintos materiales. Como las NFC prácticamente no presentan espectro apreciable éste ha sido multiplicado para que sea visible y poder comparar con el resto. En el espectro de las nanofibras se aprecia la existencia de bandas que deben corresponder a grupos activos del tipo COH, CO COOH, etc., bandas que están situadas entre 1800 y 800 cm^{-1}, fundamentalmente. La

intensa banda situada sobre los 3300 cm^{-1} corresponden a los grupos OH del KBr utilizado en la preparación de la pastilla, así como la banda situada sobre los 1630 cm^{-1}. Por otro lado, la banda situada sobre los 1155 cm^{-1} es asignada a la vibración en el plano de los enlaces C-H, mientras que la vibración fuera del plano aparece a 873 y 800 cm^{-1}. A 1580 cm^{-1} aparece una banda bastante intensa debida a los enlaces C=C del grafeno de la NFC [4].

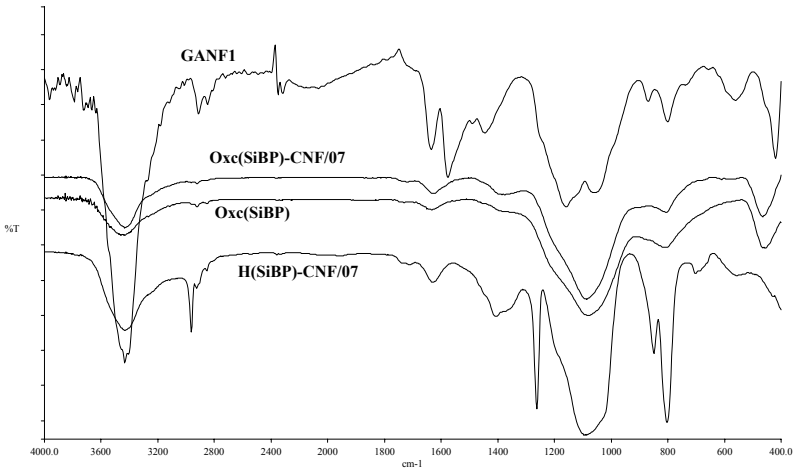


Figura 1.- Espectros FT-IR de diferentes muestras. (GANF1x30)

Cuando estas NFC se introducen en el material híbrido H(SiBP) las bandas IR de este material prácticamente engloban a aquellas. Así puede verse en esta Figura 1 como las nuevas bandas fundamentales aparecen a 1400, 1265, 1100, 850 y 800 cm^{-1}, las cuales corresponden a los enlaces B-O, Si-C (en $Si-CH_3$), Si-O-Si, Si-O-C y SiX^{4-} donce X=C, O, respectivamente [3].

En los materiales pirolizados, ya sea con o sin NFC las bandas que aparecen son prácticamente las mismas, estando ahora situadas a 1400, 1100, 800 y 464 cm^{-1}, las cuales corresponden a los enlaces B-O la primera y a los Si-O-Si las otras tres. En estos espectros se aprecian también que varias bandas poseen hombros como el situado a unos 1160 cm^{-1} que corresponde a enlaces Si-O-Si, o el situado entre 940 y 840 cm^{-1} que corresponde a enlaces Si-O-B, Si-C y B-C. Es de destacar el hecho de que el oxicarburo con NFC presenta una banda de B-O más intensa que la que posee el oxicarburo sin NFC, lo que indica que las NFC consiguen una mayor retención de boro en el material. Este resultado está de acuerdo con el hombro que aparece entre 940 y 840 cm^{-1}, siendo más intenso sobre los 930 cm^{-1} en el oxicarburo con NFC lo que indica que existe mayor cantidad de enlaces Si-O-B que en el oxicarburo sin NFC que presenta el hombro más intenso sobre los 880 cm^{-1} lo que indica que se ha formado más β-SiC. De acuerdo a estos resultados puede concluirse que la introducción de NFC en materiales híbridos de sílice-boro-polímero conduce a una mayor retención de boro en el material.

3.2. Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 2 se muestran los espectros de difracción de rayos x de las NFC de un

material híbrido y del oxicarbruos de silicio correspondiente con NFC.

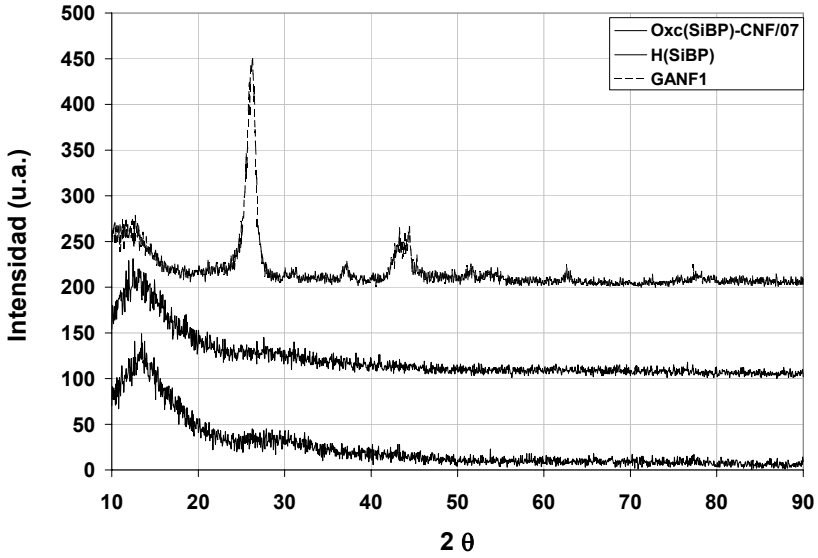


Figura 2.- Difractogramas DRX.

Los DRX de las NFC muestran los picos típicos del grafito lo que indica un alto grado de grafitización de las nanofibras. Por otro lado, tanto el material precerámico H(SiBP) como el oxicarburo reforzado con NFC no presentan pico alguno correspondiente a cristalizaciónes ni siquiera el de las NFC que están introducidas en él. Si aparece un pico muy ancho a bajo ángulo lo que indica un ordenamiento a muy corto alcance u ordenamiento nanométrico de estos materiales. Este resultado está de acuerdo con la denominación que se hace de ellos como materiales nanocomposites.
El hecho que que no se observen los picos de DRX de las NFC en el oxicarburo de silicio puede indicar que dichas fibras se hayan destruido durante el proceso de pirólisis llevado a cabo para la obtención del material. Sin embargo es también posible que debido a la baja concentración de NFC (menor del 1%) tales NFC no den espectro de difracción frente a la matriz de oxicarburo de silicio. Si se aprecia un ligero aumento entre 25 y 30 º (de 2θ) en el DRX de la muestra Oxc(SiBP)-CNF/07, lo que parece indicar que las NFC aun permanecen en el material pirolizado.

3.3. Microscopía Electrónica de Barrido (FE-SEM).
La Figura 3 muestra las fotografías correspondientes al material híbrido y al mismo con un 0.1% de CNF (GANF1). En estas fotografías se observa como el material híbrido de partida está compuesto por nanopartículas de tamaño inferior a los 100 nm agrupadas entre sí bien por enlaces químicos o por enlaces de hidrógeno. Por otro lado este mismo material con un 0.1% de NFC presenta la misma microestructura pero en ella se pueden apreciar las nanofibras de carbono como sobresalen de él. El aspecto de las NFC es muy similar a las originales lo que indicaría que no han sufrido ataque durante la reacción de obtención del material híbrido compuesto.

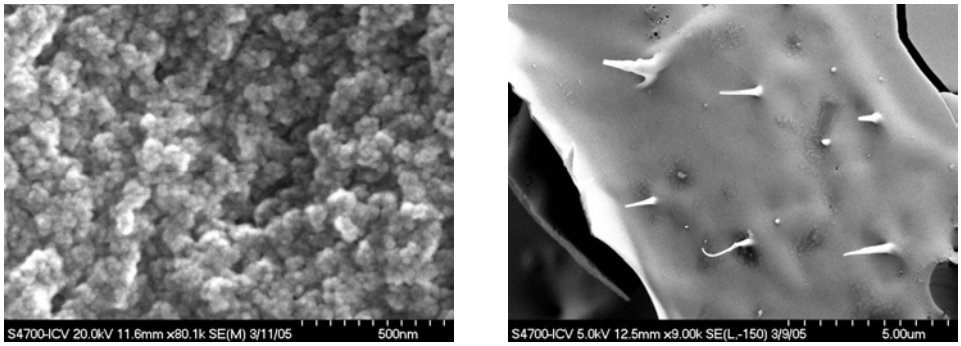


Figura 3. Microfotografías del material híbrido (a) y del híbrido con 0.1% de NFC

En la Figura 4 se muestran las fotografías correspondientes al oxicarburo de silicio obtenido por pirólisis del material híbrido precerámico, y la del composite de oxicarburo de silicio reforzado con nanofibras de carbono pirolizado en las mismas condiciones.

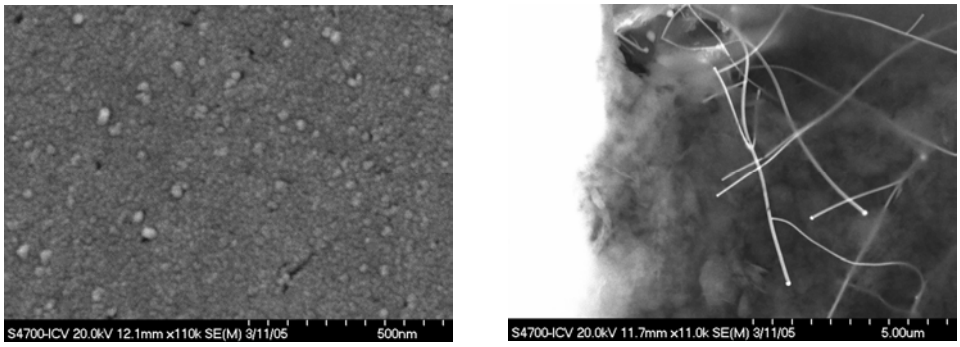
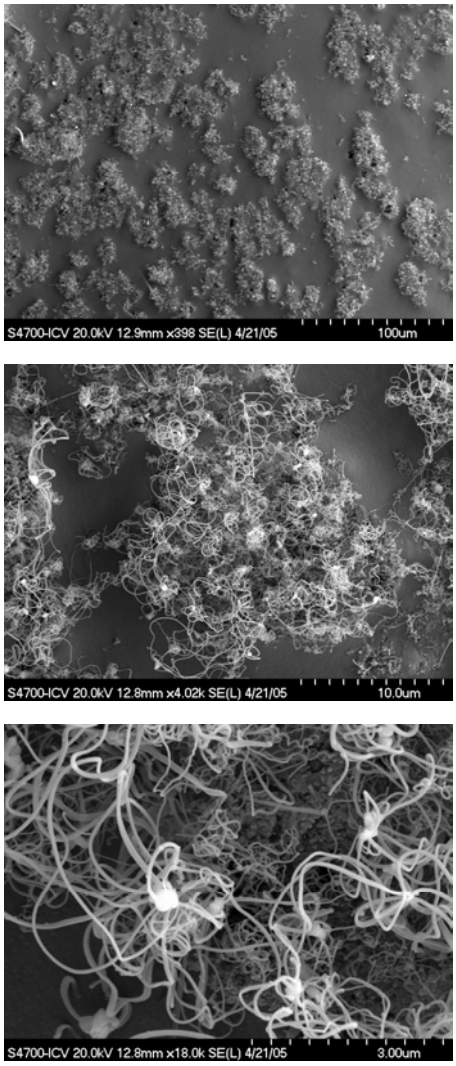


Figura 4. Microfotografías del oxicarburo de silicio (a) y del composite con 0.1% de NFC

En estas fotografías se aprecia como el material híbrido al transformarse en oxicarburo de silicio mantiene su microestructura inicial si bien las nanopartículas ahora poseen un tamaño bastante inferior, siendo todas prácticamente inferiores a los 50 nm lo que indica una contracción de tamaño igual o mayor del 50%. Por otro lado el composite con el 0.1% en NFC muestra a las nanofibras sin ataque alguno, lo que indica que en el proceso de pirólisis éstas no han sufrido daño alguno, es decir las nanofibras se mantienen durante la reacción de obtención del material híbrido así como en el de obtención del composite de oxicarburo de silicio.

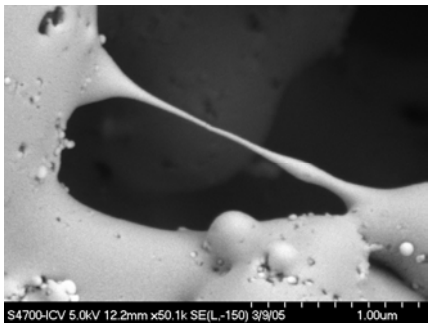
En la Figura 5 se muestra el composite con 0.7% de NFC a diferentes aumentos. En ella

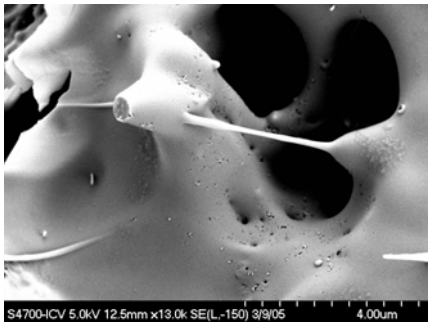


se observa como las NFC no se dispersan muy bien en la matriz de oxicarburo, existiendo aglomerados más o menos dispersos aunque parecen estar homogéneamente distribuidos. Sin embargo a mayores aumentos se aprecia que las NFC están sueltas sin haber sido mojadas por la matriz de oxicarburo, aunque tampoco se aprecia degradación de las mismas durante el proceso de pirólisis. Las NFC están bastante limpias e incluso se aprecian con más detalle que las NFC originales, lo que hace suponer que el material precerámico ha mojado a las NFC durante el proceso inicial para después durante el secado separarse de ellas aunque éstas queden recubiertas.

En esta última fotografía se aprecian como varias NFC parten de un mismo punto que o bien puede ser originado durante el proceso de obtención de las NFC o bien puede ser material vítreo de oxicarburo de silicio que haya mojado a varias NFC. El proceso de mojado se comenta en las siguientes fotografías.

Figura 5. Microfotografías del composite con 0.7% de NFC





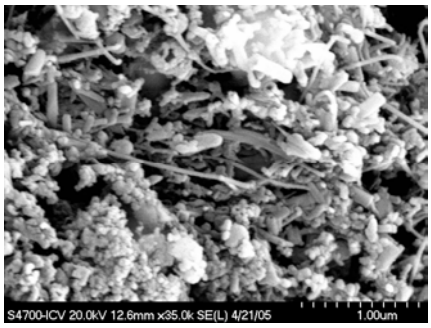


Figura 6. Microfotografías del material híbrido y del composite con 0.7% de NFC

En esta Figura 6 se presentan las microfotografías de una muestra de un material híbrido precerámico (fotografías a y b) y del composite final. Es posible apreciar como el material híbrido moja en gran medida a las NFC llegando éstas a evitar que los poros formados durante el procesado crezcan más. Sin embargo cuando el material híbrido con las NFC se piroliza éstas aparecen más dispersas en el composite y sin mojar a la matriz del mismo.

No obstante el composite final presentaba pocas zonas fracturadas a pesar de la gran dispersión de NFC existente en él, tal y como se aprecia en la Figura 5. Este hecho sugiere que parte de las NFC sí que lleguen a estar mojadas por la matriz vítrea del composite pero que gran parte de aglomerado de las NFC no permita el paso del material híbrido durante el procesado y por ello durante la pirólisis estas zonas a las que no ha llegado el híbrido precerámico no forman matriz vítrea de oxicarburo de silicio. Es por ello necesari seguir investigando en como alcanzar una mayor dispersión de las NFC o bien como poder conseguir que el material híbrido penetre en los aglomerados de las NFC. En este sentido el control del proceso de obtención del material y sobre todo el control del tiempo de gelificación es de importancia fundamental para este tipo de materiales.

3.4. Análisis Elemental (C)

Los análisis elementales de C de los materiales estudiados se recogen en la Tabla 1. Como puede comprobarse el material precerámico (híbrido) que inicialmente posee un 21.6% de C retiene solamente el 9.5 % cuando se transforma en oxicarburo de silicio al ser pirolizado a 1100 ºC. Por otro lado el material híbrido con el 0.7% en CNF que posee un contenido en carbono del 25%, cuando es pirolizado dicho contenido desciende hasta el 18% solamente.

Tabla 1. Contenido (%) en carbono en los materiales estudiados

Material	% NFC			
	0	**0.1**	**0.3**	**0.7**
H(SiBP)	21.62	22.55	23.20	24.95
Oxc(SiBP)	9.51	11.17	13.53	17.99
Diferenicas	12.11	11.76	10.29	6.93

En esta Tabla 1 también se dan las diferencias de los contenidos en carbono entre los materiales híbridos de partida y los composites oxicarburo-NFC finales. Puede comprobarse que dichas diferencias se van acortando a medida que aumenta el contenido en NFC en el composite lo que indica que cuando hay NFC en el composite éstas ejercen un efecto de retención de carbono en el oxicarburo de silicio. Como el carbono del oxicarburo puede estar en red o bien como carbono libre éste debe ser carbono amorfo y no grafítico pues en los DRX (Figura 2) no aparecen picos en el composite con mayor contenido en NFC.

4. CONCLUSIONES

DE acuerdo con los resultados obtenidos este trabajo permite concluir que las NFC del tipo GANF1 se unos materiales muy apropiados para obtener composites de matriz vítrea de oxicarburo de silicio capaces de resistir temperaturas superiores a los 1200 ºC. Los materiales precursores precerámicos (híbridos) mojan bastante bien a las NFC pero no llegan a penetrar en los aglomerados de nanofibras. Es por ello por lo que al ser obtenido el composite las NFC quede sueltas si bien posiblemente mojadas por matriz de oxicarburo de silicio. Por otro lado los resultados de análisis elemental indican que la utilización de NFC produce una retención importante de carbono, carbono que no es aportado por las NFC sino que procede del material híbrido precerámico.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Grupo Antolín, S.A. el suministro de las nanofibras de carbono GANF1.

6. bibliografía

[1] J. Rubio, F. Rubio, J. L. Oteo. Actas del V Congreso Nacional de Materiales Compuestos Matcomp-2003. Ed. A. Miravete y J. Cuartero. Julio 2003. Pp. 425-432.
[2] C. Merino, J.L. González, P. Soto, I. Martín-Gullón, J. Vera, A. Monzón, I. Barrena, J.M. Gómez de Salazar. Libro de este Congreso AEMAC 2005. Valencia.
[3] R. Peña Alonso, F. Rubio, J. Rubio, J. L. Oteo. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 71 (2004) 827-845
[4] H. Kuzmany, B. Burger, A. Thess and R. E. Smalley. *Carbon, 36 (5-6) (1998) 709-712.*

Caracterización termo-mecánica de compuestos de matriz polimérica con nanoarcillas base Montmorillonita

D. García, R. Balart, L. Sánchez, J. E. Crespo
Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales
Universidad Politécnica de Valencia. Escuela Politécnica Superior de Alcoy.
Paseo del Viaducto, 1 03801 Alcoy (España).
e-mail: dagarsa@dimm.upv.es

RESUMEN

Con el fin de obtener un incremento en las prestaciones de los materiales poliméricos es habitual la aditivación del polímero con diferentes compuestos, de origen natural o sintético. Si bien su incorporación puede llegar a mejorar las características y el comportamiento de la mezcla resultante, representa un coste adicional importante en el material. Esta situación se agrava cuando se trabaja con materiales reciclados, donde el coste es un factor decisivo que marca su competitividad en el mercado, lo que limita de forma importante la cantidad de compuesto a añadir. Uno de los mecanismos de mejora de propiedades más utilizados actualmente, es la incorporación de nanocompuestos de origen silicato laminar, esta incorporación produce en la mayoría de los casos una mejora de las propiedades que no pueden conseguirse con los compuestos tradicionales o microcompuestos (polímero añadido), ofreciendo así una nueva oportunidad tecnológica y económica. En el presente trabajo se han determinado las prestaciones de las mezclas de PVC reciclado proveniente de tarjetas de crédito con el copolímero SAN de origen virgen y reciclado, de nanoarcillas de origen silicato laminar base Montmorillonita tanto modificada con agentes orgánicos como natural. Además se ha incorporado a modo de referencia un agente orgánico de alta polaridad con buena compatibilidad (EVA) y un material inorgánico ($CaCO_3$). Se ha realizado la caracterización térmica y mecánica.

1. INTRODUCCIÓN

El policloruro cloruro (PVC) es el segundo plástico con mayor consumo en la actualidad, sin embargo en el campo del reciclado se sitúa en volumen de producción en una cuarta posición por detrás de las poliolefinas, PP y PET. Este descenso de importancia del PVC como material reciclado es debido a los problemas asociados con sus reciclados inherentes a su naturaleza como su baja estabilidad térmica y la emanación de gases. Además en los últimos años se ha producido la desaparición de una fuente de PVC reciclado constante y de buena calidad como es el PVC de botellería ante la substitución por el PET, fruto de esta situación creada el PVC reciclado proveniente de tarjetas laminadas tipo Visa, se ha convertido en una fuente importante reciclado (tarjetas de crédito, llaves de hoteles, tarjetas de identidad…), debido principalmente a su facilidad de separación de otros residuos, así como por poseer una formulación que permite un buen reprocesado (Titow 2001). Con todo esto, este PVC se ha convertido actualmente en la primera fuente de material reciclado utilizado en

nuestro país (ANAIP 2003), permitiendo en los últimos años la creación de diversas empresas del sector de reciclado, dedicadas a su recuperación, trituración y comercialización como material reciclado para uso industrial, a un precio significativamente inferior frente al material virgen.

Por otra parte el principal consumidor de PVC reciclado es el sector hidrosanitario para la fabricación de conductos y accesorios. La utilización de PVC reciclado en este sector, representa la utilización de un material que por su bajo precio respecto al virgen, garantiza su ventaja competitiva desde el punto de vista económico. Sin embargo la normativa vigente en este sector exige el cumplimiento de unos requisitos que no son alcanzados por el PVC reciclado. Ante esta situación se plantea la utilización de mezclas de PVC con el copolímero estireno-acrilonitrilo (SAN) por sus mejores propiedades especialmente en cuanto a la estabilidad mecánica frente a la temperatura como solución para la mejora de prestaciones (Jin et al. 1998).

Sin embargo el PVC y el SAN muestran miscibilidad parcial, la disminución de ciertas propiedades fruto de esta situación, aconseja la utilización de un material que actué como compatibilizador mejorando la interacción entre los componentes de la mezcla y con ello un incremento de las propiedades. Para ello se ha utilizado

Uno de los mecanismos de mejora de propiedades más utilizados actualmente, es la incorporación de nanocompuestos polímero/silicato laminar (Wang et al. 2001; Gong et al. 2004; Hu et al. 2004) formados por una fase orgánica (el polímero) y una fase inorgánica (el silicato). Los nanocompuestos son una nueva clase de materiales caracterizados por una dispersión de la fase ultrafina, típicamente del orden de pocos nanómetros. En virtud de esta dispersión, los nanocompuestos tienen propiedades muy buenas que no pueden conseguirse con los compuestos tradicionales o microcompuestos (polímero añadido), ofreciendo así una nueva oportunidad tecnológica y económica (Wan et al. 2003; Liang et al. 2004).

Además se ha utilizado la adición del Carbonato Cálcico se ha realizado con el fin de obtener un medida de referencia que permita comparar los resultados obtenidos con respecto a las nanoarcillas, siendo su efecto sobre el PVC objeto de estudio en diversos trabajos (Zeng et al. 2002; Chen et al. 2004; Xie et al. 2004). Por su parte el EVA, al tratarse de un copolímero que contiene acetato de vinilo de alta polaridad, puede actuar como agente compatibilizador, aunque dadas las características del EVA, es previsible un efecto de plastificante (Corradini et al. 1997; Thaumaturgo et al. 1997).

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Los materiales usados en este trabajo han sido

i. PVC reciclado suministrado en forma de granza por la empresa CREARPLAST, S.L. (Ibi, Spain), en forma de granza, proveniente de residuos de tarjetas de PVC laminado tipo VISA con grado film. El residuo de PVC ha sido lavado, secado y cortado en trozos pequeño. Posteriormente ha sido extruido añadiéndole 1 p.h.r. de estabilizante de CaZn, 0,5 p.h.r. de estereato cálcico y 2,5 p.h.r. de $CaCO_3$.

ii. SAN reciclado proveniente del sector eléctrico-electrónico, suministrado en forma de granza por la empresa Crearplast, S.L. (Ibi, Spain).
iii. SAN (POLIDUX S-580) en forma de granza suministrado por la compañía Repsol Química, S.A. (Madrid, Spain)
iv. Montmorillonita natural CLOISITE® Na^+ sin modificador orgánico
v. Montmorillonita natural modificada con una sal de amónio ternaria CLOISITE® 30B.
vi. Montmorillonita natural modificada con una sal de amónio cuaternaria CLOISITE® 10A.
vii. Copolímero de EVA (ALCUDIA® PA-554)en forma de granza suministrado por la compañía Repsol Química, S.A. (Madrid, Spain)
viii. Carbonato Cálcico suministrado por la empresa Crearplast, S.L. (Ibi, Spain)

2.2 Preparación de las muestras.
Las mezclas se realizaron mediante una mezcladora de rodillos calientes fabricada por la empresa Dupra, S.L. (Castalla, España). El proceso de mezclado se realizó a 160 ºC para el PVC reciclado, con diferentes cantidades SAN reciclado y virgen (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100% en peso). La cantidad de compatibilizador incorporado para la mejora de las prestaciones ha sido de un 3% en peso con respecto al blend en todos los casos. Una vez obtenida la mezcla con la preforma típica de este proceso, se le confiere forma homogénea y lisa con la ayuda de plancha en una prensa de platos calientes fabricada por la empresa Robima, S.A. (Valencia, España), aplicando una presión de 3 MPa a una temperatura de 110 ºC durante 5 minutos. Posteriormente se enfría la plancha hasta 40 ºC durante 600 s.

Las mezclas se realizaron mediante una mezcladora de rodillos tipo "Banbury". Las mezclas se realizaron a 120 ºC con diferentes cantidades de SAN reciclado y virgen (10, 20, 30 ,40, 50, 60, 70, 80, 90, 100% en peso), no superando el tiempo de mezclado los 5 minutos. Una obtenida la mezcla, se preparaba la plancha en una prensa de platos calientes con una presión de 3 MPa, aplicando una temperatura de 110 ºC durante 5 minutos y enfriando posteriormente hasta 40 ºC durante 600 s. Las probetas fueron obtenidas mediante troquelado con las dimensiones de la probeta establecidas en la norma UNE-ISO 527-2. Aquellas probetas que Por su elevada fragilidad no pudieron ser troqueladas fueron mecanizadas

Las probetas fueron obtenidas mediante troquelado con la ayuda de una prensa hidráulica (Melchor Gabilondo, S.A., Berriz, España) y una matriz con la forma y dimensiones establecidas en la norma correspondiente. Aquellas probetas que por su elevada fragilidad no pudieron ser troqueladas fueron mecanizadas. Para la caracterización mecánica se utilizaron un número de probetas no inferior a 5 por cada uno de los ensayos.

2.3 Métodos y técnicas de caracterización.
Los ensayos de tracción se realizaron en una máquina universal de ensayos IBERTEST ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, Spain) a una velocidad de 5 mm/min a temperatura ambiente. La realización de las probetas y desarrollo del ensayo de tracción se realizaron de acuerdo a la norma, UNE-EN ISO 527. Los ensayos de dureza se realizaron mediante la utilización de un durómetro Shore D (Instruments J Bot, S.A., Barcelona, Spain). Las probetas utilizadas, así como el desarrollo del ensayo se

realizaron de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 868. Los ensayos de impacto se realizaron mediante una maquina de impacto Charpy (Metrotec, S.A, San Sebastián, Spain). Las probetas utilizadas han sido entalladas. La realización de las probetas y desarrollo del ensayo de impacto se realizaron de acuerdo a la norma, UNE-EN ISO 179.

Para la determinación de la temperatura Vicat se ha utilizado una estación Vicat/HDT modelo Deflex 687-A2 (Metrotec, S.A, San Sebastián, Spain) de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 306.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Así, en las mezclas con SAN reciclado, la incorporación de las nanoarcillas con modificadores orgánicos CLOISITE® 10A y CLOISITE® 30B ofrece aumentos significativos especialmente en el módulo de elasticidad y en menor medida en la tensión de rotura, siendo la incorporación del CLOISITE® 30B el que presenta mejores resultados; cabe decir que éste, es el comportamiento más frecuente ante la incorporación de este tipo de aditivos. La incorporación de CLOISITE® Na^+, a diferencia de las otras nanoarcillas, tan sólo muestra un ligero aumento en la tensión de rotura, sin embargo las otras propiedades mecánicas resistentes no ofrecen una mejoría apreciable. Este hecho sugiere que este tipo de compuesto mejora la interacción en la entrecara de los componentes, permitiendo un aumento en la resistencia de la mezcla.

Por otra parte la incorporación de $CaCO_3$, mejora la tensión de rotura, sin ofrecer una mejoría significativa en el módulo de elasticidad. Este comportamiento junto con el ofrecido por la nanoarcilla sin modificar, sugiere que, este tipo de aditivo inorgánico mejora la resistencia de la mezcla, por medio de la ayuda en el sistema de mezclado. La incorporación de estos compuestos actúa como elemento de cizalla, ejerciendo esfuerzos que permiten optimizar el procesado de la mezcla. Por último la incorporación del copolímero EVA, no ofrece ninguna variación a reseñar, posiblemente el pequeña cantidad añadida no sea lo suficientemente grande como para afectar de forma significativa.

En lo referente al efecto de los aditivos sobre las propiedades resistentes de las mezclas con SAN virgen (Fig. 2), la incorporación de CLOISITE® Na^+ no representa una mejoría significativa. La incorporación de la nanoarcilla modificada CLOISITE® 10A, produce un aumento en el módulo de elasticidad; pero implica una notable disminución, en la tensión de rotura, sin embargo la adición del compuesto CLOISITE® 30B aumenta la rigidez de la mezcla, sin disminuir la tensión de rotura.

En las mezcla con SAN virgen la incorporación de $CaCO_3$, no produce el efecto sobre la tensión de rotura de la mezcla anterior, esto puede ser debido a la mayor interacción presente en la mezcla de PVC con SAN virgen sin necesidad de añadir aditivos, la adición de estos no suponen un incremento en las prestaciones del material, como en la mezcla con SAN reciclado.

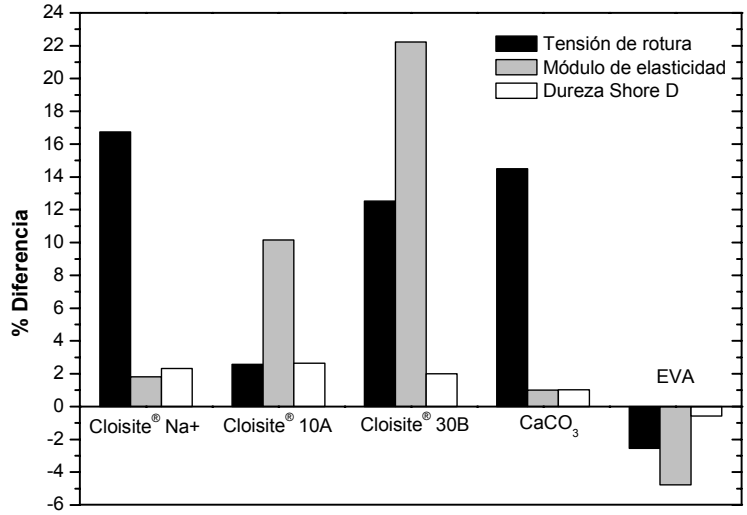


Fig. 1 - Influencia en las propiedades mecánicas resistentes al añadir un 3% de aditivos con respecto a la mezcla PVC 90/SAN reciclado 10 sin modificar.

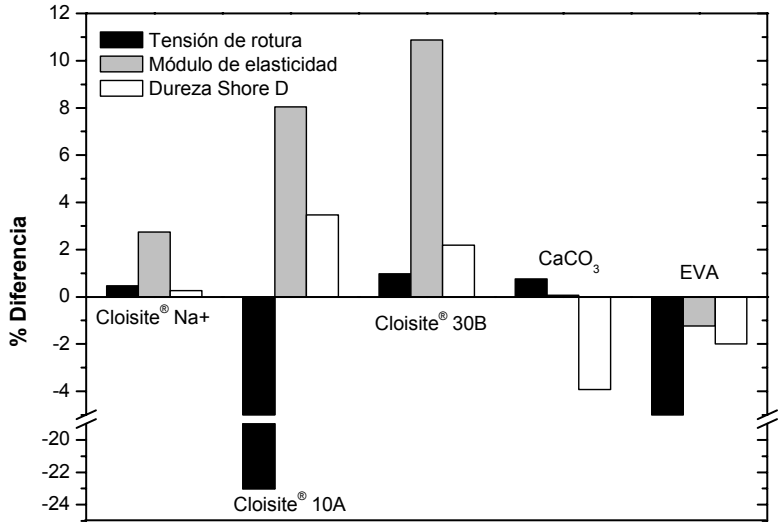


Fig. 2 - Influencia en las propiedades mecánicas resistentes al añadir un 3% de aditivos con respecto a la mezcla PVC 90/SAN virgen sin modificar.

En cuanto las propiedades mecánicas dúctiles, en las mezclas con SAN reciclado (Fig. 3), se produce un incremento considerable con la adición del CLOISITE® Na^+, que supera el 170%, mientras que las nanoarcillas modificadas el incremento producido es menor.

La incorporación de $CaCO_3$ tiene un efecto similar al de la nanoarcilla debido, como se ha comentado anteriormente, al efecto de cizalla que generan en el proceso de

mezclado. Este efecto mejora tanto la resistencia al impacto, como el alargamiento a la rotura, y la sección bajo la curva de tracción. La incorporación de EVA permite un incremento de hasta un 180%, este aumento viene determinado por la acción plastificante que produce en las cadenas de PVC.

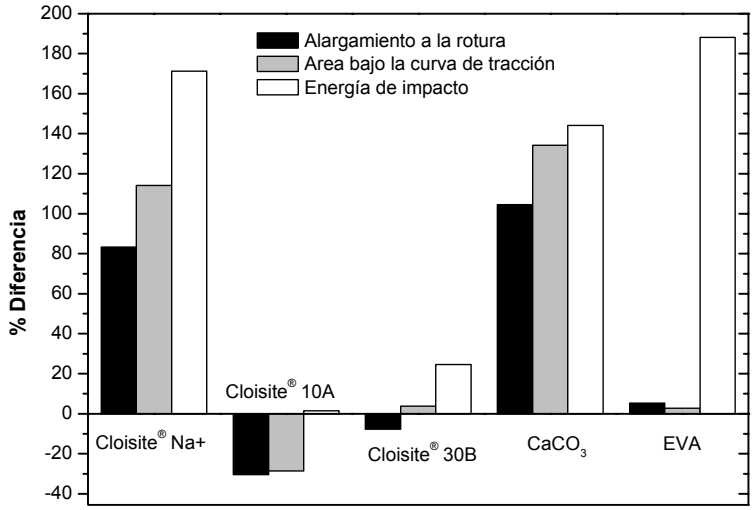


Fig. 3 - Influencia en las propiedades mecánicas dúctiles al añadir un 3% de aditivos con respecto de la mezcla PVC 90/SAN reciclado 10 sin modificar.

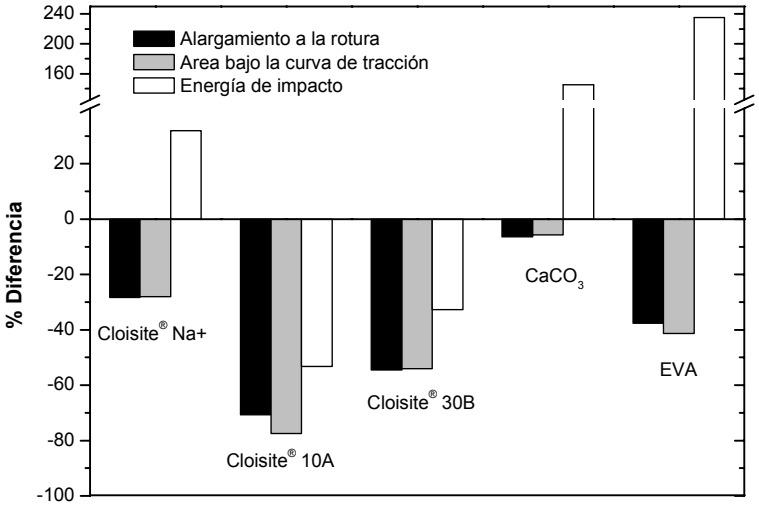


Fig. 4 - Influencia en las propiedades mecánicas dúctiles al añadir un 3% de aditivos con respecto de la mezcla PVC 90/SAN virgen 10 sin modificar.

En lo referente a las mezclas de PVC con SAN virgen (Fig. 4), el efecto que produce la incorporación de las nanoarcillas modificadas presenta una disminución notable en las propiedades mecánicas dúctiles, tan sólo se consigue aumentos en la resistencia al

impacto ante la incorporación de agente no orgánicos como la nanoarcilla natural y el $CaCO_3$. La incorporación del EVA por su parte incrementa la energía de impacto en un más de un 220%. Este enorme incremento de la resistencia al impacto convierte al EVA en un agente adecuado en prestaciones al impacto del material.

En lo referentes a las propiedades térmicas, la incorporación de los aditivos estudiados sobre las mezclas de PVC con SAN reciclado y virgen (Fig. 6), reflejan un aumento en la temperatura Vicat de las mezclas aditivadas con nanoarcillas y carbonato calcio pero un descenso ante la incorporación del copolímero de EVA debido al carácter plastificante que su incorporación implica.

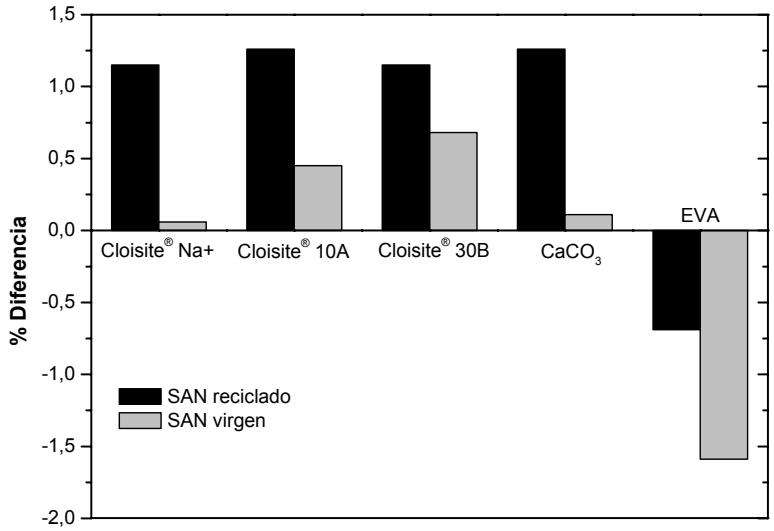


Fig. 6 - Influencia en la Tª Vicat al añadir un 3% de aditivos con respecto de la mezcla PVC 90/SAN 10 sin modificar.

4. CONCLUSIONES

La incorporación de nanocompuestos a las diferentes mezclas de PVC reciclado con SAN, muestra un incremento en las propiedades mecánicas resistentes, en especial en el módulo de elasticidad. En cambio los valores obtenidos con las mezclas de PVC con SAN reciclado muestran valores superiores a las mezclas con san VIRGEN. Por una parte, las propiedades mecánicas dúctiles, disminuyen de forma generalizada ante la incorporación de los nanocompuestos, tan sólo con las mezclas con SAN reciclado la respuesta es positiva. La incorporación de carbonato cálcico mejora la resistencia de la mezcla, por medio de la ayuda en el sistema de mezclado de los componentes. La incorporación de estos compuestos actúa como elemento de cizalla, ejerciendo esfuerzos que permiten optimizar el procesado de la mezcla, de este modo los resultados obtenidos son positivos. La incorporación de EVA, incrementa la resistencia al impacto, sin embargo las disminuye las prestaciones mecánicas resistentes disminuye de forma significativa, previsiblemente al efecto plastificante que produce su incorporación.

AGRADECIMIENTOS
Los autores desean agradecer al "Ministerio de Ciencia y Tecnología", Ref: MAT 2003-05511 por la financiación recibida para el desarrollo de este trabajo

REFERENCIAS
ANAIP (2003). *Los plásticos en España. Hechos y cifras*. Madrid, Ed. ANAIP.
CHEN, N., WAN, C. Y., et al. (2004). Effect of nano-CaCO3 on mechanical properties of PVC and PVC/blendex blend. *Polym. Test, 23(2), pp. 169*.
CORRADINI, E., RUBIRA, A. F., et al. (1997). Miscibility of PVC/EVA hydrolysed blends by viscosimetric, microscopic and thermal analysis. *Eur. Polym. J., 33(10-12), pp. 1651*.
GONG, F. L., ZHAO, C. G., et al. (2004). Synthesis and characterization of PVC/montmorillonite nanocomposite. *J. Mater. Sci., 39(1), pp. 293*.
HU, H. Y., PAN, M. W., et al. (2004). Preparation and characterization of poly(vinyl chloride)/organoclay nanocomposites by in situ intercalation. *Polym. Int., 53(2), pp. 225*.
JIN, D. W., SHON, K. H., et al. (1998). Compatibility enhancement of ABS/PVC blends. *J. Appl. Polym. Sci., 70(4), pp. 705-709*.
LIANG, Z. M., WAN, C. Y., et al. (2004). PVC/montmorillonite nanocomposites based on a thermally stable, rigid-rod aromatic amine modifier. *J. Appl. Polym. Sci., 92(1), pp. 567*.
THAUMATURGO, C. Y MONTEIRO, E. C. (1997). Thermal stability and miscibility in PVC/EVA blends. *J. Therm. Anal., 49(1), pp. 247*.
TITOW, W. (2001). *PVC technology*. London, Ed. Elsevier applied science.
WAN, C. Y., QIAO, X. Y., et al. (2003). Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites. *Polym. Test, 22(4), pp. 453*.
WANG, D. Y., PARLOW, D., et al. (2001). PVC-clay nanocomposites: Preparation, thermal and mechanical properties. *J. Vinyl Addit. Technol., 7(4), pp. 203-213*.
XIE, X. L., LIU, Q. X., et al. (2004). Rheological and mechanical properties of PVC/CaCO3 nanocomposites prepared by in situ polymerization. *Polymer, 45(19), pp. 6665*.
ZENG, X. F., CHEN, J. F., et al. (2002). Study on the toughened PVC blends with NANO-CaCo3 particles and elastic CPE particles. *Acta Polym. Sin., (6), pp. 738*.

Nanocomposites híbrido orgánico-inorgánico basados en interpenetración de polímeros orgánicos e inorgánicos.

María José López-Tendero, Irene Beleña Pozo, Celia Guillem López
Asociación de Investigación de las empresas de la Construcción (AIDICO), España.

Eduardo Martínez Tamayo
Instituto de Ciencias de los Materiales de la Universidad de Valencia, España.

RESUMEN

El presente trabajo se enmarca en una línea de investigación que tiene como finalidad el desarrollo de materiales de construcción avanzados mediante interpenetración de polímeros orgánicos e inorgánicos, siguiendo una aproximación biomimética y sostenible, que permita la obtención de materiales híbridos que reúnan en un único material las ventajas propias de los materiales poliméricos por una lado y de los cerámicos por otra, y que impliquen procesos de obtención de bajo coste energético y medioambiental. La investigación de los materiales híbridos orgánico-inorgánico que se obtienen mediante procesos de interpenetración de polímeros a nivel nanoestructural (organic-inorganic interpenetrating polymer networks) (1), constituye un área de investigación emergente en el campo de los materiales nanocompuestos o nanocomposites.

AIDICO colabora estrechamente desde hace 4 años con el grupo de Nanomateriales del ICMUV (Instituto de Ciencias de Materiales de la Universidad de Valencia) en el desarrollo de polímeros inorgánicos, también llamados geopolímeros (2). Aprovechando la experiencia y conocimiento adquirido con este tipo de material, en la actualidad se está investigando la posibilidad de desarrollar redes interpenetrantes de polimeros inorgánicos de naturaleza polisialato siloxo con polímeros orgánicos. La novedad principal radica en que no se utilizan precursores de tipo alcoxisilano en disolución, sino un sólido de naturaleza aluminosilícea (metacaolín) que en medio acuoso y en presencia de silicatos alcalinos y álcalis rinde al medio oligómeros polisialato siloxo que condensan para formar un entramado reticular de tetraedros de Al y Si alternos. La polimerización simultánea de la resina produce este tipo de red interpenetrante de polímeros inorgánicos y orgánico. Ya que la reacción de geopolimerización tiene lugar en medio acuoso y a temperatura ambiente se seleccionó una resina epoxi derivada de bisfenol A y un endurecedor tipo Anquamine emulsionable en medio acuoso. En el estudio se han caracterizado los productos mediante FTIR, y ^{27}Al y ^{29}Si MAS-NMR. Se ha comprobando que la reacción de geopolimerización es completa y no se obtienen compuestos de naturaleza zeolítica. Mediante análisis por DMA y caracterización mecánicas se han obtenido también los módulos característicos de este tipo de material

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años han aparecido un número creciente de artículos y patentes relacionados con nanoestructuras más sofisticadas de materiales híbridos orgánico-inorgánico y enfocados a la síntesis o a una aplicación específica de los mismos (2). Este alto interés deriva de las propiedades únicas de estos compuestos que a menudo están relacionadas con el papel fundamental que juegan las fuerzas interfaciales y la química de superficie a medida que disminuye el tamaño de la fase dispersada hasta llegar a escalas nanométricas. Las propiedades mecánicas (2,3), adhesivas (4), cohesivas, eléctricas, ópticas, fotoquímicas, catalíticas y magnéticas de estos materiales híbridos son frecuentemente un resultado de la combinación sinérgica de las propiedades que por separado presentan los constituyentes. Mediante interpenetración (5,6), inclusión (7) o dispersión (8) de un componente inorgánico en un polímero orgánico se puede conseguir que éste presente una mayor tenacidad (9), elasticidad, baja energía superficial (10), mayor dureza (11,12), resistencia química, a la radiación y al calor así como la inclusión de grupos funcionales o catalíticos. En este tipo de materiales las interacciónes hidrofílica-hidrofóbica, covalentes o de coordinación que se puedan establecer permiten la estabilización de fases incompatibles con una elevada área interfacial. En este punto es importante diferenciar entre sistemas huésped-receptor, como por ejemplo las estructuras intercaladas dónde cada componente altera la estructura del otro o por otro lado podemos hablar de auténticos nanocomposites donde el tamaño de la fase dispersada o nanofiller o nanocargas es tal que cada componente retiene su estructura específica y propiedades aunque con importantes propiedades derivadas del pequeño tamaño y gran interfase.

La definición de un material híbrido es por todo ello bastante amplia va desde redes poliméricas mono-fase donde la composición híbrida hace referencia a la presencia de sustituyentes o grupos funcionales de distinta naturaleza respecto al componente principal (13,14), hasta superestructuras huésped-receptor o autoensambladas (15-17). También es importante dejar claro que el término híbrido es inapropiado para describir sistemas que consisten en mezclas de componentes puramente orgánicos o puramente inorgánicos, como es el caso de las mezclas de polímeros con estructuras heterofásicas más o menos organizadas (18,19). No existen en la literatura ninguna aproximación similar a la que proponemos en la propuesta: interpenetración de polímeros orgánicos en dispersión acuosa de naturaleza epoxi, con redes geopoliméricas las cuales se forman partiendo de un precursor sólido, un aluminosilicato del tipo metacaolín, que en medio alcalino se hidroliza generando especies oligomeras (polisialato siloxo) que condensan formando una red constituida por tetraedros de Si y Al alternados compartiendo oxígenos. A pesar de los diferentes planteamientos encontrados en la literatura para la formación de híbridos, los más próximos al nuestro serían los llamados ormosils (20) que se obtienen mediante procesos sol-gel de formación de red silícea a partir de precursores alcoxisilano combinados con procesos de polimerización orgánica.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales de partida

En la preparación del material geopolimérico se partió de metacaolín PowerPozz (Grace Davison), solución acuosa de silicato sódico, Astrosil 121 (Massó y Carol, S.A.),

Hidróxido Sódico, P.A. en lentejas 99% (Scharlau, S.A), y agua destilada. La resina epoxi utilizada fue la DER331 (Air Products) obtenida a partir de epiclorhidrina y bisfenol-A. Como endurecedor se usó una amina alifática, Anquamine 401 (Air Products). Esta resina pertenece a una familia de resinas epoxi modificadas que pueden ser fácilmente dispersables gracias a que incorporan surfactantes no iónicos que envuelven las partículas de resina suspendiéndolas en el agua. En un estudio previo se ajustó la proporción de resina/endurecedor 100/60. En la tabla 1 se muestra la composición, en % peso de óxidos metálicos.

% óxidos	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	TiO_2	P.C[1]
Mk	55,3	40,3	1,22	0,04	0,18	2,77	0,40
Na_2SiO_3	26,5	---	---	13,0	---	---	60,0

Tabla 1.- Composición por óxidos minerales de los productos de partida

2.2. Formulación del material

La composición y dosificación de los precursores de material geopolimérico se realizó siguiendo los resultados obtenidos en estudios previos a partir de metacaolín, silicato sódico, e hidróxido sódico (1). Se formularon dos proporciones de geopolimero/resina epoxi para las dos composiciones de metacaolin/silicato, resultanto las cuatro composiciones denominadas GP-epo (1 a 4) que se muestran en la tabla 3. Además se prepararon dos patrones para las muestras precursoras de resina epoxi (epoxi) y de geopolimero (GP).

2.3 Caracterización del material

Las resistencias mecánicas de las probetas se obtuvieron, siguiendo la norma UNE EN 196-1:1996. Para la resistencia a flexión se utiliza una prensa para ensayos de flexión S.A.E. Ibertest modelo ELFIB-20/AUTO. El análisis térmico-dinámico-mecánico (DMTA) se realizaron con un equipo Mettler Toledo DMA/SDTA861e, utilizando el accesorio dual cantilever, que consiste en fijar la muestra a 3 puntos, 2 de los cuales se sitúan en los extremos de la muestra y el tercer punto se situa en la parte central de la muestra donde se ejerce la fuerza oscilatoria. Las medidas de resonancia magnética nuclear de ^{27}Al y ^{29}Si se han realizado empleando la variante de giro a ángulo mágico a temperatura ambiente en un equipo Varian 300 MHz a 7.0463 T equipado con una Sonda Multinuclear para sólidos. Se utilizó un rotor ZrO_2. El desplazamiento químico del ^{29}Si se mide tomando como referencia el desplazamiento químico del tetrametilsilano (TMS) y para el caso del ^{27}Al se tomó como referencia el del $Al(H_2O)_6^{3+}$. Los espectros de TFIR se obtuvieron con un Perkin-Elmer, modelo Spectrum One v. 5.0, la unidad de medida empleada es un ATR, con un intervalo de medida de 4000-650 cm^{-1}. Para cada espectro se adquirieron 10 registros con una resolución de 4 cm-1. Las muestras fueron molidas y secadas 24 h a 110 ºC. El microanálisis de las muestras se realizó con un microspcopio electrónico de barrido JEOL, mod. JSM6300 que incorpora un detector EDS de Oxford Instrument. Los estudios termogravimétricos se llevaron a cabo en un equipo STARe de METTLER TOLEDO con un software STARe versión 6.10. Se utilizaron crisoles de alúmina con tapa agujereada. Los experimentos se realizaron en una corriente de Ar con un caudal de (30 ml/min), en un intervalo de temperaturas de 35-1000ºC y con una velocidad de calentamiento de 10 C/min.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la siguiente tabla junto a los datos relativos a las composiciones estudiadas se presentan también los resultados correspondientes a la resistencia a flexión, porosidad, absorción y densidad. Como era de esperar las muestras GP-epo presentan una densidad intermedia entre la de los geopolimeros y las resinas epoxi, siendo mayor a medida que aumenta la cantidad total de Si (proporción Mk/silicato) y la relación Geopolimero/epoxi, es decir en las muestras 3 y 4. Estas últimas muestras son también las que presentan mejores resultados de porosidad y absorción de agua, por debajo de los del geopolimero y del mismo orden que las resinas epoxi.

Muestra	Mk/ silicato	GP/Epoxi	Rf (MPa)	Porosidad	absorción	Densidad (g/cm^3)
GP	1.36	-	3.02	21.8	13.5	1.618
Epoxi(P)	-	-	10.51	4.6	4.3	1.160
GP-epo1	1.36	0.97	7.63	15	12	1.244
GP-epo2	1.36	1.22	8.85	15.6	12.5	1.263
GP-epo3	0.92	0.90	10.08	7.9	6.2	1.273
GP-epo4	0.92	1.22	11.17	5.6	4.2	1.318

Tabla 3. Composiciones y propiedades físicas caracterizadas.

En cuanto al comportamiento mecánico de las muestras, se obtuvieron las resistencias a flexión, observándose un comportamiento muy superior al del material geopolimerico y en el caso de las muestras GP-epo3 y GP-epo4 valores muy cercanos o ligeramente superiores a los de la resina epoxi patrón. En la gráfica 1 se presentan dos de las curvas tensión-deformación de las muestras a partir de las cuales se determinaron las tenacidades de las muestras.

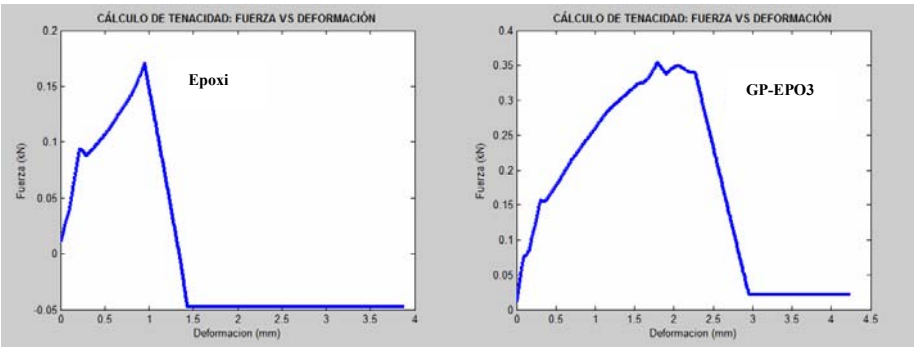


Figura1 Comparación curvas tensión-deformacion de muestrasGP-epo3 y epoxi.

Los valores de tenacidad de las muestras GPepo3 (0,575 KJ/m^2) yGPepo4 (0,769 KJ/m^2) son superiores tanto a los de la resina epoxi (0.326 KJ/m^2) como a los del geopolimero. (0,212 KJ/m^2).

Mediante análisis térmico-dinámico-mecánico, (figura 2) el patrón epoxi muestra un comportamiento típico de un polímero epoxi. El material presenta un comportamiento de solido (E'= 6.2 *10^9) hasta alcanzar el Tg= 65 ºC (Punto de inflexión de la curva), aproximadamente, a partir de esta temperatura el material es elástico, zona cauchosa (disminuyen sus propiedades mecánicas). Las muestras 3 y 4 corresponden a un comportamiento DMA singular, puesto que presentan mayor resistencia termo-mecánica que el patrón (P), (mayor E' a altas temperaturas). Sin embargo, a temperatura ambiente presenta menor valor de E' ligeramente menor que el patrón. Finalmente, las muestras mkp y 15.04 corresponden a muestras patrón geopolimericas (GP) que presentan el comportamiento típico de un material rígido, no se observa cambios estructurales, ni cambios de propiedades en el rango de temperaturas de estudio, la caída de los módulos a altas temperaturas es debido a la rotura del material, porque no aguanta la deformación aplicada durante el ensayo.

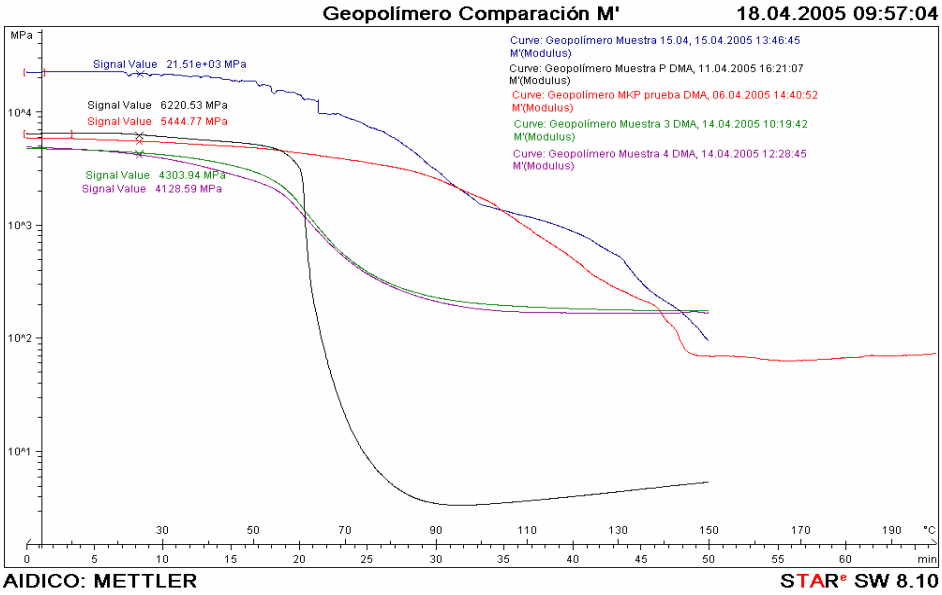


Figura 2. Curvas de análisis térmico-dinámico-mecánico

Mediante análisis térmico se observa como en todas las muestras gp-epoxi prácticamente desaparece la curva típica de los materiales geopolimericos entre 100 y 150 ºC correspondiente a la deshidroxilación del material y aparece la curva entre 300 y 450 ºC correspondiente a la descomposición de la resina epoxi, observándose como los porcentajes de pérdida de peso decrecen en el orden, epoxi (patrón), gp-epo1, gp-epo2, gp-epo3 y gp-epo4.

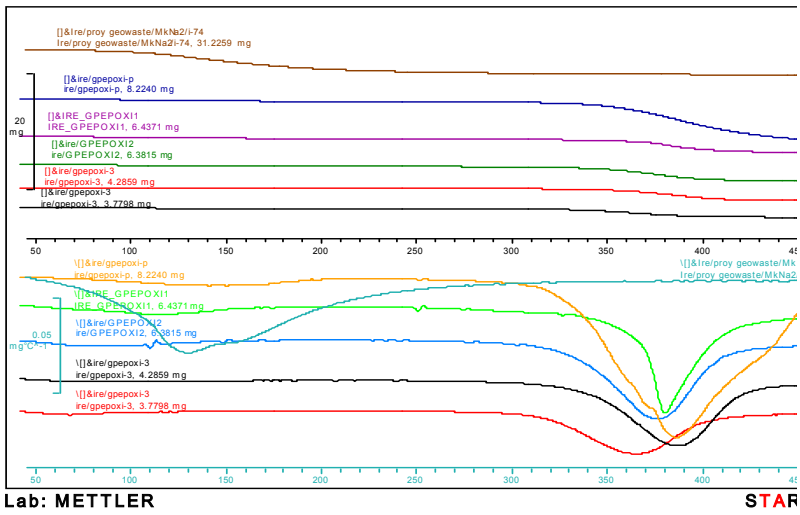


Figura 3.Curvas de análisis termogravimétrico.

Las imágenes de microscopía electrónica ponen de manifiesto una clara separación de fases orgánica e inorgánicas para la muestra GP.epo1 en contraposición con las muestras GP-epo3 y GP-epo4 que muestran una distribución homogénea de las fase y por tanto un mayor grado de interpenetración de las cadenas poliméricas (orgánicas e inorgánicas) en estas dos últimas muestras.

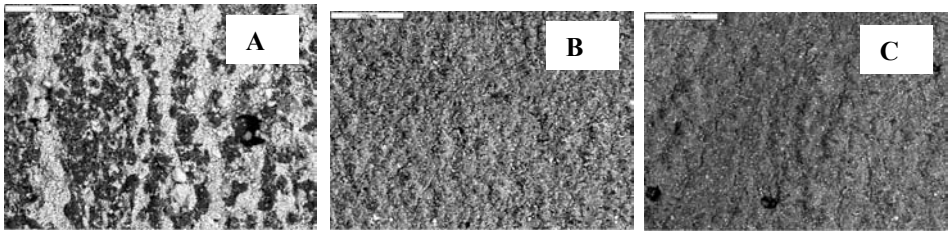


Figura 4. Imágenes SEM para A) GP-epo1, B) GP-epo3 y C) GP-epo4

La formación de material geopolimérico en todas las muestras GP-epo se comprobó mediante ^{29}Si MAS-NMR. Se observó una banda estrecha sobre -104 ppm característica de entornos SiQ^4(4Si) y que atribuimos al cuarzo y una banda más ancha cuyo máximo está situado en -89 ppm y que es característica de entornos SiQ^4 (2Al), atribuible al material geopolimérico.

En la figura 5 aparecen los espectros de infrarrojo (FTIR) de las muestras GP, epoxi y GP-epo3 de cuyo análisis se puede concluir si se han formado o han desaparecido enlaces, que puedan evidenciar la formación de algún tipo de interacción nueva entre las cadenas poliméricas orgánicas e inorgánicas. En todas las muestras GP-epo aparecen las

bandas de vibración de tensión asimétrica y simétrica características de enlaces Si(Al)-O-Si sobre 1000cm^{-1} y 800cm^{-1} respectivamente, presentes tanto en el cuarzo como en el material geopolimérico. También aparecen las bandas características de las resinas epoxi a 1600, 1500, 1450 y 700 cm-1. Lo más interesante sin embargo es que se observa La aparición de dos nuevos picos a 960 cm^{-1} y 1125 cm^{-1} correspondiente a enlaces del tipo Si-O-C, lo que evidenciaría la interacción covalente entre los dos tipos de cadenas.

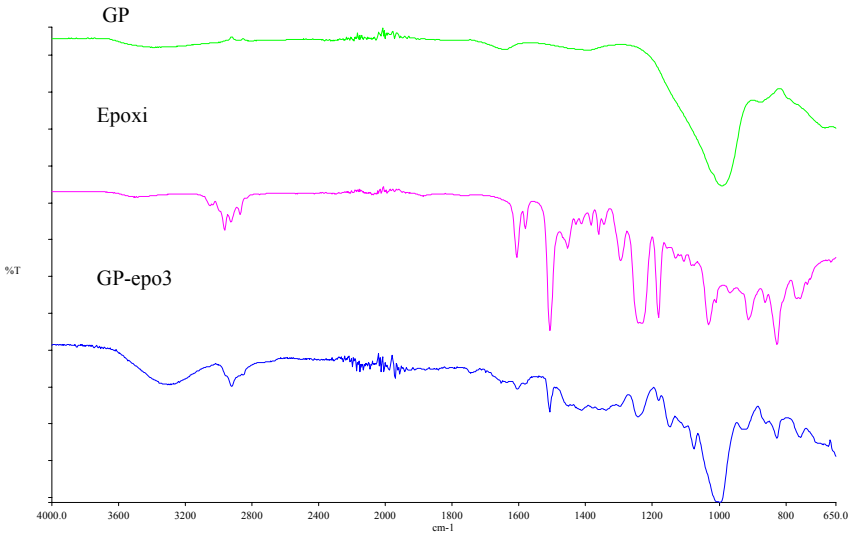


Figura 5.- Comparación de espectros FTIR de algunas de las muestras.

3. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha podido demostrar la formación de híbridos orgánico inorgánico mediante un nuevo procedimiento que podríamos llamar "sol-gel modificado". En contra de la mayoría de los procedimientos sol-gel que parten de precursores de tipo alcoxisilano en disolución, hemos utilizado un sólido de naturaleza aluminosilícea (metacaolín) que en medio acuoso y en presencia de silicatos alcalinos y álcalis rinde al medio oligómeros polisialato siloxo que condensan para formar un entramado reticular de tetraedros de Al y Si alternos. La polimerización simultánea de la resina produce este tipo de red interpenetrante de polímeros inorgánicos y orgánico. De las cuatro formulaciones estudiadas, la 3 y 4 que son las de mayor proporción de Si son las que han presentado mejores propiedades térmicas, mecánicas, y menor porosidad. En estas formulaciones mediante SEM se ha comprobado la distribución altamente uniforme de fases orgánica e inorgánica, y mediante ATR-FTIR se ha podido comprobar la aparición de picos a 960 cm^{-1} y 1125 cm^{-1} atribuibles a la formación de enlaces Si-O-C.

5. REFERENCIAS

1. I.Beleña; M.J.L. Tendero; E. M. Tamayo; D.Vie. Estudio y optimización de los parámetros de reacción para la obtención de material geopolimérico mediante ^{29}Si y

[27]Al RMN y DRX. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 43 (2) , 2004
2.-L. Matejka, O. Dukh, J. Kolaric, Polymer 41 (2000) 1449.
3.-R. Takashaki, A. Terauchi, Polymer 42 (2001) 5151.
4.-T. Ginji, Y. Makabe, N. Takamura, Y. Abe, Appl. Organomet. Chem. 15 (2001) 686.
5.- L. Mateika, K. Dusek, J. Plestil, J. Kriz, F. Lednicky, Polymer 40 (1999) 171.
6.-L. Biasci, M. Aglietto, G. Ruggeri, F. Ciardelli, Polymer 35 (1994) 3296.
7.-P. Viala, E. Bourgeat-Lami, A. Guyot, P. Legrand, D. Lefebvre, Macromol. Symp. 187 (2002) 651.
8.-F. Corcos, E. Bourgeat-Lami, C. Novat, J. Lang, Colloid Polym. Sci. 277 (1999) 1142.
9.-K. Kazayuki, M. Morita, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn, 26 (2001) 925.
10.-Y. Chujo, T. Saegusa, Adv. Polym. Sci., 100 (1992) 11.
11.-C.Y. Kan, Q. Yuan, M. Wang, X.Z. Kong, Polym. Adv. Tecnol. 7 (1996) 95.
12.-C.F. Blandford, T.N. Do, B.T. Holland, A. Stein, Proc. Mater. Res. Soc. Symp. 549 (1999) 61.
13.-P. Cardiano, S. Sergi, M. Lazzari, P. Piraino, Polymer 43 (2002) 6635.
14.- J. Mendez-Vivar, A. Mendoza-Bandala, J. Non-Cryst. Solids 261 (2000) 127.
15.-S. Föster, M. Antonietti, Adv. Mater. 10 (1998) 195.
16.-A. Bigi, E. Boanini, D. Walsh, S. Mann, Angew. Chem. Int. Ed. 41 (2002) 2163.
17.-E.M.S. Van Harmersveld, J.J.G.S. Van Es, A.L. German, F.P. Cuperus, P. Weissenborn, A.C.
Hellgren, Prog. Org. Coat. 35 (1999) 235.
18.- M. Li, E.S. Daniels, V.L. Dimonie, E.D. Sudol, M.S. El-Aasser, Abstracts, 222nd ACS National
Meeting, Chicago, IL, August 26-30, 2001, PMSE-158.
19.-J.G. Tsavalas, JW Gooch, F.J. Schork, J. Appl. Polym. Sci. 75 (2000) 916.
20.-S. Hofacker, M. Mechtel, M Mager, H. Kraus, Prog. Org. Coat. 45 (2002) 159.

Materiales bio-nanocomposites funcionales basados en sólidos laminares y polisacáridos

M. Darder, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid, España.

RESUMEN

La intercalación de polisacáridos de origen natural en sólidos laminares del tipo de las arcillas proporciona bio-nanocomposites dotados de buenas propiedades estructurales y funcionales. Entre estos biopolímeros se incluyen compuestos de naturaleza catiónica como el quitosano y también otros de naturaleza aniónica como el alginato o el iota-carragenano. Se ha logrado la incorporación de quitosano en arcillas con capacidad de cambio catiónico como las esmectitas (montmorillonita, hectorita) y biopolímeros del segundo grupo en cambiadores aniónicos del tipo de las hidrotalcitas como el hidróxido doble laminar (HDL) de Zn-Al. En el caso de las esmectitas se consigue intercalar polisacáridos con grupos catiónicos mediante un mecanismo de intercambio iónico, mientras que la preparación de los derivados de HDLs requiere un "ensamblaje co-organizado" en el que el sólido inorgánico se forma en presencia de un polisacárido que presente grupos aniónicos libres. La característica principal de los bio-nanocomposites resultantes es que la capacidad de cambio iónico de los sólidos de partida es convertida en una capacidad de cambio de iones de signo contrario, debido a la presencia de grupos cargados en la estructura del polisacárido que quedan sin interaccionar con la matriz hospedante. Tal propiedad funcional, junto con la buena estabilidad mecánica, han hecho posible el empleo de este nuevo tipo de bio-nanocomposites como fase activa de sensores potenciométricos aplicados a la determinación de especies iónicas en disolución acuosa.

1. INTRODUCCIÓN

La preparación de materiales nanoestructurados de naturaleza híbrida órgano-inorgánica, basados en la intercalación a escala nanométrica de polímeros en sólidos de naturaleza laminar, es un tema ampliamente estudiado desde hace varias décadas (Theng 1979; Lagaly 1999; Pinnavaia y Beall 2000; Ruiz-Hitzky et al. 2004). El interés creciente en este campo se debe a la necesidad de conseguir materiales funcionales dotados de propiedades múltiples, que muchas veces no son propias de un material único sino que se basan en la sinergia entre sus componentes (Ruiz-Hitzky 2004). Estos nanocomposites encuentran aplicación como catalizadores heterogéneos, sensores químicos o componentes activos en dispositivos ópticos, optoelectrónicos, magnéticos o electroquímicos, gracias a sus propiedades ópticas, catalíticas, piezoeléctricas, electrónicas o de reconocimiento iónico o molecular. Existe un interés creciente en el desarrollo de nuevos dispositivos electroquímicos como electrodos selectivos de iones y

biosensores específicos empleando estos materiales nanoestructurados (Schultze 2000; Zhang et al. 2000).
Los biopolímeros, de tipo proteínico o lipídico y especialmente los polisacáridos, pueden ser utilizados en la preparación de nanocomposites por combinación con distintas matrices inorgánicas como óxidos, carbonatos y sulfuros, imitando la composición y la estructura de los materiales híbridos que pueden encontrarse en la naturaleza en diversos organismos vivos (Zaremba et al. 1998).
El objetivo de este trabajo se ha dirigido a conseguir la intercalación de diversos polisacáridos de origen natural, entre ellos quitosano, alginato, e ι-carragenano, con sólidos inorgánicos de tipo laminar como las esmectitas (montmorillonita) y los hidróxidos dobles laminares (HDLs) del tipo de la hidrotalcita. Se ha buscado que los bio-nanocomposites resultantes se comporten como intercambiadores iónicos, siendo esta propiedad, junto con la mejora de propiedades mecánicas, la base de su aplicación como fase activa de sensores para la determinación potenciométrica de especies catiónicas o aniónicas en medio acuoso.

2. SECCIÓN EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis y caracterización de los bio-nanocomposites

Los nanocomposites quitosano-esmectita se prepararon por la mezcla de 25 ml de una suspension al 2% de montmorillonita-Na^+ (Crook County, Wyoming, de Source Clay Minerals Repository de la Clay Minerals Society, Columbia, Missouri, conocida como SWy-1) con 25 ml de disoluciones a distinta concentración de quitosano (Aldrich; alto Pm; grado de desacetilación 75%) preparadas en medio acético/acetato (pH 4,9). Las mezclas se agitaron durante dos días a 50 ºC, se lavaron con agua bidestilada (resistividad de 18,2 MΩcm) y se secaron al aire a 50 ºC.
Para la preparación de los nanocomposites polisacárido-HDL, se disolvieron 0,68 g de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (>99%, Fluka) y 0,603 g of $ZnCl_2$ (98%, Merck) en 500 ml de agua bidestilada y se añadieron gota a gota sobre una disolución al 0,3% de biopolímero (alginato o ι-carragenano, Sigma). Simultáneamente, se añadió NaOH 1M mediante una bureta automática (Dosimat 765 con unidad intercambiable 806, Metrohm) controlada con un pH-metro 781 pH/Ion Meter (Metrohm) para mantener un pH de 9. La síntesis se llevó a cabo bajo atmósfera de N_2 y agitación magnética. Tras 24 h, el precipitado se centrifugó, se lavó tres veces con agua bidestilada y se secó a 40 ºC al aire. Así mismo se preparó como referencia el HDL $[Zn_2Al]Cl$ siguiendo el mismo procedimiento pero usando agua bidestilada en lugar de la disolución de biopolímero.
Los materiales preparados se caracterizaron mediante análisis químico elemental (Perkin Elmer 2400 CHNS), difracción de rayos X (Bruker D8 con ánodo de Cu y filtro de Ni), análisis térmico (analizador simultáneo de TG y ATD SSC/5200 Seiko) y espectroscopías infrarroja (Nicolet 20SXC), y de resonancia magnética nuclear de sólidos (Bruker Avance 400), así como MEB (Zeiss DSM-960, operando a 15,0 kV).

2.2 Construcción y evaluación de sensores potenciométricos

Para construir el sensor basado en quitosano-arcilla, se añadió polvo de grafito (1–2 μm, Aldrich) a la suspensión de bio-nanocomposite en una proporción arcilla:grafito 1:0,2 en peso. La mezcla se secó a 50 ºC, obteniéndose discos de 3 mm de diámetro que se insertaron en tubos de polipropileno. El contacto eléctrico se estableció con un hilo de cobre (Fig. 1a).

Los sensores basados en los materiales HDL (bionanocomposites o $[Zn_2Al]Cl$ sólo) se prepararon como electrodos de membrana de PVC (Fig. 1b) dispersando 50 mg del material en una disolución de 50 mg de polivinilcloruro (PVC, Fluka) y 100 mg de dibutilftalato (DBP, M&B) en 750 µl de tetrahidrofurano (THF, Merck). Se suspendieron 40 µl de la mezcla en el extremo de un tubo abierto y se dejó evaporar el THF. Una vez formada la membrana (diámetro 2,5 mm) se llenó el tubo con $CaCl_2$ 10^{-3} M (referencia interna) y se introdujo un electrodo de referencia interno de Ag/AgCl.
Las medidas potenciométricas se realizaron con un equipo Orion EA920 Ion Selective Meter. Los sensores fabricados actuaron como electrodo de trabajo y se midió el potencial frente a un electrodo de referencia externo de Ag/AgCl.

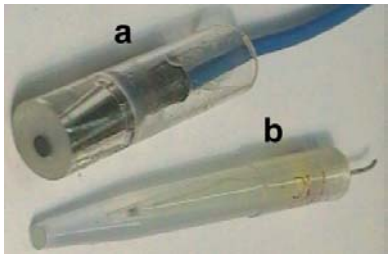


Fig. 1 – Diseños de los sensores basados en los bio-nanocomposites quitosano-arcilla (a) y HDL-biopolímero aniónico (b).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Intercalación de polisacáridos en esmectitas e hidróxidos dobles laminares

La naturaleza del sólido laminar determina el mecanismo de interacción con el biopolímero. En el caso de las arcillas esmectíticas como la montmorillonita, un filosilicato 2:1 con una capacidad de cambio catiónico (CCC) de unos 75 mEq/100g, la intercalación del polisacárido catiónico quitosano se produce principalmente por un mecanismo de intercambio iónico (Darder et al. 2003 y 2005a), de forma similar a los casos descritos para otros policationes (Breen 1999). Así, el quitosano, dotado de grupos amino protonados debido a las condiciones ácidas del medio de reacción, es capaz de reemplazar los cationes Na^+ presentes en el espacio interlaminar de la arcilla. Es más, teniendo en cuenta la concentración de quitosano en la disolución es posible controlar la intercalación del mismo en monocapa o en bicapa (Fig. 2).
En el caso del HDL estudiado, las láminas inorgánicas de $[Zn_2Al(OH)_6]$ presentan una alta densidad de carga positiva, con una capacidad de cambio aniónico (CCA) próxima a 340 mEq/100g, lo que hace muy difícil conseguir la intercalación de polímeros aniónicos de alto peso molecular y baja concentración de cargas por un proceso de intercambio iónico. En este caso ha sido necesario seguir un procedimiento alternativo conocido como método de "co-precipitación" o "ensamblaje co-organizado", el cual se ha mostrado eficaz en la intercalación de polímeros de diversa naturaleza (Oriakhi et al. 1996; Leroux y Besse 2001; Leroux et al. 2003 y 2004; Darder et al. 2005b). Así, la síntesis del HDL se llevó a cabo en presencia del polisacárido aniónico, de forma que el biopolímero va quedando atrapado entre las láminas de la matriz inorgánica hospedante a medida que éstas se forman (Fig. 2). Las cantidades de biopolímero intercaladas tanto

en la montmorillonita como en el HDL han sido determinadas por análisis químico elemental CHNS y se resumen en la tabla 1.

Tabla 1. Cantidades de polisacárido adsorbidas en los distintos bio-nanocomposites preparados.

	Na^+-montmorillonita		$[Zn_2Al]$ HDL	
Biopolímero	Quitosano (monocapa)	Quitosano (bicapa)	Alginato	ι-Carragenano
mEq / 100g	77	174	316	326

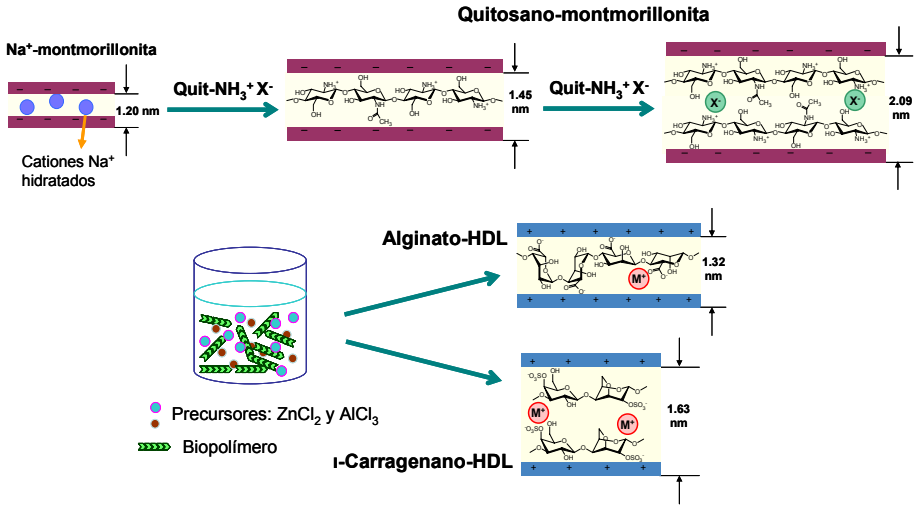


Fig. 2 – Representación esquemática de los procesos de intercalación de los polisacáridos en montmorillonita y en el HDL $[Zn_2Al]$.

Los difractogramas de rayos X obtenidos para los distintos bio-nanocomposites (Fig. 3) confirman la incorporación de los biopolímeros entre las láminas de la matriz inorgánica hospedante. El incremento de espaciado interlaminar (Δd_L), debido a la incorporación del biopolímero entre las láminas inorgánicas, se determinó a partir del valor de espaciado basal d_{00l} asociado a las reflexiones 00*l* observadas y descontando en cada caso el espesor de una lámina estructural del sólido anfitrión implicado.

Teniendo en cuenta que el espesor de una lámina de montmorillonita es de 0,96 nm, se han determinado valores de Δd_L de unos 0,4 nm al intercalar cantidades de quitosano por debajo de la CCC de la arcilla y de 1,1 nm para cantidades superiores. Dado que el espesor de una capa de quitosano es de unos 0,38 nm (Clark y Smith 1936), la técnica de DRX confirma la intercalación del quitosano en monocapa o bicapa en función de que la cantidad de biopolímero supere o no la CCC de la montmorillonita.

En el caso del HDL, el valor del espesor de una lámina estructural del hidróxido se estima en 0,48 nm por comparación con el valor del espesor de una lámina de hidróxido en la brucita. Con este dato, se determinaron valores de Δd_L de 0,84 y 1,33 nm para los nanocomposites que incorporan alginato e ι-carragenano, respectivamente. Estos valores indican que la disposición del alginato entre las láminas inorgánicas en

monocapa (Leroux et al. 2004; Darder et al. 2005b), mientras que el ι-carragenano parece estar intercalado como una bicapa o, más probablemente, como una doble hélice (Janaswamy y Chandrasekaran 2002).

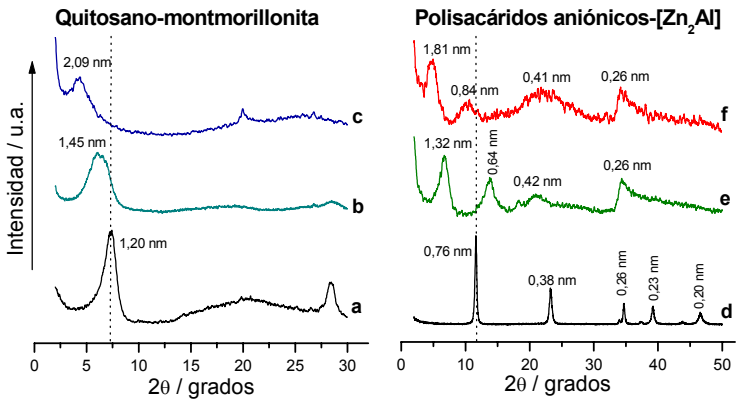


Fig. 3 – Difractogramas de RX de montmorillonita-Na^+ (a), nanocomposites de montmorillonita con quitosano en monocapa (b) y en bicapa (c), HDL $[Zn_2Al]Cl$ (d) y nanocomposites $[Zn_2Al]$-alginato (e) y $[Zn_2Al]$-ι-carragenano (f).

La caracterización de los bio-nanocomposites mediante espectroscopía infrarroja ha confirmado la naturaleza de tipo electrostático de la interacción establecida entre los biopolímeros y la matriz inorgánica hospedante. Los espectros correspondientes a los nanocomposites quitosano-montmorillonita (Fig. 4c,d) presentan las bandas características de la arcilla (Fig. 4a), ν_{OH} de Al, Mg(OH) ~ 3635 cm^{-1}, ν_{OH} de H_2O ~ 3430-3250 cm^{-1}, δ_{HOH} ~ 1640 cm^{-1} y ν_{SiO} de Si–O–S ~ 1050 cm^{-1}, junto con bandas de muy baja intensidad atribuidas al quitosano, cuyo espectro se muestra en la Fig. 4b. Es de destacar el hecho de que la banda asignada a δ_{NH3} a 1560 cm^{-1} se desplace hacia valores más bajos de número de onda, 1534 y 1538 cm^{-1}, cuando el quitosano está intercalado en la montmorillonita, atribuyéndose este efecto a la interacción electrostática que se establece entre los grupos amino protonados del biopolímero con las láminas de la arcilla, las cuales presentan densidad de carga negativa.

El mismo efecto se observa en los espectros de los bio-nanocomposites basados en los biopolímeros de naturaleza aniónica y el HDL de Zn-Al. Junto con las bandas atribuidas al hidróxido doble (ν_{OH} de H_2O y –OH de las láminas de hidróxido ~ 3451cm^{-1}, δ_{HOH} ~ 1619 cm^{-1}, $\nu_{M\text{-}O}$ ~ 776 y 625 cm^{-1}, y $\delta_{O\text{-}M\text{-}O}$ ~ 430 cm^{-1}) pueden observarse las bandas correspondientes a los grupos carboxilato ($\nu_{C=O}$ 1743 y 1422 cm^{-1}) y sulfato ($\nu_{S=O}$ de SO_4 ~ 1237 cm^{-1}, C-O-S de SO_4-4 ~ 849 cm^{-1}, y C-O-S de 3,6-anhidro-L-galactosa ~ 805 cm^{-1}) en los bio-nanocomposites que contienen alginato (Fig. 4g) e ι-carragenano (Fig. 4i), respectivamente. En el primer caso, las bandas presentan un importante desplazamiento hacia números de onda más bajos con respecto a los valores observados en el espectro del alginato puro (Fig. 4f), lo que indica una fuerte interacción electrostática entre los grupos carboxilato y las láminas de $[Zn_2Al]$. En cambio, en el caso del ι-carragenano tan solo se observa un ligero desplazamiento de las bandas asignadas al grupo sulfato en comparación con el espectro del biopolímero

puro (Fig. 4h), indicando que en este nanocomposite la interacción electrostática entre ambos componentes es más débil.
Otras técnicas como la RMN de ^{13}C, los análisis térmicos (TG y ATD) y la microscopía electrónica de barrido han confirmado la naturaleza homogénea de los bio-nanocomposites formados, así como la estabilidad térmica y mecánica de los mismos.

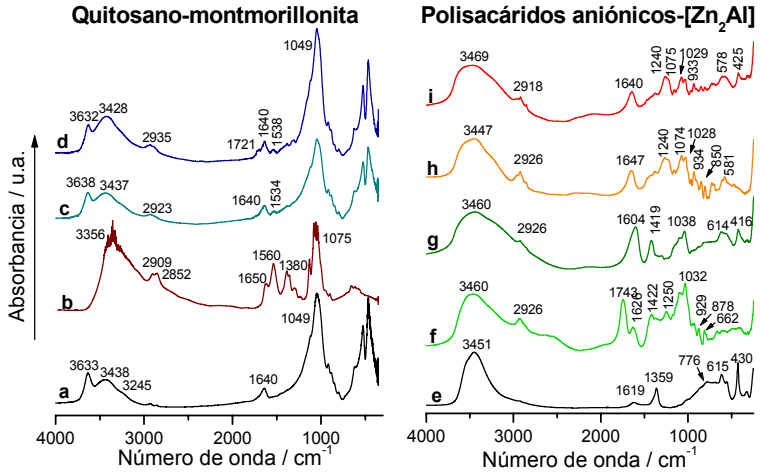


Fig. 4 – Espectros IR de montmorillonita-Na^+ (a), quitosano (b), nanocomposites montmorillonita-quitosano en monocapa (c) y bicapa (d), $[Zn_2Al]Cl$ (e), alginato (f), $[Zn_2Al]$-alginato (g), ι-carragenano (h) y $[Zn_2Al]$-ι-carragenano (i).

3.2 Sensores potenciométricos basados en los bio-nanocomposites desarrollados

Dado que los bio-nanocomposites preparados presentan unas propiedades mecánicas mejoradas con respecto a los sólidos inorgánicos de partida y además mantienen propiedades de cambio iónico, si bien ahora transformadas en una capacidad de cambio iónico contraria a la del sólido inorgánico implicado, estos materiales han sido empleados como fase activa en sensores potenciométricos de gran robustez y estabilidad. La figura 5 muestra las repuestas potenciométricas de estos sensores en disoluciones de NaCl o $CaCl_2$. En ella se comparan los basados en nanocomposites con quitosano intercalado en monocapa (Fig. 5a) o en bicapa (Fig. 5b), que presentan pendiente positiva y negativa, respectivamente. En el primer caso el material se comporta como un intercambiador catiónico, mientras que en el segundo caso el material resultante se ha transformado en un cambiador aniónico.
Las respuestas obtenidas para los sensores basados en los nanocomposites derivados del HDL de Zn-Al se muestran en las curvas c y d de la Fig. 5. En ambos casos, la pendiente obtenida es positiva, lo que es indicativo de su comportamiento como cambiadores catiónicos. Se ha incluido también la respuesta del sensor basado en el HDL $[Zn_2Al]Cl$ preparado en ausencia de biopolímero (Fig. 5e), el cual muestra un claro comportamiento de cambiador aniónico y, por lo tanto, responde a los iones Cl^- de la disolución. Los resultados obtenidos demuestran el interés de los materiales preparados como fase activa de sensores de iones y además indican que la

potenciometría directa es una técnica muy adecuada para determinar de manera rápida y sencilla la capacidad de cambio iónico de los mismos.

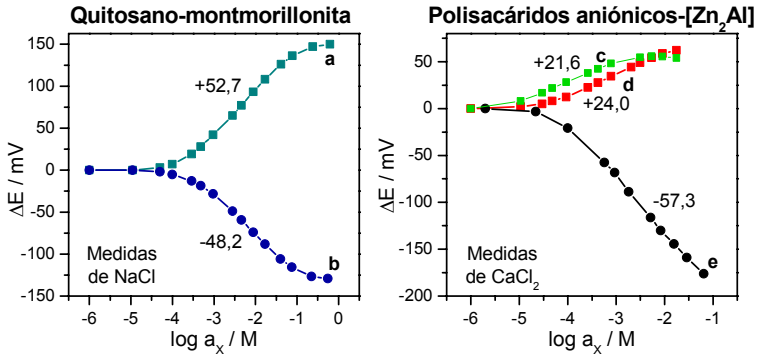


Fig. 5 – Respuesta potenciométrica de los sensores basados en los bio-nanocomposites montmorillonita-quitosano en monocapa (a) y en bicapa (b), [Zn_2Al]-alginato (c) e [Zn_2Al]-ι-carragenano (d), y en el HDL [Zn_2Al]Cl (e).

4. CONCLUSIONES

Se han preparado nuevos bio-nanocomposites por intercalación de polisacáridos naturales en sólidos laminares del tipo de las arcillas y los HDLs, resultando ser materiales dotados de propiedades estructurales y funcionales muy adecuadas para su uso como fase activa de sensores potenciométricos. La intercalación de quitosano en montmorillonita, puede ser controlada para obtener materiales con propiedades de cambio catiónico o aniónico en función de su disposición en monocapa o bicapa. Con ambos materiales se han preparado sensores de alta robustez y estabilidad, siendo especialmente interesantes los que muestran respuesta a aniones. La incorporación de polisacáridos con grupos ionizables de naturaleza aniónica en la estructura del HDL [Zn_2Al] ha requerido un procedimiento de síntesis por "ensamblaje co-organizado" en el cual el material inorgánico se forma en presencia del polisacárido. En este caso, los bio-nanocomposites resultantes presentan capacidad de cambio catiónica en contraste con el HDL sólo, y han sido aplicados en la construcción de sensores para la determinación potenciométrica del catión Ca^{2+}.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación recibida de la CICYT (proyectos MAT2003-06003-C02-01 y BTE2003-05757-C02-02), la Comunidad Autónoma de Madrid (07N/0070/2002) y la Junta de Andalucía (IFAPA-2002.000890). M.D. agradece la concesión de una beca postdoctoral de la Comunidad Autónoma de Madrid.

REFERENCIAS

BREEN, C. (1999) The characterisation and use of polycation-exchanged bentonites. *Appl. Clay Sci. 15, pp. 187–219.*

CLARK G.L. Y SMITH, A.F. (1936) X-Ray diffraction studies of chitin, chitosan, and derivatives. *J. Phys. Chem. 40, pp. 863–879.*

DARDER, M., COLILLA, M. Y RUIZ-HITZKY, E. (2003) Biopolymer-clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite. *Chem. Mater. 15, pp. 3774–3780.*

DARDER, M., COLILLA, M. Y RUIZ-HITZKY, E., (2005a) Chitosan-clay nanocomposites: application as electrochemical sensors. *Appl. Clay Sci., 28, pp. 199–208.*

DARDER, M., LÓPEZ-BLANCO, M., ARANDA P., LEROUX, F. Y RUIZ-HITZKY, E., (2005b) Bionanocomposites based on layered double hydroxides. *Chem. Mater. Web Release Date: 23-Mar-2005; DOI: 10.1021/cm0483240.*

JANASWAMY, S. Y CHANDRASEKARAN, R. (2002) Effect of calcium ions on the organization of iota-carrageenan helices: an X-ray investigation. *Carbohyd. Res. 337, pp. 523–535.*

LAGALY, G. (1999) Introduction: from clay mineral-polymer interactions to clay mineral-polymer nanocomposites. *Appl. Clay Sci. 15, pp. 1–9.*

LEROUX, F. Y BESSE J.-P. (2001) Polymer interleaved layered double hydroxide: a new emerging class of nanocomposites. *Chem. Mater. 13, pp. 3507–3515.*

LEROUX, F. ARANDA, P., BESSE J.-P., Y RUIZ-HITZKY, (2003) "Intercalation of (polyethylene oxide) derivatives into layered double hydroxides" *Eur. J. Inorg. Chem. pp.1242-1251.*

LEROUX, F., GACHON, J. Y BESSE, J.-P. (2004) Biopolymer immobilization during the crystalline growth of layered double hydroxide. *J. Solid State Chem. 177, pp. 245–250.*

ORIAKHI, C.O., FARR, I.V. Y LERNER, M.M. (1996) Incorporation of poly(acrylic acid), poly(vinylsulfonate) and poly(styrenesulfonate) within layered double hydroxides. *J. Mater. Chem. 6, pp. 103–107.*

PINNAVAIA, T.J., BEALL, G.W., Eds. (2000) Polymer-clay nanocomposites. West Sussex, UK: Wiley.

RUIZ-HITZKY, E., ARANDA P. Y SERRATOSA, J.M. (2004) Clay organic interactions: organoclay complexes and polymer-clay nanocomposites, *en Handbook of Layered Materials* (Ed. Auerbach, S.M., Carrado, K.A. y Dutta, P.K.) pp. 91-154, Marcel Dekker, Inc., New York.

RUIZ-HITZKY, E. (2004) Organic-inorganic materials: from intercalation chemistry to devices, *en Functional hybrid materials* (Eds. Gómez-Romero, P. y Sanchez, C.) pp. 15-49, Wiley-VCH, Weinheim.

SCHULTZE, J.W. (2000) Electrochemical Materials Science. An introduction to symposium 4 of the 50th anniversary of ISE "Electrochemistry and materials: synthesis and characterization". *Electrochim. Acta, 45, pp. 3193–3203.*

THENG, B.K.G. (1979) Formation and properties of clay-polymer complexes. Elsevier, New York.

ZAREMBA, C.M., MORSE, D.E., MANN, S., HANSMA, P.K. Y STUCKY, G.D. (1998) Aragonite-hydroxyapatite conversion in gastropod (abalone) nacre. *Chem. Mater. 10, 3813-3824.*

ZHANG, S., WRIGHT, G. Y YANG, Y. (2000) Materials and techniques for electrochemical biosensor design and construction. *Biosens. Bioelectron. 15, pp. 273–282.*

Composites de matriz epoxi y nanotubos de carbono sintetizados por CVD

I. Mondragon, G. Mondragon, A. Salazar, C. Marieta, M.A. Corcuera
"Materials & Technologies" Group, Escuela Univ Politécnica,
Dpto. Ingeniería Química y M. Ambiente, Univ País Vasco/Euskal Herriko Unib.
Donostia-San Sebastián

D. Zilli, S.N. Goyanes, G.H. Rubiolo, A.L. Cukierman
Invest. y Desarrollo de F. Alternativas de Materias Primas y Energía (PINMATE) - Dep de Industrias. FCEN, UBA. LPyMC, Dep. Física, FCEN - UBA. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina

RESUMEN

Este trabajo presenta la influencia de las condiciones de síntesis vía CVD con un precursor de Fe(II) en las dimensiones de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT). Posteriormente, tras analizar la influencia del grado de dilución en el grado de aglomeración, se analiza el comportamiento de sus materiales compuestos con una matriz epoxi bifuncional para distintos contenidos de MWCNT. La inclusión de partículas de hierro en los nanotubos ha permitido establecer la conducta magnética de los compuestos, que sigue un comportamiento muy similar a la eléctrica, observándose el umbral de percolación a concentraciones similares. Finalmente se presenta la conducta mecánica de los compuestos, relacionándola tanto con el contenido de MWCNT como con su aglomeración y porosidad del compuesto.

1. INTRODUCCIÓN

La deposición química en fase vapor (CVD) es un método reconocido desde el año 1998 para producir 'grandes' cantidades de nanotubos de carbono (CNT). En particular, la CVD de compuestos organometálicos presenta un elevado potencial ya que estos compuestos contienen tanto átomos metálicos que actuan de catalizador como átomos de carbono para el crecimiento de los CNT. Sin duda, la calidad y características de los CNT así obtenidos son función de las condiciones de operación.
Muchos grupos investigan actualmente en el desarrollo de composites de matriz polimérica reforzados con CNT debido a sus características únicas en lo que se refiere a las propiedades electrónicas y mecánicas de los CNT. Aunque la funcionalización de los CNT aparece como una condición necesaria para mejorar la adhesión entre estos y la matriz polimérica, también existen otros factores como la microporosidad y el grado de aglomeración que han de ser investigados para comprender los efectos del contenido de CNT en las propiedades finales, teniendo además en cuenta el umbral de percolación para cada tipo de CNT. Las matrices de tipo epoxi poseen unas características que les hacen las elegidas en muchos sectores industriales debido a sus altas prestaciones. La adición de CNT a estas matrices puede mejorar

significativamente sus propiedades para su uso en aplicaciones de composites, adhesives o superficies funcionales, entre otras.
El presente trabajo investiga inicialmente CNT de pared múltiple (MWCNT) sintetizados por CVD utilizando un precursor de Fe(II) en atmósfera Ar/H_2. Posteriormente se analizan las propiedades magnéticas y eléctricas así como las superficiales y las mecánicas de composites de matriz epoxi y estos nanotubos, incluyendo el estudio de la microporosidad, deducida de medidas de densidad, como una variable influyente en las propiedades superficiales y del sólido.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los MWCNT se han sintetizado por CVD de un precursor de Fe(II), Aldrich, bajo atmósfera de Ar/H_2 en un reactor de flujo basado en un tubo vítreo de cuarzo, siguiendo un método reportado en la literatura. Para el crecimiento de los MWCNT se ha trabajado a varias temperaturas de reacción. (780 - 1050 ºC). El flujo de gas (10 - 100 mL/min) y la relación Ar/H_2 (1:1 - 2:1 también han sido variados. El esquema del equipo se muestra en la figura 1. Se ha utilizado cuarzo como substrato. Los MWCNT han sido analizados por microscopías electrónicas de barrido (SEM) y transmission (TEM) en equipos Philips 500 y Philips CM-200, respectivamente. La composición elemental se ha investigado en un analizador Carlo Erba.

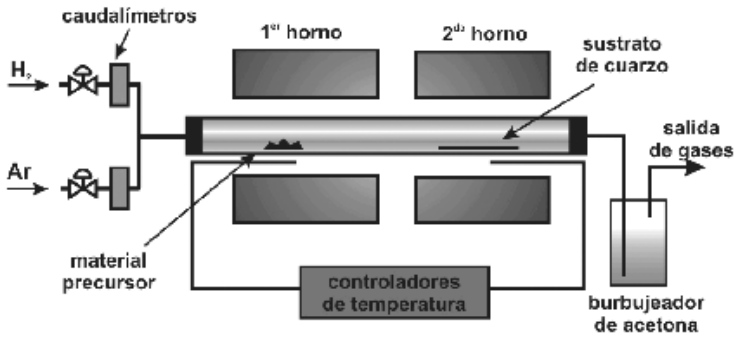


Figura 1. Esquema del equipo CVD utilizado.

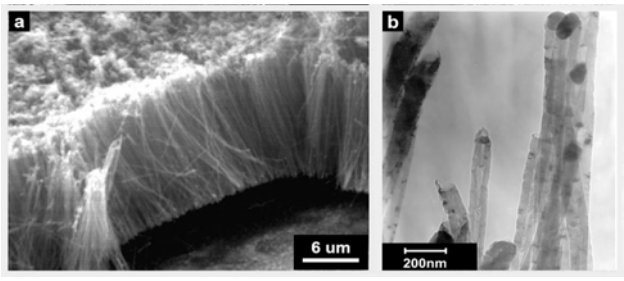


Figure 2. MWCNT obtained by CVD. a) SEM and b) TEM images of nanotubes synthesized at 960 ºC.

Las figuras 2a-b muestran imágenes SEM y TEM para CNT obtenidos a 960 ºC. Las nanopartículas de hierro aparecen en los extremos de los CNT en la micrografía TEM. El espesor de la pared sugieres que están formados por varias paredes. El contenido de N es 4 % determinado por análisis elemental.
La influencia de la temperatura en las dimensiones de los MWCNT se muestra en las figuras 3 y 4. La longitud aumenta al incrementar la temperatura de pirólisis mientras que la influencia en el diámetro no es evidente. Las dimensiones de los MWCNT, estimadas por digitalización de las imágenes SEM y TEM, están comprendidas entre 3 y 27 μm de longitud y 25 - 90 nm de diámetro.

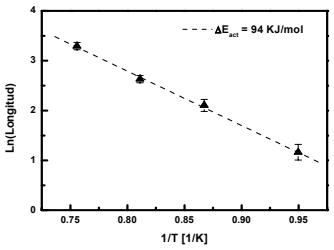


Figure 5. Arrhenius plot of CNT length as a function of inverse temperature.

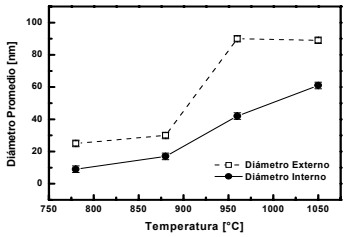


Figure 6. Average internal and external diameters of CNTs as a function of reaction temperature.

Figura 3. Longitud en función de 1/T.

Figura 4. Curvas diámetro vs. T.

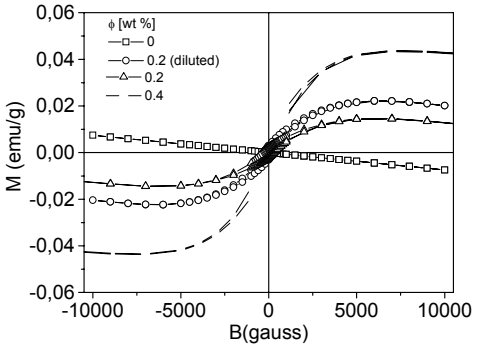


Figura 5. Curvas de magnetización de nanocomposites con varias fracciones de MWCNT: (□) - matriz epoxi, (△) - 0.2 %, sin etanol; (○) - 0.2 %, diluido; y (- -) - 0.4 %, sin etanol.

Posteriormente se han preparado composites de matriz epoxi conteniendo estos MWCNT con el objeto de investigar en su conducta magnética, eléctrica y mecánica.
El tamaño de las partículas de catalizador normalmente fija el diámetro interno de los MWCNT en su crecimiento por CVD. Asumiendo que las partículas de Fe utilizadas son de dominio simple, la conducta magnética puede así describirse considerando únicamente las interacciones partícula-partícula. En la figura 5 se muestran las curvas

de histéresis de la magnetización frente al campo magnético para composites preparados con distintos grados de dilución en etanol (diferente grado de dispersión). Mientras que la matriz base presenta conducta diamagnética, el carácter ferromagnético se incrementa tanto con la dilución en etanol, subrayando así la importancia de las condiciones de proceso, y sobre todo con el contenido de MWCNT.
La magnetización remanente se ha obtenido de las curvas de histéresis magnética. Su dependencia, y también las de la resistividad eléctrica con la fracción de nanotubos se presenta en la figura 6.

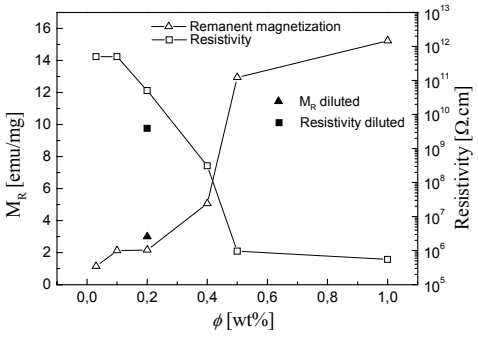


Figura 6. Variación de las propiedades magnéticas y eléctricas con la fracción en volumen de MWCNT: (□) - magnetización remanente (△) - resistividad eléctrica.

Tanto la magnetización como la resistividad eléctrica muestran una conducta similar a la reportada por otros autores para la conductividad eléctrica de composites de matriz epoxi y nanotubos de carbono: el umbral de precolación ocurre a una concentración de 'clustering', del orden del 0,5 %, ligeramente inferior a la calculada teóricamente para composites con fibras conductoras orientadas al azar con una relación de aspecto de 500 (similar a la de los MWCNT utilizados). A partir de dicha concentración ambas propiedades muestran un valor prácticamente constante. Ello indica que la variación de las propiedades magnéticas puede ser utilizada para caracterizar estos nanocomposites en una forma similar a la eléctrica ó la reológica.
La figura 7 muestra la densidad - teórica y experimental - así como la porosidad de los nanocomposites (en el cálculo se ha supuesto una porosidad nula para la matriz epoxi neta). La porosidad de los nanocomposites se incrementa al adicionar los MWCNT, alcanzando un valor prácticamente constante por encima del umbral de precolación. La menor porosidad a bajos contenidos de MWCNT está posiblemente relacionada con una mayor dispersión en la matriz epoxi. Las propiedades mecánicas se han analizado tanto en función del contenido en nanotubos como del nivel de porosidad. La figura 8 muestra las curvas tensión vs. deformación para diferentes fracciones en volumen de MWCNT, no observándose incremento notorio ni en la rigidez ni en la resistencia de los nanocomposites, lo cual está posiblemente relacionado con la débil unión interfacial entre los nanotubos y la matriz epoxi y también con el incremento de porosidad producido, que posiblemente es el responsable de los valores más bajos de resistencia en composiciones por encima del umbral de precolación.

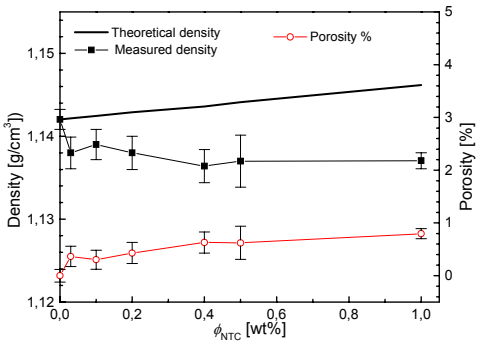


Figura 7. Densidad y porosidad de nanocomposites con diversos contenidos de MWCNT.

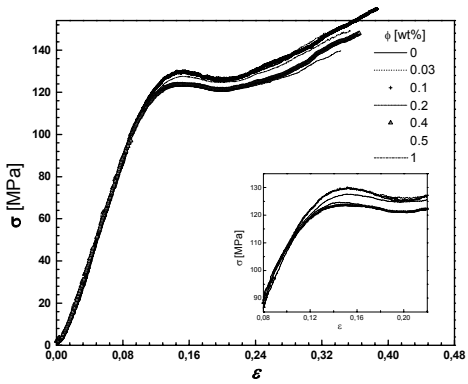


Figura 8. Curvas tensión-deformación en compresión de nanocomposites con varios contenidos de MWCNT.

La figura 9 presenta la conducta macromecánica de los nanocomposites. Tanto la resistencia a compresión como la dureza Rockwell presentan una variación similar ya que sus valores son similares a los de la matriz epoxi para contenidos de MWCNT inferiores al umbral de precolación, incidando que es la matriz el factor controlante, disminuyendo sus valores a concentraciones más elevadas como consecuencia del aumento de porosidad de los nanocomposites.

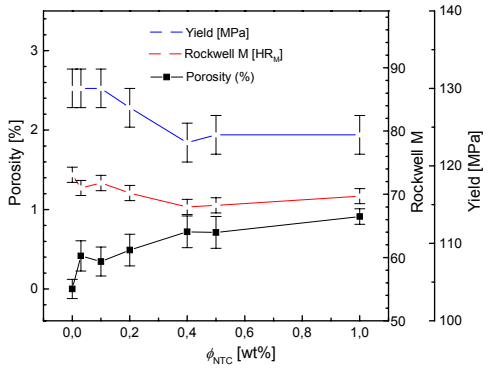


Figura 9. Propiedades mecánicas de los nanocomposites epoxi/MWCNT.

3. CONCLUSIONES

En este trabajo se realiza una investigación preliminar sobre la influencia de las condiciones de síntesis vía CVD con un precursor de Fe(II) en las dimensiones de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) y en el comportamiento de sus materiales compuestos con una matriz epoxi bifuncional para distintos contenidos de MWCNT. La conducta magnética de los compuestos presenta un comportamiento muy similar a la eléctrica, observándose el umbral de percolación a concentraciones similares. La conducta mecánica de los compuestos se ha relacionado tanto con el contenido de MWCNT como con su aglomeración y con laporosidad del compuesto.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Univ Buenos Aires (Argentina) - Proyecto X-045, X-191, X-200; Fundación Sauberán, Consejo Nac de Investig Científicas y Técnicas (PEI 6053), Agencia Nac de Promoción Científica y Tecnológica (PICT 12-09558). Se agradece también la cobertura de la Red de Excelencia de la UE NoE NANOFUN-POLY.

Compatibilización de polímeros parcialmente miscibles mediante la incorporación de nanorefuerzos inorgánicos modificados

R. Balart, L. Sánchez, F. Parres, J.E. Crespo
Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales
Universidad Politécnica de Valencia. Escuela Politécnica Superior de Alcoy.
Paseo del Viaducto, 1 03801 Alcoy (España).
e-mail: rbalart@mcm.upv.es

RESUMEN

El reciclado de plásticos técnicos ha adquirido gran relevancia ya que dichos residuos se caracterizan por un buen equilibrio de propiedades al final de su vida en servicio. De entre los diferentes sectores industriales, el dedicado a aparatos eléctricos y electrónicos, genera gran cantidad de residuos de naturaleza técnica entre los que destaca el ABS y PC. La preparación de mezclas de estos materiales se plantea como una alternativa para su reciclado; no obstante, la distinta naturaleza de los polímeros induce una falta de miscibilidad que repercute de forma decisiva en las prestaciones finales de las mezclas. La utilización de nanocompuestos base silicato laminar representa una opción interesante para mejorar la compatibilidad y, en consecuencia, la miscibilidad de ambos polímeros repercutiendo en una mejora de la estabilidad térmica, mecánica y dimensional de las mezclas. En este trabajo se ha llevado a cabo una caracterización (mecánica, térmica…) de nanocompuestos con matriz ABS/PC con la incorporación de diferentes tipos y cantidades de nanoarcillas para optimizar el comportamiento de las mezclas. La incorporación de nanoarcillas en pequeñas cantidades induce una mejora en las prestaciones finales de las mezclas debido a su efecto compatibilizador.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, las mezclas de plásticos han adquirido gran importancia desde un punto de vista industrial. Las mezclas de plásticos técnicos representan un campo de trabajo interesante en ingeniería desde dos puntos de vista: por un lado, para la obtención de materiales con mejores prestaciones y por otro, para llevar a cabo el reciclado de residuos plásticos de naturaleza técnica.

De los diferentes sectores que hacen uso de materiales plásticos técnicos y de altas prestaciones, destaca el sector de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE). Este se caracteriza por unos tiempos de reposición de equipos extremadamente cortos. Además, se trata de un sector expuesto a una rápida obsolescencia tecnológica que puede provocar la substitución masiva de determinadas tecnologías en un pequeño período de tiempo. Esta situación conduce a la generación de grandes volúmenes de residuos de plásticos técnicos que, en la mayoría de los casos, no encuentran acogida en los vertederos tradicionales.

En los últimos años se está trabajando en el desarrollo de diferentes sistemas para la revalorización de estos residuos. En muchas ocasiones, los residuos plásticos generados por el sector eléctrico-electrónico, fundamentalmente plásticos técnicos o de ingeniería, mantienen buenas propiedades en conjunto, con lo cual se pueden reaprovechar directamente o bien reforzados (Evstatiev et al) para mejorar las propiedades resistentes. No obstante, estos procesos, si bien son viables desde el punto de vista técnico, no lo son desde el punto de vista económico, puesto que la principal problemática que se encuentra la industria para acometer prácticas de reciclado es la separación de los diferentes materiales contenidos en los residuos. Ello obliga a la definición de sistemas de separación basados en las propiedades físico-químicas de los materiales (Pappa et al., Shen et al.) que pueden hacer rentable el reciclado de las diferentes corrientes de materiales procedentes de los RAEE.

Entre los materiales que representan una mayor proporción en los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos, RAEE, se encuentra el copolímero-acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), un derivado del estireno con la procesabilidad, el impacto y la resistencia química mejoradas, y el policarbonato (PC), plástico técnico con excelente estabilidad térmica, alta tenacidad y resistencia a los agentes ambientales. La revalorización de estos materiales reicados mediante sistemas de mezclado es una alternativa interesante (Larsson et al., Inberg et al.), sin embargo estas mezclas resultantes poseen una falta de interacción entre sus componentes debido a la miscibilidad parcial existente entre el ABS y PC (Callaghan et al., Keitz et al.).

Con e fin de aumentar la interaccion entre las fases e incrementar las prestaciones del material, un alternativa interesante es incorporado nanocompuestos silicato/laminar (Ha et al. 2000; Wang et al. 2002; Zong et al. 2004), así como Carbonato Cálcico y EVA con el fin de enmarcar el estudio el rango que abarca aditivos de origen orgánico, inorgánico e hibrido.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

i. ABS y PC reciclados proveniente del sector de aparatos eléctricos y electrónicos suministrados por la empresa Reciclados del Plástico S.L.
ii. Montmorillonita natural CLOISITE® Na^+ sin modificador orgánico
iii. Montmorillonita natural modificada con una sal de amónio ternaria CLOISITE® 30B.
iv. Montmorillonita natural modificada con una sal de amónio cuaternaria CLOISITE® 10A.
v. Copolímero de EVA (ALCUDIA® PA-554)en forma de granza suministrado por la compañía Repsol Química, S.A. (Madrid, Spain)
vi. Carbonato Cálcico suministrado por la empresa Crearplast, S.L. (Ibi, Spain)

2.2. Preparación de las muestras

El mezclado de las diferentes composiciones del sistema ABS/PC se ha realizado mediante una extrusora monohusillo. Para ello como paso previo se ha secado los materiales durante un tiempo de 12 h a una temperatura de 65 ºC. Las temperaturas del proceso de extrusión han variado en el rango de 220 ºC y 290 ºC.

Las mezclas entre el blend de ABS/ PC y las nanorcillas se realizaron mediante una mezcladora de rodillos calientes fabricada por la empresa Dupra, S.L. (Castalla, España). El proceso de mezclado se realizó a 190 ºC. La cantidad de aditivo (CLOISITE® Na^+, CLOISITE® 30B, CLOISITE® 10A, Carbonato Cálcico y EVA) incorporado para la mejora de las prestaciones ha sido de un 4% en peso con respecto al blend en todos los casos Una vez obtenida la mezcla con la preforma típica de este proceso, se le confiere forma homogénea y lisa con la ayuda de plancha en una prensa de platos calientes fabricada por la empresa Robima, S.A. (Valencia, España), aplicando una presión de 4 MPa a una temperatura de 140 ºC durante 5 minutos. Posteriormente se enfría la plancha hasta 40 ºC durante 600 s.

Las probetas fueron obtenidas mediante troquelado con la ayuda de una prensa hidráulica MEGA KCK 15A *(Melchor Gabilondo, S.A., Berriz, España)* y una matriz con la forma y dimensiones establecidas en la norma correspondiente. Aquellas probetas que por su elevada fragilidad no pudieron ser troqueladas fueron mecanizadas. Para la caracterización mecánica se utilizaron un número de probetas no inferior a 5 por cada uno de los ensayos.

2.3. Métodos y técnicas de caracterización

Los ensayos de tracción se realizaron en una máquina universal de ensayos IBERTEST ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, Spain) a una velocidad de 5 mm/min a temperatura ambiente. La realización de las probetas y desarrollo del ensayo de tracción se realizaron de acuerdo a la norma, UNE-EN ISO 527. Las probetas utilizadas, así como el desarrollo del ensayo se realizaron de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 868. Los ensayos de impacto se realizaron mediante una maquina de impacto Charpy (Metrotec, S.A, San Sebastián, Spain). Las probetas utilizadas han sido entalladas. La realización de las probetas y desarrollo del ensayo se realizaron de acuerdo a la norma, UNE-EN ISO 179.

Para la determinación de la temperatura Vicat se ha utilizado una estación Vicat/HDT modelo Deflex 687-A2 (Metrotec, S.A, San Sebastián, Spain) de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 306.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tal como se puede observar en la Figura 1. La introducción de CLOISITE®10A y 30B en la mezcla de PC/ABS no ofrece ce mejorías significativas en la resistencia de las mezclas. En cambio la introducción de $CaCO_3$ proporciona un aumento de tensión de rotura debido al efecto cizalla que proporciona durante le mezclado. De esta forma la nanoarcillas sin modificar proporciona mejores resultados que las nanoarcillas modificadas. La adición de EVA mejora la resistencia para porcentajes en PC superiores al 10%, pues en estas concentraciones permite actuar de agente compatibilizador entre el ABS y PC. La CLOISITE®10A produce el mayor descenso de tensión de rotura para concentraciones de PC altas provocando un efecto de interferencia entre el ABS y el PC.

En cuanto a la energía de impacto (Fig. 2), el aumento de PC en la mezcla produce una ligera disminución en la resistencia al impacto. La inclusión de nanoarcillas sin modificar y $CaCO_3$ pese a perjudicar la resistencia la impacto para composiciones bajas

de PC, ofrece en cambio mejorías con respecto al blend ABS/PC sin aditivar para concentraciones altas de PC. La adición de nanoarcillas modificar provoca una reducción en la resistencia de impacto de las mezclas.

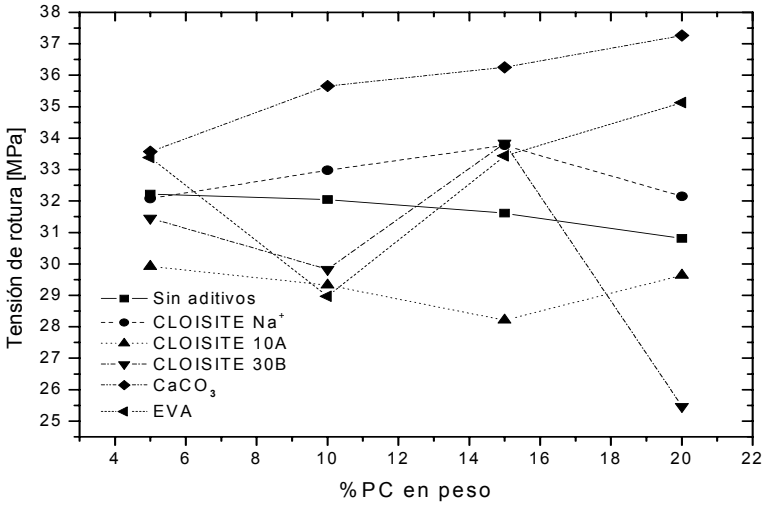


Fig. 1 – Tensión de rotura de las mezclas ABS/PC con diferentes aditivos para diferentes porcentajes de PC.

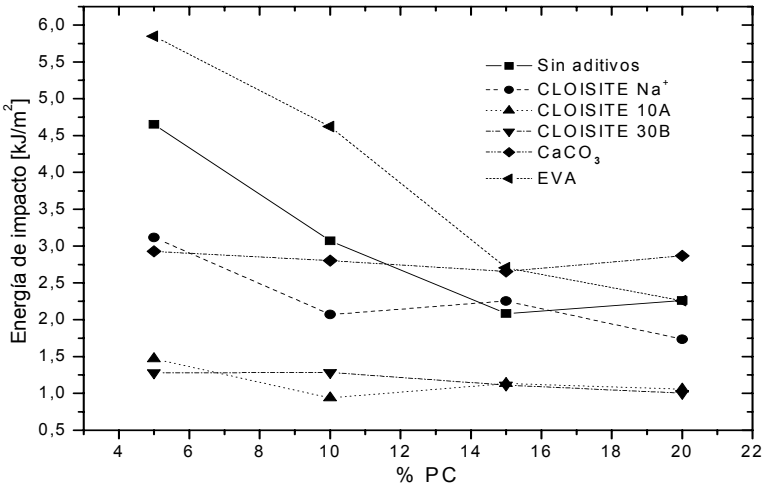


Fig. 2 – Energía de impacto de las mezclas ABS/PC con diferentes aditivos para diferentes porcentajes de PC.

Los resultados obtenidos en lo referente al módulo de elasticidad ofrecen mejorías significativas con respecto al mezcla sin aditivar para todas los aditivos utilizados, obteniéndose los mejores resultados con las nanoarcillas modificadas CLOISITE®10A y 30B. Como era previsible el incremento menor se produce con la adición de EVA.

También cabe destacar un aumento en esta propiedad ante el incremento de PC en la mezcla, si bien se aprecia un descenso para concentraciones cercanas al 10% en PC.

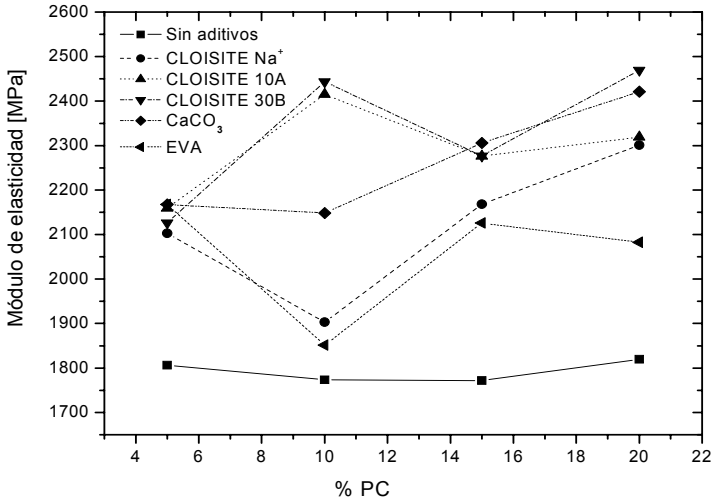


Fig. 3 – Módulo de elasticidad de las mezclas ABS/PC con diferentes aditivos para diferentes porcentajes de PC.

En cuanto a la temperatura de reblandecimiento Vicat (Fig. 4) los resultados obtenidos muestran un aumento de esta propiedad a medida que aumenta porcentaje de PC. En esto caso los mayores valores se obtienen con la adición de $CaCO_3$. A tenor de los resultados obtenidos tras observar la influencia de los diferentes tipos de nanoarcillas, se puede deducir que es la adición de agentes inorgánicos la que influye en mayor medida en la temperatura Vicat, de este modo la adición de EVA, debido a su carácter flexible produce un descenso en esta propiedad.

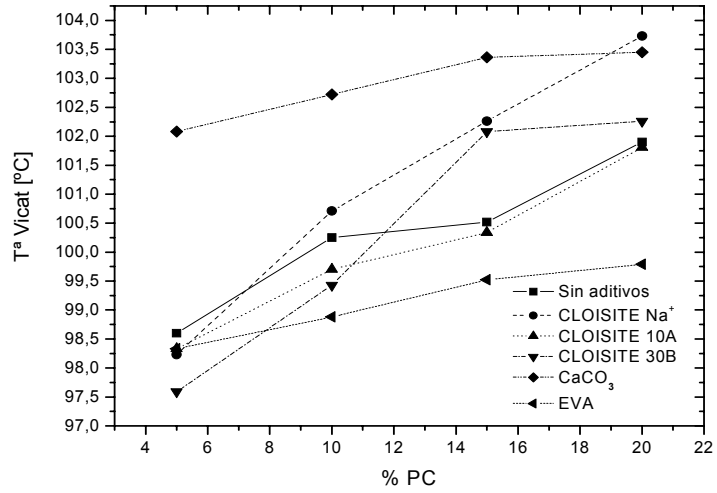


Fig. 4 – Tª Vicat de las mezclas ABS/PC con diferentes aditivos para diferentes porcentajes de PC.

3. CONCLUSIONES

Tras los resultados obtenidos podemos concluir que en líneas generales se obtienen mejores resultados con la adición de agentes inorgánico como el $CaCO_3$ y nanoarcilla sin modificar CLOISITE® Na^+, debido principalmente al efecto de cizalla que provocan mejorando el proceso de mezclado, este efecto se puede observar tambien en la Tª Vicat. En cuanto a la adición de nanoarcillas modificados con agentes orgánicos, su adición mejora de forma significativa el módulo de elasticidad, pero provoca una reducción de resistencia al impacto y tensión de rotura. La adición de EVA por su parte, debido a su carácter altamente flexible, mejora las propiedades mecánicas dúctiles de la mezcla, sin embargo para contenidos en PC cercanos al 20%, su adición supone un fenómeno de interferencia perjudicando las propiedades de la mezcla.

AGRADECIMIENTOS
Los autores desean agradecer al "Ministerio de Ciencia y Tecnología", Ref: MAT 2003-05511 por la financiación recibida para el desarrollo de este trabajo

REFERENCIAS

CALLAGHAN T.A., TAKAKUWA K., PAUL D.R. et al. (1993). Polycarbonate-SAN Copolymer Interaction", *Polymer, 34 (18), pp. 3796-3808*

EVSTATIEV M., FAKIROV S., KRASTEVA B., et al. (2002). Recycling of Poly(ethylene terephthalate) as Polymer-Polymer Composites. *Polymer Engineering and Science*, *42 (4), pp. 826-835.*

HA, C. S., PARK, H. D., et al. (2000). Compatibilizers for recycling of the plastic mixture wastes II. The effect of a compatibilizer for binary blends on the properties of ternary blends. *Journal of Applied Polymer Science.78, pp. 1048-1058.*

INBERG J.P.F. Y GAYMANS R.J. (2002). Polycarbonate and co-continuous Polycarbonate/ABS Blends: Influence of Notch Radius, *Polymer, 3, pp. 4197-4205.*

KEITZ J.D., BARLOW J.W. Y PAUL D.R. (1984). Polycarbonate Blends with Styrene/Acrylonitrile Copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, *29, pp. 3131-3145.*

LARSSON H. Y BERTILSSON H. (1995). Upgrading of Recycled ABS: Blends with Polycarbonate. *Polymer Recycling*, *1 (4), pp. 243-248.*

PAPPA G., BOUKOUVALAS C., GIANNARIS C., et al. (2001). The selective dissolution/precipitation technique for polymer recycling: a pilot unit application. *Resources, Conservation and Recycling*, *34, pp. 33-44.*

SHEN H., FORSSBERG E. Y PUGH R.J. (2001). Selective Flotation Separation of Plastics by Particle Control. *Resources, Conservation and Recycling*, (33), pp. 37-50

WANG, S., HU, Y., et al. (2002). Preparation and thermal properties of ABS/montmorillonite nanocomposite. *Polymer degradation and stability, 77, pp. 423-426.*

ZONG, R., HU, Y., et al. (2004). Thermogravimetric evaluation of PC/ABS/montmorillonite nanocomposite. *Polymer degradation and stability, 83, pp. 423-428.*

Nanocompuestos basados en espumas rígidas de poliuretano y bentonita

P.M. Stefani, L. Esposito, L.B. Manfredi, A. Vazquez

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata- Consejo Nacional de Investigaciones en Ciencia y Tecnología (CONICET), Argentina

RESUMEN

Se sintetizaron espumas rígidas de poliuretano (EPU) a partir de un sistema comercial provisto por BASF Argentina utilizando agua como agente espumante. El sistema base para la obtención de las espumas fue modificado mediante el agregado de diferentes porcentajes de bentonita (0, 5, 10 y 20% en peso) proveniente de la provincia de Neuquén (Argentina). La bentonita fue caracterizada por medio de análisis de difracción de rayos x. Se seleccionaron las condiciones de mezclado óptimas con el objeto de lograr una buena dispersión de las partículas en la mezcla reactiva. El análisis de difracción de Rayos X en las espumas modificadas indicó que la bentonita presenta una estructura intercalada en la matriz poliuretánica, inducida por el proceso de espumado ya que inicialmente la bentonita no fue modificada químicamente. Se analizó el efecto del porcentaje de bentonita sobre la resistencia y el módulo en compresión de los compuestos. Las propiedades mecánicas de las EPU modificadas mostraron un máximo para un agregado de 5 % en peso de bentonita.

1. INTRODUCCIÓN

Las espumas rígidas de poliuretano son materiales sumamente utilizados como aislantes térmicos en las industrias de la construcción, automotriz, náutica, etc. Estas espumas son fácilmente procesables y poseen buenas propiedades mecánicas específicas y aislantes (Frish 1969; Suh et al. 1987).

Estas espumas se obtienen a partir de la reacción de di-isocianato con poliol (Frish, 1969; Stefani et al. 1998). Esta reacción es exotérmica, y el calor liberado puede ser usado para formar la estructura celular por evaporación de diferentes agentes de espumado como los clorofluorcarbonados. Sin embargo, hoy en día se trata de evitar el uso de estos agentes de espumado ya que son considerados perjudiciales para el medio ambiente. Otra alternativa para generar la estructura celular en las espumas es a partir de agentes químicos de espumado. Uno de los agentes más usados es el agua, que al reaccionar con el di-isocianato, libera dióxido de carbono que actúa como agente espumante del sistema (Frish, 1969). La cantidad de agua agregada influye en la densidad y las propiedades mecánicas de la espuma final (Chang et al. 2000 ; Stefani et al. 2005). Las propiedades mecánicas en las espumas se pueden mejorar también por medio de la adición de distintos tipos de rellenos metálicos, vidrio, o materiales

cerámicos (Goods et al. 1999). Sin embargo, las propiedades de las espumas modificadas con rellenos dependen de la adhesión partícula-polímero y del grado de aglomeración de las partículas.
La arcilla es un material de origen natural finamente dividido que se puede utilizar como refuerzo de materiales poliméricos. Han sido publicados varios trabajos donde obtienen sustanciales mejoras en las propiedades mecánicas y térmicas de la matriz polimérica mediante el agregado de arcillas (Chen et al. 2000; Caoa et al. 2005). Se logran partículas de montmorillonita de tamaño nanométrico a partir de la exfoliación de su estructura en capas, previa modificación química, o como resultado de un proceso de mezclado con el polímero.
En el caso de las espumas, las paredes de la celda sufren un estiramiento biaxial y una disminución de su espesor en un corto tiempo como consecuencia del proceso de espumado. En particular en espumas de baja densidad (entre 30 y 50 kg/m^3), este efecto es más notorio obteniéndose paredes extremadamente delgadas de forma similar a lo que ocurre durante la formación de un film. El objetivo de este trabajo es determinar el efecto del proceso de espumado sobre la dispersión de partículas de bentonita, sin modificación química previa, y sus consecuencias sobre el comportamiento mecánico y estabilidad térmica de espumas rígidas de poliuretano de baja densidad.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Un sistema comercial provisto por BASF Argentina fue utilizado en este estudio: ELASTOPOR JA-021 (una mezcla de poliol, surfactante), LUPRANATE M 20 S (MDI, 4,4'difenilmetano di-isocianato, peso equivalente 133 g/eq, y 31.5 % de contenido de NCO). La cantidad de di-isocianato basado en un índice de isocianato 120, es definido como la cantidad real de isocianato utilizado sobre la cantidad teórica de isocianato requerido, multiplicado por 100. Como catalizador se utilizó trietilamina en un 2% en peso respecto a la cantidad de poliol. Como agente espumante se utilizó agua destilada en todos los casos.
Bentonita proveniente de la provincia de Neuquen (Argentina) fue utilizada como refuerzo. Los compuestos se obtuvieron mediante el agregado de 5, 10, y 20% en peso de bentonita al sistema base para la obtención de las espumas.

2.2. Preparación de las muestras

Debido a que se utiliza agua destilada como agente espumante, la reacción con MDI genera poliurea y dióxido de carbono. El dióxido de carbono espuma el sistema, y como resultado, se forma la estructura celular. En consecuencia fue necesario agregar una cantidad adicional de MDI (133g de MDI cada 9g de agua) para mantener la estequiometría del sistema.
El proceso de mezclado se realizó en varias etapas. Inicialmente se mezcló MDI con la bentonita hasta alcanzar uniformidad en la dispersión. Posteriormente se agregó agua y poliol y se mezcla nuevamente. El mezclado fue realizado con un agitador mecánico a una velocidad de rotación de 2000 rpm durante 120 s en la primera etapa y durante 30s en la segunda etapa. Las muestras se dejaron espumar libremente en un molde cilíndrico con un diámetro de 8 cm y altura de 10 cm. Se adicionó la cantidad de catalizador (trietilamina) necesaria para obtener un tiempo de cremado de 50s y un tiempo de hilo de aproximadamente 120s.

2.3.Métodos de ensayo

Las propiedades mecánicas en compresión fueron evaluadas en muestras de 50x50x25 mm^3. Los ensayos fueron realizados en una máquina de ensayo universal INSTRON 4467 a una velocidad constante de desplazamiento del cabezal de 1 mm/min. El módulo en compresión fue calculado a partir de la pendiente de la curva carga-desplazamiento siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM D1621-95. La resistencia a la compresión fue determinada como el máximo relativo en tensión que se observa en la zona posterior a la región de comportamiento lineal. La densidad de las espumas fue estimada por medición directa del peso y volumen de las muestras previamente al ensayo mecánico. El módulo, resistencia a la compresión y densidad fueron determinados sobre un promedio de 5 muestras.

La dispersión de la arcilla en las matriz polimérica fue analizada por Difracción de Rayos X. Los ensayos fueron llevadas a cabo en un equipo XRD- Philips modelo PW1710 (XRD, 45kV, 30mA), operando con radiación de CuKα (λ=0.1505 nm). La medición fue realizada en un rango angular 2θ entre 2 y 70º a temperatura ambiente y una velocidad de barrido de 1º/min.

Los análisis termogravimétricos (TGA) fueron llevados a cabo usando un analizador térmico Shimadzu (Japon). Las muestras fueron colocadas sin ningún tipo de tratamiento previo en recipientes de alumina. El peso de las muestras en todos los casos fue entre 7 y 10 mg. Los ensayos fueron realizados en modo dinámico desde temperatura ambiente hasta 750ºC a una velocidad de calentamiento de 10ºC/min y bajo atmósfera de aire (velocidad de flujo 200ml/min).

La morfología celular de las muestras espumadas en la dirección de crecimiento fue investigado con un microscopio electrónico de barrido (SEM) Joel modelo JSM 6460-LV. La superficie de fractura fue recubierta en oro antes de su observación. El tamaño promedio de celda fue determinado utilizando la técnica de intersección.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra las curvas de difracción de rayos X de la bentonita y de las espumas de poliuretano modificadas con diferentes porcentajes de bentonita (0, 5, 10 y 20% en peso).

El espaciamiento basal de la bentonita se observa a un ángulo 2θ=7.025º (d_{001}=1.257nm). En las espumas modificadas con bentonita se observa un corrimiento del pico correspondiente al espaciamiento basal a ángulos 2θ de 5.825º (d_{001}=1.519nm), 6.250º (d_{001}= 1.369nm) y 6.750º (d_{001}= 1.308nm) para los compuestos con 5, 10 y 20% en peso, respectivamente.

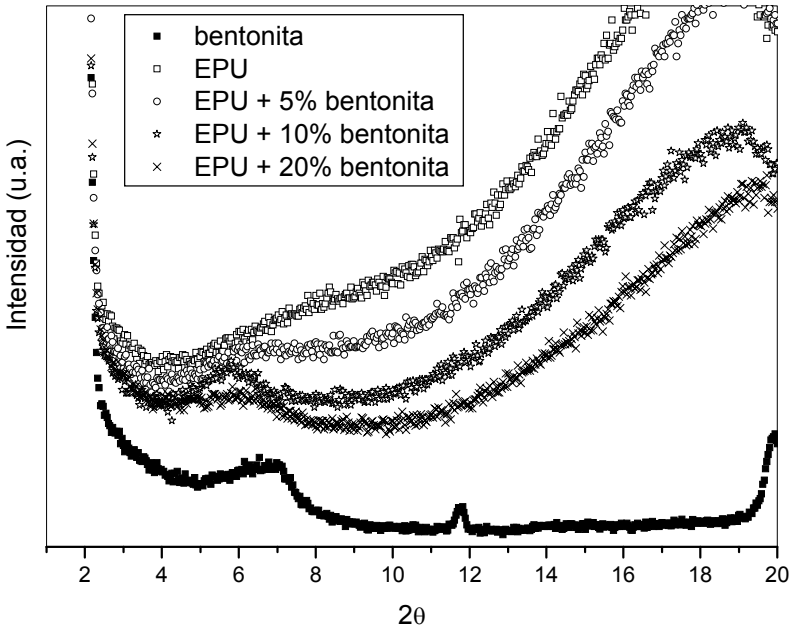


Fig. 1 - Curvas de DRX de la bentonita y las espumas de poliuretano modificadas con diferentes porcentajes en peso de bentonita

El aumento del espaciamiento basal indicaría que las cadenas de poliuretano difunden dentro de la estructura de la bentonita causando intercalación, particularmente en la espuma modificada con 5% en peso de arcilla. La forma de los picos en los espectros de rayos X de los compuestos (un solo pico y más ancho que el de la arcilla sola y espaciamiento basal levemente mayor) indica que la bentonita en la matriz polimérica se encuentra en forma intercalada desordenada (Vaia 2000). Para altos porcentajes de bentonita (10 y 20% en peso) la leve diferencia en el espaciamiento basal respecto a la bentonita de partida indicaría que la misma se encuentra parcialmente aglomerada.

En la Tabla 1 se muestran los resultados de densidad (ρ), módulo (E), resistencia a la compresión (σ_C) y tamaño promedio de celdas (d_C), de las espumas obtenidas con diferente porcentaje de bentonita.

Muestra	ρ (kg/m^3)	E (MPa)	σ_C (MPa)	d_C (mm)
EPU	30,3±2,0	0,90±0,333	0,04±0,01	0,23±0,02
EPU-5%bentonita	30,7±1,4	1,80±0,34	0,09±0,02	0,23±0,03
EPU-10%bentonita	32,9±1,8	0,96±0,15	0,05±0,01	0,24±0,04
EPU-20%bentonita	34,7±1,7	1,39±0,27	0,07±0,01	0,29±0,03

Tabla 1. Propiedades mecánicas y físicas de las espumas de poliuretano modificadas con diferentes porcentajes de bentonita

La densidad de las espumas, aumenta levemente a medida que aumenta el porcentaje de bentonita adicionado. Por otra parte los valores de tamaño de celda promedio no varían con la incorporación de bentonita permaneciendo prácticamente constantes hasta un 10% de bentonita y aumentando levemente para la muestra con 20% de arcilla. Estos resultados indican que la bentonita no produce un efecto nucleante durante el proceso de espumado y por lo tanto la densidad de la espuma no se ve afectada de manera importante. El leve aumento encontrado para los mayores porcentajes se debe seguramente a la incorporación de la bentonita con mayor densidad que la matriz polimérica.

Las propiedades mecánicas (módulo y resistencia a la compresión) muestran un máximo para la espuma con un 5% en peso de bentonita. Tanto el módulo como la resistencia para este porcentaje aumentan aproximadamente un 100% respecto a la espuma sin modificar. Para un 10% se observa una caída abrupta de las propiedades mecánicas siendo los valores de modulo y resistencia solo un 7 y 16%, mayores respecto a la espuma no modificada. En cambio en la muestra con 20% de bentonita, el módulo y la resistencia nuevamente crecen respecto a la espuma no modificada observándose un incremento de un 55 y 68 % respectivamente. Las variaciones en el comportamiento mecánico de la espumas con el porcentaje de bentonita dependen de la forma en que la bentonita se encuentra dispersa en la matriz polimérica. En otras palabras, dependen de cómo el refuerzo actúa ya sea a escala nano o micro. La muestra con 5% presenta el mayor incremento en el espaciamiento basal respecto a la bentonita de partida como muestran los resultados de difracción de rayos X. Claramente este proceso de intercalación mejora notoriamente el comportamiento mecánico de la espuma resultante. Para mayores porcentajes de bentonita (10 y 20%) el bajo grado de intercalación o una posible aglomeración de las capas de bentonita, como lo indican los valores similares en el espaciamiento basal de estas muestras respecto a la bentonita pura, hacen que el refuerzo actúe a escala microscópica. Bajo estas condiciones de dispersión de la carga, a medida que aumenta el porcentaje de la misma mejoran las propiedades mecánicas, como lo muestran los mayores valores en las espumas modificadas con 20% respecto a la modificadas con 10% de bentonita. Sin embargo su aumento es notablemente inferior respecto a la muestra con un 5% donde la carga actúa a escala nano.

La Figura 2 muestra el análisis termogravimétrico de las espumas modificadas en atmósfera oxidante. Numerosos estudios sobre la degradación térmica de los poliuretanos han sido previamente publicados. La primer etapa de degradación es causada por la reacción de depolimerización (Devaux et al. 2002; Solarski et al. 2005). Este proceso de depolimerización comienza generalmente a 200 ºC, y corresponde a la rotura de los enlaces uretano, el cual permite liberar el poliol e isocianato usados para la síntesis de las espumas. Los monómeros comienzan a volatilizarse lentamente observándose reacciones secundarias y formación de grupos urea. Finalmente a 500ºC todos los grupos uretano se descomponen y comienza la etapa final de degradación donde además, se descomponen los grupos urea (Solarski et al. 2005).

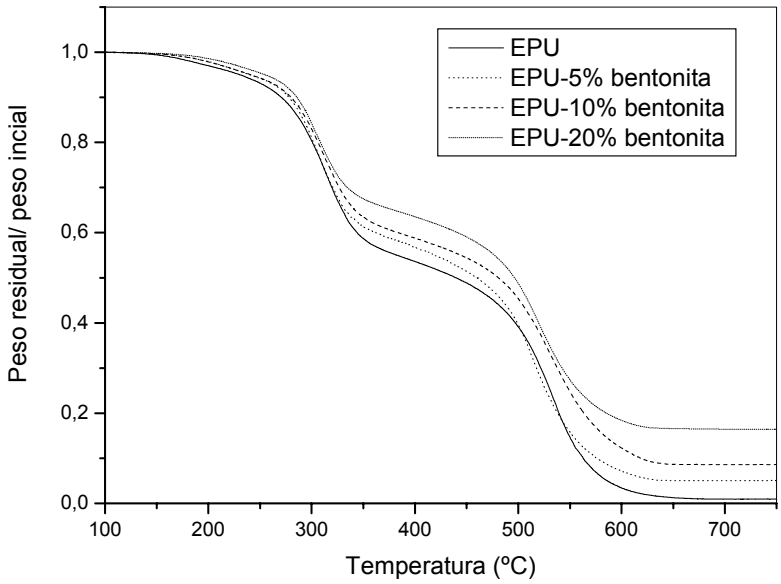


Fig. 2 – Análisis termogravimétrico de las espumas modificadas con diferente porcentaje de bentonita

Las curvas de TGA para las distintas espumas modificadas con bentonita muestran una mayor estabilidad térmica que la espuma sin modificar. El proceso de degradación de las espumas comienza a aproximadamente a 170ºC en dos etapas principales (desde 170 a 450ºC y desde 450 a 600ºC). El principal efecto de la bentonita sobre la estabilidad térmica se observa en la primera etapa del proceso de degradación. Una disminución de masa inicial de un 5% (95% de peso residual) se alcanza a temperaturas de 230, 241, 240, y 246ºC para las espumas con 0, 5, 10 y 20% de bentonita, respectivamente. Como es notorio la incorporación de bentonita mejora la estabilidad térmica inicial de la espuma en acuerdo con otros trabajos publicados en sistemas similares (Chang et al. 2002; Takeichi et al. 2003; Ping Ni et al. 2004). En particular la muestra con 5% en peso de bentonita muestra una estabilidad levemente mayor que la muestra con 10% de bentonita. Esto es causado por la intercalación del polímero y en consecuencia la mayor dispersión de la bentonita en la matriz poliuretánica. Por otra parte, como era de esperarse, a medida que aumenta el contenido de bentonita mayor es el porcentaje de residuo final observado (Figura 2).

4. CONCLUSIONES

Espumas rígidas de poliuretano de baja densidad se modificaron mediante el agregado de diferentes porcentajes de bentonita. Las propiedades mecánicas y la estabilidad térmica muestran un máximo para las espumas con un 5% en peso de bentonita. Este resultado es explicado a partir de la intercalación de la matriz polimérica en las capas de la bentonita como fue observado por difracción de rayos X.

Como conclusión final, si bien es posible obtener mejores prestaciones utilizando arcillas modificadas químicamente, los resultados demuestran que el proceso de espumado en si mismo, permite generar una buena dispersión de la bentonita en la matriz polimérica y como consecuencia mejores prestaciones mecánicas y térmicas en la espuma final.

AGRADECIMIENTOS
Los autores agradecen a CONICET-Argentina por su ayuda económica

REFERENCIAS

CAOA, X.; LEEA, L. J.; WIDYAB, T. Y MACOSKOB, C. (2005) Polyurethane/clay nanocomposites foams: processing, structure and properties, *Polymer, en prensa*
CHANG, LI-CHUNG ; XUE, YU Y HSIEH, FU-HUNG (2000). Dynamic- mechanical Study of Water-Blown Rigid Polyurethane Foams with and without Soy Flour, *J Appl Polym Sci , 81, pp2027-2032*
CHEN, T.K., TIEN, Y.T Y WEI, K.H. (2000). Synthesis and characterization of novel segmented polyurethane/claynanocomposites *Polymer, 41, pp 1345-1353*
DEVAUX, E.; ROCHERY, M. Y BOURBIGOT, S. (2002). Polyurethane/Clay and Polyurethane/POSS Nanocomposites as Flame Retarded Coating for Polyester and Cotton Fabrics, *Fire Mater.,26, pp149–154*
FRISH, K.C. (1969). *Polyurethane Technology*; Bruins, P.F., Ed.; Interscience: New York, Capítulo 1
GOODS, S. H.; NEUSCHWANGER, C. L.; WHINNERY, L. L. Y NIX, W. D. (1999). Mechanical Properties of a Particle-Strengthened Polyurethane Foam. *J Appl Polym Sci 74, pp 2727-2734.*
JIN-HAE CHANG, YEONG UK AN (2002). Nanocomposites of Polyurethane with Various Organoclays: Thermomechanical Properties, Morphology, and Gas Permeability, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 40, pp670–677*
PING NI; JING LI; JISHUAN SUO Y SHUBEN LI (2004). Novel Polyether Polyurethane/Clay Nanocomposites Synthesized with Organic-Modified Montmorillonite as Chain Extenders, *J Appl Polym Sci*, *94, pp534–541*
RECKTENWALD, G. W. Y ANDREWS, W. R. (1969). *Polyurethane Technology*; Bruins, P.F., Ed.; Interscience: New York, Capítulo 3
RHONEY, I.; BROWN, S.; HUDSON, N.E. Y PETHRICK, R.A. (2004). Influence of Processing Method on the Exfoliation Process for Organically Modified Clay Systems. I. Polyurethanes. . *J Appl Polym Sci, 91, pp1335–1343*
SOLARSKI, S.; BENALI, S.; ROCHERY, M.; DEVAUX, E.; ALEXANDRE, M.; MONTEVERDE, F. Y DUBOIS, P. (23005). Synthesis of a Polyurethane/Clay Nanocomposite Used as Coating: Interactions Between the Counterions of Clay and the Isocyanate and Incidence on the Nanocomposite Structure. *J Appl Polym Sci*, *95, pp238–244*
STEFANI, P.M.; MOSCHIAR, S.M. Y ARANGUREN M.I (1998). Polyurethane-Ductilized Epoxy Resins, *J Appl Polym Sci, 68, pp 1781-1789*
STEFANI, P.M.; SPERONI, R.; FAURE,O.; KENNY, J. Y VAZQUEZ,A. (2005). Rigid Polyurethane Foams Modified with Wood Sawdust en *Proceedings of the Second Workshop on Polymer & Bipoloymer Analysis, Degradation & Stabilization*, (Ed Zaikov, G.E., Jimenez, A.) Nova Science Publishers, New York, en prensa

SUH, K.W. (1987). Celular Materials, en *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol 3, Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons, New York

TSUTOMU TAKEICHI Y YONG GUO (2003). Synthesis and Characterization of Poly(urethane-benzoxazine)/Clay Hybrid Nanocomposites. *J Appl Polym Sci*, *90, pp4075–4083*

VAIA, R.A. Structure and Rheology en: Polymer-clay nanocomposites, Pinnavai, T.J.; Beall, G.W., ed; John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England. Capítulo 12.

WOO JIN CHOIA; SE HOON KIMB; YOUNG JIN KIMC Y SUNG CHUL KIM (2004). Synthesis of chain-extended organifier and properties of polyurethane/clay nanocomposites, *Polymer, 45, pp6045–6057*

Influencia de la morfología de la arcilla en el comportamiento reológico de Composites PP/Ballclays.

F. Martí
Instituto Tecnológico del Plástico Parc Tecnològic C/Gustave Eiffel, 4 46980 Paterna (València).

A. Ribes
Departamento de Termodinámica Aplicada, Universidad Politécnica de Valencia Camino de Vera s/n 46021 València.

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es la preparación y caracterización de composites de polipropileno con "Ballclays" o arcillas de bola con diferente composición mineralógica, con la finalidad de obtener un nuevo material con las propiedades adecuadas para el sector de la electricidad-electrónica.

Los polipropilenos por sí mismos tienen ciertas limitaciones desde el punto de vista térmico y eléctrico, los cuales reducen sus posibilidades de uso. Para mejorar alguna de estas propiedades se ha estudiado la incorporación de cargas inorgánicas con un buen comportamiento eléctrico como las arcilla tipo Ballclays.

El tamaño de la partícula, la distribución de tamaños, la forma, la interacción partícula-partícula y la capacidad de empaquetamiento son parámetros fundamentales para explicar el comportamiento viscoso de mezclas simples de PP/Ballclays.

Para determinar el papel de las cargas de arcilla en la reología de los materiales termoplásticos se ha analizado los siguientes puntos:

- La influencia de las características intrínsecas de las diferentes cargas (granulometría, absorción de aceite, superficie específica y energía superficial) y sus porcentajes, sobre su comportamiento reológico en el laboratorio.
- El modelo que mejor describe las interacciones partícula-partícula y matriz-carga,
- La variación de la viscosidad de los compound de Ballcalys con la temperatura.

1. INTRODUCCIÓN

La industria del plástico es el cuarto mercado para estos minerales en el mundo, después de la industria cerámica, la papelera y la de pinturas y otros recubrimientos. Las cargas minerales incluyen tanto *productos naturales* (carbonato cálcico, talco, caolín), como *productos sintéticos* (carbonato cálcico precipitado, trihidróxido de alúmina, la sílice precipitada y silicatos sintéticos).

La adición de cargas a un polímero incrementa la viscosidad aparente de la mezcla en fundido Sin embargo, existen un gran número de parámetros que determinan este valor,

como la fracción volumétrica de la carga (ϕ), la morfología de partícula/s, las interacciones matriz-carga y partícula-partícula , etc.. (S. M. Dwyer 1996).

De forma general, las partículas de menor tamaño tienen un mayor efecto reforzante, principalmente a tracción (Wang et al. 1998). La disminución del diámetro de las partículas conduce a un aumento de su superficie específica y de su energía superficial. Eso puede traducirse en un incremento de las interacciones interfaciales, lo que conduce a que, la energía necesaria para dar lugar a una deformación elástica de la partícula es inferior al trabajo necesario para la destrucción de los aglomerados, dificultando así la extracción de la carga del polímero en el que está embebido.

La fracción de empaquetamiento máxima (ϕ_m) es importante para entender y describir el efecto de la carga sobre la morfología del polímero (Ferringo 1997). Una carga con una alta capacidad de empaquetamiento significa que tiene un bajo efecto sobre la viscosidad del composite, permitiendo mayores porcentajes de carga másica en el compuesto final.

Esta depende de la forma y la distribución de tamaños de las partículas, así como de sus propiedades superficiales. Para entender esta influencia se han desarrollado y validados modelos teóricos con tamaños y formas de partículas bien definidas (Chen et al. 1989). Estos modelos no constituyen sistemas reales, pero aplicando una serie de correcciones semiempíricas podemos obtener unas aproximaciones aceptables.

El empaquetamiento de las partículas con formas irregulares depende de la forma de la misma, cuanto mayor es la relación de forma de las partículas (cociente entre longitud y diámetro), más pequeña es la fracción de empaquetamiento máxima. Distribuciones anchas de formas iguales (distribuciones polidispersas) conducen a un adecuado empaquetamiento, lo que mejora su flexibilidad al tiempo que se obtienen grandes empaquetamientos, ya que las partículas finas ocupan los huecos que se forman entre partículas de mayor tamaño.

La mayor complejidad se presenta al estudiar el comportamiento del empaquetamiento de mezclas multimodales de partículas irregulares de formas indefinidas (Fiske et al 1994), como es el caso de las Ballclays.

Las partículas redondas dan lugar a compuestos con menor resistencia a tracción en fluencia y ductilidad (Jancar 1989) si se comparan con las de forma irregular. Esto se debe a que las partículas redondas actúan como concentradores de tensiones para iniciar y terminar fisuras. Mientras que las partículas con cargas de morfología fibrosa como la wollastomita, presentan las mejores propiedades en tracción y en flexión (Yang et al 1997).

El estudio propuesto pretende profundizar en el comportamiento reologico de este tipo de cargas de morfología compleja sobre un polipropileno reciclado.

2. EXPERIMENTAL

Materiales
El material base seleccionado es un polipropileno copolímero de bloque procedente de un reciclado industrial. A simple vista se observa que está formado por material de diferente coloración y un porcentaje medio del 7% de talco.

Este trabajo se ha centrado en el estudio de cuatro tipos de arcillas plásticas de diferente procedencia y composición mineralogía, tal y como se indica en la tabla 1. Todas ellas son comerciales y tienen una aplicación en el campo de la cerámica decorativa. Las arcillas no fueron sometidas a ningún proceso de manipulación, purificación, molturación o cribado. Las ballclays se introdujeron en la extrusora, solo tras un ligero proceso de secado, el cual favorece la dosificación del producto.

Tabla 1 Propiedades de las Ballclays seleccionadas.

BALL CLAY	AR5	BL	AR3	MR
CAOLINITA	74,9	66,1	29,5	12,1
ILLITA	9,0	13,2	42,1	38,3
QUARZO	13,7	15,3	17,0	29,7
FELDESPATO	--------	--------	----------	11,2
OTROS (materia orgánica, sílice libre, sulfuros u óxidos metálicos).	2,4	5,4	11,4	8,7
SUMINISTRADOR	VICAR	VICAR	EURO ARCE	EURO ARCE
PROCEDENCIA	FRANCIA-ESPAÑA	UK	ESPAÑA	ESPAÑA

Equipamiento.
Para la preparación de los compounds del polipropileno con las ballclays se ha empleado una extrusora de doble husillo corrotante modelo W&P ZSK 25 WLE de la firma Coperion. (Sttutgart Alemania) con configuración de husillos modular. Para evaluar el comportamiento de estas cargas se han preparado cinco mezclas de cada uno de las arcillas propuestas con porcentajes que varían entre el 10 y el 50%.

Para los ensayos reológicos se ha utilizado un Espectrómetro Dinámico Universal de la firma PAAR-PHYSICA (Ostfildern Alemania), modelo UDS 200. Se ha trabajado a una temperatura fija de 190ºC y un rango de velocidad de cizalla entre los 0,315 a 629 s-1)

3.- DISCUSION Y RESULTADOS.

En los compuestos fabricados a partir de una concentración volumétrica de carga (ϕ) > 0,15 se observa un incremento brusco de la viscosidad a bajas velocidades de cizalla. Según Li et al (1996) este aumento se atribuye a las fuertes interacciones partícula-partícula que conllevan a la reducción de la interfase matriz-partícula y a la formación de aglomerados.

El aumento de la fracción de carga en el composite incrementa la viscosidad y su comportamiento a "Shear Thinning" (decrece el índice de la ecuación del Power Law). La reducción de la viscosidad con la velocidad de cizalla es más brusca a medida que se incrementa la concentración de carga, posiblemente por la rotura de los aglomerados formados a baja cizalla.

Dependencia de la viscosidad con el tamaño de la partícula y su distribución.

El valor de la fracción volumétrica máxima (ϕ_m) es función directa del grado de empaquetamiento de las partículas, esta a su vez, de la morfología de la partícula de la arcilla, Así pues, partículas no planares (o de baja relación de forma) con distribuciones bimodales son las que deben dar lugar a composites con menor viscosidad.

Los estudios de Quemada et al (1984) determinaron la siguiente relación entre la viscosidad relativa($\eta_R = \eta_{composite}/\eta_{polímero}$), la fracción volumétrica (ϕ) y la forma de empaquetamiento de las partículas o la fracción volumétrica máxima (ϕ_m)

$$\eta_R = (1-\phi/\phi_m)^{-2} \qquad (1)$$

La figura 1 muestra la variación de la raíz cuadrada de la inversa de la viscosidad relativa con respecto a la fracción volumétrica de la carga a una frecuencia angular fija de 1 s^{-1}. La inversa de la pendiente de la recta de la ecuación de Quesada corresponde al valor de ϕ_m.

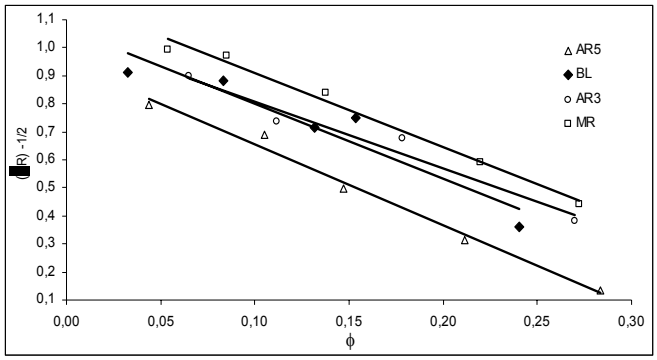


Figura 1. Raíz cuadrada de inversa de viscosidad relativa versus ϕ para las diferentes arcillas (valores obtenidos a una frecuencia angular de 1 s^{-1}).

La alta viscosidad observada en la arcilla AR5 está de acuerdo con los estudios de Quesada, ya que presenta el menor valor de empaquetamiento debido por una parte una granulometría básicamente monomodal, junto con una estructura planar (84% Caolín+Mica).

Las arcillas BL y AR3 tienen un valor de Fracción volumétrica máxima (ϕ_m) muy similar, aunque son diferentes en su composición. La arcilla blanca tiene una estructura bimodal clara y más pronunciada que la arcilla AR3, junto con un alto porcentaje de partículas planas (80%). Por su parte, la arcilla AR3 posee una proporción de partículas planas ligeramente menor (72%) pero con una alta proporción de illita la cual tiene mayor relación de forma que la caolinita.

La arcilla MR tiene una estructura bimodal que junto a la presencia de altos contenidos en cuarzo y feldespato (46%) permiten obtener valores bajos de viscosidad.

Los valores de la fracción de empaquetamiento máxima (ϕ_m) calculados a partir de la ecuación de Quesada varían en función del grado de cizalla. A mayor cizalla el polímero puede admitir una mayor cantidad de carga, ya que una mayor dispersión permite la formación de una red de polímero más compacta.

A bajas cizallas el orden de valores de la fracción de empaquetamiento máxima son: **MR > AR3 > BL > AR5**. Este orden coincide con los valores de la fracción de empaquetamiento máxima calculados mediante la técnica de absorción de aceite, a pesar de ser técnicas de medida tan diferentes.

A altas cizalla, el orden del valor de la fracción de empaquetamiento máximo es: **BL > AR3 > MR > AR5.** Los valores de ϕ_m obtenidos para el caso de la arcilla BL son indicativos del papel de la dispersión y de la estructura bimodal en el empaquetamiento. De igual, forma la estructura con distribución de partículas no bimodal es la que tiene una menor capacidad de empaquetamiento.

Influencia de la forma de la partícula en la viscosidad del composite.

La ecuación de Mooney (Yoon et al 2000) modeliza la dependencia de la viscosidad con la forma de la partícula a partir del parámetro de Einstein (K_E) y de la fracción máxima de empaquetamiento (ϕ_m)

$$\frac{\ln(\eta_R)}{\phi} = \frac{1}{\phi_m}\ln(\eta_R) + K_E \qquad (2)$$

En la figura 2 se la representado $\frac{\ln(\eta_R)}{\phi}$ frente a ln (η_R). La fracción máxima de empaquetamiento se obtiene de la inversa de la pendiente de la recta. El parámetro de Einstein se calcula a partir del término independiente.

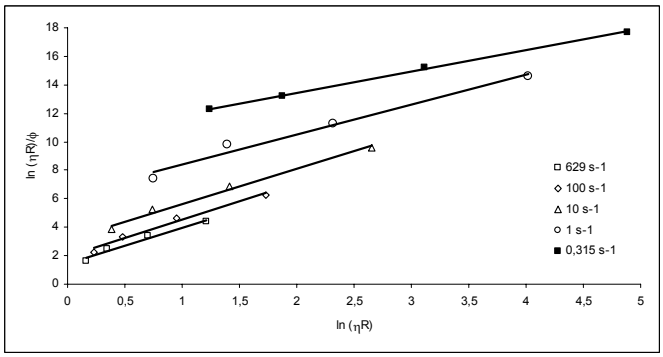


Figura 2 Ajuste de la ecuación de Money para composites de PP con arcilla AR5.

Estos resultados muestran la gran planaridad de la arcilla AR5, y la presencia de cargas mas redondeadas en la arcilla MR. La diferencia entre las arcillas BL y AR3 puede

deberse a la competencia entre las diferentes proporciones de illita (la más planar), caolinita y cuarzo (menos planares).

Los valores calculados mediante la ecuación de Money no coinciden con los valores de la ecuación de Quesada ni con los obtenidos a partir de los ensayos de absorción de aceite.

Esto demuestra la dual dependencia (forma de la partícula y empaquetamiento) de la viscosidad y de la compleja relación que existe entre ambas. La arcilla MR es la que tiene la partícula más redonda y aunque sus mezclas con el polipropileno presentan una baja viscosidad, su estructura es la que tiende a ser menos compactada y en consecuencia con un límite de viscosidad infinita más pequeño.

Por el contrario, las partículas más planares corresponden a la arcilla AR5, pero debido a la menor dispersión de tamaños presenta una estructura menos compacta que la arcilla AR3. Esta última presenta una menor viscosidad que la arcilla AR5 debido a la suma de los efectos, una estructura menos plana y una mayor capacidad de contener carga.

Dependencia de la viscosidad con las interacciones partícula-partícula.
A bajas concentraciones la ecuación de Mooney representa correctamente la viscosidad de los diferentes composites. Sin embargo, si se incrementa la concentración de carga, los composites muestran mayor viscosidad que la calculada con dicha expresión.

Este hecho descrito por otros autores (Lui et al 1999), ha llevado al desarrollo de una gran cantidad de modelos semiempíricos para la predicción de la reología de polvos cerámicos y metálicos. Estos modelos incluyen la interacción partícula-partícula además de la forma de la partícula, su tamaño (ecuación de Einstein) y el grado de empaquetamiento (ecuación de Money).

Para conocer el tipo de interacciones se ha estudiado la validez de los modelos de Quesada, Chong et al, Eliers-Teodors y Krider-Dougherty aplicables a sistemas con altos porcentajes de carga.

El modelo de Quemada, describe mejor el comportamiento de la mezcla a bajas velocidades de cizalla mientras que la ecuación de Krieder Dougherty se ajusta a cizallas medias dentro de la zona no newtoniana. Los modelos de Chong et al y Eliers Teodors se ajustan a valores de frecuencia angular intermedios entre los primeros.

Para todos los composites estudiados, los modelos propuestos tienen una buena aproximación, aunque se trate de partículas no esféricas. Entre ellos, los modelos con mayor ajuste son los que contemplan medios no newtonianos y grandes interacciones partícula-partícula, como es el caso del modelo de Krieder- Dougerty y el modelo de Eilers-Teodors.

La figura 3 muestra la variación de las viscosidades relativas de las diferentes arcillas frente a los valores calculados con los modelos de Krieder- Dougerty y Eilers-Teodors. La arcilla Blanca es la que presenta en ambos modelos la menor correlación con los modelos propuestos, debido a su baja capacidad de dispersión.

Estas diferencias de comportamiento de las diferentes arcillas refuerza el argumento de que este tipo de cargas requieren de agentes de acoplamiento que reduzcan la presencia de agregados, principalmente a altas concentraciones, donde esta interacción tiene un mayor grado de incidencia

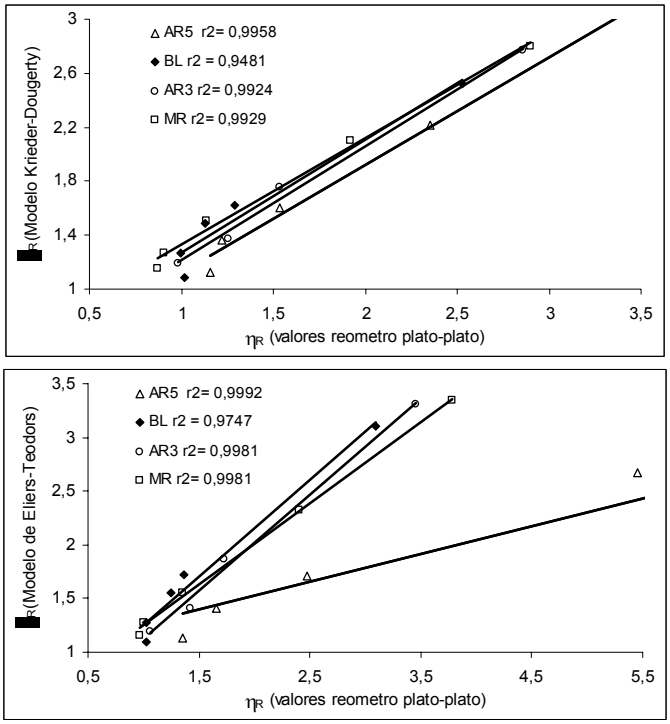


Figura 3 Ajuste del modelos de Krieder- Dougerty y Eliers-Teodors a los valores experimentales para las diferentes arcillas.

4. CONCLUSIONES

- La arcilla BL es la que presenta una mayor viscosidad, principalmente a fracciones volumétricas de arcilla altas, debido a su alta capacidad de formar agregados en fundido. La fuerza de cizalla aplicada por la extrusora no es capaz de reducir dichos agregados. Cuando el contenido de carga es bajo, debido a su estructura bimodal, se favorece el empaquetamiento y se observa una reducción de la viscosidad frente al resto de las arcillas.

- La arcilla MR es la que presenta inicialmente una mayor cantidad de formas no planares que le confiere una baja viscosidad a velocidades de cizalla bajas. No obstante, su alta energía superficial y su comportamiento hidrófilo incrementa la interacción partícula-partícula de la arcilla. Este hecho condiciona la dispersión de la arcilla y en consecuencia la capacidad de flujo del composite.

- Las arcillas AR3 y AR5 tienen un comportamiento reológico muy similar, aunque son arcillas con composición mineralógica muy diferente. La AR5

apenas forma aglomerados, lo que permite una amplia dispersión cuando se le somete a altas cizallas. Sin embargo la presencia de partículas básicamente de tamaño pequeño dificulta su empaquetamiento y en consecuencia la viscosidad aumenta a bajas cizalla. La AR3 tiene una distribución granulométrica bimodal con una alta energía superficial que dificulta su completa dispersión.

- En todas las arcillas estudiadas, a medida que se incrementa su fracción volumétrica de carga las interacciones partícula-partícula son más intensas (principalmente si se trabaja a bajas velocidades de cizalla) y las partículas más pequeñas dan lugar a aglomerados. Este fenómeno es el que explica que a escala de laboratorio la AR5 es la que presenta una mayor viscosidad.

AGRADECIMIENTOS
Los autores agradecen el soporte económico del Ministerio de Ciencia y Tecnología a través del proyecto PROFIT G46714853/02.

REFERENCIAS

L. S. CHEN, Y.W. MAI, B. COTTERELL (1989), Polym. Eng. Sci., 29, pp. 505-512.

S. M. DYWER, O. M. BOUTNI, C. SHU (1996) in Polypropylene Handbook, edt. E. P. Moore, Hanser Publisers, pp. 211-233

T. H. FERRINGO (1997), in Handbook fillers for plastics, Van Nostran Reinhold, New York, pp. 18-21.

T. FISKE, S. RAILKAR, D. KALYON (1994), Powder Tech., 81, pp. 57-65.

J. JANCAR(1989), Journal Mat. Sci., 24, pp. 3947-3959

L. LI, Y. MASUDA (1996), Polym. Eng. Sci, 30, pp. 841-850.

D. M. LIU (1999), J. Am. Ceram. Soc.. 82, pp. 2-30.

D. QUEMADA, B. MENA, A. GARCIA-REJON, C. RANCEL-NAFAILE (1984), Advances in Rheology, Universidad Nacional de México, México, pp. 571-582.

H. WANG, K. KABANEMI, K. VAILLANCOURT (1998), Polym. Eng. Sci., 38, pp. 21-37.

Y. YANG, B. LI, G. ZHUANG (1997), J. Appl. Polym. Sci., 65, pp. 649 –654.

W.J. YOON, H.S. MYUNG, B.C. KIM, S.S. IM (2000), Polymer, 41, pp. 4933–4942.

Optimización de los parámetros de procesado de material compuesto geopolimérico

María José López-Tendero, Irene Beleña Pozo, Fco. José López Hortelano
Asociación de Investigación de las empresas de la Construcción (AIDICO), España.

Eduardo Martínez Tamayo
Instituto de Ciencias de los Materiales de la Universidad de Valencia, España.

RESUMEN

Desde hace pocos años se vienen desarrollando e investigando una nueva familia de materiales inorgánicos que podrían sustituir a materiales convencionales tales como cementos, cerámicas, plásticos y materiales compuestos en general. Constituyen una alternativa sostenible para reducir la contaminación debida a la emisión de CO_2 por parte de los hornos de las cementeras, a la explotación de los recursos minerales y al consumo energético tanto de cementeras como de empresas cerámicas. A mediados de los ochenta, científicos franceses [1] comprobaron que partiendo de aluminosilicatos tipo metacaolín $M_x((SiO_2)1\text{-}x.(AlO_2)_x)$ (con Al tetraédrico) (donde M = Na^+ y/o K^+) y polisilicatos alcalinos, a presión atmosférica, sin necesidad de aplicar condiciones hidrotermales, se obtenía un material de fórmula genérica $M_n(-(SiO_2)_z\text{-}AlO_2)_n.wH_2O$. En función de la composición de partida, estos reactivos generaban redes con distinto grado de interconexión y, consecuentemente, propiedades físicas diferentes.

Nuestro grupo, en un trabajo previo [2], analizó la influencia de algunos parámetros de composición en la naturaleza de los productos obtenidos así como en sus propiedades mecánicas y realizó un seguimiento de la reacción de geopolimerización mediante las técnicas de ^{27}Al y ^{29}Si MAS-NMR y DSC. Se identificó una primera etapa rápida de disolución de la metacaolinita con formación de especies discretas, seguida de otra segunda durante la cual se generan núcleos de condensación cuyo tamaño va creciendo. Esta segunda etapa se desarrolla a una velocidad que disminuye conforme crece el tamaño de los núcleos. Finalmente se produce la estabilización de la red tridimensional por formación de enlaces entre los diferentes núcleos preexistentes; este proceso debe de producirse a velocidad prácticamente constante

En el presente trabajo se ha optimizado un método de fabricación de baldosas a partir de morteros geopoliméricos, adaptando la tecnología de prefabricados de hormigón. Se ha comprobado cómo algunos parámetros de procesado tales como velocidad y tiempo de mezclado, presión ejercida en la compactación y temperatura de curado y secado, afectan a las propiedades mecánicas de las baldosas procesadas. Además, se han caracterizado muestras curadas a diferente temperatura mediante FTIR, DRX y MAS-RMN para estudiar la influencia de la temperatura de curado en la estructura y microestructura del material geopolimérico.

1. INTRODUCCIÓN

Basándose en la observación de que el método de obtención de algunos plásticos fenólicos y ciertas zeolitas se desarrollaban en condiciones muy similares, científicos franceses sintetizaron los primeros geopolímeros [3]. Estos materiales son polímeros inorgánicos formados por redes 3D amorfas de tetraedros alternados de AlO_4^- y SiO_4 de gran estabilidad térmica y química, no inflamables, con buenas prestaciones mecánicas y fácilmente procesables a temperaturas inferiores a 100 ºC y bajo presión atmosférica.
Por su interés industrial, hasta el momento la mayoría de la bibliografía existente se encuentra en forma de patentes, sobretodo en lo que se refiere a su procesado en el desarrollo de aplicaciones concretas.
Una vez estudiada la influencia de algunos de los parámetros de composición en la estructura, cinética y propiedades mecánicas del material geopolimérico obtenido a partir de metacaolinita, polisilicato alcalino e hidróxido alcalino [2], nuestro grupo de investigación se ha centrado en el diseño de un método de fabricación de baldosas a partir de morteros geopoliméricos. Para ello, se han definido y estudiado aquellos parámetros de procesado que influyen en la microestructura y en la macroestructura de la matriz geopolimérica, y por tanto en las propiedades mecánicas del producto desarrollado. Para el procesado de las baldosas geopolimerícas se ha empleado una tecnología característica del procesado de prefabricados de hormigones convencionales.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales de partida

En la preparación del material geopolimérico se partió de metacaolín PowerPozz (Grace Davison), solución acuosa de silicato sódico, Astrosil 121 (Massó y Carol, S.A.), Hidróxido Sódico, P.A. en lentejas 99% (Scharlau, S.A), arena normalizada según DIN EN (196-1) y agua destilada. En la tabla 1 se muestra la composición, en % peso de óxidos metálicos, de todos los materiales de partida y sus características físicas.

Tabla 1.- Composición por óxidos minerales de los productos de partida

% óxidos	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	TiO_2	P.C[1]	d_{50} [2] (µm)	d (g/cm^3)	BET[3] (m^2/g)
Mk	55,3	40,3	1,22	0,04	0,18	2,77	0,40	13.48	2.7	---
Na_2SiO_3	26,5	---	---	13,0	---	---	60,0	---	1,45	---

[1]P.C: Pérdida de masa por calcinación; [2] d_{50}: Tamaño medio de partícula; [3]BET: Área superficial

2.2. Procesado de probetas y baldosas de geopolímero

Una vez optimizada la composición y dosificación del mortero geopolimérico en los estudios previos realizados a partir de metacaolín, silicato sódico, hidróxido sódico y árido de naturaleza silícea normalizado [1], se obtuvieron varias series de baldosas geopoliméricas variando algunos parámetros del proceso, como son la velocidad y el tiempo de mezcla, la aplicación de presión o vacío y la modificación de la temperatura de curado y secado.
En la elaboración de las piezas a ensayar, de dimensiones 10 x 10 x 3 cm y 4 x 4 x 16 cm, se utilizó para el amasado de las materias primas una amasadora planetaria de

velocidad variable 19-B72. Para la reproducción de algunas de las condiciones que pueden darse en procesos industriales se empleó una maquina a escala piloto de vibrocompresión Azcona y Pantoja, modelo Ensayos. Las piezas obtenidas curaron y secaron en una estufa-desecadora TEQ, modelo ST240V.
En las tablas 2, 3 y 4 se muestran los parámetros diferenciadores de las diferentes piezas elaboradas en cada una de las partes del estudio.

Tabla 2.- Estudio de la influencia del tiempo y velocidad de mezcla de los materiales de partida.

Unidad	BG2.A1	BG2.A2	BG2.A3	BG2.A4	BG2.A6	BG2.A5
$t_{amasado}$ (s)	120	240	360	180	180	180
$v_{amasado}$ (rpm)	66	66	66	90	100	114

Tabla 3.- Estudio de la influencia de la presión aplicada en el conformado.

Unidad	BG2.M1	BG2.M2	BG2.M3	BG2.M4
$P_{aplicada}$ (bar)	50	100	150	0,5

Tabla 4.-Estudio de la influencia de la temperatura de curado

Unidad	BG2.TE1	BG2.TE2	BG2.TE3	BG2.TE4
T_{curado} (ºC)	20	40	60	110
T_{secado} (ºC)	40	40	40	40

2.3 Caracterización física

Los ensayos de resistencia a flexión y resistencia al desgaste por abrasión en baldosas se llevaron a cabo según la norma UNE EN 1339, para baldosas de hormigón. La resistencia a flexión, se midió en una prensa electromecánica Ibertest, modelo ELIB-30E/W. La resistencia mecánica de las probetas se obtuvo, siguiendo la norma UNE EN 196-1:1996. Para la resistencia a flexión se utilizó una prensa para ensayos de flexión S.A.E. Ibertest modelo ELFIB-20/AUTO. Así mismo, el ensayo de resistencia a compresión, se lleva a cabo en una prensa para ensayos de compresión y flexotracción (combinada) Ibertest, modelo CIB-200/W.
Los ensayos de porosidad abierta se llevaron a cabo según la Norma CPC11.3 (Absortion of water by inmersion under vacuum).

2.4. Caracterización microestructural

DRX

Las medidas de difracción de rayos X se realizaron utilizando muestras policristalinas en un equipo PHILIPS PW-1700 y usando radiación CuKα. Las condiciones de trabajo fueron: 40 kV y 30 mA, monocromador de grafito, ventana de divergencia automática, ventana de recepción 0.2º, paso de avance del goniómetro 0,08º (2θ), tiempo de recuento en cada paso de un 1 segundo, velocidad de registro 0.08º (2θ)/segundo, constante de tiempo automática, intervalo del barrido 2θ desde 5º a 60º. Utilizando el sistema PHILIPS PC-APD, para el control y adquisición de datos. Para la representación y evaluación de los difractogramas se ha empleado el programa de DRXWin & CreatFit.

MAS-RMN
Las medidas de resonancia magnética nuclear de ^{27}Al y ^{29}Si se han realizado empleando la variante de giro a ángulo mágico a temperatura ambiente en un equipo Varian 300 MHz a 7.0463 T equipado con una Sonda Multinuclear para sólidos. Se utilizó un rotor de ZrO_2. En la tabla II.1. se muestran las condiciones particulares en las que fueron tomadas las medidas.

Tabla V. Condiciones de obtención de los espectros de MAS-NMR para los núcleos de ^{27}Al y ^{29}Si.

Núcleo	Anchura de Pulso (µs)	Anchura de Pulso 90º (µs)	Tiempo entre pulsos (s)	Velocidad de giro de ángulo mágico (rpm)	Frecuencia (MHz)
^{27}Al	4.0	7.5	0.5	4500	78.17
^{29}Si	4.0	7.5	60	4500	59.59

El desplazamiento químico del ^{29}Si se mide tomando como referencia el desplazamiento químico del tetrametilsilano (TMS) y para el caso del ^{27}Al se tomó como referencia el del $Al(H_2O)_6^{3+}$. Para la representación y evaluación de los espectros se han empleado los programas de Dm2000 y el Mestrec23.

TFIR
Los espectros de TFIR se obtuvieron con un espectrofotómetro Perkin-Elmer, modelo Spectrum One v. 5.0, la unidad de medida empleada es un ATR, con un intervalo de medida de 4000-650 cm^{-1}. Para cada espectro se adquirieron 10 registros con una resolución de 4 cm^{-1}. Las muestras fueron molidas y secadas durante 24 h a 110 ºC.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Influencia de la velocidad y tiempo de mezcla de los materiales de partida
Se ensayaron distintos tiempos y velocidades de mezcla de los materiales de partida (tabla 2) y se conformaron las baldosas manteniendo el resto de parámetros constantes (Presión de conformado 10 bar, temperatura de curado y secado 40 ºC). Las baldosas se ensayaron determinando la resistencia a flexión, el desgaste por abrasión de la superficie y la porosidad abierta. En la figura 1 se muestran los resultados obtenidos, junto con los límites de las especificaciones técnicas existentes para baldosas de hormigón uso interior.

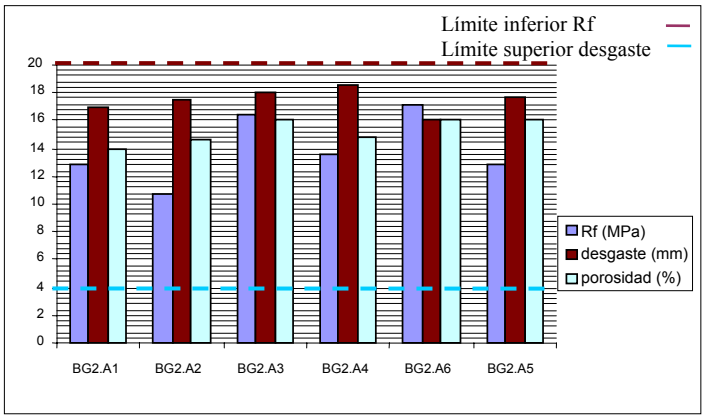


Figura 1. Influencia de la velocidad y tiempo de mezcla de los materiales de partida.

En ella puede observarse cómo la resistencia a flexión aumenta con el tiempo de amasado ensayado (hasta 360 s), aunque también lo hacen la porosidad abierta y el desgaste. Esto puede indicar que, el amasado favorece la reacción de geopolimerización, dando lugar a estructuras más estables y resistentes, aunque al mismo tiempo se favorece la formación de burbujas de aire que quedan ocluidas a nivel superficial debido a que la elevada viscosidad de la pasta geopolimérica impide que sean expulsadas, deteriorando así las propiedades superficiales.
Por otro lado, se aprecia que la velocidad de amasado también influye en las propiedades mecánicas finales, observando que existe una velocidad óptima de 100 r.p.m. donde la resistencia a flexión alcanza un máximo y el desgaste un mínimo. En cuanto a la porosidad abierta, se observa cómo aumenta con la velocidad, hasta llegar a un máximo a partir del cual se mantiene constante. Esto puede ser debido a que al aumentar la velocidad de agitación se trasfiere a la muestra energía calorífica que aumenta la velocidad de reacción. Esto puede perjudicar al proceso de conformado, ya que la muestra está prácticamente curada antes de ser moldeada.

3.2. Influencia de la presión aplicada en el conformado de las piezas

Se conformaron baldosas aplicando diferentes valores de presión (tabla 3), para estudiar su influencia en sus propiedades finales de las piezas. En la figura 2 se presentan los resultados obtenidos. En ella podemos apreciar como la aplicación del vacío da lugar a un valor de resistencia a flexión inferior y de porosidad y desgaste superiores a aquellos obtenidos al aplicar presión. Al someter a la mezcla a diferentes presiones, la resistencia a flexión prácticamente no varía, mientras que el desgaste y la porosidad disminuyen ligeramente, debido a una mejora en la compactación de la muestra.

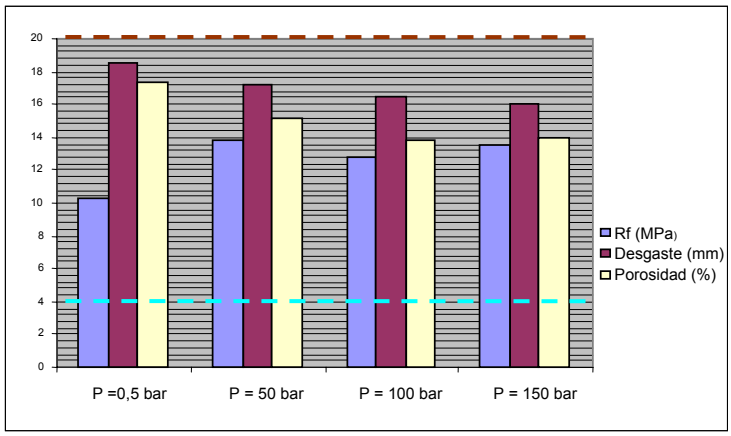


Figura 2. Influencia de la presión aplicada durante el conformado

3.3. Influencia de la temperatura de curado

Se prepararon baldosas manteniendo constantes los parámetros anteriormente estudiados y se curaron durante 24 horas a distintas temperaturas, secándose siempre a 40ºC. Las temperaturas ensayadas se muestran en la tabla 4.

En la figura 3 se aprecia cómo existe un valor de temperatura (60ºC) para el cual el valor de la resistencia a flexión es superior. También se observa como la resistencia disminuye bruscamente a temperaturas de curado superiores a los 100ºC. En cuanto a la porosidad y desgaste, prácticamente se mantienen constantes hasta que se superan los 100ºC, observando entonces un aumento. Esto puede ser debido a que el agua del medio se evapora bruscamente, produciendo un aumento de la porosidad, incluso llegando a crearse fisuras en las piezas por las tensiones internas producidas.

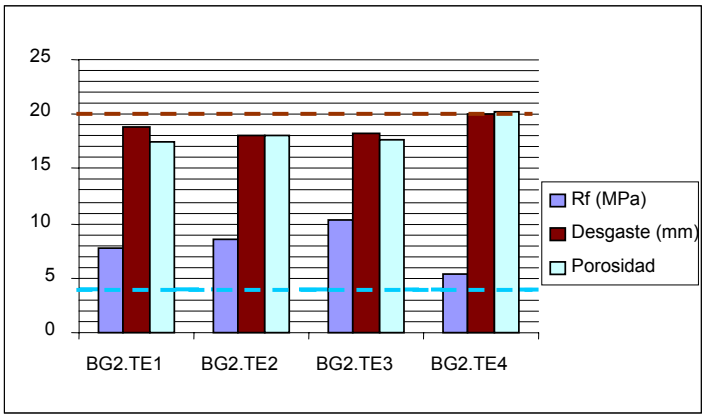
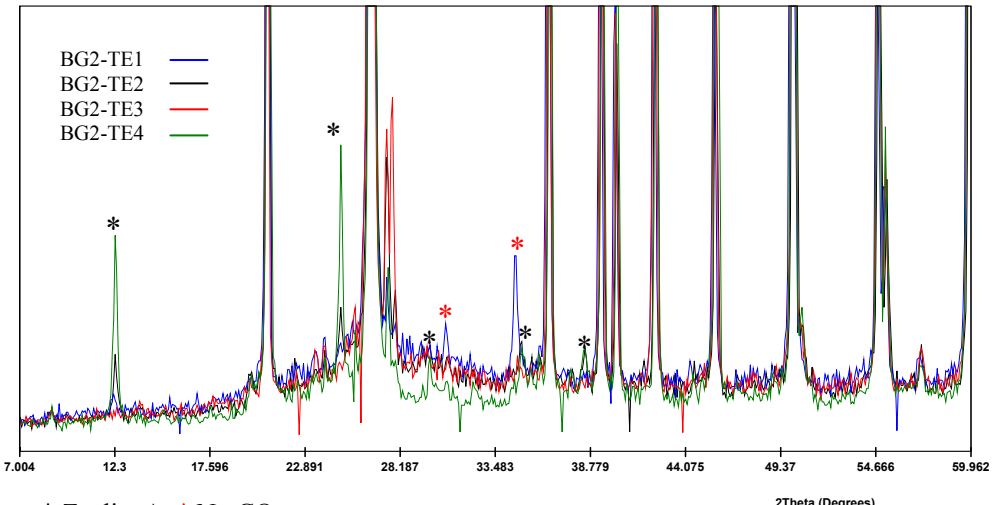


Figura 3. Influencia de la temperatura de curado

Cabe destacar que los resultados obtenidos para todas las condiciones de procesado ensayadas cumplieron, en todos los casos, las especificaciones marcadas para baldosas de hormigón.

Mediante DRX se estudió la influencia de la temperatura de curado en la microestructua de los materiales geopoliméricos. En la figura 4 aparecen superpuestos los difractogramas de las muestras ensayadas con anterioridad.



* Zeolita A; * Na_2CO_3

Figura 4. Difractogramas de muestras de igual composición y curadas a distinta temperatura.

Puesto que se trata de un mortero, la fase cristalina mayoritaria es el cuarzo. Sin embargo observando con mayor detalle los espectros podemos apreciar en todos ellos una banda ancha (20-30 2θ) característica de los materiales geopoliméricos. Dicha banda es aproximadamente de igual intensidad en todas las muestras, excepto en la curada a 110ºC. Por otro lado, se observa la aparición de fases de naturaleza zeolítica, siendo los picos más intensos en la muestra curada a 110ºC. El aumento de la temperatura favorece la formación de fases cristalinas en detrimento de la estructura 3D amorfa característica de los materiales geopoliméricos. También se observa una mayor carbonatación de los iones Na^+ en la muestra curada a temperatura ambiente, posiblemente debido a que la etapa de curado es más lenta y los iones Na^+ migran hacia la superficie, donde reaccionan con el CO_2 atmosférico.

Caracterizando las mismas muestras por FTIR observamos cómo en todas las muestras aparecen las bandas de vibración de tensión asimétrica y simétrica características de enlaces Si(Al)-O-Si sobre 1000cm^{-1} y 800cm^{-1} respectivamente, presentes tanto en el cuarzo como en el material geopolimérico. En las muestras curadas a 110ºC y temperatura ambiente aparece una banda sobre 910 cm^{-1} correspondiente a vibraciones características del enlace Al-OH, indicativa de la presencia de Al (VI) y por tanto de una incompleta reacción de geopolimerización.

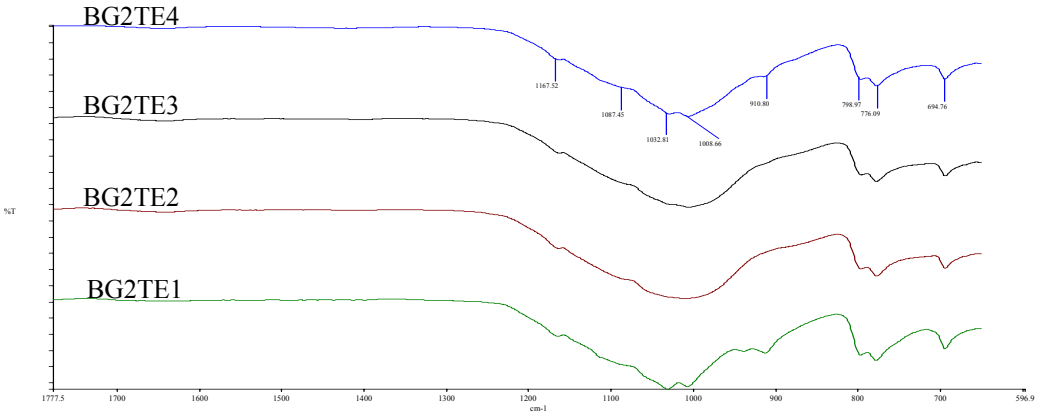


Figura 5. Caracterización por TFIR de morteros geopoliméricos de igual composición curados a diferente temperatura.

En la caracterización por ^{29}Si MAS-NMR se observa una banda estrecha sobre -104 ppm característica de entornos SiQ^4(4Si) y que atribuimos al cuarzo y una banda más ancha cuyo máximo está situado en -89 ppm y que es característica de entornos SiQ^4 (2Al), atribuible al material geopolimérico. Además podemos observar claramente cómo en la muestra curada a 110 ºC las dos bandas son más intensas y estrechas, lo que indica que la estructura está más ordenada, posiblemente debido a la formación de fases zeolíticas. En cuanto a las otras tres muestras, no se observan diferencias muy apreciables.

En la caracterización por ^{27}Al MAS-RMN se aprecia una banda sobre 54 ppm característica de entornos Al(IV) y otra banda sobre -7 ppm, en la muestra curada a 110ºC, característica de entornos Al(VI). Puesto que se conoce que en la matriz geopolimérica el Al se encuentra tetracoordinado (2), la presencia de Al(VI) es

indicativa de que, o bien no se ha completado la reacción de geopolimerización, o bien se han formado fases no geopoliméricas.

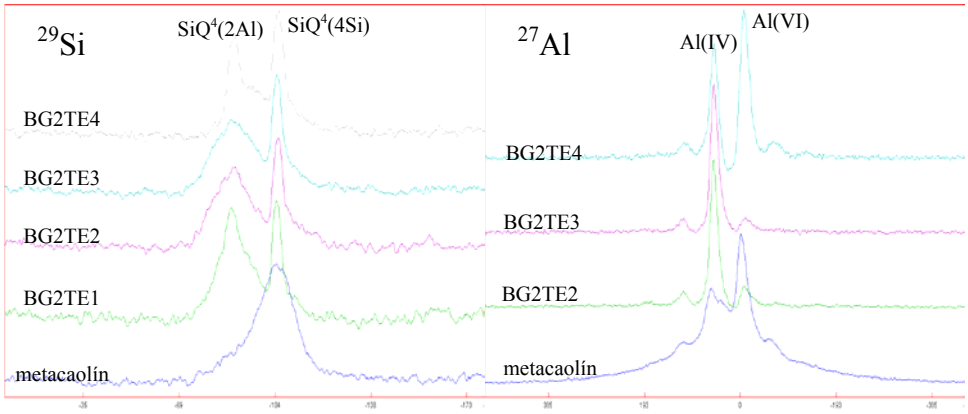


Figura 6. ^{27}Al y ^{29}Si MAS-NMR de muestras de mortero geopolimérico curadas a distinta temperatura

4. CONCLUSIONES

Se han optimizado las condiciones de procesado de baldosas geopoliméricas utilizando tecnología propia de prefabricados de hormigón.

Se ha comprobado que a pesar del aumento de resistencia mecánica con el tiempo de amasado, no hay una mejora concluyente de las características del material ensayado posiblemente debido a las características reológicas de la muestra que impiden que las burbujas de aire generadas durante el proceso mecánico sean expulsadas. Por otro lado, existe una velocidad de amasado óptima, a la cual las características mecánicas de las baldosas son superiores. Esto implica que la velocidad ha de ser suficiente como para que se produzca una buena homogenización de la mezcla, pero una excesivamente alta provoca un aumento de la temperatura que acelera el curado, perjudicando el proceso de conformado de la pieza.

En cuanto a la compactación de la muestra, se ha comprobado que el vacío no mejora las propiedades mecánicas de las piezas respecto a aquellas sobre las que se ejerce una presión.

Respecto a la temperatura de curado, se ha estudiado su influencia en la estructura de la matriz geopolimérica, advirtiendo cambios significativos cuando la temperatura sobrepasa los 100ºC. Se observa formación de fases zeolíticas en detrimento de la formación de la red amorfa geopolimérica. Esto repercute de forma negativa en las características mecánicas de las piezas obtenidas.

5. REFERENCIAS

1. J. Davidovits, Early high strength mineral polymer, USA patent 45009985, 1985.
2. I.Beleña; M.J.L. Tendero; E. M. Tamayo; D.Vie. Estudio y optimización de los parámetros de reacción para la obtención de material geopolimérico mediante ^{29}Si y ^{27}Al RMN y DRX. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 43 (2) , 2004
3. Davidovits, J., “Geopolymers: Inorganic Polymers New Materials”, J. Thermal Analysis, 37, 1633-1656 (1991).

Conducting transparent thin films based on Carbon Nanotubes - Conducting Polymers

N. Ferrer-Anglada[a,c], V. Gomis[a]
a) Departament de Física Aplicada,Universitat Politècnica de Catalunya, J. Girona3-5, 08034 Barcelona (Spain)

Z. El-Hachemi[b]
b) Department de Química Orgànica, Universitat de Barcelona, Diagonal 647, 08028 Barcelona Catalonia (Spain)

M. Kaempgen[c] S.Roth[c]
c) Max Planck Institut für festkörüerforschung, Heisenbrgstrasse1, D-07569 Stuttgart, Germany

ABSTRACT

We prepared electrically conducting thin films, quite transparent (70% to 95%), that can be used as transparent electrodes. A thin network of Single Walled Carbon Nanotubes (CNT) was deposited on a transparent substrate. As deposited, the network is conducting enough to be used as an electrode in order to electrochemically grow a conducting polymer on it. We essayed the deposition of doped polypyrrole (Ppy) and polyaniline (PA) conducting thin films. The composite films were observed by AFM and analysed by optical and Raman spectroscopy, and their transport properties were thoroughly characterized. The electrochemical conditions for the polymer thin film deposition were studied in order to improve their conductivity and transparency.
Compared to the well known transparent conducting oxides like ITO, the best of our composite thin films are from 10 to 100 times less conductive and highly transparent. As a great possibility, these conducting films could be prepared on a flexible substrate with a continuous deposition procedure.

1. INTRODUCTION

Conducting polymers have been intensively studied during the last decades, due mostly to their useful and smart applications. Between the more interesting conjugated organic conducting polymers are polyaniline and polypyrrole [1-2].

Besides, from their discovering in 1991 [3] , carbon nanotubes (CNT) have attracted much attention due to their unique mechanical and electrical properties. CNT show a very high electrical conductivity, as high as 2000 S/cm in bucky paper [4]. For this reason, different composites using CNT have been performed, with the aim of improving some particular properties. Recently H. Dai et al. [5] estimated that a room temperature resistivity 50% lower than Cu is achievable in carbon nanotube-metal composites.

2. EXPERIMENTAL RESULTS

Polypyrrole (PPy) or polyaniline (PA) samples obtained electrochemically can be made using a variety of procedures each of which generates a material with a different electrical behaviour that can be related to structure [6].

Thin films of PPy (thickness from 150 - 200 mm) have been obtained on a thin network of Single Walled Carbon Nanotubes (SWCNT, named further CNT), close to percolation threshold. CNT-PA was grown from an aqueous solution with 1M H2SO4 and 0.1M aniline potentiostatically, at potential V in the range 400 < V < 750 mV. CNT-PPy was grown galvanostatically from an acetonitrile solution with 0.1M of *p*-toluensulphonate (PTS) or with PF_6 at different density currents, 0,2 < j <1 mA/cm^2.

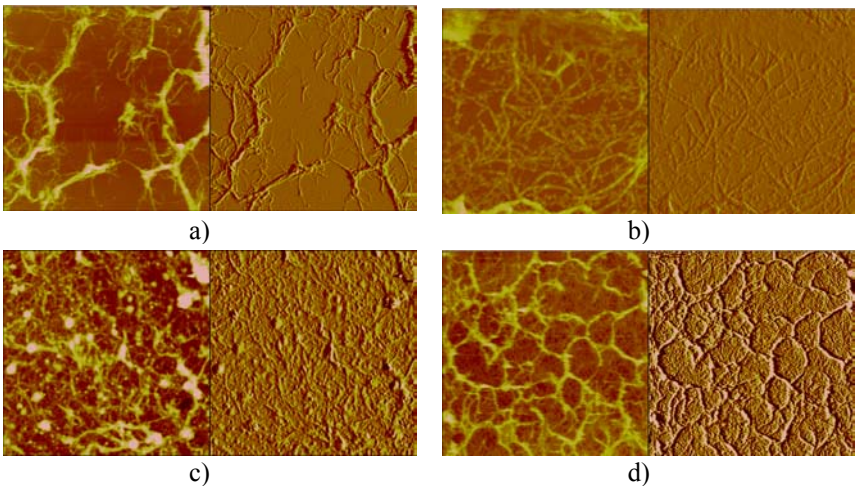


Fig. 1 - AFM image

a) transparent CNT network on glass, the AFM square width is 15.0µm
b) network of CNT-PA on quartz; sq. width 5.0µm; c) CNT-PPy: PTS network on glass, eletrodeposition time 33 min, density current j=0,08 mA/cm^2, sq. width 15.0µm; d) CNT-PPy:PF_6 network on glass, eletrodeposition time 12 min, density current j= 0,05 mA/cm^2, sq. width 5.0µm.

The proportion of the conducting polymer may vary depending on the electrodeposition time from t = 6 min to 120 min. From AFM (see figure 1) we obtained informationabout the granular structure and the connectivity of the sample, and estimated the thickness of the thin film. It can be seen that at the beginning the polymer grows mostly on the SWCNT, showing its granular structure. At low density current the films are quite uniform, covering the all surface.
Different electrochemical conditions for the polymer deposition were studied in order to improve their conductivity and transparency. The composite films were characterized by AFM, optical and Raman spectroscopy, and electrical conductivity.

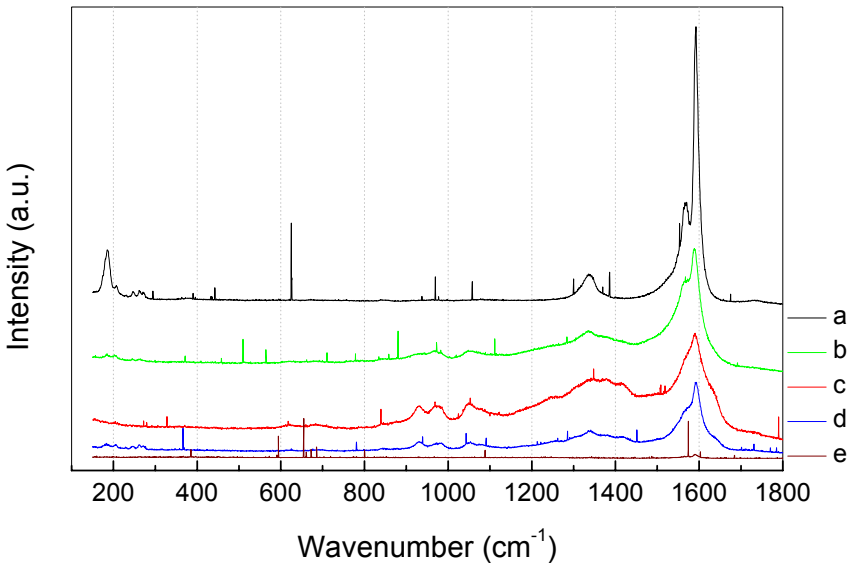


Fig. 2 - Raman spectra with 514,5 nm excitation laser, of transparent thin films. a) CNT composites, compared to spectra of thin networks of CNT-Ppy: PF_6 , obtained at b) density current j=0,15 mA/cm^2; t=10 min.; c), d), e) lower density current (j=0,05 mA/cm^2); t=12 min.

The experimental results of the best conducting samples are summarized on Table 1.

Table 1. Electrical conductivity σ and transparency (Transmission %T) , of carbon nanotubes (CNT), carbon nanotubes-polyaniline (CNT– PA) and carbon nanotubes-polypyrrole (CNT– PPy) thin films, with polypyrrole obtained at different parameters: density current j, deposition time t.

	CNT	CNT-PA	CNT-PPy	CNT-PPy	CNT-PPy	CNT-PPy
j (mA/cm$^{2)}$	-		0.6	1.0	0,24	0.09
t (min)	-	20 - 45	6	7	10	30
σ(S cm^{-1})	4 - 20	40 - 60	60 - 10	44 - 7	43 - 7	19 - 10
%T	80 - 90	62 - 90	75	45 - 75	75 - 83	85

3. CONCLUSIONS

We prepared single walled carbon nanotubes – polyaniline and single walled carbon nanotubes – polypyrrole composites as electrically conducting thin films (thickness 150-200nm), quite transparent (70% to 90%) that can be used as transparent electrodes. The conductivity of the composite films is better than the carbon nanotubes network, due probably to a best contact between nanotubes. In the case of CNT-PPy, we compared with the measured conductivity on thick, self-standing polypyrrole, the composite films show better conductivity than the similar self-standing polypyrrole.
Raman spectra are very sensitive to the polymer deposition. The raman modes RBM (radial breathing mode) and HEM (high energy node) change in shape, and even they disappear at some conditions, as it is seen on figure 2.

The highest conductivity is obtained on carbon nanotubes – polyaniline, or on the carbon nanotubes – polypyrrole films that are obtained for polypyrrole deposited at high density current (between 0.25 and 1mA/cm^2) and short time (<10min), for which the measured room temperature conductivity is 60 S/cm and the transparency near 75%.

This conductivity value is less than 10 times lower than the commonly used transparent oxides such as ITO, but can be enough for some applications, particularly for electromagnetic shielding. As a major advantage, the film can be deposited on any material and any shape of surface.

ACKNOWLEDGEMENTS
This work was partially supported by the MCYT (Spain), No. MAT2002-04264-C04-01. N. Ferrer-Anglada wish to thank the MECD of the Spanish Government for a mobility grand, Ref. PR2002-0050, for a Research stage at Max Planck Institute for Solid State Research, Stuttgart, Germany. We thank Prof. J.M. Ribó for helpful discussions.

REFERENCES
[1] T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds (Eds), Handbook of Conducting Polymers, 2nd Edition (1998), Marcel Dekker, New York.
[2] A.B. Kaiser, (2001) *Rep. Progr. Phys. 64, 1-49*; S.A. Rogers, A.B. Kaiser, (2004) *Current Applied Physics 4,407-410.*
[3] S. Iijima, (1991) *Nature, 354 56-58.*
[4] P.M. Ajayan, Q.Z. Zhou, (2001) *Top. Appl. Phys. 80, 391.*
[5] O. Hjortstam, P. Isberg, S. Söderholm, H. Dai, (2004) *Appl. Phys. A 78, 1175.*
[6] C.M. Ribó, M.C. Anglada, J. M. Hernandez, A. Chaibí, N. Ferrer-Anglada, B. Movaghar, (1998) *Synth. Met. 97, 229-236.*
[7] N. Ferrer-Anglada, M. Kaempgen,V. Skákalova, U.Dettlaf-Weglikowska, S. Roth, (2004) *Diamond and Related Mat, 13, 256-260.*
[8] V.Gomis, N.Ferrer-Anglada, B.Movaghar, J.M.Ribó, Z. El-Hachemi and S.H.Jhang, (2003) *Phys. Rev. B 68, 115208.1-115208.5.*

Material Híbrido Estructural para Construcción Naval: MaLECoN

J.C. Suárez, S. Miguel, I. Diez de Ulzurrun, P. Pinilla, M.A. Herreros
Escuela Técnica Superior de Ingenieros Navales, Universidad Politécnica de Madrid, España.

F. López
Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas, Universidad Politécnica de Madrid, España.

RESUMEN

Los materiales híbridos fibra-metal combinan láminas alternativas de material metálico con paquetes de láminas de material compuesto de matriz polimérica y refuerzo de fibra. Se pretende de esta manera aprovechar las indudables ventajas de los materiales compuestos avanzados, en especial su elevada resistencia y rigidez específicas, a la vez que se palian algunos problemas que presentan, como es la posibilidad de aparición de amplias zonas dañadas tras recibir un impacto, mediante la protección adicional que proporcionan las láminas externas metálicas. En la ETS de Ingenieros Navales de la Universidad Politécnica de Madrid está en marcha un programa de investigación con el propósito de desarrollar un material híbrido fibra-metal adecuado para su empleo en construcción naval y en aplicaciones de ingeniería oceánica, denominado MaLECoN: Material Laminado Estructural para Construcción Naval; los componentes son en este caso Acero/Vidrio+Viniléster. Para el correcto funcionamiento de este tipo de materiales, donde los constituyentes tienen propiedades mecánicas muy distintas, es determinante el comportamiento de la interfase de unión entre el metal y el polímero. La Energía de Fractura Adhesiva de la unión entre ambos materiales juega un papel central en las propiedades globales del material híbrido y, sobre todo, en sus modos de fallo. Se presentan en este trabajo algunos resultados referentes al comportamiento mecánico de este material, incidiendo sobre el mecanismo de fallo observado y la redistribución de la carga entre las láminas intactas. También se hacen algunas consideraciones sobre la moldelización de estos materiales mediante elementos finitos y específicamente sobre cómo modelizar la unión adhesiva.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales híbridos fibra-metal combinan láminas alternativas de material metálico con paquetes de láminas de material compuesto de matriz polimérica y refuerzo de fibra. Se pretende de esta manera aprovechar las indudables ventajas de los materiales compuestos avanzados, en especial su elevada resistencia y rigidez específicas, a la vez que se palian algunos problemas que presentan, como es la posibilidad de aparición de amplias zonas dañadas tras recibir un impacto, mediante la protección adicional que proporcionan las láminas externas metálicas. Estos materiales se han empleado recientemente en aplicaciones aeronáutica –ARALL, Aluminio / (Aramida + Epoxi) y

GLARE , Aluminio / (Vidrio + Epoxi)- y también en la industria del automóvil – HYBRIDS, Aluminio o Acero / (Vidrio + Polipropileno), (Vlot et al. 2001). En la ETS de Ingenieros Navales de la Universidad Politécnica de Madrid está en marcha un programa de investigación con el propósito de desarrollar un material híbrido fibra-metal adecuado para su empleo en construcción naval y en aplicaciones de ingeniería oceánica, denominado MaLECoN: Material Laminado Estructural para Construcción Naval (Miguel et al. 2003, Suárez et al. 2004); los componentes son en este caso Acero / (Vidrio + Viniléster). Para el correcto funcionamiento de este tipo de materiales, donde los constituyentes tienen propiedades mecánicas muy distintas, es determinante el comportamiento de la interfase de unión entre el metal y el polímero. La Energía de Fractura Adhesiva de la unión entre ambos materiales juega un papel central en las propiedades globales del material híbrido y, sobre todo, en sus modos de fallo.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las planchas de acero utilizadas para obtener las probetas tienen las siguientes dimensiones: 300 x200x1,5 mm. Seguidamente a estas planchas se les realiza una preparación superficial adecuada; los detalles pueden encontrarse en Miguel et al. 2003. La fibra de vidrio (800 g/m2) se corta de forma rectangular y con unas dimensiones de 320x220 mm; a continuación se prepara la resina viniléster, añadiendo 15 g de catalizador por cada 750 g de resina.

Las probetas fabricadas han sido del tipo1-3/6, es decir: metal + 6 capas de material compuesto + metal +6 capas de material compuesto + metal. Sobre este bloque se ha ejercido una presión constante para facilitar el reparto homogéneo de la resina, evitando la formación de huecos, durante 24 horas y manteniendo una temperatura uniforme de 55º C mediante el empleo de platos calientes. Seguidamente se corta la pieza obtenida con una sierra de cinta, obteniendose probetas para ensayos de tracción.

Se define la Fracción en Volumen de Metal como la proporción de acero respecto a la de material compuesto que hay en el híbrido, obteniéndose mediante la expresión:

$$FVM = \frac{\sum_{1}^{p} t_{ac}}{t_{lam}} \qquad (1)$$

donde: t_{ac} es el espesor de cada lámina de acero; t_{lam} el espesor total del laminado y p el número de láminas de acero. Se ha calculado la Fracción en Volumen de Metal para estas probetas, resultando un valor de FVM=0,368. Las probetas sólo de acero, basándonos en (1), tienen una FVM=1. Las probetas sólo de material compuesto (resina y tejido de fibra de vidrio) tienen una FVM=0.

Todas las probetas anteriormente descritas han sido repetidas pero interponiendo entre el acero y el material compuesto un primer. Se aplica a brocha, en capas muy finas y permitiendo un tiempo de secado dentro de los márgenes recomendados por el fabricante. Se pretende con ello aumentar la energía de adhesión respecto a las probetas

sin primer y poder comparar de este modo la influencia de este parámetro en el comportamiento a tracción del material híbrido.

Los ensayos de tracción se realizaron en una máquina universal de ensayos INSTRON con una capacidad de 400 kN de carga estática y 250 kN en régimen dinámico, con mordazas hidráulicas. Para la determinación del módulo de elasticidad del acero y del material compuesto de utilizó un extensómetro de cuchilla con un sensor LVDT. La velocidad de desplazamiento de mordazas fue en todos los ensayos de 0,2 mm/s. Los ensayos para la determinación de la Energía de Fractura Adhesiva se realizaron en una máquina universal de ensayos SERVOSIS con una capacidad máxima de 50 kN de carga estática, pero se empleó una célula de carga de tan solo 5 kN para mejorar la sensibilidad de las medidas, y mordazas mecánicas.

3. RESULTADOS

La Fig. 1 muestra el resultado típico de la curva fuerza-desplazamiento en un ensayo a tracción para el acero, el material compuesto y el material laminado híbrido fibra-metal.

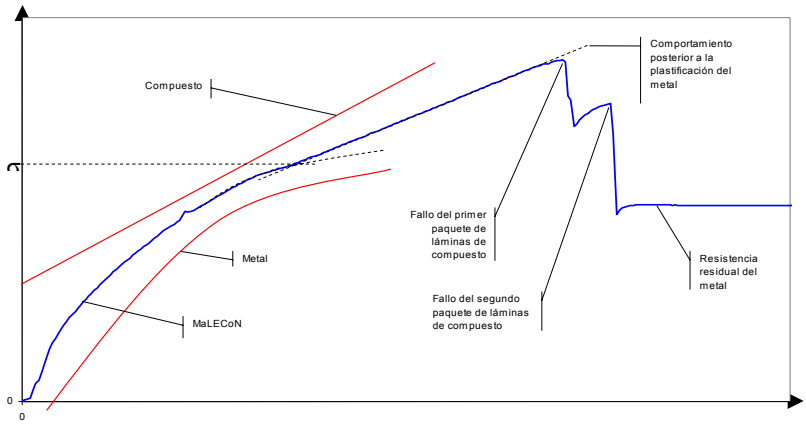


Fig. 1. Curva fuerza-desplazamiento para el acero, el material compuesto y el material laminado híbrido fibra-metal.

En esta figura se aprecia el muy distinto comportamiento del material compuesto de tejido de fibra de vidrio E con resina viniléster cuando es sometido al mismo ensayo de tracción. Se aprecia una zona de comportamiento elástico, no estrictamente lineal, a partir de la cual se puede determinar un módulo de Young de E = 17 GPa.

El comportamiento del material híbrido es mucho más complejo que el de cada uno de sus constituyentes por separado. Se observa en primer lugar un tramo recto de comportamiento elástico con una pendiente muy próxima al del material más rígido, esto es, el acero. Hasta llegar a un cierto nivel de deformación, ambos componentes se deforman en igual magnitud pero es el más rígido el que controla el valor del módulo de Young aparente del material híbrido. Se produce entonces un cambio de pendiente en la curva. Para dicho valor de deformación se alcanza el límite elástico del acero y este empieza a fluir plásticamente. En ese instante empiezan a soportar la mayor parte del esfuerzo los paquetes de material compuesto, ya que las láminas de acero fluyen sin

oponer gran resistencia, y por eso cambia la pendiente de la curva hacia valores menores (menor rigidez) comparados con los del acero. Sin embargo, en este nuevo intervalo, el módulo de Young aparente no coincide con el del material compuesto pues el acero, debido al endurecimiento por deformación, todavía contribuye en cierta medida a la rigidez global observada; el valor global de la rigidez es una función compleja del porcentaje de contenido en acero del material híbrido (Fracción en Volumen de Metal, FVM) y de los valores de rigidez de cada uno de los dos constituyentes. La deformación prosigue hasta que el material compuesto alcanza su carga máxima. En definitiva, el material híbrido exhibe un comportamiento bilineal hasta que alcanza su carga máxima.

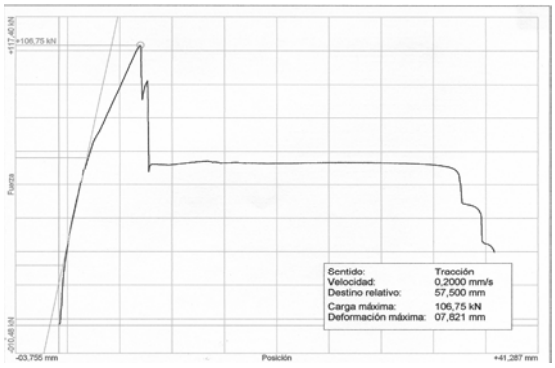


Fig. 2. Curva fuerza-desplazamiento para el material laminado híbrido fibra-metal hasta la rotura total de todas las capas.

Una vez agotada la capacidad resistente del material compuesto se produce su rotura. Primero rompe uno de los paquetes de material compuesto, se produce una redistribución de la carga entre y a continuación rompe el otro paquete. Estas dos roturas de los paquetes de material compuesto puedes observarse claramente en la Fig. 2. Tras la rotura de los dos paquetes de material compuesto, todavía quedan las tres láminas de acero sin romper. Esto dota al material híbrido de una cierta resistencia residual que supone un seguro frente a una rotura catastrófica. Tras el fallo del material compuesto el material híbrido puede considerarse que ha fallado y no puede utilizarse más allá de este punto; sin embargo, la capacidad resistente residual que le confiere el acero es capaz de mantener la integridad de la pieza y evitar su rotura total durante un cierto margen adicional. Esto constituye una ventaja de este tipo de materiales frente a los materiales compuestos tradicionales. La deformación plástica de las tres láminas de acero continúa a partir de este punto a carga prácticamente constante. Finalmente se produce la rotura de una de las láminas, seguida de una redistribución de la carga que pasa a ser soportada por las dos láminas restantes. Rápidamente falla la segunda lámina y por último la tercera. Estos tres sucesos pueden apreciarse de manera individualizada al final de la curva de la Fig. 2.

3. MODELIZACIÓN NUMÉRICA

Un modo de fallo particularmente relevante en materiales híbridos fibra-metal es la propagación de grietas situadas en la interfase entre el metal y el material compuesto.

Las zonas despegadas pueden formarse durante el proceso de fabricación del material o aparecer posteriormente, durante el servicio. En cualquier caso, el laminado híbrido puede verse sometido a la acción de cargas locales de compresión (o de flexión), que provocan fenómenos complejos de inestabilidad, resultando en el pandeo global de la placa o en el pandeo local de los sublaminados situados por encima y por debajo de la región despegada. En la fase poscrítica, se generan tensiones interlaminares muy elevadas en las proximidades del frente de la grieta, que provocan la propagación de la zona despegada. A medida que la delaminación progresa, la geometría de la placa va modificadase hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio. El proceso puede resultar en propagación estable y parada o, por el contrario, en crecimiento inestable hasta el fallo final.

En el proceso de pandeo por delaminación, los fenómenos de inestabilidad elástica y fractura ocurren de manera simultánea, y de hecho es posible plantear el problema con una formulación variacional de la que se puede obtener tanto la solución de equilibrio elástica como las condiciones de propagación de la grieta. Sin embargo, la forma más habitual de proceder es encontrar primero la solución del problema no lineal de equilibrio y, posteriormente, aplicar el criterio de fractura. El problema de estabilidad puede ser planteado en el marco de la teoría de la elasticidad. Este planteamiento tiene la ventaja de obtener como parte de la solución las tensiones interlaminares, que son, en último extremo, las responsables de la propagación de la zona despegada. No obstante, esto supone dificultades analíticas considerables, incluso recurriendo a técnicas numéricas. Por tanto, la mayoría de los estudios recurren a teorías estructurales que modelan el laminado como una combinación de vigas y placas, pero donde se pierde cualquier información directa a cerca de las tensiones interlaminares.

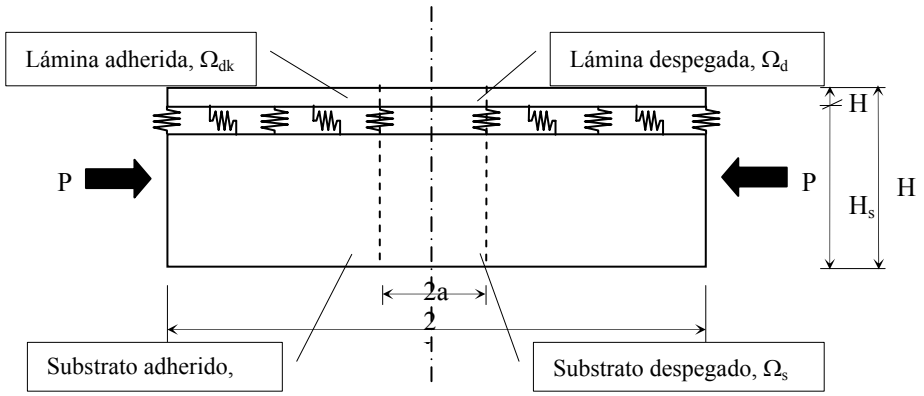


Fig. 3. Modelo de la Interfase Elástica.

Una descripción más detallada del proceso de despegado puede obtenerse modelizando de alguna manera el comportamiento de la interfase. En este caso, el laminado es esquematizado como un número de láminas apiladas y unidas por láminas interfaciales de espesor nulo. Las tensiones interlaminares son modelizadas mediante ecuaciones constitutivas apropiadas, que pueden incluir comportamientos plástico, viscoelásticos, anisotropía, dañado, etc. El modelo interfacial más sencillo es probablemente una distribución continua de muelles elásticos lineales. Pueden utilizarse muelles con

constantes elásticas diferentes para representar el comportamiento en las direcciones normal y tangencial al plano de la interfase. También se ha propuesto el empleo de muelles no lineales, que modelicen de forma explícita la física del proceso de fallo de la unión adhesiva. Estos modelos pueden ser denominados genéricamente como **Modelo de Interfase Elástica** (*Elastic-Interface Model*, EIM).

Los detalles de la resolución son prolijos y pueden ser encontrados en alguna otra parte (Herreros et al. 2005). Se obtienen expresiones para todos los desplazamientos considerados y, a partir de ellos, las tensiones interlaminares normales y de cortadura (2, 3):

$$\sigma_{ZZ} = k_Z A_d \left[\left(a_{dk} \cosh\frac{X_k}{\mu} + b_{dk} senh\frac{X_k}{\mu} \right) \cos\frac{X_k}{\mu} + \left(c_{dk} \cosh\frac{X_k}{\mu} + d_{dk} senh\frac{X_k}{\mu} \right) sen\frac{X_k}{\mu} \right] \quad (2)$$

$$\tau_{ZX} = -k_X \frac{P - P^C}{A_s} \omega \left(\tanh\frac{L_k}{\omega} \cosh\frac{X_k}{\omega} - senh\frac{X_k}{\omega} \right) \quad (3)$$

donde a_{dk}, b_{dk}, c_{dk} y d_{dk} son constantes de integración adimensionales que pueden obtenerse a partir de las condiciones de contorno.

$$A_d = \frac{E_X}{1 - \nu_{XZ}\nu_{ZX}} H_d \qquad A_s = \frac{E_X}{1 - \nu_{XZ}\nu_{ZX}} H_s \quad (4)$$

Se han definido las siguientes variables, con dimensiones de longitud, por facilidad de cálculo:

$$\mu^4 = 4\frac{D_d}{k_z} \qquad \lambda^2 = \frac{D_d}{P_d^C} \qquad \omega^2 = \frac{1}{k_X} \frac{1}{1/A_d + 1/A_s} \quad (5)$$

donde $P_d^C = -N_d^X$ es la carga de pandeo de la lámina despegada y $P^C = P_d^C \left(A_b / A_d \right)$ es la carga de compresión aplicada a todo el laminado que produce el pandeo de la lámina despegada.

La energía de fractura adhesiva, $G = -\partial\Pi/\partial a$ (donde Π es la energía potencial total del sistema), es la suma de las contribuciones de los modos I y II, que mediante la técnica de cierre de grieta virtual resultan ser:

$$G_I = \frac{1}{2} k_Z a_{dk}^2 \frac{8\lambda}{2a/\lambda - sen(2a/\lambda)} \left(a + \omega \tanh\frac{L_k}{\omega} \right) \frac{P - P^C}{A_s} \quad (6)$$

$$G_I = \frac{1}{2} k_X \left(\omega \tanh\frac{L_k}{\omega} \frac{P - P^C}{A_s} \right)^2 \quad (7)$$

Estamos ahora en condiciones de analizar el proceso de progresión de la zona despegada bajo los supuestos del modelo de la interfase elástica. El criterio de fallo es el habitual: la zona despegada progresará cuando la energía de fractura adhesiva G

supere un cierto valor crítico G_C, que es posible determinar experimentalmente mediante ensayos adecuados.

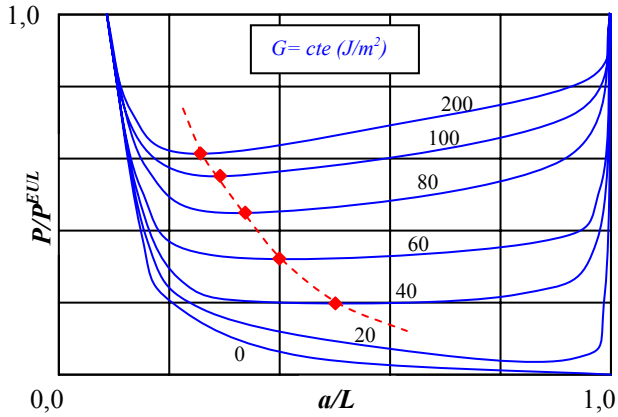


Fig. 4. Curva de tamaños críticos para crecimiento estable de la zona despegada en función de la Energía de Fractura Adhesiva.

La Fig. 4 muestra una serie de curvas de G en función de la longitud de la zona despegada y de la carga aplicada. Durante la fase previa al pandeo local, la lámina y el substrato no experimentan desplazamiento relativo alguno. De manera que las tensiones interlaminares son cero y también lo es G. En consecuencia, no habrá propagación de la zona despegada para cargas aplicadas inferiores a la que provoca el pandeo local de la lámina despegada. En la fase posterior al pandeo, G aumenta al aumentar la carga. Al alcanzar el valor crítico, comenzará la propagación de la zona despegada y el punto que representa el estado del sistema (a,P) se moverá a lo largo de una de las curvas G=G_C. El crecimiento será estable si P crece al aumentar a, e inestable si P decrece. También se han dibujado los puntos de cada curva correspondientes al mínimo (línea punteada). Por debajo de un cierto valor de la Energía de Fractura Adhesiva las curvas se hacen monótonamente decrecientes con a, lo que equivale a decir que no se producirá crecimiento estable en ningún caso, sea cual sea el tamaño de la zona despegada. De manera que hay que evitar el empleo de matrices poliméricas con valores de G_C por debajo de este valor umbral, G_C^{th}, que hace que cualquier zona despegada propague inestablemente cuando se alcanza la carga necesaria. Por el contrario, para valores por encima de G_C^{th} se tendrá propagación estable para tamaños de grieta por debajo del valor correspondiente al mínimo de cada curva. Se observa que el tamaño de las zonas despegadas que presenta propagación estable es menor a medida que crece la Energía de Fractura de la unión adhesiva. Luego, si consideramos las zonas despegadas con crecimiento estable como defectos admisibles vemos que a medida que tenemos uniones con mayor G_C, más resistentes, lo es a cambio de hacerlas menos tolerantes al daño, pues sólo defectos muy pequeños detendrán su progresión bajo carga.

4. CONCLUSIONES

Se ha determinado experimentalmente un complejo comportamiento a tracción de los materiales híbridos, con una relación fuerza desplazamiento bilineal, muy diferente del de cada uno de sus constituyentes por separado.

Se han observado mecanismos de fallo que involucran la rotura secuencial de distintas capas y la redistribución de la carga entre el resto de capas con todavía alguna resistencia residual. La transferencia de carga entre unas capas y otras se realiza a través de la unión adhesiva, que tiene que trabajar de forma efectiva durante todo el intervalo de deformaciones del material híbrido.

Se presenta un modelo unidimensional de un material híbrido fibra-metal con una lámina despegada sometido a compresión. La unión adhesiva entre láminas se modeliza mediante una distribución de muelles elásticos, a tracción y cortadura, en toda la línea de pegado (*Modelo de Interfase Elástica*). Los resultados numéricos muestran que existe un cambio de comportamiento para un cierto valor umbral de la Energía de Fractura Adhesiva, G_C^{th}, por debajo del cual no se da propagación estable de la zona despegada para cualquier tamaño de la misma. Esto previene del uso de polímeros con valores excesivamente bajos de su Energía de Fractura Adhesiva, pues cualquier defecto progresa de forma inestable. Por encima de G_C^{th} si se aprecia propagación estable de la zona despegada, pero a medida que es mayor la Energía de Fractura Adhesiva del polímero el tamaño de la zona despegada que propaga de manera estable se hace cada vez más pequeño. Esto previene del uso de polímeros con valores excesivamente elevados de su Energía de Fractura Adhesiva, pues su tolerancia al daño se ve mermada.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la Universidad Politécnica de Madrid por el soporte brindado con la concesión del proyecto AM0402 para la realización de la investigación en curso sobre *Materiales Híbridos Estructurales para Construcción Naval*.

REFERENCIAS

HERREROS M.A., LÓPEZ F., DIEZ DE ULZURRUN I., SUÁREZ J.C. (2005), Propagación de Grietas en Intercaras de Uniones Adhesivas en Materiales Híbridos Estructurales, *Anales de Mecánica de la Fractura, XXII Encuentro del Grupo Español de Fractura,* Almagro, Marzo 2005, pp. 267-272.

MIGUEL, S., PINILLA, P., LÓPEZ, F., SUÁREZ, J.C. (2003), Influencia de la energía de fractura adhesiva en el comportamiento a tracción de un material laminado híbrido fibra-metal, *IV Jornadas sobre Adhesivos*, Azpeitia, Guipúzcoa, Grupo Científico Técnico Español de Adhesión y Adhesivos.

SUÁREZ J.C., MIGUEL S., DIEZ DE ULZURRUN I., PINILLA P., HERREROS M.A., LÓPEZ F. (2004), Modos de Fallo en un Material Híbrido Estructural para Construcción Naval: MaLECoN, *Anales de Mecánica de la Fractura, XXI Encuentro del Grupo Español de Fractura,* Punta Umbría, Marzo 2004, pp. 350-355.

VLOT, A. Y GUNNINK, J.W. (EDS.) (2001), Fibre metal laminates. An introduction, *Kluwer Academic Publishers*.

Verificación de las mediciones de deformación de sensores de fibra óptica tipo Bragg embebidos en probetas de tracción de material compuesto carbono/epoxi AS4/8552

Malte Frövel, José Mª Pintado, Fernando Cabrerizo, Ignacio Baráibar
INTA – Área de Materiales Compuestos
Crta. Ajalvir, P.K.4; 28850 Torrejón de Ardoz (Madrid), e-mail: frovelm@inta.es

Alfredo Güemes
E.T.S. de Ingenieros Aeronáuticos – Univ. Politécnica de Madrid
Ciudad Universitaria; 28040 Madrid

RESUMEN

Los sensores de fibra óptica tipo redes de Bragg son de alto interés para la medición de deformaciones en estructuras aeroespaciales e industriales de material compuesto, por su capacidad para ser embebidos en la propia estructura. En el trabajo que se presenta, se han realizado ensayos comparativos de tracción con varias probetas de un material compuesto carbono/epoxi, denominado comercialmente AS4/8552, con sensores ópticos tipo Bragg embebidos y adheridos. Las mediciones con los sensores ópticos han sido comparadas con extensometría convencional, y con galgas extensométricas adheridas a las probetas, para verificar su funcionamiento. Los resultados obtenidos con los sensores de fibra óptica han sido comparados también con cálculos teóricos, mostrando un alto grado de coincidencia.

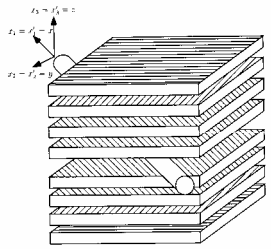
1. INTRODUCCIÓN

En la última década se han visto muchas aplicaciones de los sensores tipo fibra óptica con redes de Bragg, FBGS (acrónimo del inglés Fiber Bragg Grating Sensor) en diferentes campos de la ingeniería, por ejemplo en la ingeniería civil para monitorizar puentes o centrales eólicas y en la ingeniería naval para monitorizar cargas mecánicas estructurales en barcos hechos de material compuesto de altas prestaciones. Más lentamente se ve también la implementación de los FBGSs en la ingeniería aeronáutica, un campo en el que la introducción de nuevas técnicas es difícil, para medir deformaciones con el fin de evaluar la vida restante de la estructura. Para la aplicación de los FBGSs en aeronaves se necesita conocer muy en detalle su comportamiento como sensor. Todavía existen muchas preguntas al respecto y se necesitan estudiar los FBGSs en detalle para obtener confianza en su comportamiento y, más adelante, poder certificarles para vuelo.
Una de las preguntas de más alto interés para la aplicación de los sensores de Bragg es cómo determinar el factor de conversión, llamado K, que convierte el corrimiento de longitud de onda medido por el sensor de Bragg en valores de deformación. En la presente publicación se utilizan dos caminos para determinar el factor de conversión K,

el teórico y el empírico, y se comparan ambos resultados para evaluar su grado de coincidencia. Para aplicaciones de los sensores de Bragg en estructuras reales es imprescindible obtener una herramienta teórica fiable, porque es casi imposible determinar empíricamente el factor K una vez que el sensor está pegado o embebido en una estructura.

2. SOLUCIÓN ANALÍTICA DE LA RESPUESTA DEL SENSOR DE BRAGG EMBEBIDO EN MATERIAL COMPUESTO

Si se aplica una deformación uniforme a la red de Bragg, grabada en el núcleo de una fibra óptica, ya sea por esfuerzos mecánicos, por expansiones térmicas o una combinación de ambos, se modifica su periodo de forma tal que se observa una variación en la longitud de onda de luz (infraroja) reflejada por la red que es proporcional a la deformación de la misma. Midiendo la variación de la longitud de onda de la luz reflejada se puede conocer, por lo tanto, la deformación de la red. Esta propiedad permite que, pegada o embebida en un material, de manera que siga las deformaciones de éste, la red de Bragg pueda funcionar como sensor local de deformación.
Las siguientes ecuaciones proporcionan la solución que, de acuerdo con Van Steenkiste, corresponden a un FBGS isótropo embebido en un laminado de material compuesto con propiedades transversalmente isótropas, figura 1. La zona del sensor de Bragg no lleva, en este caso, el recubrimiento acrílico que recubre toda la fibra óptica. En estas ecuaciones se supone que el sensor está libre de deformes residuales y está embebido de forma paralela a las fibras de refuerzo adyacentes.



Constantes independientes
Exx
Eyy
Gxy=Gxz
νyx=νxy
νzy

Fig.1- FBGS embebido en un material compuesto transversalmente isótropo, cuyo comportamiento mecánico queda descrito por cinco constantes independientes

Para un estado plano de esfuerzos la respuesta del sensor de Bragg en función del campo "lejano" de deformación del laminado y de la temperatura es:

$$\frac{\Delta\lambda_{avg}}{\lambda_{B_0}} = K'_1 \cdot e_{1'}^{\infty} + K'_2 \cdot e_{2'}^{\infty} + K'_T \cdot \Delta T \qquad (1)$$

donde $e_{1'}^{\infty}, e_{2'}^{\infty}$ corresponde al campo "lejano" (respecto del sensor) de deformaciones, λ_{B0} corresponde a la longitud de onda inicial del sensor de Bragg y $\Delta\lambda_{avg}$ corresponde al corrimiento medio de la longitud de onda del sensor de Bragg. Los coeficientes K'_1,

K'_2 y K'_T para un FBGS embebido en material compuesto transversal isótropo y sin recubrimiento son:

$$K'_1 = K_1^s + K_h^s \cdot \frac{\left(\frac{C_{\text{mod}} \cdot \nu_{yx}}{\nu_{\text{mod}}} - C^s \right)}{2 \cdot G_{\text{mod}} + \frac{C^s}{\nu^s}} \tag{2}$$

$$K'_2 = K_h^s \cdot \frac{2 \cdot C_{\text{mod}} \cdot (1 - \nu_{\text{mod}})}{\nu_{\text{mod}} \left(2 \cdot G_{\text{mod}} + \frac{C^s}{\nu^s} \right)} \tag{3}, (4)$$

$$K'_T = K_T^s + K_h^s \cdot \frac{\frac{C^s}{\nu^s} \cdot (\nu^s + 1) \cdot \alpha^s - \frac{C_{\text{mod}}}{\nu_{\text{mod}}} \cdot (\nu_{yx} \cdot \alpha_{xx} + \alpha_{yy})}{2 \cdot G_{\text{mod}} + \frac{C^s}{\nu^s}}$$

K^s_1, K^s_h y K^s_T son los coeficientes definidos por van Steenkiste, que coincidan con Kim et all y Trutzel et all, de un FBGS libre (sin embeber):

$$K_1^s = 1 - \frac{n_0^2}{2} \cdot p_{12} \tag{5}$$

$$K_h^s = -\frac{n_0^2}{2} \cdot (p_{11} + p_{12}) \tag{6}$$

$$K_T^s = \frac{n_0^2}{2} \cdot \left\{ \frac{2}{n_0^3} \frac{dn_0}{dT} + (p_{11} + 2 \cdot p_{12}) \cdot \alpha^s \right\} \tag{7}$$

Las propiedades elásticas modificadas para un material transversalmente isótropo utilizadas en las anteriores ecuaciones son:

$$E_{\text{mod}} = \frac{E_{yy} + 2 \cdot E_{yy} \cdot \nu_{zy} + \frac{E^2_{yy}}{E_{xx}} \cdot \nu^2_{yx}}{(1 + \nu_{zy})^2} \tag{8}$$

$$\nu_{\text{mod}} = \frac{\nu_{zy} + \frac{E_{yy}}{E_{xx}} \cdot \nu^2_{yx}}{1 + \nu_{zy}} \tag{9}$$

$$G_{\text{mod}} = \frac{E_{\text{mod}}}{2 \cdot (1 + \nu_{\text{mod}})} = Gyz = \frac{E_{yy}}{2 \cdot (1 + \nu_{zy})} \tag{10}$$

$$C_{\text{mod}} = \frac{\nu_{\text{mod}} \cdot E_{\text{mod}}}{(1 + \nu_{\text{mod}}) \cdot (1 - 2 \cdot \nu_{\text{mod}})} \tag{11}$$

Siendo E el modulo elástico, G el modulo de cortadura, ν la relación de Poisson y C la constante de Lamé. En los parámetros anteriores, un subíndice indica que se refieren al material compuesto y el superíndice s se refiere al sensor.

Las ecuaciones 1a 11 demuestran que el corrimiento de la longitud de la onda de la señal del sensor de Bragg depende de propiedades ópticas y mecánicas del material del sensor, de las propiedades mecánicas del laminado huésped, de su secuencia de apilamiento y de la longitud de onda inicial. Todas estas propiedades ópticas y mecánicas necesitan conocerse para determinar el factor de conversión K. No se puede por tanto emplear el mismo factor de conversión para diferentes fibras óptica, para sensores embebidos o no embebidos o para sensores recubiertos con diferentes materiales. El factor de conversión debe determinarse para cualquier combinación individual sensor-laminado y para cualquier condición de humedad y temperatura a las que el sensor este expuesto en condiciones operativas, si se pretende obtener una buena correlación entre las deformaciones y temperaturas reales y las medidas en una estructura monitorizado por sensores fibra óptica tipo Bragg.

Para el caso de un FBGS embebido bajo tracción uniaxial al eje 1, el campo lejano de deformaciones es:

$$e_2^{\infty} = -e_1^{\infty} \cdot \nu_{yx} \tag{12}$$

y el factor de conversión expresarse como:

$$K\left[\frac{pm}{microdefor\ mación}\right] = \lambda_{B0} \cdot \left(K_1^{'} - \nu_{yx} \cdot K_2^{'}\right) = \frac{\Delta\lambda_{avg}}{e_1^{\infty}} \tag{13 }$$

En el presente trabajo, el autor ha programado en una hoja electrónica EXCEL, las ecuaciones (1) a (13), y se han realizado cálculos comparativos con el laminado de las probetas utilizadas para los ensayos de tracción que se describen en el siguiente apartado. Los valores aplicados para estos cálculos se muestran en las tablas 1 y 2.

Parámetro	**Símbolo**	**Unidades**	**Valor**
Coef. fotoelástico efectivo,	P_{eff}		0,20
Coef. fotoelástico	P_{11}		0,113
Coef. fotoelástico	P_{12}		0,252
Coef. de Poisson	v		0,16**
Modulo elástico	E	GPa	73,1**
Modulo a cortadura	G	GPa	31,5**
Coef. de expansión térmica,	α	1/K	*5,50E-07
Indice de refracción	n_0		1,4496
Coef. Térmo-óptico,	dn_0/dT		*8,30E-06

Tabla 1. Valores ópticos, mecánicos y térmicos de la fibra óptica SPECTRAN PhotoSil Type C a 23ºC, según Menéndez, utilizados para los cálculos. **=valores aproximados de Menéndez, valor dado por van Steenkiste***

Parámetro	Símbolo	Unidades	Valor
Modulo elástico longitudinal	E_{xx}	GPa	131,6
" transversal	E_{yy}	GPa	9,58
Modulo a cortadura	$G_{xy} = G_{xz}$	GPa	3,7
Modulo a cortadura	$G_{yz} = E_{yy}/2(1+\nu_{zy})$	GPa	3,60
Coeficiente de Poisson	Poisson $\nu_{yx}=\nu_{zx}$		0,33
"	Poisson ν_{zy}		0,5*
Coef. de expansión térmica longitudinal	α_{xx}	10^{-6}/ºC	-0,3
Coef. de expansión térmica transversal	α_{yy}	10^{-6}/ºC	28,1

Tabla 2. Valores mecánicos y térmicos del laminado AS4/8552 seco 23ºC utilizado para los cálculos. *= *Valores estimados*

3. EXPERIMENTACIÓN

El objetivo de la investigación realizada es la validación de los sensores tipo fibra óptica con redes de Bragg embebidas y pegadas a estructuras de material compuesto carbono/epoxi, con el fin de evaluar su capacidad y sus limitaciones para medir deformaciones estructurales. Para alcanzar dicho objetivo, se han realizado ensayos de tracción. Se prepararon cinco probetas de tracción con FBGSs integradas y pegadas, con galgas extensométricas y también con extensometría fijada a la probeta. Se han comparado y correlacionado las diferentes medidas de deformación obtenidas mediante los FBGS y mediante los sensores convencionales para, de este modo, evaluar la precisión de los FBGS dentro del intervalo de posibles deformaciones en aviones militares, establecido en unas ± 5500 microdeformaciones. Los resultados obtenidos con los sensores de fibra óptica han sido comparados también con cálculos teóricos, tal como se ha explicado en el apartado anterior.

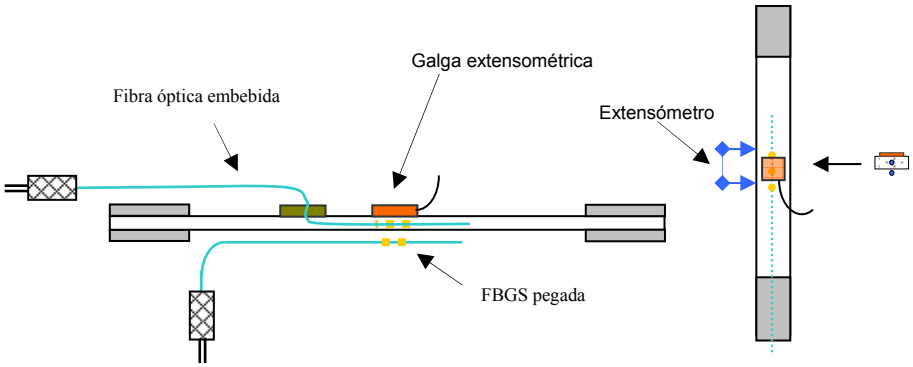


Fig. 2- Esquema de la probeta del ensayo de tracción.

3.1 Probetas

La probeta utilizada (ver figura 2) es dimensionalmente idéntica a la estándar (EN 2561 B) de 250 x 25 x 2.1 mm fabricado con el material carbono-epoxi AS4/8552 y con secuencia de apilamiento $[0]_{12}$. El punto de salida de la fibra óptica en la superficie de la

probeta se protege con un tetón de caucho poliacrílico co-curado con la probeta. Desde la salida de la probeta hasta el conector FC/PC se protegió la fibra óptica mediante un tubo de teflón, una cinta de fibra de vidrio para aguantar la carga mecánica y un tubo exterior flexible.
La fibra óptica con el sensor de Bragg se han posicionado en el plano medio del laminado en paralelo a las fibras de refuerzo, y el FBGS no embebido y la galga extensométrica se han pegado en la cara superior de cada una de las cinco probetas sobre la posición de los sensores embebidos. La exactitud en el posicionado se ha verificado mediante Rayos-X.

3.2 Ensayos mecánicos a tracción

Con las cinco probetas se han realizado ensayos de tracción en cuales se aumentó la carga de forma escalonada automáticamente controlado por la maquina de ensayos tipo mecánico, denominado INSTRON 5583. En cada escalón de carga se tomaron aproximadamente diez valores de carga y de deformación y se calcularon la media de estos valores. Se ha obtenido una desviación despreciable respecto al valor de carga programada a lo largo de todo el rango de cargas.

El equipo óptico, lector de los sensores de Bragg, empleado para estos ensayos es un analizador de espectro óptico, OSA, de Hewlett-Packard. Su velocidad de adquisición de datos es baja, unos 2 segundos por medición. Para sincronizar los resultados de la máquina de ensayos con el equipo de fibra óptica, se realizaron ensayos de tracción en 60 escalones de carga de 0,7 kN, desde 0 hasta 42 kN. La máxima carga de 42 kN provocaba una deformación de unos 5500 microdeformaciones en la probeta, máxima permisible de diseño para materiales compuestos en aviones militares. Al alcanzar cada escalón de carga, se registró manualmente una medida de longitud de onda con el OSA.

Los valores de deformación de los FBGSs se han correlacionado con los valores de deformación y carga de la máquina de ensayos mediante hojas de cálculo EXCEL.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se han representado gráficamente todos los valores de deformación, medidos por las galgas extensométricas y por los extensómetros, frente a las medidas de longitud de onda de los sensores de Bragg embebidos y pegados. La diferencia de medidas entre los FBGS y los sensores convencionales no es una constante sino que oscila con un ancho de banda de ± 15 a 20 microdeformaciones. Dicha oscilación probablemente estará causada por el espectro de la fuente de luz empleada para iluminar los FBGSs, que no es constante, (un LED de alta luminiscencia). Este es un efecto indeseable puesto que para valores bajos de deformaciones, provoca un error grande de la medida de deformación. Para valores altos de deformaciones, la magnitud del error disminuye mucho, siendo finalmente despreciable.

En todas las probetas los valores de las galgas extensimétricas y los extensometros forman con los valores de los sensores ópticos una recta con una regresión entre

R^2=0,9998 y R^2= 1 como se puede apreciar en la figura 3 que muestra el gráfico de la probeta 3.

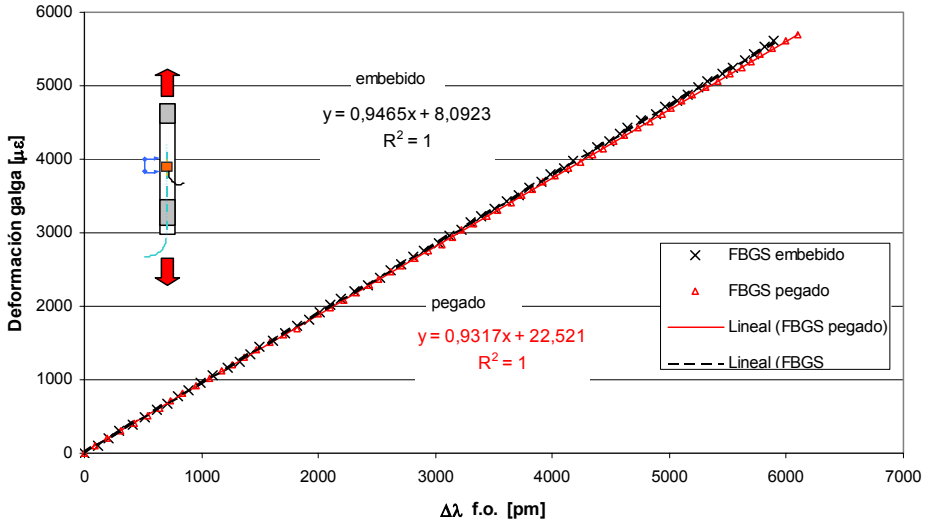


Fig. 3- Evaluación del factor de conversión K, del FBGS pegado y el FBGS embebido frente a la deformación medido con la galga extensiometrica, *f.o.=fibra óptica=FBGS*

El factor de conversión, K, entre el corrimiento de la longitud de onda de los sensores ópticos y la deformación, medido con las galgas extensométricos y el extensómetro, se obtuvo mediante dicha recta de regresión mencionado arriba donde la pendiente de la recta representa directamente el valor de K en microdeformaciones (usn) por picometros (pm). Con estos valores de cada probeta se han calculado el valor medio de K, así como el valor K de los grupos de FBGSs embebidos y pegados (véase tabla 3).

La desviación estándar de todos los valores de K es aproximadamente 0,014 με /pm y el coeficiente de variación es de un 1,5%. Se encontró una leve diferencia del valor K en los diferentes FBGSs, ya fueran embebidos o pegados que está de acuerdo con los valores teóricos calculados, que se muestran también en la tabla 3.

λ=1319 nm AS4/8552	**Fibra óptica pegada**		**Fibra óptica embebida**	
	Teórico	**Ensayos**	**Teórico**	**Ensayos**
K usn/pm	0,952	0,954	0,9467	0,947
Diferencia %	0,2		0,03	

Tabla 3. Valores del factor de conversión K (microdeformaciones/pm) obtenidos en ensayos de tracción con material AS4/8552 a temperatura ambiente en condición seca y obtenidos por cálculos teóricos utilizando las ecuaciones de van Steinkiste

5. CONCLUSIONES

En el ciclo de ensayos a tracción se han realizado cinco medidas con FBGSs embebidos y cinco con FBGSs pegados, lo que constituye una buena base para evaluar las prestaciones de este tipo de sensores. Los datos medidos son bastante fiables ya que la carga se consiguió mantener constante durante la medida de deformaciones y con ello se posibilitó una buena sincronización de las medidas de los FBGS y los sensores convencionales.

Los FBGSs mostraron las prestaciones adecuadas en todos los ensayos realizados, sin registrarse ningún fallo de funcionamiento. La concordancia de los valores de deformaciones, medidas con FBGSs y con sensores convencionales, es del orden de un 3 ±1,7% en todo el intervalo de deformación entre 0 y 5500 microdeformaciones. En el rango de las deformaciones altas, entre 2500 y 5500 microdeformaciones, las desviaciones entre los sensores ópticos y los sensores convencionales son tan sólo un 1,7 ±1,1 %. La concordancia en los valores de deformación comparando los FBGS con sensores convencionales, muestra que el factor de conversión K obtenido de los ensayos es fiable.

Los cálculos teóricos han mostrado una muy buena coincidencia con los valores del factor de conversión K obtenidos en los ensayos de tracción. Las diferencias son del orden del 0,2%. Esta buena concordancia entre los valores medidos y ensayados da confianza en el método de calculo empleado. Ensayos futuros tienen que demostrar si esta concordancia existe también en el caso de probetas con otra secuencia de apilamiento que no sea unidireccional, en distintas temperaturas y condiciones de humedad y con sensores fibra óptica tipo Bragg recubiertos con diferentes tipos de recubrimientos.

REFERENCIAS

Van Steenkiste R.J., Springer G.S., “Strain and temperature measurement with fiber optic sensors”, *Technomic publishing company*, ISBN Nº: 1-56676-480-7, Lancaster, Pennsylvania, USA, 1997

Menendez J.M., “Redes de difracción de Bragg como sensores de deformación”, *Tesis doctoral* de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Aeronáuticos, Universidad Politécnica de Madrid, 1999

Kim K.S., Kollár L.P., Springer G.S., “A model of embedded fiber optic Fabry-Perot temperature and strain sensors”; Journal of Composite Materials, Vol. 27, No. 17, pp. 1618-1662, 1993

Trutzel M., Wauer K., Betz D., Staudigel L., Krumpholz O., Muehlmann H.C., Muellert T, Gleine W.; “Smart sensing of aviation structures with fiber-optic Bragg grating sensors, Proc. Of SPIE Vol. 3986, 2000

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a Don José Maria Brañas, Don Florencio Priego y Don Miguel Galindo, del INTA, Área de Materiales Compuestos, su ayuda en la preparación de las probetas.

Ensayo interlaboratorios de propiedades a tracción de material compuesto carbono/epoxi

J.M. Pintado, J.G. Carrión
Area de Materiales Compuestos, Departamento Materiales y Estructuras, Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial Esteban Terradas (INTA-ET), Madrid, España.

RESUMEN

Un problema aún no resuelto en la utilización de los materiales compuestos es el hecho de que laboratorios diferentes obtienen medidas experimentales diferentes de los valores permisibles de diseño del comportamiento del que debería ser idéntico material. Objetivo fundamental, del que el trabajo presentado representa un primer paso, es el de tratar de adquirir un mejor entendimiento del origen de las diferencias en los resultados que pueden surgir en la determinación experimental de la resistencia en tracción a 0° (paralela a la dirección de fibras) de los materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibras de carbono.

En este trabajo se presentan y discuten los resultados estadísticos de resistencia, módulo elástico y alargamiento a rotura, obtenidos por una docena de laboratorios de ensayo sobre más de 200 probetas, ensayadas de acuerdo con el método ASTM D3039M ("Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials"), fabricadas todas ellas, a fin de garantizar la validez estadística de los resultados, en el INTA, utilizando un material compuesto preimpregado carbono/epoxi curado en autoclave y proporcionándose, a cada una de las Instituciones participantes, una muestra representativa proveniente de la misma población.

Como conclusión fundamental se pone de manifiesto la necesidad de profundizar en los detalles de la realización de los ensayos, habida cuenta que el resultado obtenido en la mayor parte de los casos es que, con un 95% de nivel de confianza, se confirma el problema de partida reseñado al principio.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos de matriz polimérica ocupan, actualmente y sin lugar a dudas, un puesto destacado entre los materiales ligeros estructurales utilizados por la Industria Aeroespacial, habiendo demostrado en multitud de interesantes proyectos sus indiscutibles ventajas. El INTA, fiel a su finalidad y funciones como "…el Organismo público de investigación especializado en la investigación y el desarrollo tecnológico aeroespacial…" [1] se propone, desde el Área de Materiales Compuestos y como objetivo fundamental, el de adquirir, generar y difundir conocimientos relativos a la respuesta de estos materiales estructurales en condiciones operativas.

La inherente anisotropía e inhomogeneidad de estos materiales, unido a la considerable cantidad de factores (procesado, operativos, etc.) que pueden modificar su comportamiento mecánico, lleva a la necesidad de tener que realizar un elevado número de ensayos para caracterizar su respuesta en servicio y obtener valores "permisibles" de diseño fiables, lo que conlleva unos tiempos y costos elevados. La limitada disponibilidad de recursos humanos conduce, por tanto y como única solución lógica, a

plantear seriamente la colaboración entre Instituciones (Centros de Investigación, Universidades y Centros Tecnológicos) y el empleo racional de los recursos en ellas existentes.

Ventaja adicional de generar y utilizar una "red" de grupos de I+D con intereses comunes de ensayo es la disminución de los costos de caracterización de materiales y de generación de bases de datos para diseño, así como la indudable mejora de conocimientos y métodos, debida al contínuo intercambio de ideas y trabajo en equipo.

En esta línea y desde el Área de Materiales Compuestos del INTA se han programado una serie de campañas de ensayos, a nivel nacional, con diferentes objetivos, entre los que cabe destacar:

- Adquirir experiencia en la obtención de valores "permisibles de diseño" fiables, de modo que garanticen diseños seguros y con las prestaciones adecuadas.
- Poner a disposición de la Industria Nacional tanto las bases de datos, como los conocimientos obtenidos, mediante publicaciones y presentaciones en diferentes foros.
- Intercambiar conocimientos relativos a los medios técnicos y humanos de que disponen un buen número de Organismos (universidades, centros de investigación, centros tecnológicos, etc.), distribuidos por toda la geografía nacional.
- Compartir experiencias para tratar de fortalecer vínculos y establecer bases comunes de trabajo, así como colaboraciones futuras que permitan abordar en profundidad y progresivamente el estudio del comportamiento de los materiales compuestos estructurales de empleo fundamentalmente aeroespacial.

Para todo ello y como inicio de esta tarea, se ha comenzado por plantear una serie de ensayos básicos de comparación interlaboratorio, encaminados a establecer bases de ensayo comunes o comparables que permitan a la hipotética "red" trabajar como un todo, centrándose esta presentación en el ensayo de tracción realizado de acuerdo con la norma ASTM D3039 [2], para caracterizar propiedades mecánicas básicas en tracción paralela a las fibras (en concreto módulo elástico, alargamiento a rotura y resistencia) a temperatura ambiente y sobre probetas en condición "seca", fabricadas con un material carbono/epoxi de amplio uso en elementos estructurales aeronáuticos. El número de laboratorios implicados en este ensayo concreto es de 14 y las probetas ensayadas fueron unas 230.

Adicionalmente, el Área de Materiales Compuestos del INTA efectuó la caracterización de propiedades fisicoquímicas asociadas a las probetas (contenido volumétrico en fibra y microvacíos, temperatura de transición vítrea, etc.), que pudieran condicionar el comportamiento mecánico del material evaluado.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos sobre probetas ensayadas de acuerdo con el método ASTM D3039M y fabricadas utilizando un material compuesto preimpregado a base de una matriz epoxi (8552) reforzada con fibras contínuas de carbono AS4, almacenado en arcón frigorífico a –18ºC durante un tiempo superior a la vida especificada y curado mediante autoclave a 180ºC.

Hasta la fecha se han ensayado alrededor de 230 probetas mediante ensayos de tracción

paralela a la fibra, presentándose en este trabajo los resultados obtenidos hasta el momento en la investigación desarrollada, investigación dirigida, en una primera etapa, a tratar de adquirir un mejor entendimiento del origen de las diferencias en los resultados que pueden surgir en la determinación experimental de la resistencia en tracción a 0° (paralela a la dirección de fibras) de los materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibras de carbono.

La variabilidad en los datos de comportamiento mecánico de los materiales compuestos, tiene su origen en causas diversas como diferencias de curado a curado, variabilidad entre lotes de preimpregnado, variabilidad de ensayo o la variabilidad intríneca al material, siendo por tanto de suma importancia el tener en cuenta esa variabilidad al realizar diseños con materiales compuestos e incorporarla en los valores de propiedades del material empleados en el diseño [3]. Un problema aún no resuelto en la utilización de este tipo de materiales es el hecho de que laboratorios diferentes obtienen medidas experimentales diferentes de los valores permisibles de diseño del comportamiento del que debería ser idéntico material.

Objetivo fundamental y a largo plazo de la investigación concreta cuya primera fase se presenta en este trabajo es el evaluar la influencia que sobre los resultados experimentales de comportamiento mecánico de los materiales compuestos tienen las diferentes condiciones de procesado, mecanizado y ensayo, en función del material ensayado y en combinación con variables medioambientales, tratando de encontrar las condiciones de ensayo apropiadas para obtener valores de diseño correctos, es decir, representativos del comportamiento real del material en el elemento estructural, con el fin de no comprometer la seguridad ni sobredimensionar la estructura.

2. MATERIALES UTILIZADOS Y PREPARACION DE PROBETAS

Los ensayos interlaboratorio cuyos resultados se presentan en este trabajo se realizaron sobre material compuesto de matriz polimérica reforzada con fibras contínuas de carbono, en forma de preimpregnado unidireccional constituido por una matriz base epoxi modificada para mejorar tenacidad y agente de curado base amina, en concreto la Hexcel 8552, reforzada con fibras contínuas de carbono AS4 de alta resistencia y deformación a rotura y tratadas superficialmente para mejorar la resistencia en cortadura y tracción transversal del material compuesto. Se trata de un material con buenas propiedades de tolerancia al daño y resistencia a impacto, ampliamente utilizado en aplicaciones aeroespaciales e industriales con temperaturas de servicio de hasta 120°C.

Los 14 paneles de material carbono/epoxi (AS4/8552) utilizados en el programa, de dimensiones 350 mm por 300 mm, tenían un espesor nominal de 1.05 mm y secuencia de apilamiento $[0]_6$. Todos ellos proceden de un mismo lote de preimpregnado y se laminaron y curaron a temperatura de 180°C y presión absoluta de 7 bares mediante 4 “hornadas” en las instalaciones del Area de Materiales Compuestos del INTA, utilizando para el curado un autoclave de la compañía *Scholz* controlado por ordenador, y el ciclo de curado estándar recomendado por el fabricante para este material. De esta forma se busca evitar el sesgo estadístico en los resultados de los ensayos como consecuencia de posibles diferencias que hubieran podido surgir de fabricarse paneles del mismo material por diferentes Instituciones, así como evitar el posible efecto en los resultados de la variabilidad interlote.

Todas las probetas fueron ensayadas con tacones de introducción de carga, tacones que se fabricaron mediante curado en autoclave a 180°C de laminados realizados con preimpregnado vidrio/epoxi 120 GLASS/8552, para obtener paneles de espesor nominal 1,5 mm y secuencia de apilamiento $[\pm 45]_n$. Estos paneles, una vez troceados y cortados con las dimensiones adecuadas, se biselaron en uno de sus cantos con un ángulo de 7±2 grados y se adhirieron sobre los laminados unidireccionales carbono/epoxi en los laboratorios del INTA, utilizando un adhesivo tipo película (film) de curado a 180°C, en concreto el FM300 de la compañía *CYTEC*, curando el adhesivo mediante autoclave a una presión absoluta de 3 bares.

Posteriormente se cortaron 17 probetas de tracción de cada laminado, mediante disco diamantado, en un equipo de corte *Venus-Gusmer* modelo CSCM-53, con las dimensiones recomendadas por la norma de ensayo ASTM D3039 (anchura de 15 mm para laminados unidireccionales). Todas las probetas para ensayos de ambos materiales se prepararon en el INTA para tratar de evitar desviaciones estadísticas consecuencia de posibles diferencias debidas al mecanizado de paneles y al corte y preparación de las probetas.

El control de calidad de los laminados de material AS4/8552 curados se estableció en base a una inspección visual, los registros de curado y medidas de espesores y contenidos en microvacíos sobre cada panel, de acuerdo con una amplia experiencia previa existente en el INTA con el procesado del material empleado.

Asimismo se realizaron en el INTA ensayos para determinar el contenido volumétrico en fibra y microvacíos, mediante digestión ácida de la matriz, sobre varias probetas de cada panel para ensayos mecánicos y de acuerdo con la Norma EN 2564 [4], obteniéndose en todos los laminados del ensayo interlaboratorios contenidos volumétricos en microvacíos inferiores al 1%. El contenido volumétrico en fibra medido experimentalmente para los 14 paneles involucrados fué del 63,4±0,97%.

A fin de garantizar la validez estadística de los resultados, cada una de las Instituciones participantes en el programa de ensayos recibió un conjunto representativo de muestras elaboradas seleccionando las probetas aleatoriamente dentro de cada panel y de modo que en cada muestra había 14 probetas provenientes una de cada uno de los 14 paneles y la número 15 escogida aleatoriamente de uno cualquiera de los paneles.

Antes de la realización de los ensayos, en todas las instituciones participantes se acondicionaron los especímenes de acuerdo con un procedimiento (basado en la Norma EN 2743) definido en una "Nota Técnica" [5] elaborada por el INTA , para alcanzar la condición de contenido en agua nulo (probetas "secas") antes de proceder a su ensayo de tracción, para evitar potenciales variabilidades relacionadas con la influencia que sobre la respuesta mecánica del material pudieran tener las diferentes condiciones de almacenamiento previas al ensayo en cada laboratorio participante.

3. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES Y CONDICIONES DE ENSAYO

Los ensayos de tracción paralela a la dirección de fibra se realizaron en todas las Instituciones participantes de acuerdo con la Norma ASTM D3039, con una velocidad constante de desplazamiento de puente de 2.0 mm/min, realizándose los ensayos a temperatura ambiente (23±3°C).

En lo tocante a tipo de máquina de ensayos y mordazas utilizadas, así como a sistema de medida de módulo y deformación a rotura empleados (extensómetro o galgas), cada una de las Instituciones participantes ha utilizado el equipo y accesorios que ha considerado oportuno, siempre dentro de las recomendaciones y limitaciones fijadas por la norma de ensayo ASTM D3039. Tanto estos detalles, como las posibles desviaciones de la norma, todavía no han podido ser valorados en relación con los resultados obtenidos a la escritura del presente trabajo, pero sí puede afirmarse, en términos generales, que dicha influencia de existir y a la vista de los resultados obtenidos que se presentan posteriormente, no parece ser determinante en las conclusiones del trabajo.

Básicamente se han utilizado máquinas universales de husillos dotadas de un sistema de mordazas pretensionadas mediante muelle y máquinas universales de ensayos hidraúlicas dotadas de mordazas hidraúlicas. Debido a que las características de introducción de carga de cada uno de los sistemas son diferentes, como se ha puesto de manifiesto en estudios anteriores [6], se decidió emplear tacones adheridos a las probetas en todas las muestras del ensayo interlaboratorio.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

La observación de las probetas rotas puso de manifiesto que sus ejes longitudinales eran paralelos a la dirección 0°, sin que se apreciaran desalineaciones de fibras de lámina a lámina. Casi todas las probetas fallaron mediante rajado longitudinal en toda su longitud, pero no se produjeron delaminaciones, no habiéndose indicado en ningún caso desprendimiento de tacones.

Los resultados fundamentales del trabajo realizado hasta la fecha se resumen en las Tablas 1 a 4. En la primera de ellas se muestran los valores medios y coeficientes de variación para la resistencia en tracción longitudinal medida por cada laboratorio de ensayo, así como el valor base-B correspondiente (El valor base-B es el valor que se espera sea superado por al menos el 90% de la población con un nivel de confianza del 95%), suponiendo que cada muestra se distribuye normalmente. Asimismo se presenta el valor base-B correspondiente a un ajuste a la distribución de Weibull, y los correspondientes niveles de significancia observados para este último ajuste, que en todos los casos son superiores a 0,05, validando tal ajuste que se recomienda como el más adecuado, especialmente en el caso del ensayo considerado (material frágil y posibilidad de aplicar el modelo de “cadena de haces” a su resistencia).

En la tabla 2 se presentan los mismos resultados pero normalizados al 60% de contenido volumétrico en fibra. La normalización busca ajustar los valores medidos directamente sobre cada probeta a un único contenido volumétrico en fibra, tratando así de eliminar en lo posible la variabilidad en los resultados debida a diferencias de contenido en fibra de probeta a probeta. En este trabajo se ha empleado un método híbrido que utiliza los espesores individuales medidos de cada probeta y el valor experimental del contenido volumétrico en fibra y microvacíos obtenido sobre los paneles de ensayo.

La tabla 3 recoge los valores medios y coeficientes de variación para el módulo elástico tanto medido por cada laboratorio de ensayo, como normalizado a un contenido volumétrico en fibra del 60%, así como los valores medios y coeficientes de variación

correspondientes al valor de deformación a rotura medido. Finalmente en la tabla 4 se reflejan los valores tanto medidos como normalizados de resistencia y módulo y los medidos de deformación a rotura para la totalidad de los datos de ensayo, tratados como un conjunto sin estructurar (es decir, suponiendo que provienen de diferentes muestras de una misma población). Debe resaltarse, que dicha hipótesis sólo ha resultado ser válida con una fiabilidad del 95% en el caso de los valores de resistencia normalizados (empleando la prueba de Anderson-Darling).

Laboratorio	Distribución Normal			Distribución Weibull	
	Resistencia (MPa)	C.V. (%)	Valor-B (MPa)	OSL	Valor-B (MPa)
1	2027	9,77	1617	0,328	1540
2	1882	6,58	1626	0,185	1588
3	1887	8,34	1561	0,225	1467
4	2072	7,05	1770	0,610	1727
5	1827	10,70	1415	0,386	1446
6	1857	8,04	1548	0,226	1519
7	1917	6,75	1649	0,565	1646
8	1918	6,84	1641	0,341	1577
9	2052	5,44	1821	0,752	1785
10	1975	7,60	1664	0,731	1605
11	1871	7,88	1566	0,253	1570
12	1980	8,65	1625	0,248	1657

Tabla 1. Valores de resistencia obtenidos o medidos.

Laboratorio	Distribución Normal			Distribución Weibull	
	Resistencia (MPa)	C.V. (%)	Valor-B (MPa)	OSL	Valor-B (MPa)
1	1827	9,23	1478	0,643	1417
2	1840	6,14	1606	0,204	1556
3	1836	8,95	1489	0,396	1432
4	*ND*	*ND*	*ND*	*ND*	*ND*
5	1771	11,60	1337	0,301	1365
6	1806	8,32	1504	0,274	1474
7	1864	6,98	1590	0,558	1580
8	1807	6,19	1571	0,848	1520
9	1869	5,41	1660	0,821	1609
10	1832	7,75	1538	0,816	1499
11	1753	7,77	1471	*Hans-Koop*	*1250*
12	1849	9,15	1499	0,050	1541

Tabla 2. Valores de resistencia normalizados al 60% V_f.

Laboratorio	Valores Normalizados		Valores medidos			
	Módulo		Módulo		Def. rotura	
	Valor medio (GPa)	C.V. (%)	Valor medio (GPa)	C.V. (%)	Valor medio (μs)	C.V. (%)
1	132	1,39	147	2,97	1,38	8,48
2	127	2,02	130	2,52	1,40	6,49
3	123	1,46	127	1,90	1,42	8,09
4	*ND*	*ND*	145	4,07	1,44	9,39
5	124	1,46	129	2,14	1,31	10,69
6	137	10,58	140	10,05	*ND*	*ND*
7	126	2,55	130	4,34	*ND*	*ND*
8	124	4,76	131	4,54	1,35	8,51
9	123	2,84	135	3,45	1,41	3,77
10	133	5,27	143	5,72	1,34	7,69
11	118	1,21	126	1,91	1,41	10,46

Tabla 3. Valores de módulo medidos y normalizados al 60% V_f y de deformación a rotura medidos.

	Valores medidos			Valores normalizados	
	Resistencia (MPa)	Módulo (GPa)	Def. rotura (%)	Resistencia (MPa)	Módulo (GPa)
Media	1940	135	1,39	1823	127
C.V. (%)	8,62	7,07	8,57	8,06	6,10
Valor-"B"	1656	115	1,19	1599	111
Valor-"A"	1446	101	1,05	1353	100

Tabla 4. Valores medidos y normalizados al 60% Vf.

La discusión detallada de los resultados resultaría muy extensa y debería incluir multitud de detalles y matices imposibles de abarcar en esta presentación, por lo que necesariamente debe dejarse para trabajos por venir, pero el lector puede obtener sus propias conclusiones del estudio de los resultados aquí plasmados. Por otro lado, en el momento de escribir estas líneas faltan datos y detalles aún no proporcionados por algunos de los laboratorios involucrados y que son importantes para valorar correctamente algunos de los resultados.

Sin embargo y de modo general puede apuntarse que sí existen diferencias en los valores obtenidos por diferentes laboratorios, tanto en resistencia como en módulo y deformación a rotura. La normalización de los resultados en general hace disminuir los coeficientes de variación y de forma significativa en el caso del módulo elástico. Con la excepción de los valores de resistencia normalizada, en que la conclusión es que todas las muestras provienen de la misma población (es decir, que todos los laboratorios ensayan igual) con una fiabilidad del 95% , la prueba de Anderson-Darling y para el resto de propiedades, normalizadas o no, da como resultado el que las muestras provienen de poblaciones diferentes, también con una fiabilidad del 95%.

También resulta interesante comparar el permisible "base-B" de resistencia normalizada

para el material ensayado de 1599 MPa, con los valores que cada laboratorio asignaría a dicho permisible de diseño de utilizar sólo su propia muestra, con valores que oscilan desde 1250 MPa hasta 1609 MPa.

5. CONCLUSIONES

1) Salvo para el caso de resistencia normalizada y considerando el conjunto de laboratorios participantes en el ensayo discutido, el frío tratamiento estadístico arroja como conclusión que se corrobora el hecho de que laboratorios diferentes obtienen medidas experimentales diferentes de los valores permisibles de diseño del comportamiento del que debería ser idéntico material.
2) El proceso de "normalización" es importante para disminuir ciertos efectos de variabilidad, pero exige cuidado en detalles como las determinaciones de espesor y contenidos volumétricos en fibra de las probetas.
3) Quedan bastantes datos y detalles por analizar antes de poder plantear causas de la variabilidad encontrada.
4) Es fundamental promover la colaboración entre los diferentes laboratorios interesados en problemas de ensayo de materiales compuestos en España y encontrar trabajos conjuntos que permitan generar un tejido fuerte para avanzar en la correcta aplicación estructural de los materiales compuestos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren dejar constancia de su agradecimiento a todos aquellos compañeros del Area de Materiales Compuestos que han hecho posible el trabajo presentado y que han dedicado muchas horas de trabajo y paciencia con una elevadísima profesionalidad e indiscutible amistad.

Los autores también quieren dejar patente su agradecimiento al Mº de Defensa por la provisión de fondos sin la que este trabajo no podría haberse realizado.

REFERENCIAS

[1].- Real Decreto 88/2001 de 2 de febrero, artículo 3.

[2].- ASTM D3039M-00, "Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials"; *Annual Book of ASTM Standards*; Vol. 15.03.

[3].- MIL HDBK 17 (E); "Guidelines for characterization of structural materials"; Technomic Publishing Co.

[4].- EN2564 (1998); "Carbon fibre laminates; determination of the fibre, resin and void contents".

[5].- XF/TNO/4320/025/INTA/04; "Nota técnica de propuesta de realización de ensayos de tracción según ASTM D3039M sobre probetas de laminados unidireccionales carbono/epoxi".

[6].- PINTADO, J.M. et al.; "Round Robin test on tensile properties for EN2561 specimens"; *Proc. of 18th Int. SAMPE Europe Conference*, Paris 1977, pp. 399-400.

Efecto de las condiciones de ensayo en la caracterización a flexión y cortadura de materiales compuestos

F. Segovia, A. Vicente, V. Amigó, Mª D. Salvador, O. Sahuquillo
Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, Universidad Politécnica de Valencia, España.

RESUMEN

Laminados compuestos en resina viniléster y tejido plano de fibra de vidrio de configuración mixta fueron obtenidos por proceso RTM asistido de vacío. Se determinaron las características mecánicas a flexión y a cortadura plana interlaminar de muestras con distribuciones de capas de refuerzo simétrica y asimétrica. Se encontraron diferencias significativas en las características mecánicas de laminados simétricos y asimétricos, y sus distintas configuraciones. La disposición de las probetas según la cara se apoye sobre el útil de ensayo no ejerció influencia en las características mecánicas de materiales de configuración simétrica, y sí en el caso del material de configuración asimétrica.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos de resina epoxy-viniléster y fibra de vidrio de alto gramaje son interesantes para la ingeniería al combinar buenas propiedades resistentes y tenaces con baja densidad y costo económico, y buena resistencia química (McInally 1995). Los ensayos de tracción o de fatiga proporcionan información de las características mecánicas del material, mientras que los de flexión y cortadura son más utilizados para establecer el grado de calidad o comparar las características de materiales o piezas después de obtenidos en procesos de producción. Las características mecánicas pueden depender de factores como tipo de resina (Castaing et al. 1993, Segovia et al 2001, Miravete et al. 2000) contenido y morfología de la fibra (Miravete et al. 1991, Karbhari 1994, Liu et al. 1999, Miravete 1999, Segovia et al. 2002,) tratamiento de curado (Segovia et al. 2003). Algunos investigadores (Hojo et al. 1993, et al. Murri 1993, Adams et al. 1995, Miravete 2000), han planteado los efectos que las condiciones de ensayo producen en el valor de las características mecánicas obtenidas en los ensayos. El objetivo del presente trabajo es determinar la variación de las características mecánicas a flexión y cortadura en función de la disposición de las capas de refuerzo y de la probeta en el útil de ensayo.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Para la elaboración de los laminados compuestos se ha utilizado una resina epoxy-viniléster Hetron® 922, con un 40% v/v de estireno. Para su polimerización, se añade 2.0% v/v catalizador Luperox K3® y 0.2 % v/v de acelerador M-Co6®, respecto al

contenido en resina. Sus características mecánicas son: resistencia a tracción 90 MPa, módulo de elasticidad 3.2 GPa, deformación de rotura 6.7%, resistencia a flexión 140 MPa, módulo de flexión 3.5 GPa, temperatura de distorsión térmica 105 °C, viscosidad Brookfield 400 cps. La fibra de vidrio E se dispone en un tejido híbrido compuesto por tres capas de fibra: la primera de orientación ortonormal 0° respecto de la segunda, orientada a 90°, y la tercera con fibra en disposición aleatoria o mat, figua 1. La densidad superficial del tejido es 700 gm^{-2}.

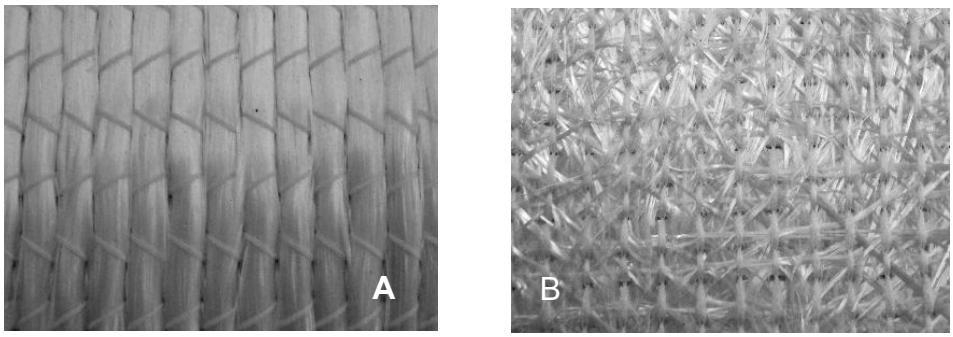


Fig. 1 - Tejido híbrido: mazos de fibra unidireccional (A) y de mat (B).

La configuración de los laminados fue la siguiente: a) simétrica de 2 capas $(0/90/mat)_2$ en el que las 2 capas de mat están en el centro, seguida de las capas a 90°, mientras las capas a 0° se sitúan en las caras superior e inferior del laminado; b) asimétrica de 1 capa (0/90/mat). Los laminados se han obtenido por un proceso de moldeo por transferencia de resina R.T.M. asistido de vacío y presión de inyección de 350 kPa. En la tabla 1 se muestra las características físicas de ambas configuraciones, tomando como densidades de la resina y la fibra de vidrio 1.20 y 2.54 gcm^{-3}, respectivamente.

Propiedad	Asimétrica: 1 capa (0/90/mat)	Simétrica: 2 capas $(0/90/mat)_2$
Densidad gcm^{-3}	1.44 ± 0.01	1.78 ± 0.02
% Peso resina	60.2 ± 0.4	35 ± 1
% Peso fibra	39.8 ± 0.4	65 ± 1
% Volumen resina	72.5 ± 0.3	53 ± 2
% Volumen fibra	22.6 ± 0.3	45 ± 1
% Volumen poros	4.9 ± 0.3	2 ± 1

Tabla 1. Propiedades físicas de los laminados compuestos.

2.2 Ensayos

Se ha sometido las dos clases de laminados a ensayos de flexión según la norma UNE-EN-ISO 14125:1998. Se tomaron 5 probetas por condición de ensayo de dimensiones longitud igual a 20 veces el espesor, 15.0 mm de anchura, 3.4 mm de espesor, y relación distancia entre apoyos/espesor igual a 16. La velocidad de ensayo fue 2 mm/min. La norma indica como calcular la resistencia R y el módulo E. La energía de rotura BE representa el área bajo la curva fuerza flecha hasta carga máxima.

El ensayo de cortadura plana interlaminar se llevó a cabo bajo la norma UNE-EN-ISO 14130:1997. Las dimensiones de los especimenes fueron 10 veces el espesor para la

longitud, 15.0 mm de anchura, 3.4 mm de espesor, y relación distancia de apoyo/espesor igual a 5. La velocidad de ensayo fue 2 mm/min. Las características mecánicas calculadas a partir de los datos experimentales obtenidos del ensayo son: resistencia a cortadura Z, y energía de rotura BE. Los módulos de cortadura G_{12} y G_{13} se pueden calcular teniendo en cuenta las ecuaciones y datos aportados por Miravete et al. (1991), considerando los valores de los coeficientes de Poisson 0.13 y 0.10 para los laminados con 1 capa (asimétrico) y 2 capas (simétrico) respectivamente (Miravete et al. 1991, 2000).

Para distinguir las probetas utilizaremos la siguiente nomenclatura: 1C y 2C hacen referencia respectivamente a laminado asimétrico de 1 capa de tejido de fibra de vidrio, y simétrico de 2 capas de tejido de refuerzo. 00 y 90 indican que las fibras en las caras exteriores de la probeta están orientadas a 0° o a 90° con la línea de acción de los esfuerzos, la que coincide con el eje longitudinal de la probeta. La letra A indica que la cara con la orientación 00 o 90 está posicionada hacia arriba, por tanto recibe la carga del ensayo, y operan esfuerzos de compresión sobre su superficie. La letra B indica que esas mismas orientaciones 00 o 90 se sitúan en la cara localizada sobre el útil de apoyo, y por tanto, sobre la que operan los esfuerzos de tracción.

3. RESULTADOS EXPERIMETALES

3.1 Características mecánicas a flexión y cortadura plana interlaminar

La tabla 2 muestra los valores de las características a flexión para el laminado de 2 capas simétrico 2C00A, cuya configuración es $(0/90/mat)_2$, y el de 1 capa asimétrico 1C00A, de configuración (0/90/mat). Se observan los mayores valores en todas las características mecánicas para el compuesto 2C00A $(0/90/mat)_2$. Las diferencias relativas en módulo y resistencia son muy grandes: 288% y 471% a favor del compuesto de dos capas. Para la energía de rotura, dicha diferencia es todavía mayor, 850%.

Material	E (GPa)	R (MP a)	BE (J)
1C00A	7.5 ± 0.4	133 ± 3	0.40 ± 0.1
2C00A	29.1 ± 0.5	760 ± 30	3.8 ± 0.2
Diferencia % (2C/1C)	288	471	850

Tabla 2. Características mecánicas a flexión.

También se advierte un mejor comportamiento tenaz a rotura en el caso de la configuración simétrica. Los resultados parecen lógicos si pensamos en que el contenido porcentual de fibra en volumen de la configuración 2C00A es el doble de la 1C00A (0/90/mat).

Material	Z (MPa)	G_{12} (GPa)	G_{13} (MPa)	BE (J)
1C00A	16 ± 2	2.3 ± 0.1	230 ± 20	1.3 ± 0.2
2C00A	41± 3	4.0 ± 0.9	320 ± 90	14 ± 3
Diferencia % (2C/1C)	156	74	39	977

Tabla 3. Características mecánicas a cortadura plana interlaminar.

En la tabla 3 se aprecian las características a cizalladura plana interlaminar. Todas las características mecánicas fueron superiores para la configuración simétrica $(0/90/mat)_2$.

Los valores de las características resistentes a cortadura Z, G_{12} y G_{13} de las muestras 2C00A presentan diferencias 156%, 74%, 39% respecto a los de las muestras 1C00A. En el mismo sentido, las diferencias en la energía de rotura en cizalladura plana interlaminar es 977%. Todo ello indica que las características mecánicas no solo dependen del volumen de fibra sino también parecen a apuntar a las diferencias de configuración de refuerzo.

3.2 Efectos de la configuración en las características mecánicas

En este apartado vamos a comparar las características de compuestos 2C00A $(0/90/mat)_2$ y 1C00A (0/90/mat) con muestras del mismo material denominadas 2C90A y 1C90A, cuyas configuraciones son $(90/0/mat)_2$ y (90/0/mat). Las probetas se obtienen al efectuar el corte perpendicularmente a como se hace para obtener las configuraciones 1C00A y 2C00A en los laminados compuestos elaborados.

Material	E (GPa)	R (MPa)	BE (J)
2C00A	29.1 ± 0.5	760 ± 30	3.8 ± 0.2
2C90A	12.4 ± 1.2	430 ± 30	4.0 ± 0.5
Diferencia % (00/90)	135	77	- 5
1C00A	7.5 ± 0.4	133 ± 3	0.4 ± 0.1
1C90A	5.7 ± 0.2	160 ± 20	2.1 ± 0.4
Diferencia % (00/90)	32	- 17	- 81

Tabla 4. Características mecánicas a flexión.

Para los laminados con dos capas de tejido de refuerzo el efecto de colocar cerca de las caras más externas de la probeta de flexión fibras orientadas a 90°, 2C90A, disminuye de forma importante las características resistentes E y R, tabla 4. Las muestras 2C00A resultaron ser superiores en dichas características un 135% y 77% respectivamente, aunque las diferencias de tenacidad, medida en términos de BE, no resultaron ser concluyentes. En los laminados con una sola capa de tejido de refuerzo tenemos que el material 1C00A (0/90/mat) presenta un módulo de elasticidad E un 32% mayor pero menor resistencia a flexión R, con una disminución del 17% sobre la del material 1C90A (90/0/mat). La energía de rotura disminuye aún mas, llegando a una merma del 81% con relación a dicha característica de la muestra 1C90A.

Material	Z (MPa)	G_{12} (GPa)	G_{13} (MPa)	BE (J)
2C00A	41 ± 3	4.0 ± 0.9	320 ± 90	14 ± 3
2C90A	33 ± 4	3.0 ± 0.2	250 ± 20	8 ± 3
Diferencia % (00/90)	24	33	28	75
1C00A	16 ± 2	2.3 ± 0.1	230 ± 20	1.3 ± 0.2
1C90A	26 ± 6	2.1 ± 0.1	210 ± 10	2.7 ± 0.9
Diferencia % (00/90)	- 38	10	10	- 52

Tabla 5. Características mecánicas a cortadura plana interlaminar.

Los laminados con dos capas, probetas $2C00A\ (0/90/mat)_2$, muestran características a cizalladura plana interlaminar superiores a las del laminado $2C90A\ (90/0/mat)_2$, según indica la tabla 5. En resistencia y módulos, las diferencias están comprendidas entre 24% y 33% a favor del material de configuración $(0/90/mat)_2$, acentuada para la energía de rotura que llega a ser un 75%. De esta forma, en laminados simétricos, siempre es

preferible una configuración con las capas de mat en el centro, y de fibra unidireccional, a 0° en el sentido de las tensiones a tracción y compresión, cercanas a las superficies de la probeta de flexión, quedando las orientadas a 90° emplazadas entre las dos capas ya mencionadas.

Al considerar laminados asimétricos de 1 capa, la situación es diferente. Mientras que las muestras 1C00A muestran una ligera superioridad, 10%, en los módulos de cortadura, el resto de las características disminuye ostensiblemente, siendo la pérdida con respecto a los valores de las muestras 1C90A: 38% en resistencia a cortadura, y 52% en energía de rotura. En este caso de asimetría en la distribución de capas de fibra, el mejor balance de características tenaces y resistentes se ha obtenido para la configuración (90/0/mat), ya que la capa de mat está mas próxima a la superficie que sirve de apoyo, situándose la capa de fibras a 0°, sentido longitudinal de la probeta, inmediatamente por encima y cercana a la línea neutra de la probeta, y la de fibras a 90°, sentido transversal al eje longitudinal de la probeta, próxima a la cara que recibe la carga. Así la capa de fibras a 90° del compuesto 1C90A soportaría mejor los esfuerzos de compresión en esa zona de lo que lo haría la capa de fibras a 0° del material 1C00A.

3.3 Efectos de las condiciones de ensayo en materiales de configuración simétrica

En este apartado consideraremos los materiales compuestos con dos capas 2C00A y 2C00B de configuración simétrica $(0/90/mat)_2$, y los de configuración $(90/0/mat)_2$ 2C90A y 2C90B. Recordemos que las muestras vendrán notadas con una letra A o B según se sitúe la misma cara de la probeta contra el aplicador de la carga, A, o contra los apoyos de la bancada de ensayo, B.

Material	E (GPa)	R (MPa)	BE (J)
2C00A	29.1 ± 0.5	760 ± 30	3.8 ± 0.2
2C00B	28.9 ± 0.4	760 ± 20	3.7 ± 0.3
Diferencia % (A/B)	1	0	3
2C90A	12.4 ± 1.2	430 ± 30	4.0 ± 0.5
2C90B	12.6 ± 0.7	440 ± 30	4.2 ± 0.5
Diferencia % (A/B)	- 2	- 2	- 5

Tabla 6. Características mecánicas a flexión en composites simétricos.

Las características mecánicas a flexión en las muestras 2C00A y 2C00B, tabla 6, son prácticamente iguales. Las diferencias apenas varían entre 0% y 3%, lo que significa que en laminados simétricos, las características mecánicas no dependen del emplazamiento de una u otra cara de la muestra sobre el útil de flexión. Igualmente ocurre para las muestras que contienen fibras a 90° próximas a la superficie, 2C90A y 2C90B, en las que también se registran ligeras variaciones, entre 2% y 5%.

Material	Z (MPa)	G_{12} (GPa)	G_{13} (MPa)	BE (J)
2C00A	41 ± 3	4.0 ± 0.9	320 ± 90	14 ± 3
2C00B	40 ± 4	3.9 ± 0.8	310 ± 60	13 ± 2
Diferencia % (00/90)	3	3	3	8
2C90A	33 ± 4	3.0 ± 0.2	250 ± 20	8 ± 3
2C90B	32 ± 2	3.1 ± 0.3	260 ± 20	8 ± 2
Diferencia % (00/90)	3	- 3	- 4	0

Tabla 7. Características mecánicas a cortadura plana interlaminar.

Al observar los datos de la tabla 7 encontramos que todas las características a cortadura plana interlaminar son muy similares, tanto para las muestras de configuración $(0/90/mat)_2$ como para las de $(90/0/mat)_2$. En el primer caso, cargarlas por la cara A o B supone diferencias entre 3% y 8%. Para la segunda configuración, estas variaciones oscilan entre +3% y -4%. Se confirma que en configuraciones simétricas, las capas de fibra están colocadas a distancias muy similares tanto unas de otras como cada una de ellas a la línea neutra de la probeta. Esto hace que las características no dependan de la cara de la probeta que se elija para su carga o situarla en los apoyos.

3.4 Efectos de las condiciones de ensayo en materiales de configuración asimétrica
En este apartado consideraremos los materiales compuestos con una capa de tejido de refuerzo 1C00A y 1C00B, que obedece a la configuración asimétrica (0/90/mat), y 1C90A y 1C90B, referidos a la configuración (90/0/mat). Las muestras 1C00A y 1C00B son prácticamente iguales en módulo, tabla 8, pero no así en el resto de características. Cuando las fibras orientadas a 0° están cercanas a la cara que apoya sobre el útil de flexión, soportan mejor los esfuerzos de tracción que se dan en esa cara. Sumado al efecto de las fibras del mat cercana a la línea central de la probeta, se obtiene mayor resistencia y energía de rotura. En las muestras 1C00A, las fibras a 0° están en la cara de carga, soportando esfuerzos de compresión, mientras que las de mat en la cara de apoyo lo hacen a tracción, lo que no favorece el desarrollo de una alta resistencia ni capacidad tenaz bajo deflexión. Se evidencian unas diferencias en los valores de resistencia y energía de rotura del 40% y 82%.

Material	E (GPa)	R (MPa)	BE (J)
1C00A	7.5 ± 0.4	133 ± 3	0.4 ± 0.1
1C00B	7.3 ± 0.3	222 ± 20	2.2 ± 0.1
Diferencia % (A/B)	3	- 40	- 82
1C90A	5.7 ± 0.2	160 ± 20	2.1 ± 0.4
1C90B	5.9 ± 0.4	82 ± 1	1.3 ± 0.2
Diferencia % (A/B)	3	95	62

Tabla 8. Características mecánicas a flexión en laminados no simétricos.

Para la segunda pareja de muestras, 1C90A y 1C90B, vemos que aunque el valor de los módulos es bastante parejo, nuevamente concurre una gran diferencia de valores de la resistencia y energía de rotura. En configuraciones asimétricas, es preferible que la capa de fibras orientadas a 90° se disponga cercana a la cara superior de la probeta, la que soporta la carga, ya que el material desarrolla una mejor resistencia a compresión, combinada con la acción de las capas de mat y de fibras a 0° mas cercanas a la cara que soporta los esfuerzos de tracción y al plano central o neutro. En el caso de que las fibras orientadas a 90 °, 1C90B, estén en la cara de apoyo soportando tensiones de tracción, mientras que las capas de mat y fibras a 0° soportan cizalladura y compresión, se obtendrán valores indicativos de menor resistencia y tenacidad. De esta forma, resistencia y energía de rotura difieren en 95% y 62%.

Los módulos de cortadura de las muestras 1C00A y 1C00B son ligeramente superiores para las segundas, según indica la tabla 9. Los valores de resistencia a cortadura y energía de rotura si son claramente mayores en el material de configuración (0/90/mat) cuando las fibras orientadas a 0° están cercanas a la cara apoyada sobre los soportes del útil de ensayo. Puede observarse que las diferencias entre esas dos propiedades a

cortadura en los materiales 1C00A y 1C00B resultan ser respectivamente un 48% y 54% desfavorable al primero de ellos.

Material	Z (MPa)	G_{12} (GPa)	G_{13} (MPa)	BE (J)
1C00A	16 ± 2	2.3 ± 0.1	230 ± 20	1.3 ± 0.2
1C00B	31 ± 1	2.4 ± 0.2	240 ± 20	2.8 ± 0.8
Diferencia % (A/B)	- 48	- 4	- 4	- 54
1C90A	26 ± 6	2.1 ± 0.1	210 ± 10	2.7 ± 0.9
1C90B	14 ± 2	1.6 ± 0.3	150 ± 30	1.4 ± 0.3
Diferencia % (A/B)	86	31	40	93

Tabla 9. Características mecánicas a cortadura plana interlaminar.

En el caso de la configuración (90/0/mat), confirmando lo sucedido en el ensayo de flexión, se obtienen mejores características a cortadura en las muestras 1C90A. Éstas son superiores a las del material 1C90B en 31% y 40% para los módulos, 86% para la resistencia, y 93% para la energía de rotura. Ello significa que el material desarrolla un mejor comportamiento a cortadura cuando el conjunto de fibras a 90° están relativamente cercanas a la cara sobre la que se carga, mientras que las capas de fibras a 0° y mat se encuentran mas próximas a la cara de apoyo y al plano central neutro.

4. CONCLUSIONES

Para finalizar, pasamos a presentar las conclusiones más relevantes sobre la caracterización mecánica de compuestos de resina epoxy-viniléster y refuerzo de fibra de vidrio en tejido de alto gramaje, elaborados por procedimientos RTM:

1. Las características mecánicas a flexión y a cortadura plana interlaminar son superiores en los materiales de configuración simétrica que en los de configuración asimétrica.
2. En materiales con 2 capas de refuerzo, las características mecánicas en compuestos de configuración $(0/90/mat)_2$ son superiores a los de configuración $(90/0/mat)_2$. Para los de una capa de refuerzo, se obtienen mejores características en materiales de configuración (90/0/mat).
3. La disposición de la probeta sobre el útil de ensayo no influye en las características mecánicas a flexión y cortadura de compuestos simétricos o de configuración $(0/90/mat)_2$.
4. Para materiales con una única capa de refuerzo, la configuración y la disposición de la probeta sobre el útil de ensayo si influye sobre las características mecánicas.
5. En la configuración (0/90/mat), la disposición de la cara con las fibras a 0° apoyada sobre el útil confiere las mejores características. Si la configuración es (90/0/mat), las características serán mayores si la cara que porta las fibras a 90° es la que recibe la carga.
6. La comparación de características mecánicas indica que la más sensible a los factores antes mencionados es la energía de rotura, seguidas por orden decreciente, resistencia, y módulo.

REFERENCIAS

ADAMS, D.F. Y LEWIS, E.Q. (1995). Experimental study of three and four-point shear test specimens. *J. Comp. Tech. Res., 17(4), pp. 341-349.*

CASTAING, PH., LEMOINE, L. Y TSOUVALIS, N. (1993) Experimental study of the variation in mechanical characteristics of orthotropic laminates immersed in water *en proceeding of 9th International Conference on Composite Materials, Madrid, Spain*, vol. 5, pp 577-584.

HOJO, M. Y AOKI, T. (1993) Thickness effects of double cantilever beam specimen on intrlaminar fracture of AS4/PEEK and T800/epoxy laminates en *Composite Materials: Fatigue and Fracture, vol. IV, STP 1156* (Ed. Stinchcomb y Ashbaugh) pp. 281-298, A.S.T.M., Philadelphia, Pennsylvania.

KARBHARI, V.M. (1994). Impact and flexure properties of glass/vinyl ester composites in cold regions. *J. Cold Reg. Eng., 8(1), pp. 1-20.*

LIU, H.K., TAI, N.H. Y LIN, S.Y. (1999). Compressive strength of hybrid composite tubes after low energy impact. *J. Comp. Tech. Res., 21(2), pp. 65-74.*

McINALLY, A. (1995) The properties and applications of a new epoxy-vinyl-ester resin for corrosion resistant applications. *Ph. D. Thesis.* University of Witwatersrand, Johannesburg.

MIRAVETE, A., ANTEQUERA P. Y JIMÉNEZ L. (1991) *Los Materiales Compuestos de Fibra de Vidrio*, (Ed. S.P. Universidad de Zaragoza) pp. 151-163, 169, 228, 234, 237, Zaragoza.

MIRAVETE, A. (1999) *3D Textile Reinforcements in Composite Materials* (Ed. Woodhead Publishing Ltd.) pp. 2-66, Cambridge.

MIRAVETE, A. (2000) *Materiales Compuestos*, (Ed. A.M.) pp. 175-177, 271-272, Zaragoza.

MURRI, G.B. Y MARTIN, R.H. (1993) Effects on initial delamination on mode I and mode II interlaminar fracture toughness and fatigue fracture threshold en *Composite Materials: Fatigue and Fracture, vol. IV, STP 1156* (Ed. Stinchcomb y Ashbaugh) pp. 239-256, A.S.T.M., Philadelphia, Pennsylvania.

SEGOVIA, F., FERRER, C., SALVADOR, Mª D., VICENTE, A. Y AMIGÓ, V. (2001). Evolución del comportamiento a tracción de composites poliéster y fibra de vidrio sometidos a degradación térmica y lumínica. *Rev. Metal. 37 (7), pp. 250-254.*

SEGOVIA, F., FERRER, C., SALVADOR, Mª.D. Y AMIGÓ, V. (2001). Influence of processing variables on mechanical characteristics of sunlight aged composites. *Pol. Deg. & Stab., 71(1), pp. 179-186.*

SEGOVIA, F., FERRER, C., SALVADOR, Mª.D. Y AMIGÓ, V. (2002). Flexural characteristics of sunlight aged polyester composites: influence of processing variables. *J. Test. & Eval., 30 (1), pp. 20-26.*

SEGOVIA, F., SALVADOR, M.D., AMIGÓ, A. Y VICENTE, A. (2003). Cure effects on post-impact tensile characteristics of 2D epoxy composites. *J. Mat. Proc. Tech., 143-144, pp. 209-213.*

Un nuevo ensayo para la evaluación de los encolados composite-composite

A. Barroso, E. García, G. Peigné, J. Cañas, F. París y V. Mantič
Grupo de Elasticidad y Resistencia de los Materiales, Universidad de Sevilla, España.

RESUMEN

En el presente trabajo se propone una nueva configuración de ensayo para la determinación de la tenacidad a fractura interlaminar G_{IC} en encolados composite-composite. Las configuraciones actuales que fijan las normas de ensayo para la determinación de G_{IC} se realizan de forma que la carga no permanece constante y el cálculo de G_{IC} queda altamente dependiente de las propiedades de los adherentes, parámetros geométricos y demás variables que no representan la calidad del encolado ni la preparación superficial. La configuración propuesta origina el avance de la grieta de interfase bajo una carga media constante y pretende corregir las limitaciones mencionadas.

1. INTRODUCCIÓN

Los laminados de material compuesto grafito-epoxy, de amplio uso en la industria aeronáutica, presentan unas excelentes características de rigidez y resistencia en el plano, pero en general muestran una pobre resistencia a la resistencia y fractura interlaminar lo que lo hacen especialmente sensibles a problemas de delaminación. El uso extensivo de materiales compuestos en las estructuras primarias de las aeronaves y el uso cada vez más generalizado de las uniones encoladas composite-composite frente a las uniones mecánicas, exige un mejor conocimiento del comportamiento de dichas uniones ante solicitaciones que provocan la separación de las piezas unidas.

La evaluación de la calidad de la unión encolada y la obtención de parámetros que caractericen su comportamiento mecánico ante la fractura, es de vital importancia no solo para el diseñador sino también para control de calidad del proceso productivo.

Desde que se publicó uno de los artículos pioneros del análisis de uniones encoladas desde el punto de vista de la Mecánica de la Fractura (Malyshev y Salganik, 1965), se han realizado numerosos estudios teóricos, numéricos y experimentales que han estudiado el comportamiento a fractura de dichas uniones. La dificultad del análisis del proceso de fractura de una unión encolada de materiales compuestos se debe a la presencia de varios materiales en la unión (dos láminas iguales o distintas y el adhesivo). Este hecho implica el uso de la Mecánica de la Fractura de grietas de interfase (Hutchinson y Suo, 1992, Gerberich y Yang, 2003) que representa el marco teórico general en el cual se estudia usualmente dicho proceso de fractura. Hay varios aspectos que hacen la Mecánica de la Fractura de grietas de interfase más difícil en comparación con la Mecánica de la Fractura de materiales homogéneos tradicional. Quizás el más relevante es que la interfase (en el problema bajo estudio la zona de

adhesión) puede ser una superficie débil frente a la propagación de la grieta y por consiguiente la grieta se puede quedar atrapada en la misma propagándose en modo mixto de fractura (sin que se desvíe a una lámina adyacente), lo que no ocurre en materiales homogéneos, en los cuales las grietas se propagan típicamente en modo I (predominante) y sólo a veces en modo II. Para caracterizar la resistencia a fractura de una unión encolada se puede por tanto requerir la determinación de la tenacidad a fractura como una función de la mixicidad de los modos de fractura (ratio de las contribuciones de cada modo de fractura). Los autores han realizado en los últimos años varios trabajos teóricos y numéricos dedicados a la nueva relación de las dos medidas de mixicidad de modos de fractura (basadas en el concepto del Factor de Intensificación de Tensiones y en el Índice de Liberación de Energía) de una grieta de interfase entre dos materiales isótropos (Mantič y París, 2004), y a la propagación de grietas de interfase en materiales compuestos, desde un punto de vista macromecánico (Mantič y otros, 2002) y micromecánicos (París y otros, 1996, 2003). Una presentación más extensa de estas cuestiones puede encontrarse en Mantič y otros (en prensa).

Por otro lado, la caracterización experimental de las uniones encoladas y de los tejidos pelables, se realiza actualmente mediante el ensayo de tenacidad a fractura interlaminar (G_{IC}) según AITM 1-0005 e I+D-E-290. Dicho ensayo ha sido ampliamente estudiado en la bibliografía (Hodkingson (2000), Whitney J. y otros (1984)). Algunas modificaciones sobre la configuración original han sido propuestas más recientemente (L. Chen y otros (2001)) para evitar el fallo por compresión en el laminado.

Sin embargo dichos ensayos no fueron ideados para evaluar las uniones encoladas por lo que la representatividad de los mismos puede ser cuestionada. En concreto, la energía a fractura interlaminar liberada (G_{IC}), resultado propio del ensayo, no depende exclusivamente del encolado propiamente dicho ni de la preparación superficial realizada, por lo que un valor de aceptación o rechazo de la unión vendría asociado a otros muchos parámetros.

2. CARACTERIZACIÓN DE G_{IC} MEDIANTE EL ENSAYO DE LA DOBLE VIGA EN VOLADIZO

El ensayo que en la actualidad se utiliza en la industria aeronáutica para evaluar la tenacidad a la fractura interlaminar en uniones composite-composite es el de la doble viga en voladizo. El procedimiento de ensayo está normalizado, ver AITM 1.0005 y/o I+D-E 290 y se representa de forma esquemática en la figura siguiente:

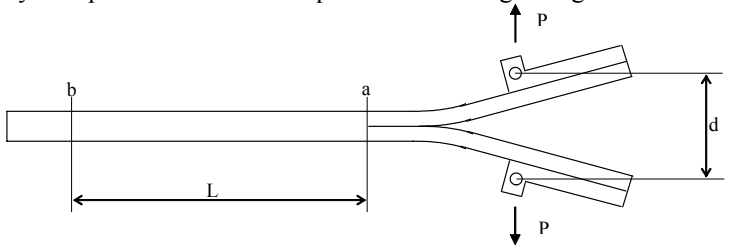


Fig. 1.- Esquema del dispositivo de ensayo.

Para el cálculo de G_{IC} se determina la energía liberada por unidad de superficie durante la propagación de una grieta de interfase entre dos marcas, para lo cual se registra la

curva de carga desplazamiento y se mide el área que queda encerrada entre las dos marcas de ensayo y el origen de la gráfica tal y como se muestra en la siguiente figura:

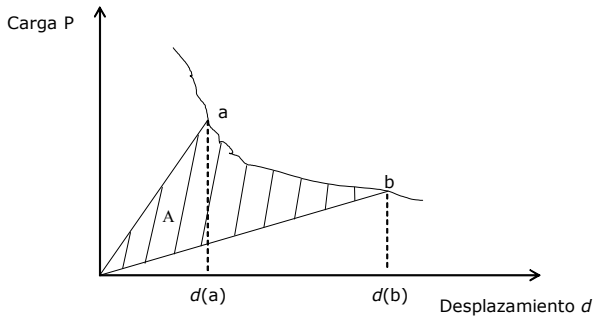


Fig. 2.- Curva carga-desplazamiento y cálculo de la energía unitaria liberada.

El cálculo de G_{IC} se realiza con la expresión: $G_{IC} = \frac{A}{W.L} \times 10^3$ donde: G_{IC} es la Energía liberada en la deformación por unidad se superficie (J/m2) en la zona de propagación considerada. A es el área de la curva carga-desplazamiento correspondiente para propagar la grieta de una longitud determinada desde a hasta b (N.mm), ver Fig.2, W es el ancho de la probeta (mm) y L la distancia entre dos secciones perpendiculares al eje longitudinal de la probeta, correspondientes a dos de las marcas efectuadas sobre la misma, entre las que se ha propagado la grieta durante el ensayo (mm).

Es evidente que dicha caracterización de la tenacidad a la fractura interlaminar no sólo queda dependiente de las características de la unión, su preparación superficial y las propiedades del adhesivo, sino que se ven claramente influenciadas por cualquier parámetro que afecte a la forma de la curva, entre los cuales tenemos:

- Influencia del útil, rigidez y colocación del mismo.
- Influencia de la rigidez de las láminas (espesor) y colocación en su caso de tabs a lo largo de toda la longitud del tejido para aumentar la rigidez.
- Influencia de la secuencia de apilado.
- Influencia de la zona de medida en el gráfico que se obtiene del ensayo.
- Influencia de la longitud inicial de grieta en la medida.
- Correlación apertura de grieta-longitud de grieta.
- Influencia del ciclo de curado y preparación superficial

G_{IC} es una propiedad mecánica (un valor admisible) de la unión adhesiva y como tal, su valor debería ser una constante independientemente del método utilizado para su determinación. Puesto que claramente el valor de G_{IC} en este ensayo es fuertemente dependiente de muchas variables, parece razonable analizar el papel que juegan dichas variables en el ensayo. Dicho análisis se ha llevado a cabo mediante la simulación numérica del ensayo y un posterior estudio paramétrico del mismo.

3. ESTUDIO PARAMÉTRICO DEL ENSAYO DE G_{IC}

Dado que experimentalmente se observa una clara influencia en la evaluación de G_{IC} de determinados aspectos geométrico o de utillaje, sería de gran interés cuantificar dicha

influencia en un estudio paramétrico.

Dado que un estudio experimental de estas características sería muy costoso, se ha desarrollado un modelo numérico simple (con Elementos Finitos) del ensayo que se desarrolla en este apartado y que se muestra en la Fig.3. El modelo numérico que se ha desarrollado para el análisis paramétrico del ensayo de la doble viga en voladizo servirá de herramienta base para la nueva propuesta de ensayo.

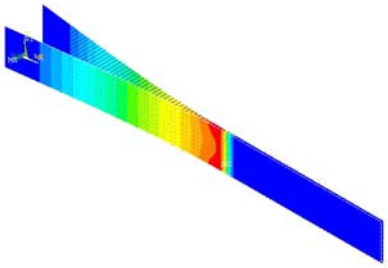


Fig. 3.- Modelo numérico del ensayo.

Un primer intento de modelización consistió en el empleo de elementos tipo muelle para modelar el comportamiento del adhesivo. Estos elementos tenían la capacidad de ser "eliminados" tras alcanzar una elongación determinada, para simular el carácter cohesivo de la capa de adhesivo. Este primer modelo presentaba problemas ya que se originaban interpenetraciones de las láminas de material compuesto por detrás del frente de grieta, razón por la cual se recurrió a un modelo de contacto. Se ha utilizado el programa ANSYS con elementos shell181 para los laminados, el par contact173–targe170 para el contacto de superficies planas y el elemento combin37 para los muelles con capacidad de desactivación alcanzada una elongación determinada. Resueltos los problemas de modelización, algunos de los resultados se muestran a continuación.

Un primer análisis efectuado para evaluar la influencia de la rigidez de la capa de adhesivo y ajustar el modelo para que represente el comportamiento experimental del ensayo, se muestra en la Fig. 4. Se representa la solución numérica del ensayo para distintos valores de la rigidez *K* del adhesivo. No se aprecia un cambio significativo en la pendiente del primer tramo elástico, por lo que la rigidez del adhesivo no juega un papel significativo en este tramo, sin embargo y puesto que la eliminación del elemento tipo muelle está fijada por un nivel de desplazamiento crítico, sí se aprecia cómo a medida que la rigidez del adhesivo disminuye, la eliminación del elemento adhesivo (y consecuentemente el avance del frente de la grieta) se produce a cargas menores.

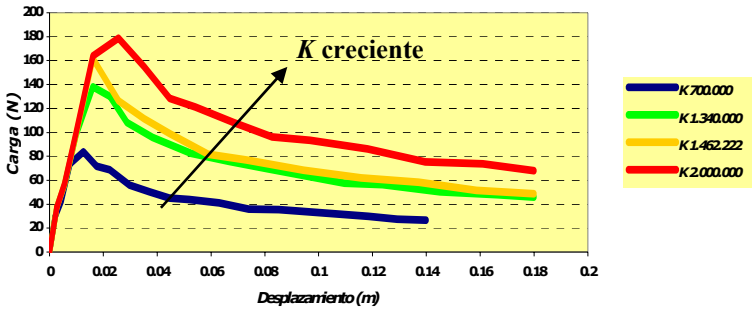


Fig. 4.- Influencia de la rigidez del adhesivo.

Un segundo análisis se realizó variando el valor de la elongación crítica de los muelles para su desaparición (y el correspondiente avance de la grieta). En la Fig. 5 se muestran

los resultados de la simulación. A medida que aumenta el valor de *R* (alargamiento crítico) hace falta mayor carga, el modelo responde bien a esta evidencia. Con este análisis se podría ajustar el valor de este parámetro para que el modelo responda fielmente a la realidad.

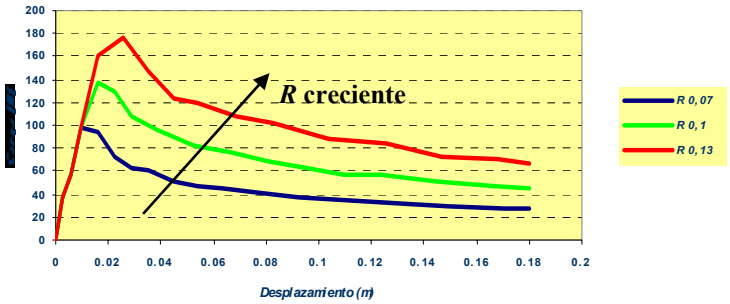


Fig. 5.- Influencia del valor de alargamiento crítico.

En la Fig. 6 se muestra la influencia en la simulación del espesor de las láminas de material compuesto que se utilizan en el ensayo (o de la rigidez de las mismas). Se muestra claramente el efecto de este cambio.

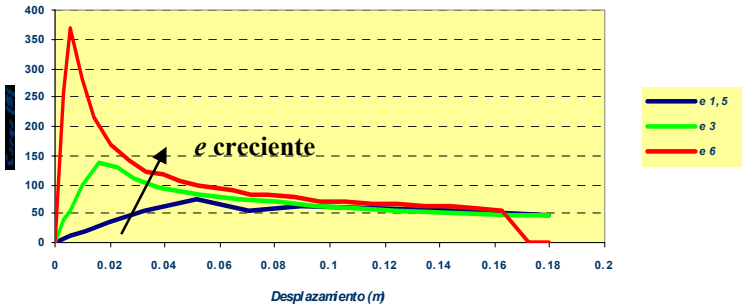


Fig. 6.- Influencia de la rigidez de los adherentes.

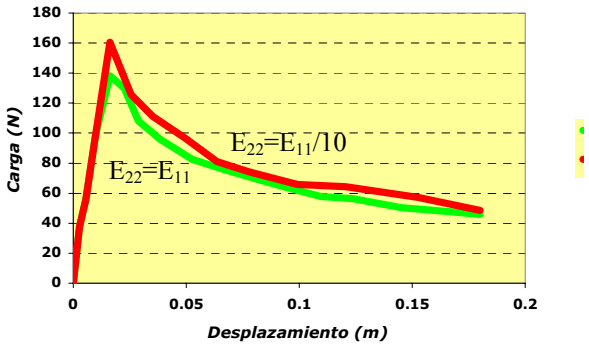


Fig. 7.- Influencia de la ortotropía de los adherentes.

En la Fig. 7 se analiza el papel del grado de ortotropía de los adherentes, se han

analizado dos configuraciones: una con un laminado con igual rigidez en las dos direcciones del plano del laminado $E_{22}=E_{11}$ y otra configuración que representa un laminado con mayor presencia de fibras en la dirección longitudinal (dirección 1) de forma que la rigidez en la dirección 1 es 10 veces superior a la rigidez en la dirección 2, $E_{22}=E_{11}/10$. En la Fig. 7 se aprecia una influencia leve de este efecto de ortotropía de los laminados, siendo en todo caso el avance de grieta algo mayor en la simulación con un grado de ortotropía más elevado.

Con este estudio paramétrico se pone de manifiesto que la rigidez de los adherentes y el valor del alargamiento crítico son los parámetros que más influencia tienen en el ensayo. La evaluación experimental de estos valores serviría para poner a punto la herramienta de simulación numérica.

4.- UNA NUEVA PROPUESTA DE ENSAYO

Una primera alternativa que minimiza la dependencia de factores geométricos como el que presenta el ensayo de la doble viga en voladizo, es la utilización de dispositivos de ensayo que hagan progresar la grieta bajo una carga constante.

Precisamente en el ámbito de la caracterización de uniones adhesivas existen ensayos de pelado a carga constante como el pelado de campana (ASTM D 3167), el pelado en T (ASTM D 1876) o el pelado tambor (ASTM D 1781), que sin embargo no son de aplicación a la determinación de G_{IC} dado que, en todos los casos, la curvatura a la que se vería sometido el laminado de material compuesto provocaría antes la rotura por flexión que por propagación de la grieta de interfase.

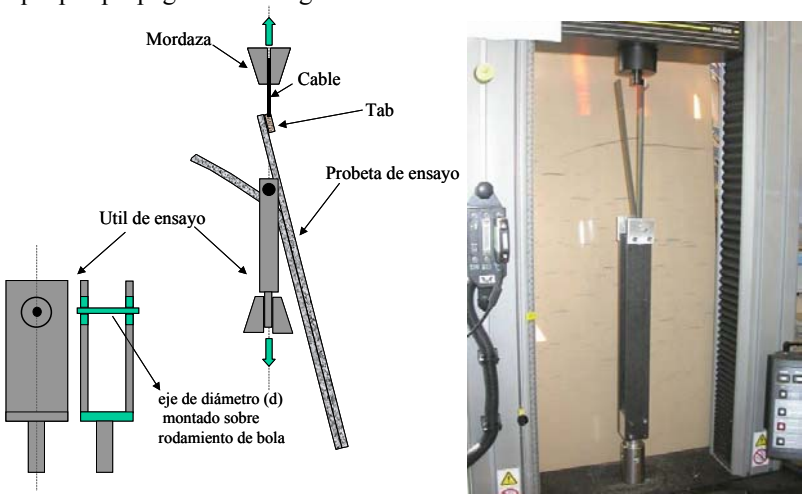


Fig. 8.- Esquema y montaje de la nueva propuesta de ensayo.

El pelado de campana está dirigido a encolados metal-metal mientras que si bien se puede utilizar el pelado de tambor para composites, éste se utiliza con exclusividad en estructura tipo *sandwich* con un laminado "piel" de pocas capas.

Una primera alternativa sencilla a los ensayos propuestos anteriormente es la que se muestra en la Fig. 8. La grieta de interfase se hace crecer introduciendo un rodillo entre ambos adherentes.

La tracción de la probeta hace que el rodillo avance entre los adherentes de forma que la distancia del frente de grieta al rodillo permanece aproximadamente constante y la fuerza que recoge la célula de carga es también aproximadamente constante tal y como se aprecia en la Fig. 9, obtenida de un ensayo real. En cualquier caso y tal y como se hace en los ensayos de pelado, tras el ensayo se procedería al cálculo de un valor medio de la carga de pelado a lo largo de una distancia fijada y a correlacionar dicho valor de la carga de pelado con el valor de G_{IC} que se pretende calcular.

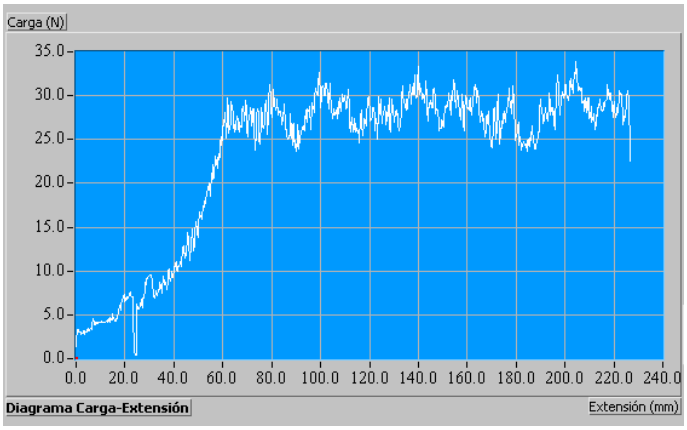


Fig. 9.- Grafica carga-desplazamiento con el nuevo dispositivo de ensayo.

Si bien queda por determinar la influencia de parámetros como: el diámetro del rodillo, velocidad de avance, influencia del rozamiento del rodillo, número y disposición del rodillo para minimizar los efectos del rozamiento, etc. Sí se ha puesto de manifiesto, al menos, que existen configuraciones de ensayo donde la carga que provoca la propagación de la grieta de interfase se puede mantener razonablemente constante.

5.- CONCLUSIONES

En el presente estudio se hace una revisión crítica de las técnicas de ensayo actuales para la determinación de la tenacidad a la fractura interlaminar G_{IC} tras poner de manifiesto que la determinación del valor de G_{IC} se realiza mediante un ensayo donde la carga que hace crecer la grieta de interfase, no permanece constante y el resultado está significativamente influenciado por parámetros como: la rigidez de los adherentes, distancias entre las que se calcula la propagación y otras variables de ensayo. Se ha realizado un modelo numérico del ensayo para entender el papel que cada parámetro juega en el desarrollo del ensayo y se han ajustado los distintos parámetros de forma que la simulación numérica represente fielmente el comportamiento del ensayo real.

Finalmente se plantea una nueva configuración de ensayo donde al menos la progresión de la grieta de interfase se realiza a una carga media constante, siendo el resultado de

este ensayo una carga media de pelado. El trabajo inmediato a realizar con la nueva configuración propuesta es correlacionar esta carga media de pelado con la tenacidad a la fractura interlaminar, estudiar con el modelo numérico, puesto a punto con el ensayo tradicional, la influencia de los parámetros geométricos que intervienen en esta nueva configuración.

AGRADECIMIENTOS

Al programa de intercambios ERASMUS por la estancia de G. Peigné en el Grupo de Elasticidad y Resistencia de Materiales.

REFERENCIAS

CHEN, L., IFJU, P.G. & SANKAR, B.V., (2001) A novel double cantilever beam test for stitched composite laminates, *J. Composite. Materials, 35, No 13. pp:1137-1149*.

CHEN, L., IFJU, P.G., SANKAR, B.V. (2001), A novel double cantilever beam test for stitched composite laminates, *Journal of Composites Materials, 35, 1137-1149*.

GERBERICH, W., YANG, W. (Eds), (2003), Interfacial and Nanoscale Failure (Vol.8), *In: Comprehensive Structural Integrity*, *I. Milne, R.O. Ritchie, B. Karihaloo (Editros-in-Chief), Elsevier Pergamon*.

HODGKINSON, J.M., (2000) Mechanical Testing of Advanced Fibre Composites. *Ed. Woodhead Publishing Limited*.

HUTCHINSON; J.W. & SUO, Z. (1992) Mixed-mode cracking in layered materials *Advances in Applied Mechanics 29, pp:63-191*.

MALYSHEV, B.M. & SALGANIK, R.L., (1965) The strength of adhesive joints using the theory of cracks. *Int. J. Fracture 26, pp:261-275*.

MANTIC, V., BLÁZQUEZ, A., CORREA, E., PARÍS, F., Analysis of interface cracks with contact by 2D BEM (Chapter), In: *Fracture and Damage of Composites, M. Guagliano and M.H. Aliabadi (Eds.), WIT Press, (en prensa)*.

MANTIC, V., BLÁZQUEZ, A., PARÍS, F., MCCARTNEY, N.L., (2002) Analysis of delamination in 0/90 symmetric laminates by BEM, *IABEM 2002, Proceedings of International Association for Boundary Elements (CD), The University of Texas, Austin*.

MANTIC, V., PARÍS, F., (2004) Relation between SIF and ERR based measures of fracture mode mixity in interface cracks, *Int. Journal of Fracture, 130, pp:557-569*.

MANTIC, V., PARÍS, F., CORREA, E., (2004), On fracture mode mixity measures in interface cracks. An application to BEM analysis of fibre/matrix debonding in composites, *Proceedings of the 2004 Int. Conf. on Computational & Experimental Engineering & Sciences, Madeira, A. Tadeu, S.N. Atluri (Eds.), ICCES'04(CD)*.

W. GERBERICH AND W. YANG eds. (2003), Interfacial and Nanoscale Failure, *Vol. 8 of Comprehensive Structural Integrity, Elsevier Science,*.

WHITNEY J., DANIEL, I.M, BYRON PIPES, R., (1984) Experimental Mechanics of Fiber Reinforced Composite Materials. 1984

Nuevo Sensor Multistar® – DSC midiendo sub-microwattios

R.Riesen, J. E.K. Schawe
Mettler-Toledo GMBH, CH-8603 Schwerzenbach, Switzerland.

F.Català
Mettler-Toledo SAE, 08908 L'Hospitalet de Llobregat, España.

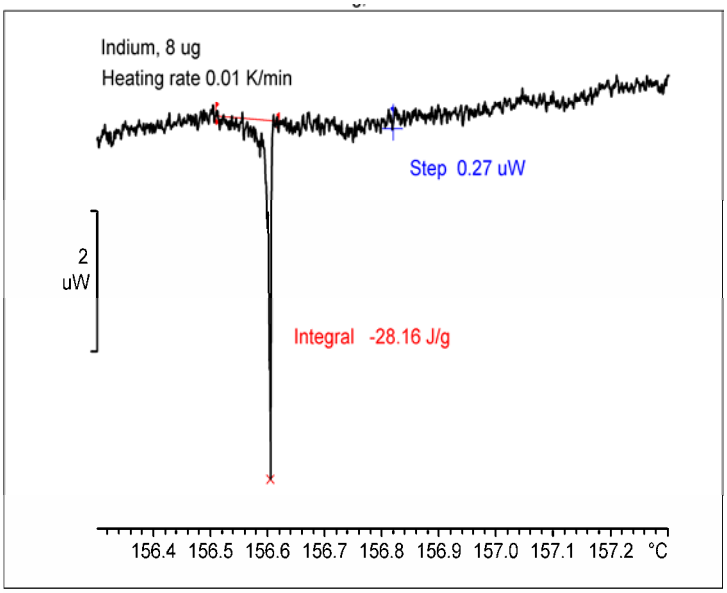
RESUMEN

Mettler-Toledo presenta el nuevo sensor para DSC de alta sensibilidad HSS7. Mediante el uso de alta tecnología se ha conseguido incorporar 120 termopares en série, distribuidos en forma de estrella y protegidos con una capa cerámica. De esta forma se consigue una gran sensibilidad, estabilidad de línea base y robustez.

1. INTRODUCCIÓN

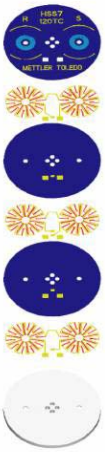
Con el Nuevo sensor HSS7 de alta sensibilidad, METTLER TOLEDO abre nuevas posibilidades. Gracias a una idea patentada se ha conseguido un enorme aumento en sensibilidad con un ruido de fondo muy pequeño sin una pérdida significativa de resolución. En lugar de utilizar 56 termopares (como en el caso del sensor FRS5, todavía disponible), el nuevo sensor mide el flujo de calor con 120 termopares. En le nuevo diseño, los termopares se disponen en 3 niveles, en cada nivel formando una estrella (Multistar®).
Además, el sensor HSS7 utiliza un nuevo material cerámico de mayor resistencia térmica. Esto permite un incremento adicional en sensibilidad en el intervalo de temperatura baja.
La medida del flujo de calor con un diseño en forma de estrella se ha mantenido. De esta forma, el flujo de calor hacia la muestra y hacia el crisol de referencia se mide de forma individual con múltiples termopares debajo y entorno a los crisoles. Esto minimiza la influencia de los gradientes de temperatura a través del sensor, especialmente durante el calentamiento o enfriamiento, y por consiguiente se obtiene una gran estabilidad de la línea base.
El sensor se puede cambiar fácilmente y los módulos DSC antiguos del sistema STARe se pueden equipar con el nuevo sensor.

El sensor Multistar® combina la mayor la sensibilidad, resolución y estabilidad de línea base con un ruido de fondo mínimo. Todo ello abre las puertas del DSC al mundo de los recubrimientos finos y transiciones vítreas débiles (polímeros), tamaños de muestra muy pequeños (muestras forenses, farmacéuticas) y disoluciones diluidas (transiciones bio). Se muestran ejemplos en estos campos de aplicación.



El pico de fusión del indio es utilizado muy frecuentemente para caracterizar sensores DSC. Para demostrar la excelente sensibilidad del sensor HSS7, una muestra muy pequeña de indio (8 µg) se ha medido con un programa de calentamiento muy lento (0.01 K/min). En la curva DSC se observa el pequeño pico, muy estrecho y con un ruido de fondo muy pequeño.

El pico de indio tiene una altura de 5.08 µW con una anchura a media altura de 0.0038 K. El mayor ruido de fondo de pico a pico es inferior a 0.3 µW; el ruido de fondo RMS es 0.06 µW.



El uso de varios termopares en serie aumenta la sensibilidad de la medida. Para incorporar un total de 120 termopares se ha diseñado un sensor multicapa.

En el esquema adjunto se pueden ver los tres niveles de termopares distribuidos en forma de estrella para mayor estabilidad de la línea base.

Una capa cerámica protege los termopares para mayor robustez.

Evaluación de la influencia de parámetros de probeta en las propiedades a tracción de un material compuesto carbono/epoxi

J.G. Carrión, J.M.Pintado
Área de Materiales Compuestos, Departamento de Materiales y Estructuras, Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial "Esteban Terradas" (INTA), Torrejón de Ardoz-Madrid, España.

RESUMEN

Como parte de una experiencia de ensayo interlaboratorio sobre el método ASTM D3039, se ha efectuado la caracterización de propiedades a tracción sobre un material compuesto carbono/epoxi en el que se han variado alguno de los parámetros establecidos en la norma citada, con el fin de evaluar su incidencia en los valores obtenidos. En concreto, se ha introducido como variable la geometría de los tacones de probeta, utilizando tacones rectos, en lugar de biselados y, añadiendo, además, el efecto del espesor de tales suplementos. Otro aspecto analizado atañe a la configuración (secuencia de apilamiento) del material, habiéndose introducido sendas capas a 90˚ como láminas exteriores, con idea de comprobar si estas capas contribuyen a aumentar la resistencia del material, minimizando el efecto pernicioso del mecanismo explosivo de rajado longitudinal mediante el que se verifica la rotura de las probetas unidireccionales. Como conclusiones principales del estudio, se ha confirmado la validez de la sustitución de tacones rectos por biselados, con una cierta influencia del espesor del tacón, y se ha comprobado que la introducción de las capas a 90˚ como láminas exteriores permite aumentar la resistencia a tracción del laminado.

1. INTRODUCCIÓN

La realización de experiencias interlaboratorio se utiliza como herramienta común de contraste de Sistemas de Calidad, pero en el presente trabajo se ha empleado más como herramienta de apoyo para el estudio de problemas concretos de comportamiento en materiales compuestos de interés aeroespacial; en otras palabras, se ha pretendido aplicar el potencial y experiencia de diferentes grupos de trabajo evaluando los mismos objetivos.

Desde el Área de Materiales Compuestos del INTA se ha promovido una experiencia interlaboratorio basada en la norma ASTM de tracción (ASTM D3039, 2000), aplicada sobre un material compuesto carbono/epoxi de uso aeronáutico, concretamente el material AS4/8552, fabricado en España por *Hexcel Composites S.L.*. La experiencia se ha dividido en dos grupos:

1) estudio estadístico de resultados con una configuración estándar;
2) comprobación del efecto de la introducción de cambios sobre la configuración estándar.

El caso que va a analizarse en este trabajo corresponde con el segundo de los grupos, aunque los resultados del primer grupo han servido como referencia para la comparación.

En la producción de resultados para este trabajo han participado siete laboratorios, incluyendo al del Área de Materiales Compuestos del INTA. El total de laboratorios implicados en la experiencia interlaboratorio ha sido doce.

1.1 Condiciones de la norma ASTM D3039 para las probetas de ensayo

En la norma ASTM D3039 se establece que las probetas para la obtención de resultados de propiedades a tracción, en laminados unidireccionales con la fibra orientada a 0°, deben tener unas dimensiones básicas de 250 x 15 x 1 mm, con soporte lateral de tacones de fibra de vidrio de 56 x 15 x 1,5 mm adheridos al laminado, mecanizados formando un ángulo (bisel), desde 7° a 90°, desde el extremo interior.

1.2 Variación de la geometría y espesor de los tacones

La razón que motiva el uso de tacones biselados radica en que los tacones rectos (no biselados, o "biselados" a 90°) inciden en el desarrollo de esfuerzos de pelado en el adhesivo que une tacón a panel, conduciendo a un fallo en la probeta por sobretensión interlaminar en la primera capa del laminado y propiciando el desencolado del mismo adhesivo, lo que conlleva a valores de resistencia irrealmente bajos. Este fenómeno es más probable en laminados unidireccionales, y no en laminados cruzados o cuasi-isótropos.

Sin embargo, el mecanizado de tacones para practicar el bisel es una operación costosa en tiempo y herramienta, mereciendo la pena evaluar la incidencia del uso de tacones no biselados para materiales de uso corriente, especialmente si se prevén campañas extensas de caracterización.

Otro factor de interés económico al respecto de los tacones es el espesor. Si bien la norma recomienda 1,5 mm, el uso de tacones de diferentes espesores puede convenir, en momentos en los que no se dispone de material curado de fibra de vidrio con ese espesor, para agilizar la obtención de datos de diseño en tracción.

Sin duda, la mejor de las opciones sería poder prescindir de los tacones, tal como se comenta en el MIL-HDBK-17, siempre que no se trabaje con laminados sólo unidireccionales e interponiendo algún tipo de capa rugosa (papel de lija) entre mordaza y probeta. La pérdida de resistencia a tracción de laminados unidireccionales ha sido comprobada en otras experiencias interlaboratorio efectuadas por el INTA (Pintado et al., 1997).

1.3 Introducción de capas a 90° en los laminados

En una referencia tan prestigiosa como el MIL-HDBK-17 se afirma que el empleo de laminados exclusivamente unidireccionales sólo excepcionalmente, y no habitualmente, conduce a la obtención de buenos valores de diseño. En su lugar, se propone la conveniencia de sustituir los laminados exclusivamente unidireccionales por configuraciones equilibradas 0/90 ó 0/±45, a partir de las cuales deducir, mediante programas de cálculo, las propiedades del material compuesto a nivel de lámina. Se menciona, incluso, como el empleo de estos tipos de laminados pueden obviar la

utilización de tacones adheridos (pero ensayando con máquinas que posean mordazas de apriete hidráulico).

La sobretensión interlaminar de las capas a 0° explicada para el caso de los tacones es una de las razones, pero también lo es el que en los laminados unidireccionales el fallo sea de tipo explosivo o por rajado longitudinal, ya sea en la zona galgada o en la totalidad de la probeta ensayada. En este sentido, la presencia de una capa a 90°, como capa más externa, en los laminados, supone la presencia de una capa adicional de resina, que ayuda a contener las fibras, retardando el desarrollo del rajado y aumentando, de esta forma, la resistencia máxima alcanzable.

No hay que olvidar que la presencia de capas externas distintas de 0°, condicionan los valores de módulo elástico y alargamiento, puesto que la medición de tales propiedades se realiza con dispositivos (extensómetros mecánicos o galgas extensométricas adheridas) emplazados, precisamente, en las capas externas.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales y equipamiento

El trabajo se ha realizado sobre probetas de resina epoxi 8552, reforzada en forma continua con fibra de carbono de alta resistencia AS4. Las probetas se han obtenido a partir de paneles laminados de cinta unidireccional preimpregnada, curada en autoclave de acuerdo con las instrucciones del fabricante, lo que, brevemente, suponen ciclos de dos horas a 180°C (más rampas de calefacción y enfriamiento en torno a 2°C/min), con aplicación simultánea de 6 bares relativos.

A cada panel curado se le adhirieron tiras de material vidrio/epoxi 120GLASS/8552, previamente obtenidas también mediante laminación y curado, y cortadas a la medida aproximada de la longitud de los tacones (56 mm). Dichas tiras se encolaron a los paneles de AS4/8552 con adhesivo filme FM300, de *CYTEC*, en ciclos de 1,5 horas a 180°C y 2 bares de presión relativa.

Todos los ciclos de curado se llevaron a cabo en un autoclave *Scholz*, y la labor de corte y apilamiento secuencial de láminas fue efectuada por personal del Área de Materiales Compuestos del INTA.

Los paneles encolados se cortaron en una máquina cortadora *Venus-Gusmer*, modelo CSCM-53, diseñada para el corte recto simultáneo de un número determinado de probetas, definido por el ancho total del panel y el ancho necesario de cada probeta, y que es variable en función del número de discos de corte disponibles y la separación establecida, de forma constante o no, entre ellos mediante separadores de acero inoxidable. Los discos de corte son discos de acero con filos de diamante sinterizado, fabricados por *Pomdi*. El número total de probetas extraídas de cada panel fue de diecisiete.

2.2. Distribución de probetas de ensayo entre laboratorios

Las probetas de ensayo fueron numeradas secuencialmente y repartidas al azar entre los laboratorios, formando grupos con características comunes; dicho de otra forma,

manteniendo configuraciones o tipos de tacón, se formaron los grupos a partir de paneles distintos (véase Tabla 1).

La numeración de las probetas permitía mantener la trazabilidad y así no solamente se podían estudiar los resultados considerando el conjunto de probetas agrupadas, sino extrapolarlos a sus paneles de partida, de los que se habrían caracterizado propiedades fisicoquímicas relacionadas con las mecánicas, especialmente el contenido volumétrico en fibra (V_f). Las probetas, numeradas y agrupadas en grupos de quince, fueron enviadas a los laboratorios que manifestaron su interés en participar en la experiencia interlaboratorio y ofertaron el trabajo a realizar.

2.3. Matriz de ensayos

De acuerdo con la distribución de probetas comentada en el punto anterior, la Tabla 1 resume la matriz de ensayos ejecutada en este trabajo sobre el material carbono/epoxi AS4/8552.

Ensayo	Propiedades de ensayo	Configuración del laminado	Tipo de tacón[1,2]	Grupo de ensayo[3]	Nº de probetas de ensayo	Paneles de origen
Tracción según ASTM D3039	▪ Resistencia ▪ Módulo de Young ▪ Alargamiento a rotura	$[0]_6$	RF	G2	15	4N/12
				P3	15	4N/19 4N/27
			RG	C2	15	4N/10
				D2	15	4N/11
				N2	15	4N/18
				P2	15	4N/26 4N/40
		$[90/0_3]_s$	B	A2	15	4N/30
				E2	15	4N/31
				P4	15	4N/32
				P5	15	4N/33
			RG	P6	15	4N/34
				P7	15	4N/35
			RF	P8	15	4N/36
				P9	15	4N/37

Notas:
[1] B = biselado 7°, espesor 1,5 mm; RF = recto, 0,95 mm de espesor; RG = recto, 1,7 mm de espesor.
[2] No está incluida la combinación "$[0]_6$+B", que no es objeto del presente trabajo.
[3] Las claves alfabéticas corresponden a diferentes laboratorios de ensayo, que no van a ser identificados; el número identifica cada grupo concreto.

Tabla 1. Matriz de ensayos.

2.4. Acondicionamiento previo a los ensayos mecánicos

Puesto que lo que se pretendía era evaluar aspectos muy concretos (introducción de capas perpendiculares y geometría de los tacones), se propuso un tratamiento de secado con objeto de eliminar de los ensayos la influencia de las condiciones ambientales,

derivadas de la ubicación geográfica de los laboratorios participantes, en caso de que el tiempo transcurrido desde la recepción de las probetas hasta su ensayo fuera suficientemente prolongado como para que se produjera absorción de humedad, lo que hubiera podido influir en los resultados.

El tratamiento consistió, a grandes rasgos, en someter a las probetas a un secado a 70°C durante cuatro días, más periodos de 24 horas a 90°C, comprobando el cumplimiento de un criterio de pérdida de peso (diferencia entre pesadas sucesivas, a partir del final del secado a 70°C ,menor de 0,5 miligramos por gramo de muestra).

2.5. Ensayos mecánicos y otras pruebas

Los ensayos mecánicos de los grupos evaluados por el Área de Materiales Compuestos del INTA se efectuaron en una máquina *Instron*, modelo 5882, con célula de carga de 50 kN y utilizando un extensómetro biaxial (también de *Instron*) para la medida de módulo elástico y alargamiento a tracción. Las características del equipamiento empleado por el resto de grupos de ensayo fue reportado por las instituciones correspondientes y se resumen en la Tabla 2, junto con las de los equipos del INTA.

Grupo de ensayo	Máquina de ensayo	Apriete de mordazas	Dispositivo de medida de módulos y deformaciones
A	Electromecánica	Manual	Galgas adheridas
C	Hidráulica	Ajustable	Galgas adheridas
D	Hidráulica	Ajustable	Extensómetro
E	Hidráulica	Manual	Extensómetro
G	Electromecánica	Manual	Extensómetro
N	Hidráulica	Ajustable	Extensómetro
P	Electromecánica	Manual	Extensómetro

Tabla 2. Resumen de características del equipamiento de ensayo de los participantes en la experiencia de laboratorio objeto del trabajo

Además de los ensayos de tracción, se seleccionaron porciones de los paneles de partida de las probetas para obtener V_f, además de otras propiedades, como la densidad o el contenido en microvacíos. En particular, los valores de V_f se obtuvieron por el procedimiento de digestión ácida, tal como prescribe la norma EN 2564 (BS EN 2564, 1998); los resultados se muestran en la Tabla 4, descrita en el apartado siguiente.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados de los ensayos mecánicos se basa en las Tablas que se presentan en este apartado.

La Tabla 3 muestra los resultados experimentales directos (no normalizados) de cada grupo de ensayos, además de los que corresponden a los conjuntos de grupos que comparten la misma condición (configuración del laminado y tipo de tacón). Para aligerar el contenido de la Tabla, no se han incluido los valores de desviación estándar de las muestras, aunque sí los coeficientes de variación, que dan idea de la dispersión de los resultados.

Configuración del laminado	Tipo de tacón	Grupo de ensayo	Propiedad ensayada					
			Resistencia		Módulo de Young		Alargamiento a rotura	
			Valor medio	C.V.	Valor medio	C.V.	Valor medio	C.V.
			(MPa)	(%)	(GPa)	(%)	(%)	(%)
$[0]_6$	RF	G2	1916	5,96	138	4,41	-	-
		P3	1929	6,99	127	3,63	1,49	7,36
Promedio de los grupos			***1922***	***6,40***	***132***	***6,05***	-	-
$[0]_6$	RG	C2	1924	8,29	128	1,56	1,43	8,12
		D2	2124	8,51	146	2,94	1,47	8,01
		N2	2026	7,21	146	3,07	1,33	4,65
		P2	1976	5,55	128	1,54	1,55	4,61
Promedio de los grupos			***2012***	***8,20***	***137***	***7,11***	***1,44***	***8,46***
$[90/0_3]_s$	B	A2	1573	6,67	109	1,85	1,44	6,67
		E2	1374	11,2	97	1,08	1,32	9,61
		P4	1541	6,17	96	2,06	1,59	6,78
		P5	1515	4,81	98	1,28	1,53	5,55
Promedio de los grupos			***1501***	***8,82***	***100***	***5,55***	***1,47***	***9,91***
$[90/0_3]_s$	RG	P6	1578	7,04	98	1,71	1,50	5,64
		P7	1593	3,62	99	2,66	1,50	3,13
Promedio de los grupos			***1585***	***5,51***	***99***	***2,32***	***1,50***	***4,48***
$[90/0_3]_s$	RF	P8	1572	3,23	98	2,66	1,50	4,56
		P9	1575	5,66	99	1,79	1,49	5,02
Promedio de los grupos			***1573***	***4,53***	***98***	***2,31***	***1,50***	***4,72***

Tabla 3. Resultados de los ensayos s. ASTM D3039 de cada grupo de probetas

Para poder valorar la importancia de las capas externas a 90° en la resistencia a tracción, es preciso tener en cuenta que los grupos de ensayo con configuración $[90/0_3]_s$ poseen dos capas más que los unidireccionales (ocho, en lugar de seis), luego sus menores valores medios de resistencia se deben a que la sección resistente de las probetas es mayor, rebajando el cociente carga/sección. Para corregir este efecto, se "normalizan" los valores de resistencia al número de capas a 0° multiplicando por 8/6, lo que rinde los valores corregidos que se muestran en la Tabla 4.

Resistencia normalizada a 6 capas a 0°	Grupo de ensayo							
	$[90/0_3]_s$ + B				$[90/0_3]_s$ + RG		$[90/0_3]_s$ + RF	
	A2	E2	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Valor medio (MPa)	2098	1832	2055	2021	2103	2124	2096	2100
C.V. (%)	6,67	11,18	6,17	4,81	7,04	3,62	3,23	5,66
Promedio de los grupos								
Valor medio (MPa)	***2001***				***2114***		***2098***	
C.V. (%)	***8,82***				***5,51***		***4,53***	

Tabla 4. Resistencia a tracción normalizada a 6 capas a 0° para los grupos de probetas con configuración $[90/0_3]_s$.

En la Tabla 5 se observan los resultados trasladados al panel de partida de las probetas correspondientes para poder valorar la homogeneidad de la muestra ensayada.

Configuración del laminado	Tipo de tacón	Panel	Vf (%)	Propiedad ensayada					
				Resistencia		Módulo de Young		Alargamiento a rotura	
				Valor medio	C.V.	Valor medio	C.V.	Valor medio	C.V.
				(MPa)	(%)	(MPa)	(%)	(MPa)	(%)
$[0]_6$	RF	4N/12	63,2	1940	5,36	136	4,77	-	-
		4N/19	64,0	1992	5,93	130	4,76	-	-
		4N/27	63,9	1834	5,28	132	7,81	1,51	10,8
$[0]_6$	RG	4N/10	64,7	2057	6,81	137	6,96	1,45	5,42
		4N/11	62,3	2121	5,47	136	7,17	1,50	5,28
		4N/18	63,2	1916	11,2	138	7,31	1,37	11,1
		4N/26	64,0	2005	5,97	137	7,21	1,47	8,95
		4N/40	64,0	1958	8,34	136	8,02	1,42	9,25
$[90/0_3]_s$	B	4N/30	61,3	1502	8,99	100	5,20	1,46	9,17
		4N/31	62,4	1525	9,97	100	5,94	1,52	11,6
		4N/32	61,3	1502	6,87	101	6,16	1,44	9,09
		4N/33	62,3	1475	9,71	99	5,31	1,46	9,53
$[90/0_3]_s$	RG	4N/34	61,1	1625	3,88	100	1,96	1,52	3,51
		4N/35	62,1	1545	5,92	98	2,07	1,48	4,97
$[90/0_3]_s$	RF	4N/36	61,5	1579	3,22	97	2,32	1,51	3,48
		4N/37	62,2	1568	5,66	99	1,93	1,48	5,64

Tabla 5. Resultados de los ensayos s. ASTM D3039 trazados a panel de origen

Los datos mostrados en las Tablas permiten establecer diferentes puntos de análisis. El primero se centraría en las diferencias entre los centros de ensayo, mientras que la comparación de condiciones de probeta y su influencia en los resultados, constituiría un segundo frente de discusión.

3.1. Comparación de resultados entre laboratorios

Un hecho que llama la atención, y que justifica la realización de experiencias de comparación interlaboratorio, es comprobar cómo, ensayando según una misma norma, y suponiendo el perfecto estado de calibración de los equipos de medida, hay tendencias diferentes en los resultados. En particular, puede verse cómo, en los grupos "$[0]_6$+RG", dos de los laboratorios dan valores de resistencia por encima de 2000 MPa, y los otros dos por debajo, repitiéndose esta misma tendencia, para los módulos de Young (146 GPa frente a 128 GPa). Las diferencias en los equipos de ensayo, mostradas en la Tabla 2, no arrojan ninguna información determinante que explique esta variabilidad.

Cabe significar que la traslación de estas diferencias a los paneles de procedencia sugeriría una heterogeneidad atribuible al material de partida bastante discutible; por ejemplo, el panel 4N/18, con un V_f promedio para el grupo, posee una resistencia a tracción anómalamente inferior al resto, rindiendo un coeficiente de variación muy alto (fruto, precisamente, de las diferencias en los valores de las probetas individuales).

Otro dato notable es el que muestra el grupo E2, según el cual la resistencia a tracción para el grupo de probetas es un 10% inferior al resto, rebajando el valor medio del conjunto de grupos y aumentando su dispersión. Curiosamente, el alto coeficiente de variación de ese grupo, atípico para esta propiedad en los materiales compuestos, no ha llevado a ningún análisis que lo justifique o a identificar alguna probeta rechazable.

Finalmente, destacar el alargamiento a rotura como propiedad más sujeta a discusión según el método experimental. Aunque los promedios muestren alta concordancia, los coeficientes de variación son, en algunos casos, bastante apreciables.

3.2. Comparación según las condiciones de probeta

Los valores de resistencia mostrados en las Tablas 3 y 4 indican una clara influencia de los parámetros investigados sobre esta propiedad a tracción. Teniendo en cuenta que el valor promedio de resistencia en la condición "$[0]_6$+B", no expuesta aquí, es de 1939 MPa, la tendencia observada es que los tacones rectos más gruesos rinden mayor resistencia que los tacones rectos de menor espesor, y éstos mayor que los biselados, lo que resulta más patente en los grupos de probetas con configuración no unidireccional que en las puramente monolíticas. De la misma forma, la introducción de capas a 90° en los extremos del laminado aumenta el nivel de resistencia alcanzado por las probetas unidireccionales, que sólo se obtiene en éstas si se emplean tacones rectos gruesos.

4. CONCLUSIONES

1) Es correcto, al menos para el tipo de material compuesto investigado (habría que ver qué sucede para fibras más rígidas o matrices menos tenaces), sustituir los tacones biselados por rectos en la obtención de valores de diseño en tracción según la norma ASTM D3039.
2) La introducción de capas a 90° en los extremos de un laminado unidireccional, para minimizar el fenómeno del rajado longitudinal, aumentan el valor de resistencia a tracción que puede obtenerse según el método de la norma ASTM D3039, y para el material investigado. No obstante, los valores de módulo y alargamiento no serían los correspondientes a la configuración unidireccional, debiendo recurrir a algún tipo de cálculo para su obtención de forma indirecta.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a sus compañeros del Área de Materiales Compuestos del INTA su ayuda en la experimentación, y en particular a D. José Mª Brañas y D. Florencio Priego, por el esfuerzo realizado en la fabricación de las probetas utilizadas.

REFERENCIAS

ASTM D3039M (2000) Standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials.

PINTADO, J.M. et al. (1997) Round Robin test on tensile properties for EN2561 specimens, en *Proc. of 18th Int. SAMPE Europe Conference, París 1997, pp.399-400*.

THE COMPOSITE MATERIALS HANDBOOK-MIL 17 (versión E) Guidelines for characterization of structural materials, pp 2-70, 2-72. Technomic Publishing Co.

BS EN 2564 (1998) Carbon fibre laminates; determination of the fibre, resin and void contents.

ENSAYO DE DOBLE VIGA EN VOLADIZO PARA LA PROPAGACIÓN DE GRIETAS INTERLAMINARES EN MODO I EN MATERIALES COMPUESTOS: ESTUDIO EXPERIMENTAL COMPARATIVO EN TRES LABORATORIOS

J. Vicens*, I. Baraibar[†], G. Blanco[‡], J.A. Viña[‡], F. Cabrerizo[†], B. Corbella*, N. Blanco*, A. Fernández Canteli[‡], A. Argüelles[‡], J.M. Pintado[†], J. Costa*

*AMADE, Universitat de Girona, Escola Politècnica Superior

[†]Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA)

[‡] Departamento de Construcción e Ingeniería, Universidad de Oviedo

RESUMEN

En el presente trabajo se presentan los resultados de una ronda de comparación de metodologías y resultados del ensayo de doble viga en voladizo (*Double Cantilever Beam, DCB*) realizada en tres laboratorios, Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA), Universidad de Oviedo (UniOvi) y Universidad de Girona (UdG), para la determinación de las propiedades de iniciación y propagación de grieta en modo I en materiales compuestos de fibra de carbono y matriz orgánica. Este trabajo se ha realizado en el marco de un proyecto de investigación del Programa Nacional de Materiales dedicado al estudio de la formación y propagación de grietas interlaminares en materiales compuestos (MAT2003-09768-C03). Los objetivos de este trabajo son analizar el método de ensayo, las dificultades de su aplicación, la variabilidad de los resultados obtenidos a través de distintos métodos de cálculo y elucidar cuál de ellos es el más consistente y conlleva menor dispersión entre laboratorios. Asimismo, se han analizado diversas variantes de utillajes para la aplicación de la carga. Para la realización de los ensayos se ha dispuesto de tres lotes de probetas de fibra de carbono y matriz de epoxi suministrados por el INTA y cuya composición era desconocida para los demás laboratorios. En este artículo se comentan los aspectos más críticos del ensayo experimental identificados por los distintos laboratorios, en qué forma se han solucionado éstos, qué influencia ejercen sobre los resultados finales y qué métodos de cálculo utilizados se recomiendan para el tratamiento de los datos.

1. INTRODUCCIÓN

El uso de materiales compuestos laminados ha experimentado un auge muy importante en los últimos años, principalmente por el interés de los sectores tecnológicamente más avanzados en su uso, debido a sus excelentes propiedades mecánicas. A diferencia de materiales históricamente utilizados, como los metales, cuyo comportamiento es perfectamente conocido a través de la experiencia y uso, en los materiales compuestos laminados aún existen lagunas en el conocimiento de su conducta y modos de fallo. Uno de los problemas más importantes que se pueden presentar es el despegue de dos láminas adyacentes. Este fenómeno de daño, conocido como deslaminación, es responsable de muchos de los problemas de los compuestos laminados, tales como la pérdida de resistencia y rigidez, y además puede favorecer la aparición de otros modos

de daño. El objetivo del presente trabajo es comprobar la reproducibilidad del ensayo de Doble Viga en Voladizo (conocido como DCB por sus siglas en inglés, *Double Cantilever Beam*) para la determinación de la tenacidad a la fractura bajo propagación de grietas interlaminares en modo I (G_{Ic}), basado en la norma ASTM D 5528 (2001). Asimismo se analizan los aspectos más subjetivos de la realización del ensayo y los parámetros que pueden introducir mayor variabilidad en los resultados finales. Finalmente, se analiza el comportamiento de las distintas variaciones de utillajes y su posible influencia en los resultados finales. La ronda de ensayos se llevó a cabo entre el Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA), la Universidad de Oviedo (UniOvi) y *Universitat de Girona* (UdG) dentro del Programa Nacional de Materiales (MAT2003-09768-C03). Los ensayos se realizaron independientemente en cada laboratorio para posteriormente comparar y analizar los resultados experimentales. Los laboratorios ensayaron tres lotes de probetas suministradas por INTA de material compuesto con fibra de carbono unidireccional y matriz epoxi. Los laboratorios excepto el fabricante desconocían la composición y las propiedades mecánicas de los materiales a ensayar.

2. TRABAJO EXPERIMENTAL

2.1 El ensayo DCB. Generalidades

El ensayo DCB es un ensayo ampliamente utilizado para la determinación de la tenacidad a la fractura en modo I de iniciación y de propagación. Consiste en un ensayo a tracción perpendicular a la dirección longitudinal de la probeta con un inserto inicial en su plano medio, tal como se observa en el esquema de la fig.1. Los brazos de la probeta se estiran perpendicularmente a la dirección de las fibras y se continúan separando hasta el inicio del crecimiento de grieta con el fin de determinar la tenacidad a la fractura de propagación.

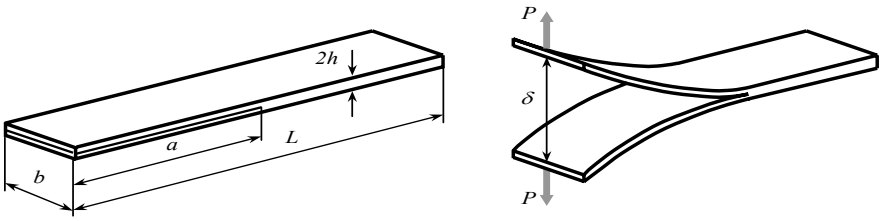


Fig. 1- Esquema del ensayo Double Cantilever Beam (DCB)

2.2 Procedimiento experimental

Cada laboratorio ensayó tres lotes de probetas de distintos materiales que fueron manufacturados por el laboratorio INTA. Los paneles fueron laminados, siguiendo las especificaciones de la industria aeronáutica, utilizando una película desmoldeante como grieta iniciadora, situándose ésta en el plano medio del laminado. Las probetas empleadas se cortaron de dichos paneles de manera que sus dimensiones nominales correspondieron a una anchura media b = 25 mm y un espesor medio $2h$ = 6 mm. Previamente al ensayo, las probetas se sometieron a un acondicionamiento térmico para minimizar el efecto de las condiciones ambientales y conseguir un estado común de los materiales en los tres laboratorios.

Siguiendo las especificaciones de la norma ASTM D5528-01 y con el fin de obtener un frente de grieta reproducible y eliminar el efecto de una probable acumulación de resina en el frente de grieta que alterase los resultados de G_{Ic} de iniciación, se realizó una propagación de la grieta inicial en modo I previa al ensayo. Posteriormente, y sin retirar la probeta del utillaje, se mantuvo el ensayo a una velocidad de 1 mm/min hasta el inicio de la propagación, detectada mediante la disminución de la carga, y se continuó aumentando el desplazamiento hasta llegar a un crecimiento de la grieta de 50mm. Una vez alcanzada la distancia deseada se descargó la probeta a una velocidad superior a la de carga. De acuerdo con la norma ASTM se deben recoger los valores de carga y desplazamiento durante todo el ensayo además de los resultados de propagación, que consisten en la carga y desplazamiento justo cuando el frente de grieta cruza las marcas de propagación indicadas en los bordes de la probeta. El control de la propagación la deben realizar dos técnicos, uno de los cuales controla la evolución de la grieta con ayuda de una lupa de aumento, mientras el otro almacena los datos cuando su compañero se lo indica.

Para el análisis de resultados y obtención de la tenacidad a la fractura en modo I a rotura, primero se debe representar para cada probeta la curva carga-desplazamiento, identificando los puntos de no-linealidad (nl), carga máxima (máx) y 5% de incremento de la flexibilidad (5%) tal como se aprecia en la Fig.2.

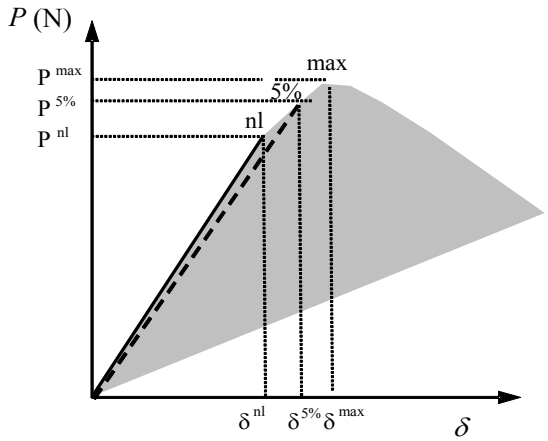


Fig.2- Esquema de la curva carga-desplazamiento

En este trabajo sólo se considerará el punto máximo de carga ya que es el menos subjetivo debido a su independencia del grado de aumento de la curva para obtenerse su valor, y los puntos de propagación.

Así, para el cálculo de G_{Ic} mediante el ensayo DCB pueden utilizarse tres métodos de cálculo. Según el método de la teoría de vigas corregida (MBT), la tenacidad a la fractura por tracción viene dada por:

$$G_I = \frac{3P\delta}{2b(a+\Delta)} \tag{1}$$

donde Δ corresponde a la abscisa en el origen cuando se representa gráficamente la raíz cúbica de la flexibilidad C en función de la longitud de grieta a. La flexibilidad es la relación entre el desplazamiento, δ, del cabezal de la máquina de ensayo y la fuerza aplicada a cada momento P. Para el cálculo de G_{Ic} según la calibración de la flexibilidad (CC) se utiliza la expresión:

$$G_I = \frac{nP\delta}{2ba} \tag{2}$$

en la que n corresponde a la pendiente del gráfico que representa el logaritmo decimal de la flexibilidad, C, en función de la longitud de grieta, a. Para la calibración de la flexibilidad modificada (MCC) se utiliza la expresión:

$$G_I = \frac{3P^2C^{2/3}}{2A_1bh} \tag{3}$$

donde A_1 es la pendiente obtenida del gráfico correspondiente al cociente entre la longitud de grieta, a, y la mitad del espesor, h, de cada probeta en función de raíz cúbica de la flexibilidad, C.

3. RESULTADOS EXPERIMETALES

A continuación se presentan los resultados medios obtenidos en cada laboratorio para cada lote de distinto material. Para facilitar su identificación se utilizó la nomenclatura 3M, 4C, 4N para diferenciar cada uno de los lotes de distinto material.

3.1 Resultados de la tenacidad a la fractura de iniciación

En este apartado se muestran los resultados obtenidos (figuras 3 a 5) por cada laboratorio y para cada tipo de material, clasificados por método de cálculo. Los resultados se han obtenido utilizando los valores de carga máxima y su correspondiente desplazamiento que indican el inicio de la deslaminación del material ensayado.

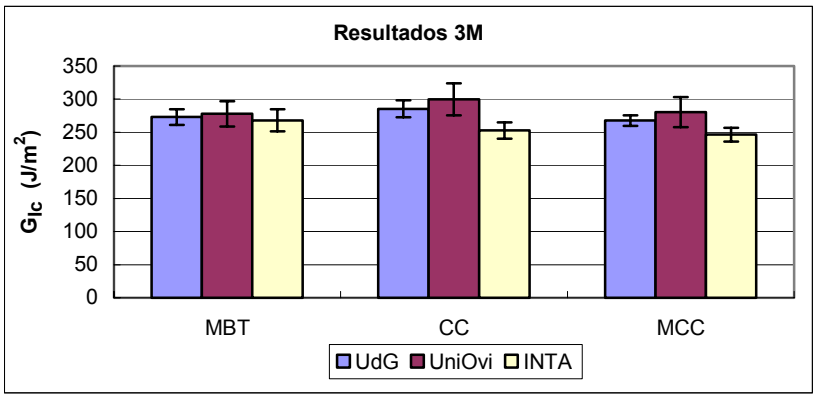


Fig. 3 - Resultados de G_{Ic} inicial para el material 3M

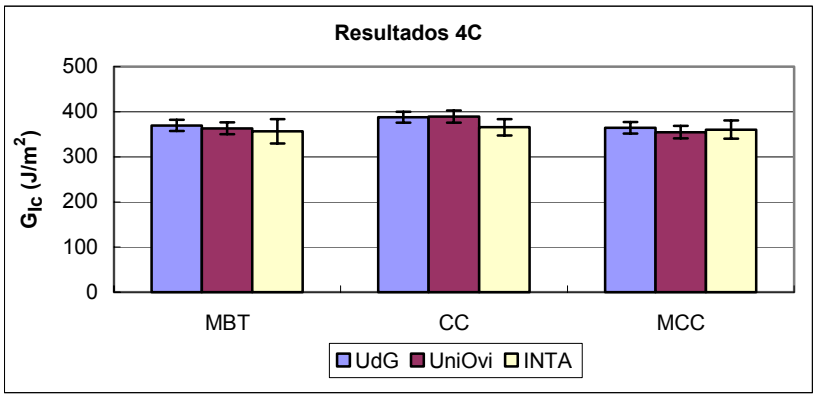


Fig. 4 - Resultados de G_{Ic} inicial para el material 4C

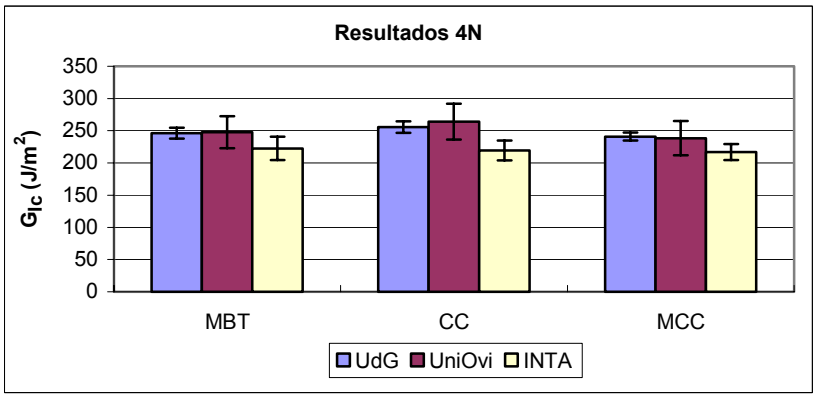


Fig. 5 - Resultados de G_{Ic} inicial para el material 4N

3.2 Resultados de la tenacidad a la fractura por tracción de propagación

En este apartado se muestran los resultados obtenidos por los laboratorios UniOvi y UdG por tipo de material y clasificados por método de cálculo. Los resultados se han obtenido utilizando los valores de propagación que corresponden a la carga y su correspondiente desplazamiento, almacenados cada vez que el frente de grieta cruzaba las marcas de propagación. Del conjunto de datos de cada probeta se calcula la media* que será el valor de G_{Ic} de propagación.

(* Deduzco que se trata de la media, ya que no suponemos una distribución para calcular la mediana, que corresponde al 50% de probabilidad)

Se puede observar que los resultados medios de la tenacidad a la fractura para propagación que aparecen en las figuras de 6 a 8 son similares para cada material, mientras que la desviación estándar es muy pequeña, independientemente del método de cálculo empleado.

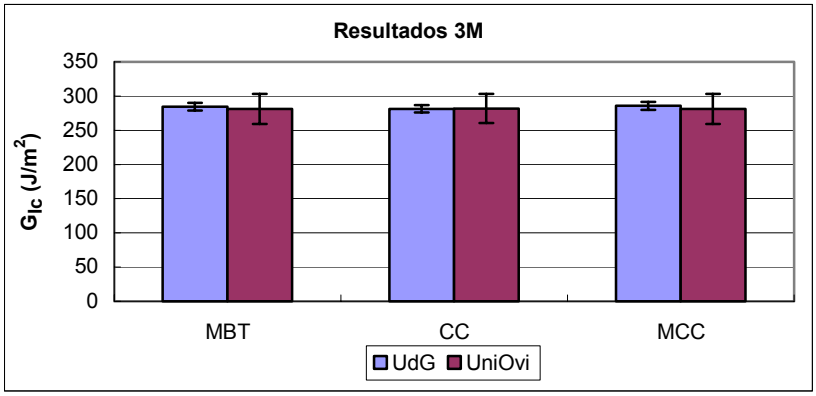


Fig. 6 - Resultados de G_{Ic} de propagación para el material 3M

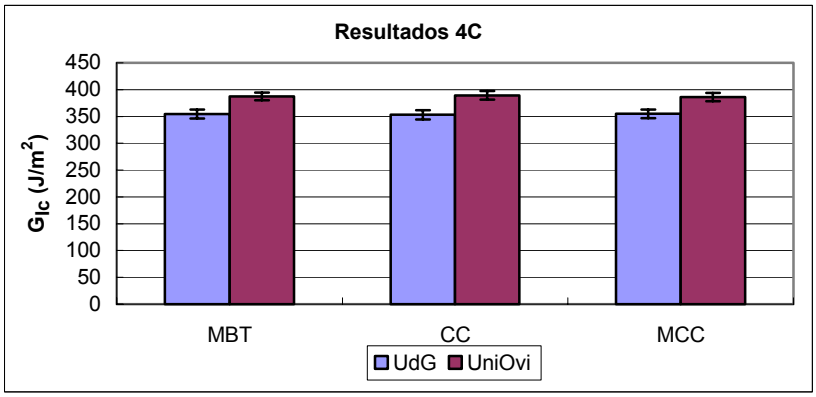


Fig. 7 - Resultados de G_{Ic} de propagación para el material 4C

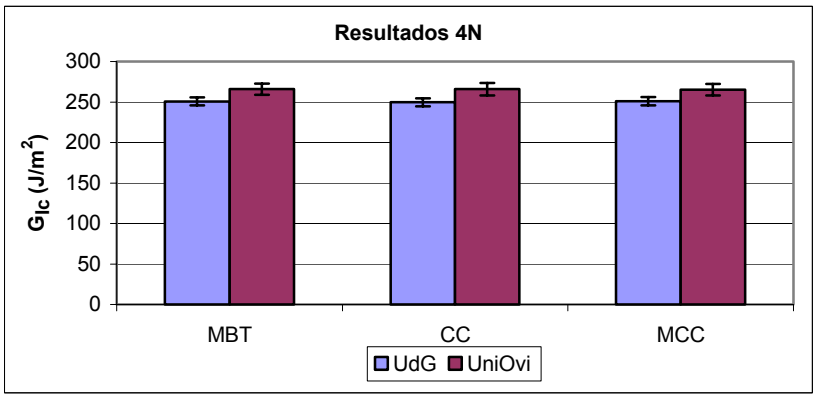


Fig. 8 - Resultados de G_{Ic} de propagación para el material 4N

4. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

En este apartado se analiza la posible influencia del tipo de utillaje utilizado en la determinación de G_{Ic}, prestando especial atención a los parámetros más sensibles al error durante la experimentación y cómo intervienen éstos luego en los métodos de cálculo.

4.1 Influencia del tipo de utillaje

Los distintos laboratorios utilizaron utillajes distintos para comprobar su influencia en los resultados finales. El laboratorio de UniOvi utilizó bisagras metálicas unidas con adhesivo sobre las probetas a ensayar. El INTA utilizó un diseño propio de utillaje que consiste en sujetar la probeta por los bordes a través de tornillos. La fuerza se transmite por los puntos de sujeción en los laterales. El laboratorio de UdG utilizó un utillaje nuevo y de diseño propio basado en el propuesto por Blanco et al. (2004). La novedad de este útil consiste en introducir dos placas muy finas en la grieta como si fuera un inserto. Para transmitir la fuerza se dispone de otra parte del útil que unirá la placa y al eje de la máquina. Los dos últimos utillajes descritos permiten introducir la fuerza por el plano medio de cada uno de los brazos de la probeta evitando posibles correcciones adicionales. Como se puede comprobar en los resultados graficados en el apartado anterior, no se observa influencia del utillaje utilizado por los distintos laboratorios en los valores de tenacidad a la fractura por tracción, tanto en iniciación como de propagación.

4.2 Incertidumbre en la apreciación del frente de grieta

Durante los ensayos llevados a cabo por los tres laboratorios se comprobó la dificultad de la apreciación de la propagación del frente de grieta. La dificultad de los técnicos de laboratorio para determinar con exactitud el momento en que el frente de grieta cruza las marcas laterales introduce un error en la determinación de los valores de carga y desplazamiento. Por lo tanto, la determinación experimental de los valores de propagación es el aspecto más sensible a esta incertidumbre experimental.

4.3 Sensibilidad de los métodos de cálculo

A continuación se comenta la influencia de dicho parámetro en los distintos métodos de cálculo utilizados. Para el método de teoría de vigas corregida, la influencia de a se encuentra en el denominador tanto directamente como indirectamente a través del parámetro Δ como se puede comprobar en la ecuación (1). Al comprobar como una variación de a afecta a los resultados de la tenacidad a fractura en modo I de propagación, se aprecia que la curva resultante, llamada curva R, no varía su forma pero si el valor de G_{Ic}. En la utilización del método de la calibración de la flexibilidad, el parámetro a afecta al numerador y al denominador, tal como se observa en la ecuación (2). En el numerador la longitud del frente de grieta afecta indirectamente a través del parámetro n y en el denominador influye directamente. Una variación de la longitud de grieta no sólo influye en el valor de G_{Ic} de propagación sino que también afecta a la forma de la curva R. El método más robusto para juzgar la influencia de la variación del parámetro a, es el de la calibración de la flexibilidad modificada, debido a que la longitud de grieta no afecta directamente como se puede comprobar en la ecuación (3) y su influencia se transmite a través del parámetro A_1 en el denominador. Esta mayor cohesión en los resultados, se puede apreciar en las figuras 3 a 5 donde la desviación

estándar es menor para un mismo material para el método de cálculo MCC que para los otros dos. Para distintos valores de *a* se ha observado como éstos no afectan apreciablemente ni a la forma de la curva R, ni a los valores de G_{Ic} de propagación. En el procedimiento sugerido por Blackman et al. (2003) se elimina la influencia de la longitud de grieta en el método de cálculo. En futuros trabajos se compararán los resultados obtenidos con los del nuevo método propuesto.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se han presentado los resultados de una ronda de ensayos para la determinación de la tenacidad a la fractura interlaminar en modo I inicial y de propagación en tres laboratorios (INTA, UniOvi y UdG). Se han analizado distintos utillajes, así como los métodos de cálculo y la influencia de los parámetros experimentales.

Se concluye que los resultados obtenidos de la tenacidad a fractura en modo I son independientes del tipo de utillaje utilizado en los distintos laboratorios. Se recomienda pues la utilización de cualquier útil descrito anteriormente para la realización del ensayo DCB, sin que éste influya en los valores de G_{Ic} encontrados.

Por otra parte, se recomienda la utilización del punto de carga máxima con su correspondiente desplazamiento para la determinación de los valores de G_{Ic} inicial, ya que su determinación no se encuentra sujeta a la subjetividad del técnico de laboratorio.

Se concluye, finalmente, que todos los métodos de cálculo son suficientemente robustos, con unas desviaciones estándar muy parecidas, pero con el parámetro de la longitud de grieta como fuente de posibles errores debido a su dificultad de apreciación experimental. En este trabajo se recomienda prestar especial atención en la determinación de los valores de propagación y la utilización del método de la calibración de la flexibilidad modificada, por ser menos sensible a los errores de determinación de aquél parámetro.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha financiado por los proyectos del Plan Nacional de Materiales: MAT2003-09768-C03-01 y 03.

REFERENCIAS

ASTM D 5528-01. Standard Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Uniderectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites. *ASTM Standards*., 15.03.

BLANCO, N.; GAMSTEDT, E.K.; ASP, L.E. Y COSTA, J. (2004). Mixed-mode delamination growth in carbon–fibre composite laminates under cyclic loading. *International Journal of Solids and Structures*., 41. pp. 4219-4235.

BLACKMAN, B.R.K.; HADAVINIA, H.; KINLOCH, A.J. Y WILLIAMS, J.K. (2003). The use of a cohesive zone model to study the fractura of fibre composites and adhesively-bonded joints. *International Journal of Fracture*., 119. pp. 25-46.

Influencia de los procesos de activación en nanofibras/nanotubos de carbono componentes de materiales compuestos de matriz polimérica

J. M. Gómez de Salazar, M. I. Barrena
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, España.

C. Merino
Grupo Antolín Ingeniería, S.A., Burgos, España.

A. Clare
Materials Science & Engineering, Department of Engineering,
The University of Liverpool, UK.

RESUMEN

El objetivo principal de este trabajo es el de fabricar nanocomposites de matriz polimérica de poliéster y viniléster, reforzadas con nanofibras/nanotubos de carbono (NFC/NTC). Una vez determinadas sus propiedades mecánicas (a flexión) y la influencia del proceso de funcionalización de la NFC/NTC sobre la mojabilidad en la matriz polimérica, se fabricaron materiales compuestos laminares de fibra de vidrio, variando el contenido de refuerzo de carbono, con el objeto de comprobar la influencia de este porcentaje en el incremento de propiedades ingenieriles, como el módulo de elasticidad y resistencia máxima a flexión. El proceso de fabricación utilizado para obtener dichos materiales consistió en un proceso de moldeo en molde abierto tras la mezcla y homogeneización de los componentes. Los materiales compuestos laminares fueron obtenidos por procesos manuales. Igualmente se analizaron las superficies de fractura tras la realización de los ensayos mecánicos, con el fin de determinar la naturaleza de la interfase polímero//NFC/NTC. Se ha comprobado que la adición de un 2 % de NFC/NTC incrementa el módulo de elasticidad a flexión respecto a los materiales compuestos laminares sin refuerzo de carbono. Esta mejora disminuye con el incremento de porcentaje del refuerzo de carbono, teniendo en cuenta el proceso de fabricación seguido.

1. INTRODUCCIÓN

Algunos de los estudios más recientes dentro del campo de los materiales compuestos, se centran en materiales nanocompuestos de matriz polimérica y cerámicos nanocristalinos, ya que han mostrado que se puede mejorar de forma importante las propiedades de estos sistemas, en comparación con los materiales compuestos de escala

micrométrica (Gojny et al. 2004). De forma particular la dispersión de nanopartículas en termoplásticos, aumenta tanto la resistencia máxima a tracción como la dureza y el módulo de Young, en comparación con el polímero puro (Siegel et al. 2002). Los procesos de fabricación utilizados en la obtención de este tipo de materiales son los denominados de molde abierto y de molde cerrado (Groover, 1997). Las propiedades mecánicas (como la resistencia a la tracción y la tenacidad) de las matrices orgánicas aumentan cuanto mayor peso molecular y grado de cristalinidad posean (Glenz et al. 1992). Sin embargo, la facilidad de procesar un polímero disminuye cuando el peso molecular aumenta, debido a que el punto de fusión y la viscosidad de éste aumentan.

Por otro lado, la fibra de vidrio sigue siendo el refuerzo más utilizado en la fabricación de materiales compuestos por su buena relación propiedades/precio. Además, la aparición de agentes de acoplamiento de tipo silano, altamente eficientes y muy compatibles con matrices de poliéster y epoxi, proporciona un fuerte aumento en las propiedades mecánicas y en su durabilidad frente a ambientes agresivos, teniendo por lo tanto un gran número de aplicaciones no estructurales tanto de bajas prestaciones (Gao et al. 2004).

Sin embargo, en algunas aplicaciones en las que se requieren unas mayores prestaciones, la fibra de vidrio presenta una resistencia insuficiente y es necesario sustituirla por fibra de carbono (Barber et al. 2004). Estas fibras de carbono poseen una característica muy interesante, su coeficiente de dilatación térmico es negativo en la dirección axial de la fibra, lo que proporciona una gran estabilidad dimensional a las estructuras. Son de destacar también su buena conductividad eléctrica, su resistencia a altas temperaturas y su elevada resistencia química ante ácidos, bases y disolventes. Los procesos de fabricación de fibras de carbono incluyen diferentes pasos, como son estabilización térmica o tostado, carbonización y grafitización Posteriormente a su fabricación, las fibras de carbono suelen estar sometidas a un proceso de tratamiento superficial o funcionalización (tratamientos con plasma, tratamiento oxidativo en aire y en ácido nítrico) con el fin de facilitar su incorporación a la matriz del material compuesto, y para mejorar la unión con la matriz a reforzar (Allaoui et al. 2002).

Uno de los aspectos más importantes en las propiedades físicas y mecánicas de los materiales compuestos es la estructura y las propiedades de la interfase fibra/matriz . De hecho, las grandes diferencias de entre las propiedades elásticas de la matriz y de las fibras deben estar comunicadas a través de la interfase. Los materiales compuestos con interfases débiles tienen una resistencia y rigidez relativamente bajas, pudiendo presentar altos valores de tenacidad. Sin embargo, los materiales con interfase fuerte tienen una resistencia y rigidez altas, pero son frágiles. En un sistema sencillo la unión en una interfase es debida a la adhesión entre la fibra y la matriz y ésta puede ser atribuida a cinco mecanismos principales (Miravete, 2000): Adsorción y humectación, interdifusión, atracción electrostática, enlace químico y adhesión mecánica.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales de Partida

Como materiales de partida en la fabricación de los materiales compuestos, se han utilizado como matriz dos tipos diferentes de resina termoestable de la casa Chemical

Company y Cray Valley Ibérica y suministradas por Plastiform S.A., que utilizan como sistema catalizador un peróxido de metiletilcetona (C-201), con dosificación al 2% en peso sobre el total de la resina. Como refuerzo han sido utilizadas fibra de vidrio y de carbono. Las fibras de vidrio han sido de dos tipos en forma de tejido y de MAT.

La primera de las resinas usadas como matriz, ha sido una resina epoxi de viniléster denominada comercialmente Derakane. La otra resina utilizada es de tipo poliéster insaturado ortoftálico. Este tipo de matriz es el más comúnmente utilizado en la industria, ya que es fácilmente moldeable (debido a su baja viscosidad) a temperatura ambiente sin aplicación de presión y con óptimas relaciones propiedades mecánicas/precio. En este caso se ha empleado una resina, denominada Cronolita 1012. La Tabla 1 muestra alguna de las propiedades físicas y químicas de las dos resinas.

Tabla 1. Propiedades físico-químicas de las resinas utilizadas como matrices.

Propiedad	**Res. Viniléster**	**Res. Poliéster**
Densidad (g/cm^3)	1.04	1,20
Resistencia a tracción ISO 527 (MPa)	78	60
Elongación a la rotura ISO 527 (%)	7	2,2
Resistencia a la flexión ISO 178 (MPa)	140	95
Módulo de flexión ISO 178 (GPa)	3,3	4
T^{ra} de deformación bajo carga ISO 75-A (ºC)	101	65
Contracción (%)	8	7

El tejido de fibra de vidrio utilizado (Figura 1a) es bidireccional, donde la trama y la urdimbre forman 90º, con densidad superficial de 500 g/m^2, diámetro de fibra de 30 μm y con 600-700 fibras por hebra. Respecto al MAT utilizado (Figura 1b), se trata de hilos de fibras cortados que unen entre sí por un aglomerante químico, con 300 g/m^2 de densidad y con un diámetro de fibra de 10 μm.

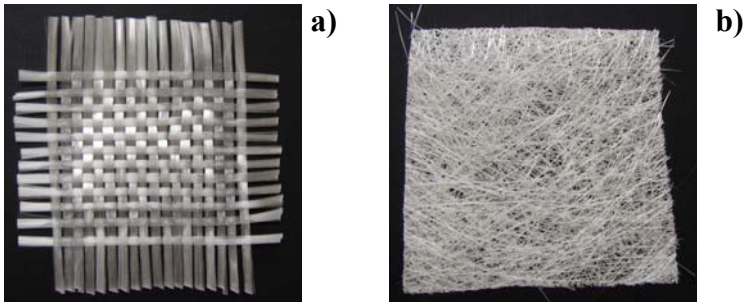


Fig. 1. a) Tejido de fibra de vidrio; b) MAT de fibra de vidrio.

Las nanofibras de carbono utilizadas han sido suministradas por Grupo Antolín Ingeniería S.A. Estas fibras están fabricadas mediante el proceso de crecimiento a partir de fase vapor (Vapor Grown Carbon Fiber, VGCF). Dicha técnica consiste básicamente en introducir una mezcla de un hidrocarburo y partículas catalíticas metálicas en una campana, en la que se procede a la descomposición (pirólisis) en fase gaseosa del hidrocarburo. La Tabla 2 muestra las propiedades de las fibras VGCF.

Tabla 2. Propiedades de las fibras VCGF.

Diámetro (nm)	50 - 400
Longitud (μm)	> 80
Densidad real (g/cm^3)	1,94 -1,97
Densidad aparente (g/cm^3)	≈ 0,245
Área superficial BET N_2 (m^2/g)	5 -10
Módulo de Young, teórico (GPa)	230
Grado de orden estructural (%)	25
Resistividad eléctrica (Ω×cm)	$4{,}5\times10^{-2}$

2.2. Fabricación de los materiales compuestos

El refuerzo de nanofibras de carbono añadido a cada una de las resinas para fabricar el material compuesto, fue del 2, 5 y 10 % en peso, obteniéndose una mezcla homogénea utilizando procesos de mezcla mecánicos y molde abierto. El catalizador fue añadido una vez conseguida una mezcla homogénea fibra/resina.

Además de obtener materiales compuestos resina/fibra, se fabricaron materiales compuestos con tejido y MAT, junto con resina, con y sin carga de micro y nanofibras, con el fin de determinar la influencia del número de MAT y tejidos en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos obtenidos. La aplicación de la resina en estos casos se realizó con una brocha para facilitar la homogeneización de la resina, asegurándose en todo momento la ausencia de capas de aire entre la resina y los MAT y/o tejidos. El esquema de los laminados obtenidos es el mostrado en la figura 2.

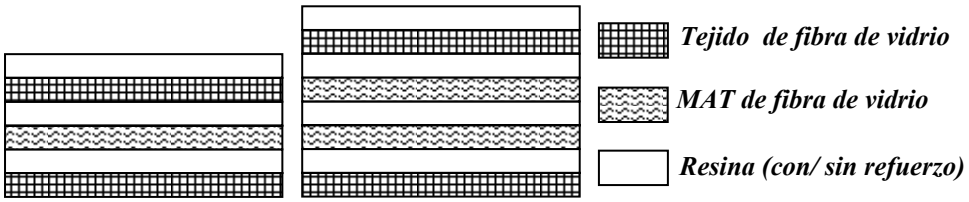


Fig. 2. Esquema de los materiales compuestos laminados.

En el caso de fabricar materiales compuestos con refuerzo de nanofibras de carbono, la garantización de un buen anclaje con la resina durante el proceso de fabricación, implica la aplicación previa de tratamientos de activación superficial de la fibra. En este trabajo se muestran los resultados obtenidos para dos procesos de activación diferente, un tratamiento de activación química de las fibras con una mezcla ácida HNO_3/H_3PO_4 (Gao et al. 2004) y una activación térmica de las fibras a 350 ºC durante 30 minutos.

2.3. Estudio microestructural

Todos los materiales compuestos fabricados, así como las superficies de fractura obtenidas en todos ellos tras llevar a cabo los ensayos mecánicos, fueron observados microestructuralmente mediante microscopía electrónica de barrido, utilizando para ello un microscopio electrónico JEOL JSM 6400 de 40 Å de resolución. La captación de imágenes y espectros de las áreas barridas se ha realizado mediante un microanalizador EDX, Link Oxford Pentafet, con detección de elementos ligeros y el programa INCA

versión 3.0 en base Windows NT, para el control y adquisición de imágenes y espectros. Todas las superficies analizadas fueron previamente metalizadas con oro. Además, las fibras de carbono utilizadas como refuerzo en los materiales compuestos fueron observadas mediante microscopía electrónica de transmisión, con el fin de determinar la superficie de las fibras tras los distintos procesos de activación superficial. Para ello fue utilizado un microscopio JEOL JM 3000 (300 kV). Debido a la naturaleza y dimensiones de las nanofibras de carbono no ha sido necesario ningún proceso de adelgazamiento de éstas.

2.4. Ensayos mecánicos

Los ensayos de flexión a tres puntos se realizaron en una máquina de ensayos universal de la casa comercial Servosis con célula de carga de 100 kN, ensayándose para todas las condiciones con una velocidad de solicitación de 0,05 mm/s. Las muestras ensayadas a flexión fueron fabricadas bajo norma (ASTM D790-00), con unas dimensiones de 120 mm de longitud, 10 mm de ancho y 10 mm de altura, en el caso de los materiales sin tejido, y de 55 mm x 25 mm x 3 mm, respectivamente, para los materiales laminares.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Analizando microestructuralmente las fibras de carbono de partida se pudo observar una falta de homogeneidad en el diámetro (Fig. 4 a) y ausencia de rugosidad superficial (Figs. 4 b y c). Además pudo observarse en forma de manchas oscuras, restos del precursor del crecimiento de las fibras. La falta de rugosidad superficial dificultará la adherencia mecánica de las fibras a la matriz durante el proceso de fabricación del material compuesto polímero/fibra, por lo que se realizó un tratamiento químico de activación superficial de las fibras.

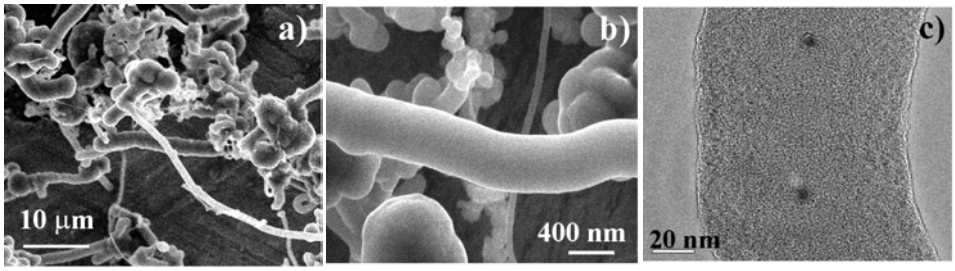


Fig. 4. Fibras de carbono de partida a) y b) Imagen SEM y c) Imagen TEM.

La mejora superficial de la fibras de carbono asociada al proceso de activación química se corrobora con la obtención de superficies más rugosas (Fig. 5a y b). Dicha rugosidad aumentaría el número de puntos de anclaje con el polímero, por lo que a priori se conseguiría mejorar el proceso de mojado entre los dos componentes del material compuesto. Además también se pudo comprobar alto grado de cristalinidad que tienen estas fibras de carbono, como puede verse en los apilamientos atómicos de la figura 5c, que proporcionará altas propiedades mecánicas (módulo de Young, flexibilidad), y físicas (carácter metálico o semiconductor y alta conductividad eléctrica y térmica), propiedades que han sido muy estudiadas en recientes trabajos (Allaoui et al. 2002). Por

tanto, se deduce que se trata de fibras de carbono donde la mayor parte de ellas se encuentra en forma de grafito, si bien tiene tienen contribución de carbono amorfo.

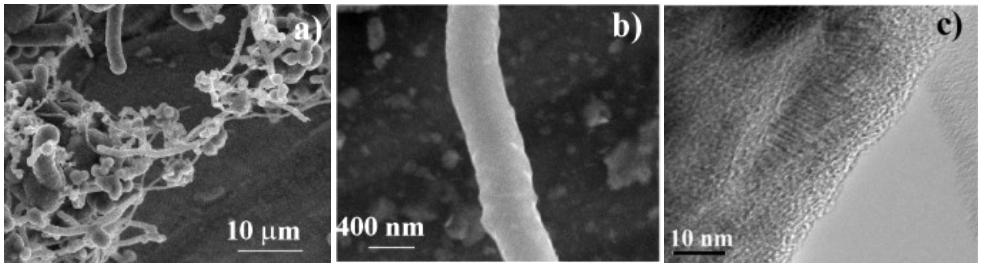


Fig. 5. Fibras de carbono activadas químicamente a) y b) Imagen SEM y c) TEM.

Cuando fue utilizada la activación térmica el grado de rugosidad superficial de las fibras de carbono aumentó respecto a las activadas químicamente, y con él los puntos de anclaje. Luego este tipo de activación no solo se ha logrado aumentar el número de microrrugosidades, sino que además se han generado macrorrugosidades, que a priori mejorará la unión polímero/fibra, lo que dará lugar a un aumento en las propiedades mecánicas del material compuesto. El resultado de este tratamiento superficial se puede observar en las imágenes de la figura 6.

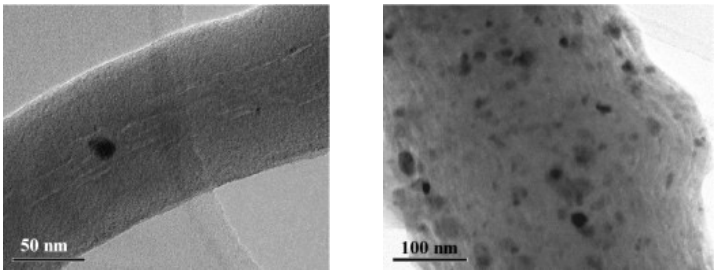


Fig. 6. Imágenes TEM de la superficie de fibras de carbono activadas térmicamente.

Los resultados mecánicos obtenidos en los materiales compuestos con fibras de carbono activadas químicamente no fueron los esperados, presentando valores incluso por debajo de los obtenidos para las resinas sin carga. Los valores obtenidos para los ensayos a flexión de los materiales compuestos reforzados con o sin fibras de carbono (activadas térmicamente) con 0, 1 ó 2 MAT y, utilizando como matriz resinas de tipo epoxi viniléster y resinas de tipo poliéster, son los mostrados en la figura 7 a. Los valores obtenidos para los materiales compuestos con resina epoxi son superiores a los obtenidos cuando el material utiliza resinas de tipo poliéster. En el caso de materiales laminares los valores de resistencia a la flexión son siempre superiores a los de materiales de resina sólo con carga de fibra de carbono. Sin embargo, el incremento en resistencia introducido por las capas de MAT son inversamente proporcionales al número de éstos. De igual manera, los valores obtenidos para cargas de fibra de carbono del 5 %, son inferiores que cuando solo se utiliza un 2 % en carga, independientemente del tipo de resina utilizada como matriz. También fueron determinados los módulos de elasticidad (Fig. 7 b). Se puede observar que el mayor

aumento en este valor se produce nuevamente con la resina de poliéster, al pasar de 0% de fibra y un MAT, al 2% de nanofibras de carbono y un MAT, aumentando un 25 %, y llegando a obtenerse módulos de Young de 5,8 GPa. Nuevamente se observa que las propiedades mecánicas más altas se consiguen con la resina de epoxi vinilléster, 1 MAT y 2 % de nanofibras de carbono.

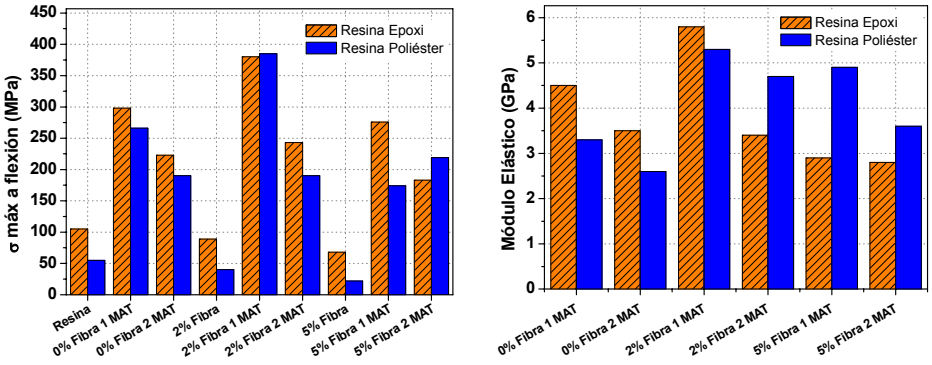


Fig. 7. a) Resistencia a la flexión y b) Módulo Elástico de materiales compuestos laminares y no laminares.

Como se puede observar en las imágenes obtenidas para superficies de fractura de resina epoxi de vinilléster reforzada con 2 y 5 % (en peso) de nanofibra de carbono (Fig. 8 a y b, respectivamente) la falta de mojado entre la resina y la fibra es la explicación de valores de resistencia muy bajos. Además, cuanto mayor es el porcentaje de fibra y número de MAT peores distribuciones se obtienen, lo que se traduce en un empeoramiento de resistencia mecánica a flexión, comportamiento contrario al esperado, con lo que queda patente la falta de mojabilidad polímero/fibra. En el caso de la resina de poliéster la disminución de resistencia es mucho más pronunciada debida posiblemente a su alta viscosidad, que impide que la mezcla de la resina con las nanofibras de carbono sea complicada, ya que hay que mezclarlas energéticamente pero con cuidado de que no se formen muchas burbujas, ya que parte no se escapan y quedan atrapadas, bajando drásticamente la resistencia a flexión.

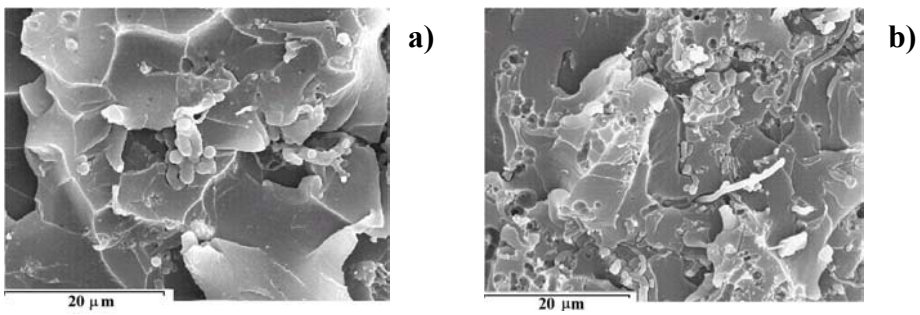


Fig. 8. a) Superficie de fractura de resina epoxi de vinilléster con 2% de nanofibras de carbono y b) 5% de nanofibras de carbono sometidas a flexión.

4. CONCLUSIONES

1. Se han obtenido materiales compuestos laminares polímero/fibra, mediante procesos de fabricación de mezcla manual. Dichos materiales fueron constituidos por matrices termoestables (resinas de poliéster y epoxi viniléster) y por refuerzos de tejido y MAT de fibra de vidrio y nanofibras de carbono con porcentaje en peso entre el 0 y 5 %. Para mejorar la unión resina/nanofibra de carbono, se realizaron dos tipos de activación superficial, una química y otra térmica.

2. El análisis microestructural y mecánico de los materiales compuestos obtenidos reveló que:

- La activación térmica favorece la formación de una buena interfase fibra/resina.
- Los mejores valores se obtuvieron utilizando resina de poliéster como matriz.
- Las mejores propiedades mecánicas fueron obtenidas para materiales laminares con 1 MAT y un 2% de nanofibras de carbono. Este método de fabricación no sería apto para mas capas de MAT y mayores porcentajes de nanofibras de carbono, ya que no se aseguran distribuciones homogéneas del refuerzo en la matriz.

REFERENCIAS

ALLAOUI, A. BAI S. CHENG H.M. Y BAI, J.B. (2002). Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite. *Composites Science and Technology, 62, pp. 1993-1998.*

ASTM D 790–00: *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials.*

BARBER, A.H. COHEN S.R. Y WAGNER, H.D. (2004). Interfacial fracture energy measurements for multi-walled carbon nanotubes pulled from a polymer matrix. *Composites Science and Technology, 64, pp. 2283-89.*

GAO, S.L. MÄDER, EDITH Y ZHANDAROV, S.F. (2004). Carbon fibers and composites with epoxy resins: Topography, fractography and interphases. *Carbon, 42, pp. 515-529.*

GLENZ, W. GUYOT, H. Y MARCHELLI, R. (1992). *Glosario de Terminología de los plásticos en cinco idiomas* Ed. Hanser.

GOJNY, F.H. WICHMANN, M.H.G. KÖPKE, U. FIEDLER B. Y SCHULTE K. (2004). Carbon nanotube reinforced epoxy composites: enchanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content. *Composites Science and Technology, 64, pp. 2363-2371.*

GROOVER, M.P. (1997) *Fundamentos de manufactura moderna*. Ed. Prentice.

MIRAVETE, A. (2000). *Materiales Compuestos I*. Zaragoza.

SIEGEL, R.W. CHANG, S.K. ASH, B.J. Y STONE, J. (2002). Mechanical behaviour of polymer and ceramic matrix nanocomposites. *Scripta Materialia*, *44, pp. 2061-2064.*

Caracterización estructural de las primeras nanofibras de carbono de alta calidad fabricadas a escala industrial en Europa: GANF

C. Merino, J.L. González, P. Soto
Grupo Antolín Ingeniería S.A. Ctra. Madrid-Irún, km. 244.8, 09007 Burgos, España.

I. Martín-Gullón, J. Vera
Dpto. Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Univ. Alicante, 03080 Alicante España.

A. Monzón
Dpto. de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Facultad de Ciencias, Univ. de Zaragoza, 50009 Zaragoza, España.

I. Barrena, J.M. Gómez de Salazar
Dpto. Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ciencias Químicas, Univ. Complutense, 28040 Madrid, España.

RESUMEN

Las nanofibras de carbono son filamentos nanométricos con alta relación de aspecto y con propiedades muy atractivas para su aplicación en materiales compuestos. En este contribución al congreso se presenta la caracterización estructural por microscopía electrónica de transmisión y de barrido de diferentes tipos de nanofibras de carbono obtenidos por el Grupo Antolín. Las características estructurales de las nanofibras están ligadas a las condiciones de producción de las mismas, siendo posible fabricar de forma perfectamente controlada y repetitiva diferentes tipos de nanofibras de carbono a escala industrial. Se ha conseguido producir un determinado tipo de nanofibras de carbono con un grado de grafitización muy elevado a una temperatura de 1100ºC para tiempos de residencia de los materiales precursores de las mismas en el interior del reactor inferiores a un minuto. Ha sido completada la caracterización de diferentes tipos de nanofibras de carbono mediante adsorción de nitrógeno, difracción de rayos X, termogravimetría y ensayos de medida de conductividad eléctrica. Dichas nanofibras de carbono serán utilizadas por Grupo Antolin para la fabricación de nanomateriales compuestos en diferentes sectores, y principalmente en el de la automoción.

1. INTRODUCCIÓN

El estudio de los materiales nanocarbonosos, nanotubos y nanofibras de carbono ha atraído una atención considerable en los últimos años debido a sus extraordinarias propiedades físicas y químicas, y a la gran amplitud y versatilidad de sus potenciales aplicaciones (Dresselhaus et al. 1996, 2001). Los filamentos de carbono se vienen produciendo desde hace tiempo como consecuencia de la interacción de diferentes

catalizadores con hidrocarburos en fase gas (Figueiredo et al. 1990, Latorre et al. 1994). Sin embargo, el interés sobre este tipo de materiales sufrió un considerable impulso a raíz del descubrimiento de los nanotubos de carbono de pared múltiple, MWNT, por Iijima en 1991 y de los nanotubos de carbono de pared simple, SWNT, en 1993 (Iijima et al., Bethune et al.). Desde entonces, y debido a las excelentes propiedades de estos materiales, los nanotubos y las nanofibras de carbono son una de las áreas más activas de investigación en nanociencia y nanotecnología.

Desde un punto de vista estructural, los filamentos nanocarbonosos se pueden clasificar como nanotubos y nanofibras de carbono. Idealmente los nanotubos pueden describirse como capas de grafeno enrolladas para formar cilindros bien de pared simple, SWNT, o bien de pared múltiple formando cilindros concéntricos, MWNT. En la figura 1 se muestra la estructura de ambos tipos de nanotubos de carbono mediante micrografías de microscopía electrónica de barrido y de transmisión.

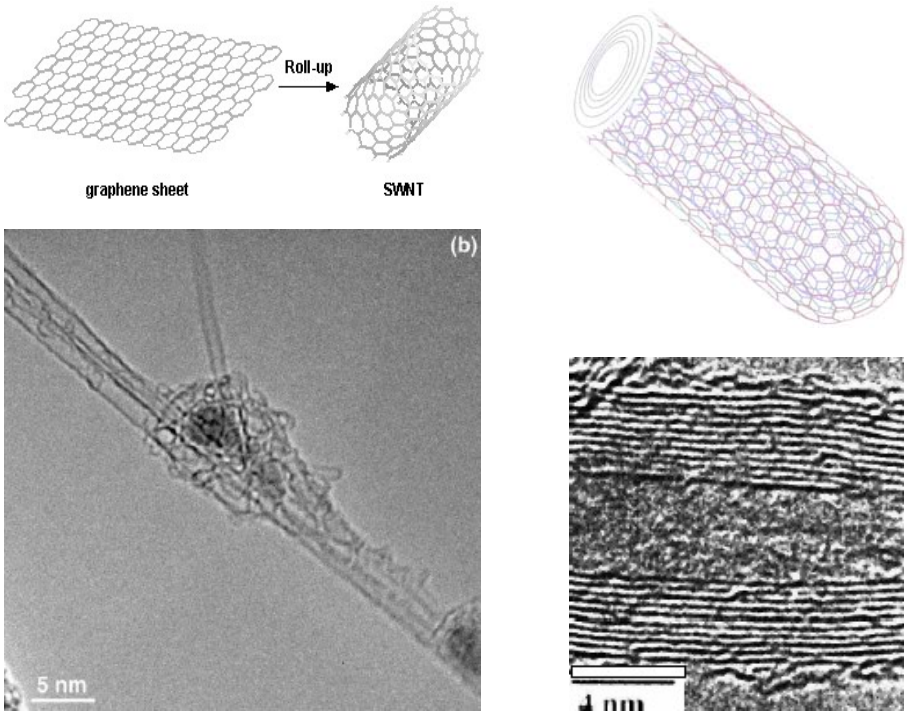


Figura 1: Estructura de los nanotubos de carbono de pared simple y de pared múltiple (Daenen et al. 2003).

El diámetro interno de los SWNT varía entre 0,4 y 2,4 nm y la longitud varía desde pocas micras a varios milímetros. Los MWNT pueden considerarse como SWNT concéntricos, de diámetro creciente y dispuestos coaxialmente. El número de capas de los MWNT está entre 2 y 50, de forma que el diámetro externo de estos materiales puede alcanzar hasta los 10 nm. La distancia entre las paredes concéntricas es de

aproximadamente 0,34 nm, similar a la distancia que existe entre las capas de una estructura tridimensional de grafito (Dresselhaus et al. 1996, 2001).

Es importante diferenciar o destacar las diferencias entre los nanotubos y las nanofibras de carbono. Existen varios tipos de nanofibras de carbono, pudiéndose diferenciar en primer lugar entre nanofibras huecas y nanofibras sólidas. Exiten tres tipos de nanofibras de carbono sólidas dependiendo de la disposición de las capas de grafeno que las constituyen: disposición perpendicular con respecto a la dirección longitudinal de la nanofibra, disposición paralela y disposición oblicua (figura 2). Las nanofibras del primer tipo son denominadas de tipo "platelet", "nanorods" o "nanowires", las del segundo tipo se denominan de tipo "ribbon" o cinta, y las del tercer tipo son denominadas de tipo "fishbone", "herringbone" o raspa de pescado. El diámetro de las nanofibras es generalmente superior al de los nanotubos y puede superar los 150 nm (Rodríguez et al. 1993, Latorre et al. 2004)

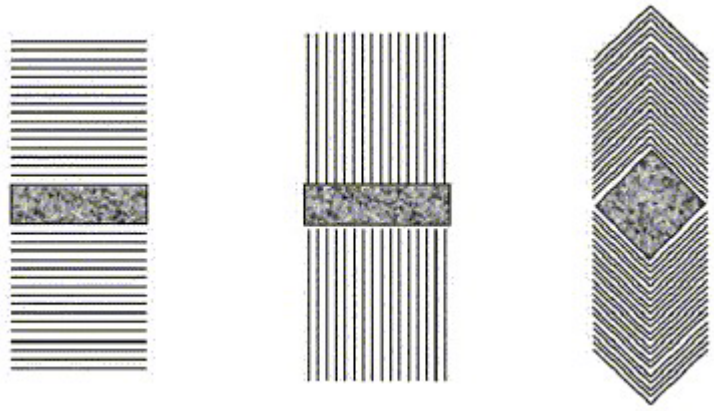


Figura 2: Disposiciones de las capas de grafeno en las nanofibras de carbono, perpendicular, paralela y oblicua con respecto a la dirección longitudinal de la nanofibra (Latorre et al. 2004)

A pesar del intenso trabajo de investigación realizado en las dos últimas décadas con los nanotubos y nanofibras de carbono, todavía quedan aspectos básicos sin aclarar. En particular, aún no están totalmente elucidados cuáles son todos los mecanismos físico-químicos involucrados en los procesos de formación de las nanofibras y nanotubos de carbono. En la figura 3 se muestra un esquema de las etapas consideradas habitualmente en el mecanismo de formación de las nanofibras de carbono. En dicho mecanismo, uno de los más aceptados, existe una primera etapa de adsorción y descomposición del hidrocarburo, o del monóxido de carbono, sobre la partícula metálica que actúa como catalizador (e.g. Fe, Co, Ni). Tras esta etapa, los átomos de carbono que quedan sobre la superficie del metal reaccionan con éste formando un carburo superficial que es inestable en las condiciones de reacción y que se descompone rápidamente. Este proceso de segregación del carburo permite que el carbón se introduzca en el seno de la partícula metálica y difunda a través de ella o de su superficie. La fuerza impulsora de este proceso se ha atribuido al efecto de un gradiente de temperaturas en la partícula metálica o también al efecto de un gradiente en concentración en carbón en la misma.

Finalmente, una vez que el carbón alcanza el exterior de la partícula precipita y sale de la misma formando los filamentos. Estos filamentos pueden ser sólidos o huecos. La presencia de un tipo de material u otro se ha adscrito al efecto del tamaño de partícula metálica, a su estado sólido y a la diferente interacción metal-soporte.

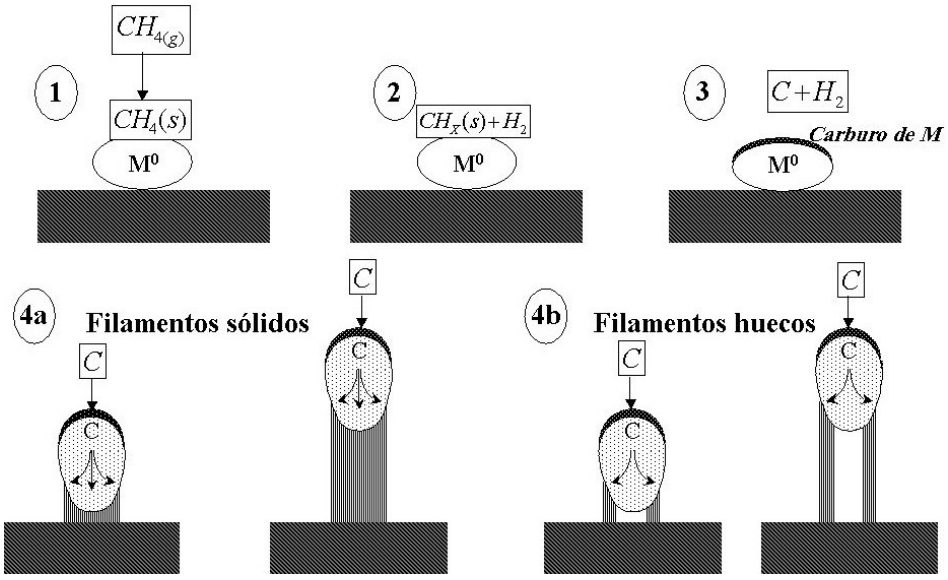


Figura 3: Figura 6 del paper de Monzón (Latorre et al. 2004)

Oberlin et al. (1976) llevaron a cabo una serie de excelentes estudios sobre el crecimiento de filamentos de carbono sobre partículas catalíticas metálicas por microscopía electrónica de transmisión. De esta forma se explicó que en primer lugar se forman filamentos primarios muy finos por pirólisis catalítica, y posterriormente se produce el engrosamiento de la fibra con carbón amorfo (o grafítico de corto alcance) por deposición no catalítica, es responsable de un aumento continuado en diámetro de los filamentos de carbono previamente crecidos. Esta deposición no catalítica es concomitante con el proceso de crecimiento, y en consecuencia muy difícil de evitar.

De esta forma, a los tipos de nanofibras de carbono anteriormente señalados hay que sumar los casos en los que las nanofibras son recubiertas por carbono de origen pirolítico, y por tanto con un grado de orden estructural mucho menor que el carbono de origen catalítico del crecimiento de las nanofibras. Este proceso de recubrimiento de las nanofibras de carbono por CVD una vez crecidas es más acusado a mayor tiempo de residencia de las nanofibras y del gas en el reactor, a mayor temperatura y mayor proporción de carbono frente a hidrógeno en la atmósfera precursora. También son consideradas como nanofibras de carbono los nanotubos de carbono que han sido engordados por deposición pirolítica. En la figura 4 se puede apreciar la estructura de una nanofibra de este tipo (Endo et al. 1995). La parte central de dicha nanofibra es hueca. Seguidamente se puede apreciar la estructura altamente granítica de un nanotubo de carbono de capa múltiple, y finalmente se observa una estructura carbonosa más

desordenada debida al engrosamiento por deposición pirolítica de carbono sobre el nanotubo por CVD.

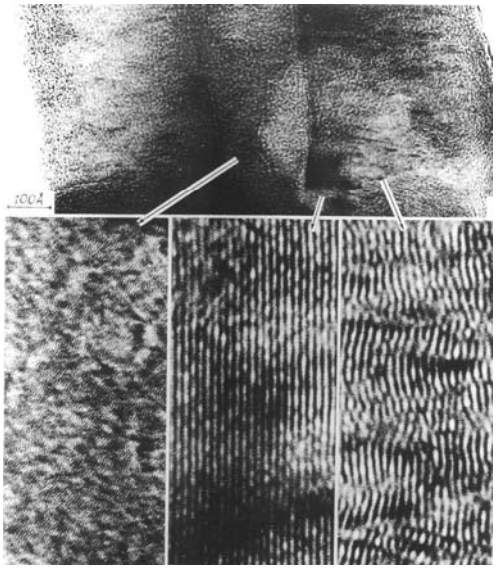


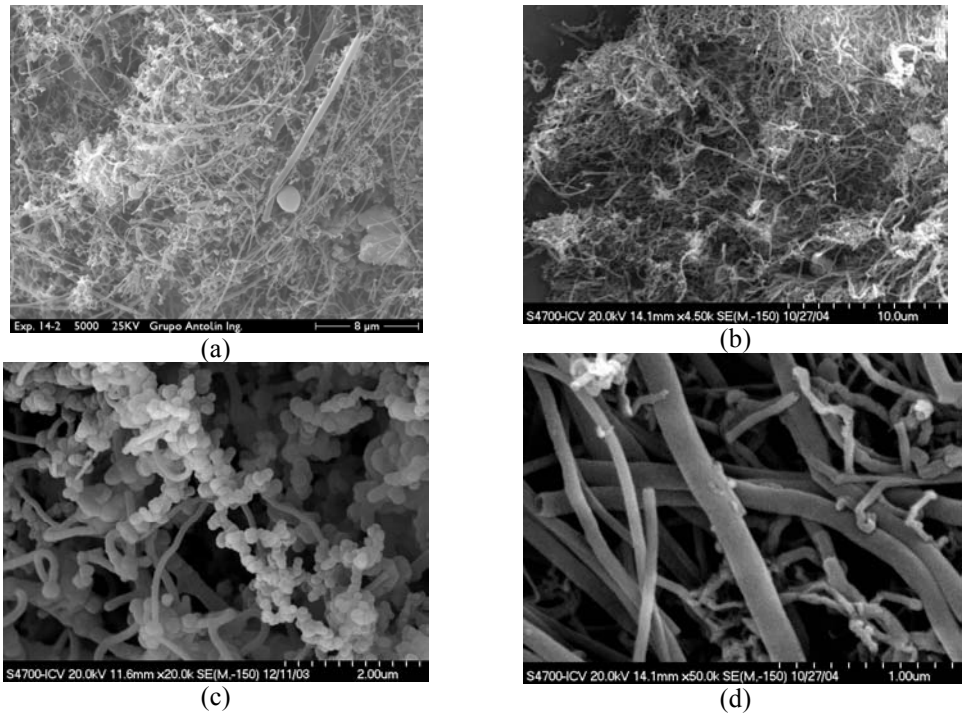
Figura 4: Estructura de nanofibras de carbono consistentes en un nanotubo de carbono engordado por CVD (Endo 1995)

2. ESTRUCTURA DE LAS NANOFIBRAS DE CARBONO FABRICADAS POR GRUPO ANTOLIN (GANF)

El método de producción de nanofibras de carbono por Grupo Antolin está basado en la técnica del catalizador flotante (Merino et al. 2003), siendo éste un método de producción en continuo, y por tanto de aplicación industrial. En dicho proceso, la materia prima a partir de la cual son producidas las nanofibras es introducida de forma continua al horno donde se produce la reacción, a una temperatura de 1100ºC, siendo producidas y recogidas la nanofibras también de forma continua (figura 5).

El Grupo Antolin ha desarrollado dos tipos principales de nanofibras de carbono. El primer tipo de nanofibras es producido con tiempos de residencia de los reactivos en el horno muy largos (nanofibras HM). Para ello son utilizados caudales de gases bajos con reactivos que presentan cinéticas bajas de producción de nanofibras. El segundo tipo de nanofibras es producido con reactivos que presentan cinéticas extremadamente altas de producción, con lo cual pueden ser incrementados los caudales de forma que el tiempo de residencia es muy bajo, sensiblemente inferior al minuto, y la productividad del sistema sensiblemente incrementada (nanofibras GANF). En la figura 6 se muestran las micrografías tomadas por microscopía electrónica de barrido de los dos tipos de nanofibras fabricados.

Figura 5: Esquema del proceso de producción de nanofibras de carbono de forma continua por la técnica del catalizador flotante



(a) (b)

(c) (d)

Figura 6: Estructura de dos tipos de nanofibras de carbono fabricados por Grupo Antolin: (a)(c) Nanofibras HM, (b)(d) Nanofibras GANF.

PROPIEDADES	UNIDADES	HM	GANF 1
DIÁMETRO DE FIBRA	nm	20 – 400	20 - 200
LONGITUD DE FIBRA	μm	>30	>30
DENSIDAD REAL	g/cc	>1,97	>1,97
DENSIDAD APARENTE (sin tratamiento)	g/cc	0,080	0,009
DENSIDAD APARENTE (purificadas y fluidizadas)	g/cc	0,245	0,060
SUPERFICIE ESPECIFICA	m^2/g	5 – 15	150-200
ENERGÍA SUPERFICIAL (purificadas y fluidizadas)	mJ/m^2	≈ 61	≈ 120
GRADO DE GRAFITIZACIÓN	%	≈10	≈70
RESISTIVIDAD ELÉCTRICA	ohm·m	$4{,}5\ 10^{-2}$	$1{\cdot}10^{-3}$
CONTENIDO EN CATALIZADOR	%	6 - 8	6 - 8

REFERENCIAS

BETHUNE, D.S. KIANG, C.H. DE VRIES, M.S. GORMAN, G. SAVOY, R. VAZQUEZ J. Y BEYERS, R. (1993) Cobalt-Catalyzed Growth of Carbon Nanotubes with Single-Atomic-Layer Walls, *Nature, 363, pp. 605-607.*

DRESSELHAUS, M.S. DRESSELHAUS, G. Y EKLUND, P.C.(1996) Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic Press, New York.

DRESSELHAUS, M.S. DRESSELHAUS, G. Y AVOURIS, Ph. (2001) Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications, Springer Verlag, Berlin.

FIGUEIREDO, J.L. BERNARDO, C.A. BAKER, R.T.K. Y HÜTTINGER, K.J. (1990) Carbon Fibers Filaments and Composites, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

IIJIMA, S. (1991) Helical micro-tubules of graphitic carbon, *Nature, 354, pp. 56-58.*

IIJIMA, S. Y ICHIHASHI, T. (1993) Single shell carbon nanotubes of one nanometer diameter, *Nature, 363, pp. 603-605.*

LATORRE, N. UBIETO, T. ROYO C. ROMEO E. VILLACAMPA J.I. SÁNCHEZ BLAS E. Y MONZÓN, A. (2004) Materiales nanocarbonosos: nanotubos y nanofibras de carbono. Aspectos básicos y métodos de producción, *Ingeniería Química, 417, pp. 200-209.*

DAENEN, M. DE FOUW, R.D. HAMERS, B. JANSSEN, P.G.A. SCHOUTEDEN, K. Y VELD M.A.J. (2003) The wondrous world of carbon nanotubes, a review of current carbon nanotube technologies, *Eindhoven University of Technology, Chemical Engineering and Chemistry and Applied Physics Departments, http://students.chem.tue.nl/ifp03/default.htm*.

OBERLIN, A. ENDO, M. KOYAMA, T. (1976) *Journal of Crystal Growth 32, 335.*

MERINO, C. RUIZ, G. SOTO, P. MELGAR, A. MARTÍN, E.M. y GÓMEZ DE SALAZAR, J.M. (2003) Desarrollo de nanofibras de carbono. Parte 1: Definición y

propiedades", *en Actas del V Congreso Nacional de Materiales Compuestos*, (Ed. Miravete, A.. y Cuartero, J.), pp. 207-214, Zaragoza.

ENDO, M. (1983) Preparation of carbon fiber by the vapor phase method, *Patente JP58180615*.

ENDO, M. TAKEICHI, K. KOBORI, K. TAKAHASHI, K. KROTO, HW, SARKAR, A (1995) Pyrolytic carbon nanotubes from VGCF. *Carbon,33, pp. 873-881*.

Estudio micromecánico y caracterización de materiales compuestos nanofibras de carbono / epoxi

R. Guzmán de Villoria, A. Miravete, J. Cuartero
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón. Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad de Zaragoza. C/ María de Luna, nº 3, 50018 Zaragoza, España

C. Merino, P. Soto, J.L. González
Grupo Antolín. Ctra. Madrid-Irún, Km 244,8. 09007 Burgos, España.

RESUMEN

Las nanofibras de carbono poseen unas propiedades mecánicas excelentes, así como una elevada relación de aspecto. Frente a otros nanorefuerzos, es destacable su precio competitivo, y su elevado ratio de producción, lo que los hace el refuerzo ideal de cualquier resina termoestable. Sin embargo, debido a su dificultad de dispersión, humectación y adhesión con el polímero, las propiedades conseguidas son muy inferiores a las predichas teóricamente. En este trabajo se muestran diversos procesos de fabricación de materiales compuestos de resinas epoxi con nanofibras de carbono, con las que se han realizado probetas normalizadas para su ensayo a tracción. Se ha observado un aumento de las propiedades mecánicas para bajas proporciones de refuerzo respecto de la resina pura. A lo largo del trabajo se describirán los procesos de fabricación llevados a cabo, así como los resultados de los ensayos mecánicos de los nanocompuestos fabricados. Finalmente se obtendrán conclusiones sobre la aplicabilidad de estos materiales al sector aeronáutico.

1. INTRODUCCIÓN

Las nanofibras de carbono son unos materiales fascinantes, no sólo por sus extraordinarias propiedades físicas y químicas, sino también por su gran versatilidad y su excelente relación producción /precio, competitivo con las mismísimas fibras de carbono. Es por ello por lo que desde el punto de vista científico, comercial e industrial, se consideran cómo uno de los materiales de un futuro cada vez más presente. Morfológicamente poseen una estructura altamente granítica y una gran relación de aspecto, con un diámetro comprendido entre los 50 y 500 nm y longitudes entre 50 y 100 micrómetros.

Para aprovechar estas características es necesario, en la mayoría de aplicaciones, embeber estas nanofibras en una matriz, obteniendo de este modo un material nanocompuesto. En este trabajo se va a emplear cómo matriz una resina de tipo epoxídico. Si bien en el caso de los nanotubos de carbono existe una amplia bibliografía sobre nanocomposites con resinas epoxies, no ocurre lo mismo con las nanofibras de carbono. Al igual que ocurre con los nanotubos, es imprescindible lograr una buena

dispersión, humectación y adhesión de la resina con el nanorefuerzo. Por ello se han empleado distintos procesos de producción, buscando el máximo aprovechamiento del refuerzo desde el punto de vista estructural. Los resultados obtenidos se han comparado con los estimados por unos micromodelos para fibra corta dispuesta aleatoriamente.

2. MATERIALES

2.1. Resina

Un parámetro crítico a la hora de elaborar un nanocomposite es la viscosidad de la resina. Anteriormente se ha trabajado con resinas de baja viscosidad especiales para composites (950 mPa a 25ºC), pero es necesario emplear disolventes para poder trabajar con nanorefuerzos. Se ha decidido emplear una resina de 133 mPa a 25 ºC, en concreto al resina Triepox L,M (Gairesa). Esta resina viene distribuida en forma de dos componentes, el componente uno, formado por éster triglicídilco de trimetilol propano y resina epoxi líquida de bajo peso molecular y el componente dos, compuesto por 3-ciclohexilamino-1-propilamina y 2,2'-dimetil-4,4'-metilenbis (ciclohexilamina)

2.2. Refuerzo

El refuerzo empleado son nanofibras de carbono proporcionadas por el grupo Antolín, GANF1. Estas nanofibras han sido fabricadas mediante CVD a escala industrial y han sido sometidas a dos procesos; un tratamiento térmico a baja temperatura para eliminar los hidrocarburos policíclicos aromáticos condensados sobre la superficie de la fibra a las salida del reactor y otro mecánico para desenmarañar las nanofibras, facilitando así su incorporación al polímero.

3. EXPERIMENTACIÓN

3.1. Elaboración del nanocomposite

Para obtener el nanomaterial compuesto, se han seguido tres procesos distintos. En estos se ha evitado emplear disolventes ya que la viscosidad de la resina parece adecuada para trabajar. La cantidad de nanofibras se ha mantenido constante, siendo 0,5% respecto al peso de compuesto. Para comparar, también se ha realizado una muestra en blanco de resina sin añadir nanofibras, EP (tabla 1).

3.1.1. Nanofibras dispersas mediante ultrasonidos

En primer lugar se procede a un secado de las nanofibras GANF1 en una estufa, para eliminar la posible agua residual. A continuación se mezclan mecánicamente con el componente uno de la resina, y se sumerge en un baño de ultrasonidos. Se han realizado dos series de ensayos, uno con una hora en el baño, NFUS1h, y otra cinco horas, NFUS5h (tabla1).

Posteriormente, se añade la cantidad necesaria de endurecedor y se mezcla manualmente El curado se realiza según recomendaciones del fabricante, 24 horas a temperatura ambiente y 5h a 70ºC.

3.1.2. Nanofibras e imprimación

En este caso se ha empleado el agente imprimante Bepox 888 (Gairesa) para intentar mejorar la dispersión y la adhesión de las nanofibras mediante el aumento de su tensión superficial. Para ello se secan las nanofibras y se echan una pequeña cantidad de

imprimante (2ml), de forma que recubra la totalidad de las nanofibras. Se sumerge la mezcla en un baño de ultrasonidos durante una hora y se deja evaporar el etanol (un 90% del imprimante) en el que viene disuelto el agente reactivo del Bepox 888. Se introduce en la estufa para asegurarnos la completa eliminación del agua. A continuación se dispersa manualmente el polvo obtenido y se la añade la correspondiente cantidad de componente uno de resina. Se dispersa durante una hora en ultrasonidos y se agrega el componente dos, mezclando todo manualmente. Por último, se sigue el mismo ciclo de curado que en el caso anterior (muestra NFI, tabla 1)

Para evaluar el efecto de la imprimación en la resina, se elabora una muestra sin agregar nanofibras, EPI (tabla 1). Para ello se echan 2ml de imprimante en un frasco, se evapora el etanol al aire y con ayuda de una estufa y se machaca ligeramente el polvo blanco remanente. Se agrega el componente uno de la resina, y se añade el endurecedor para proceder al curado de la mezcla.

3.1.3. Nanofibras tratadas por plasma

Una técnica para aumentar la tensión superficial de las nanofibras, creando grupos funcionales en su superficie, es mediante la activación con plasma de oxígeno. Para ello las nanofibras GANF1 se han introducido en una cámara de plasma, a una presión constante durante distintos tiempos y potencias del generador de plasma. Esta oxidación por plasma se ha llevado a cabo de la Universidad de Ciencias Aplicadas de Gelsenkirchen (Alemania)

Una vez están activadas las nanofibras se han dispersado siguiendo un procedimiento análogo a las nanofibras dispersas mediante ultrasonidos, sumergiendo en este caso una hora en el baño (muestra NFP, tabla 1).

Material	Refuerzo	US (h)	Plasma	Imprimación
EP				
EPI				■
NFUS1h	■	1		
NFUS5h	■	5		
NFI	■	1		■
NFP	■	1	■	

Tabla 1. Cuadro resumen de los diversos procesos seguidos en la fabricación de los nanocomposites. Todas las muestras poseen un 0,5% en peso de nanofibras (NF)

4. CARACTERIZACIÓN, RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Propiedades mecánicas

Se han realizado probetas normalizadas del tipo 1BA según la norma ISO 527-1:1993 para ensayar a tracción. Se ha empleado una máquina de ensayos Instron con la ayuda de un extensómetro, a una velocidad de ensayo 1 mm/min. De esta forma se ha determinado la rigidez y la resistencia del material (tabla 2) (gráfico 1 y 2).

Material	E(MPa)	Incremento respecto a la epoxi pura (%)	σ_u (MPa)	Incremento respecto a la epoxi pura (%)
EP	2606	0,00	47,15	0,00
EPI	2512	-3,58	44,36	-5,90
NFUS1h	2579	-1,02	49,96	5,97
NFUS5h	2384	-8,50	42,60	-9,64
NFI	2390	-8,29	45,31	-3,90
NFP	2716	4,26	50,91	7,97

Tabla 2. Propiedades mecánicas de los distintos materiales.

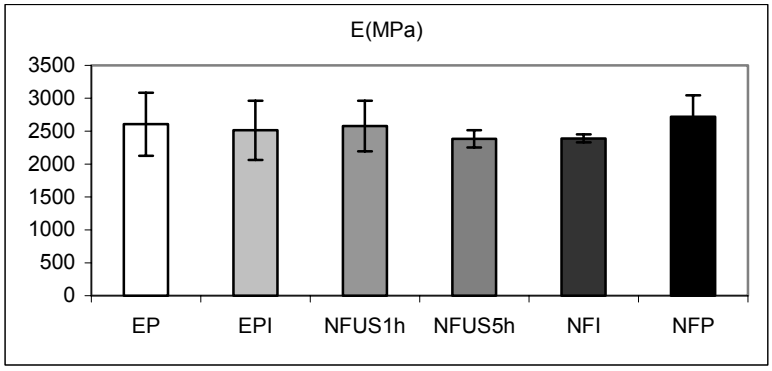


Gráfico 1. Módulo elástico de los distintos materiales.

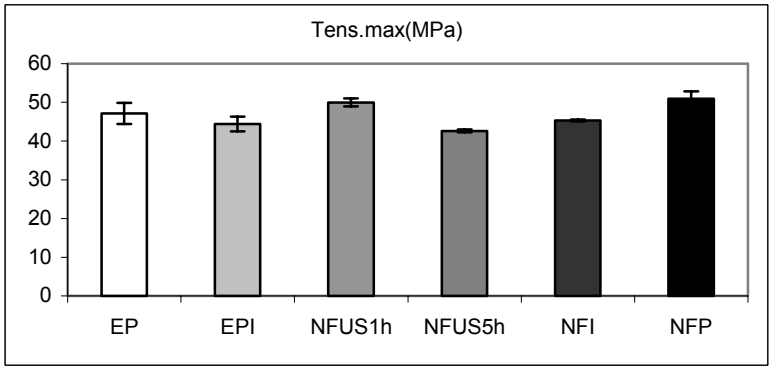


Gráfico 2. Tensiones máximas de los distintos materiales.

Cómo se puede ver de las propiedades mecánicas, la muestra de NFUS1h mejora las propiedades de la resina, no así cómo la muestra de NFUS5h. Esto puede ser debido a que un aumento del tiempo de ultrasonidos puede llegar a degradar la resina, debido a las altas temperaturas locales alcanzadas, y el efecto nocivo del mayor número de burbujas producidas en el interior del nanocomposite.

Respecto a las muestras con imprimación, la resina imprimada tiene peores propiedades con y sin nanofibras, sin embargo comparando EPI con NFI se observa un ligero aumento de la tensión máxima. Un factor a tener en cuenta es el efecto del etanol en la

resina, lo que explicaría las bajas propiedades de la resina con imprimante. Sin embargo, este disolvente si mejoraría la dispersión de nanofibras, de ahí en parte el aumento de propiedades de NFI respecto de EPI.

Por último, es destacable el aumento de propiedades de la muestra de resina/NF activadas por plasma, NFP. Este aumento es sólo con 0,5% de peso de nanorefuerzo. Este aumento podría deberse al incremento en la humectación de las nanofibras con la resina por el proceso de funcionalización.

4.2. Microscopía Electrónica de barrido

Una vez estén ensayadas las probetas, se han realizado diversas micrografías de la región de fractura mediante un microscopio electrónico

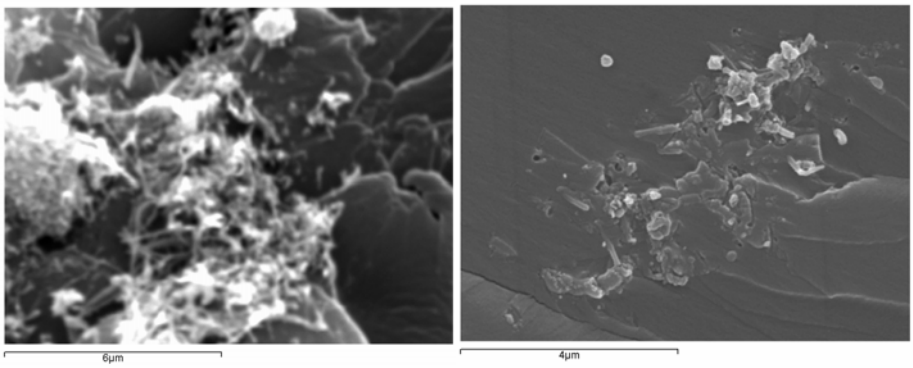


Fig 1. Regiones de nanofibras dispersas en resina epoxi. Muestra con nanofibras de una probeta de NFUS1h (izda) y de NPV (dcha)

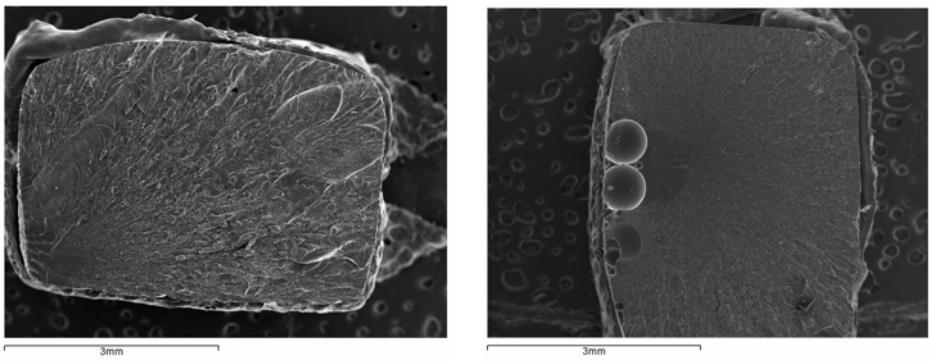


Fig 2. Superficie de fractura de epoxi pura (izda) y epoxi con nanofibras (dcha).

Comparando un tipo de muestras respecto a otras, no se ve ninguna diferencia apreciable, tan sólo hay pequeñas regiones donde se encuentran localizadas las nanofibras (fig 1). Lamentablemente no se observa una distribución uniforme de las nanofibras.

Es destacable el hecho de que la adición de pequeñas cantidades de nanofibras hace que aumente de forma considerable la formación de burbujas, debido al aire atrapado durante el proceso de fabricación (fig 2)

4.3. Tensión superficial

Para evaluar el efecto de la activación de las nanofibras por plasma, se ha determinado su ángulo de contacto con agua y su tensión superficial. Para el ángulo de contacto se ha empleado el método gravimétrico con la muestra en forma de polvo. La energía superficial se determina con el método de Wendt-Owens, determinando el ángulo de contacto de las nanofibras con tres líquidos de tensión superficial conocida, cómo son agua, isopropanol y diometano. Estas medidas han sido realizadas por la Universidad de Ciencias Aplicadas de Gelsenkirchen (Alemania).

Material	θ(º)	γ total (mN/m)	γ d(mN/m)	γ p(mN/m)
NF	90	24,9	19,1	5,8
NF plasma	60	42,8	3,4	39,4

Tabla 3. Ángulo de contacto con agua (θ) , energía superficial total (γtotal) junto a su componete dispersivo (γd) y polar (γp) para las NF y NF tratadas por plasma . Estas energías dependen del tiempo y la potencia empleada para generar el plasma.

Cómo se puede ver el tratamiento de plasma mejora considerablemente el ángulo de mojado y la energía superficial total. No hay que olvidar que la energía superficial de una resina está en torno a los 40- 43 mN/m. Para una correcta humectación la energía superficial del sólido a mojar debe ser mayor del líquido, lo que explicaría las buenas propiedades de NFP.

3.2.4. Correlación teórico-experimental

Una vez obtenidas las propiedades mecánicas del material, es interesante estimar las propiedades teóricas del nanocomposite y así poder comparar cómo de eficiente ha sido el método empleado para obtenerlo. Existen diversos modelos mecánicos para un material compuesto por fibra corta aleatoria, en este trabajo se utilizarán dos de los más empleados en la bibliografía de nanocomposites

3.2.4.1. Modelo de Cox

Este modelo se emplea para materiales compuestos por fibra corta aleatoria en tres dimensiones. Básicamente es una variación de la regla de las mezclas en las que se incluye el efecto de la relación de aspecto. El módulo de Young es el siguiente,

$$E_{Cox} = \eta_o \eta_L E_{NF} V_{NF} + E_m (1 - V_{NF}) \quad (1)$$

donde

$$\eta_o = \frac{1}{5} \quad (2)$$

$$\eta_L = \left[1 - \frac{\tanh(\beta s)}{\beta s}\right]$$

$$s = \frac{L_{NF}}{R_{NF}} \tag{3}$$

$$\beta^2 = \frac{2\pi E_m}{E_{NF}(1+\nu_m)\ln(1/V_{NF})}$$

Siendo:

V_{NF} : Fracción volumétrica de nanofibras en el compuesto
V_m: Fracción volumétrica de la matriz en el compuesto
E_{NF}: Módulo de Young de las nanofibras
E_m: Módulo de Young de la matriz
l_{NF}: Longitud promedio de las nanofibras
d_{NF}: Diámetro promedio de las nanofibras

3.2.4.2. Modelo para la tensión máxima

Se ha escogido el modelo para refuerzo de fibra corta dispuesta de forma aleatoria en las tres dimensiones (Laborde-Lahoz,).

$$\sigma_{uTHE} = \frac{1}{5} V_{NT}\sigma_{uNF} + (1 - V_{NT})\sigma_{uF} \tag{4}$$

Siendo:

σu_{NF}: Tensión máxima de las nanofibras
σu_m: Tensión máxima de la matriz

Como puede observarse, está basado en la misma formulación matemática propuesta por Piggot para el módulo de Young, pero aplicado para la resistencia a tracción. Es un modelo muy sencillo que sólo tiene en cuenta la fracción volumétrica y las tensiones máximas de la fibra el refuerzo.

Por tanto, conociendo las propiedades mecánicas de la resina (tabla 2), su densidad, 1.05 g/cm^3), coeficiente de poisson, 0.3 y las características mecánicas de las nanofibras (tabla 4), podríamos estimar las propiedades del nanocomposite, sustituyendo en (1-4).

	ρ(g/cm3)	Lnf(um)	Dnf(nm)	E(Gpa)	σu(GPa)
NF	1,955	225	200	230	2,7

Tabla 4. Propiedades mecánicas de las nanofibras

Resultados	E(MPa)	σu(MPa)
0,5%w NF/epoxi	2722	48,48

Tabla 5. Módulo de Young y resistencias estimados

De los resultados obtenidos (tabla 5) se puede ver cómo el módulo de Young estimado con el modelo de Cox es muy similar al obtenido para NFP. Respecto a la tensión

máxima las propiedades son aún mayores que para NFP, si bien es cierto que esta estimación es muy grosera ya que sólo tiene en cuanta las resistencias de la fibra y la matriz.

4. CONCLUSIONES

Una vez mostrados los diversos métodos para la preparación de nanocomposites con bajas proporciones de refuerzo se ha observado una fuerte dependencia de las propiedades mecánicas con el proceso de obtención del nanocomposite. En primer lugar un exceso de tiempo de ultrasonidos empleados en la dispersión de las nanofibras produce una disminución de propiedades mecánicas. Esto puede ser a la degradación de la resina localmente, y en mayor medida, a la creación de microburbujas en el interior del material, que actuarían a modo de concentradores de tensiones.

A pesar de emplear una resina de muy baja viscosidad no se logra la dispersión uniforme de las nanofibras en la resina, cómo se puede observar en las micrografías. Por ello se ha tratado de mejorar el mojado empleando un agente imprimante y funcionalizando las nanofibras con plasma. Respecto a la imprimación, sus efectos sobre la resina son perjudiciales, por lo que parece más eficaz la activación por plasma. Esta activación mejora la energía superficial de las nanofibras y las propiedades mecánicas de la mezcla, obteniendo valores muy similares a los estimados mediante dos modelos mecánicos para fibra corta aleatoria.

Para concluir es importante destacar que la fracción empleada es muy baja, 0.5% en peso, por lo que es imprescindible conseguir extrapolar estos resultados para altas proporciones de refuerzo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a Gabriela Marginean de Universidad de Ciencias Aplicadas de Gelsenkirchen (Alemania) por su inestimable ayuda y colaboración

REFERENCIAS

P.Laborde-Lahoz, W.Maser, T.Martínez, A.Benito, T.Seeger, P.Cano, R.Guzmán de Villoria and A.Miravete. (2005) Mechancial characterization of Carbon Nanotube Composite Materials, *Mechanics of Advanced Materials and Structures*,12, pp1-7

Caracterización de la Energía Superficial de Nanofibras de Carbono (NFC).

J. Rubio[a], C. Merino[b], F. Rubio[a], R. Peña-Alonso[a], Mª J. Sánchez[a], C. Palencia[a], J. L. Oteo[a]

[a] Departamento de Química-Física de Superficies y Procesos. Instituto de Cerámica y Vidrio. CSIC. Madrid. C/Kelsen, 5. Campus Cantoblanco. 28049. Madrid.
[b] Grupo Antolín Ingeniería. Ctra. Madrid-Irún, km. 244,8. 09007. Burgos.

RESUMEN

En este trabajo se ha caracterizado la superficie de distintas nanofibras de carbono (NFC) obtenidas por el Grupo Antolín. La caracterización se ha llevado a cabo mediante adsorción de nitrógeno, potencial Zeta, pHmetría y Cromatografía Inversa Gas-Sólido a recubrimiento cero. Los resultados han mostrado que la superficie específica de dichas fibras puede variar desde pocos metros cuadrados a cientos de metros en función del proceso de obtención. Además estas superficies presentan energías superficiales muy distintas lo que es atribuible a diferentes centros activos existentes en ellas. Se ha comprobado como la energía dispersiva es función de la nanorrugosidad superficial e independiente de la superficie específica de la nanofibra, sin embargo la energía específica (polar, ácido-base de Lewis) es función de dichos centros activos, siendo dicha energía siempre de carácter más básico que ácido. Los resultados obtenidos en cuanto a dicha energía ácido-base se han correlacionado con los obtenidos por otros métodos como la pHmetría y el potencial Zeta.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años ha crecido el interés tanto científico como tecnológico de los nanomateriales [1,2]. Este hecho es debido a que cuando el tamaño del material se aproxima al de las moléculas que lo componen, las propiedades físicas, químicas y mecánicas muestran valores completamente diferentes y, en todos los casos, mejores a los de los mismos materiales de tamaño convencional (ya sea microscópico o macroscópico). En este sentido durante la última década han avanzado en gran medida las investigaciones y aplicaciones de nanofibras y nanotubos de carbono (NTC). Son muchos los estudios realizados en los que se han caracterizado tanto NFC como NTC, siendo las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, superficiales y quánticas, sin embargo hasta la fecha aún no se ha llevado a cabo un estudio sistemático sobre la energía superficial de NFC [3-5]. Los estudios realizados en estas NFC se han centrado en conocer la energía superficial mediante medidas tensiométricas únicamente y la superficie específica mediante adsorción de nitrógeno [6]. El presente trabajo trata de la caracterización de diferentes NFC mediante diferentes técnicas como son la cromatografía inversa de gases a recubrimiento cero (IGC-ID), tensiometría, pHmetría, potencial zeta (punto isoeléctrico) y capilaridad (Wicking).

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Las NFC estudiadas fueron obtenidas por el Grupo Antolín, S. A., utilizando diferentes catalizadores. De esta forma se consiguió que tanto el tamaño como la forma de dichas NFC fuera diferente. Las NFC fueron caracterizadas tal y como se recibieron sin llevar a cabo ningún tipo de purificación posterior. No obstante todas las NFC se mantuvieron en desecador durante todo el tiempo para evitar la adsorción superficial de contaminantes atmosféricos. Las tres NFC estudiadas has sido denominadas como HM1, HM2 y GANF1.

2.2 Métodos

2.2.1. pHmetría.

Las medidas pHmétricas se realizaron en un pHmétro Radiometer 2000 con electrodo de vidrio y de calomelanos como referencia. En un vaso de precipitado se añadió un volumen de agua destilada-desionizada y se determinó el pH; posteriormente se adicionaron distintas cantidades de NFC, se mantuvieron en agitación durante 24 horas y se volvió a medir el pH del medio. Finalmente se separaron las fibras por filtración y en el líquido filtrado se midió de nuevo el pH. Las concentraciones de NFC fueron del 0.01, 0.1, 1 y 1.3 %. Concentraciones superiores no pudieron ser medidas. Los valores del pH final corresponden al punto de carga cero (PZC) de la NFC.

2.2.2. Tensiometría.

Las medidas tensiométricas fueron realizadas en un equipo desarrollado en el propio laboratorio. Dicho equipo consta de un cilindro en el que se introducen las NFC y posteriormente se introduce en un recipiente con un líquido de propiedades conocidas. Se determina la tensión superficial que ejercen las NFC cuando el líquido penetra entre ellas. Los líquidos utilizados fueron H2O, Hexano, Etanol, Formamida y 1-Bromonaftaleno, todos ellos de elevada pureza.

2.2.3. Potencial Zeta. Punto Isoeléctrico.

Las medidas de potencial Zeta se realizaron en un equipo Z-meter. Para ello se prepararon dispersiones de NFC en H2O a pH=1, 2, 4, 6, 8, 10 y 11; se mantuvieron durante 24 horas en agitación y se realizó la medida entre 20 y 300 V, según la muestra. El cálculo del potencial Z se realizó en el propio equipo.

2.2.4. Cromatografía Inversa a Dilución Infinita (IGC-ID).

Las medidas cromatográficas se realizaron en un cromatógrafo Autosystem (Perkin-Elmer), preparando columnas rellenas de NFC. Las temperaturas de medida fueron de 60, 120 y 170 ºC para las muestras HM1, HM2 y GANF1, respectivamente. Estas temperaturas fueron elegidas de acuerdo al tiempo de retención de los vapores utilizados en la caracterización. El flujo de gas portador (He) fue de 20 $cm^3.min^{-1}$. Previamente las NFC fueron desgasificadas a 200 ºC durante 18 horas en corriente de He. Los vapores inyectados se recogen en la Tabla 1 junto con las propiedades de los mismos. En la inyección se utilizó una jeringa Hamilton de 1 µl. Al menos cinco inyecciones se realizaron para obtener cada uno de los puntos experimentales utilizados en los cálculos.

3. RESULTADOS

3.1. IGC-ID

La Tabla 1 recoge las moléculas sonda utilizadas en la determinación de la energía superficial de las NFC.

En general, la energía superficial de cualquier sólido (γS) puede expresarse como la suma de las energías no específica (γS^{d}) y específica (γS^{sp}), tal y como se indica en la ecuación (1), siendo los superíndices d y sp dispersiva y específica, respectivamente.

$$\gamma S = \gamma S^{sd} + \gamma S^{sp} \quad (1)$$

Tabla 1. Moléculas sonda utilizadas para caracterizar NFC por IGC-ID

Moléculas	Abreviatura	DN (kcal.mol-1)	AN	Carácter
n-Pentano	C5	-	-	Neutro
n-Hexano	C6	-	-	Neutro
n-Heptano	C7	-	-	Neutro
n-Octano	C8	-	-	Neutro
Cloroformo	CL	0	23.1	Ácido
Benceno	BZ	0.1	8.2	Ácido
Acetona	AC	17.0	12.5	Anfótero
Acetato de Etilo	EA	17.1	9.3	Anfótero
Dietil-Eter	DE	19.2	3.9	Base
Tetrahidrofurano	THF	20.0	8.0	Base

Si en la adsorción intervienen únicamente moléculas neutras (n-alcanos) no existirá interacción específica con lo que el segundo término de la ecuación (1) se elimina y la energía del sólido se puede calcular directamente. En este caso Doris y Gray [7] propusieron la siguiente ecuación para calcular la energía dispersiva a partir de la adsorción de sucesivos n-alcanos:

$$(\gamma S^{d}) = 1/ (4 (\gamma (-CH2-)) ((\Delta GA(-CH2-)) / NA\ a(-CH2-))2 \quad (2)$$

donde γ(-CH2) es la tensión superficial de una cadena infinita de grupos CH2, NA es el número de Avogadro, a(-CH2-) es el área que ocupa un grupo metileno, y ΔGA(-CH2-) es la pendiente de la recta que se obtiene entre sucesivos alcanos. En la Figura 1 se muestran los resultados experimentales obtenidos para cada una de las NFC.

Por otro lado, cuando se utilizan moléculas sonda no neutras (específicas) la interacción con la superficie ocurre tanto de forma dispersiva como de forma específica por lo que la ecuación (1) no puede separarse en cada uno de sus términos. En este sentido para poder calcular la energía específica de la superficie de la NFC se realiza el siguiente procedimiento. Se determinan los volúmenes adsorbidos (VN) de cada vapor de la Tabla 1, se representan frente a una propiedad de la molécula que sea representativa (presión de vapor, tamaño, tensión superficial, polarizabilidad, etc.) y se determina la distancia que separa a cada molécula específica de las no específicas (las cuales deben estar todas en línea recta por tener interacciones dispersivas únicamente). Esta separación es la energía libre de interacción, ΔG^{SP}i, específica. El método considera que

los n-alcanos son los vapores de referencia los cuales solo interaccionan de forma no específica, por lo que la ecuación que se obtiene es la siguiente:

$$\Delta G^{SP}i = \Delta Gi - \Delta G^{d}i = - RTln(VN,i / VN,ref) \quad (3)$$

En la ecuación (3) el subíndice indica que el valor obtenido corresponde a cada vapor utilizado. En la Figura 2 se muestra el procedimiento utilizado para determinar la interacción específica en NFC. Los resultados obtenidos serán analizados en la sección de Discusión de Resultados.

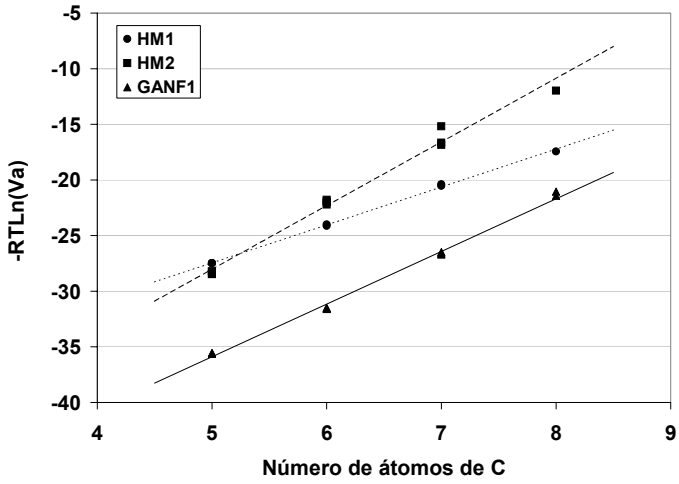


Fig. 1.- Variación de los volúmenes de retención de n-alcanos en NFC.

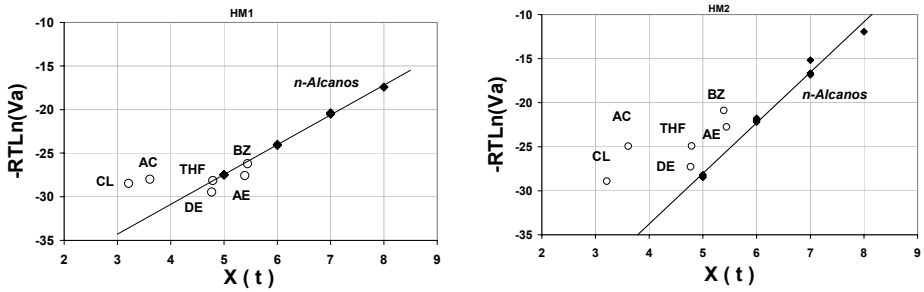


Fig. 2.- Determinación de la interacción específica en NFC

Utilizando las representaciones para las tres NFC de acuerdo a esta Fig. 2., se han calculado las distancias entre cada vapor y la recta de los n-alcanos. Dichas distancias corresponden a los valores de $\Delta G^{SP}i$. Como cada vapor posee unas características ácidas y básicas (AN y DN, respectivamente) de acuerdo con los datos recogidos en la Tabla 1, entonces es posible aplicar la ecuación (4) para calcular las constantes ácida y básica de la superficie, es decir [8]:

$$- \Delta G^{SP} = K\text{BAN} + K\text{ADN} \quad (4)$$

y reordenando se obtiene:

$$- \Delta G^{SP}/\text{AN} = K\text{B} + K\text{ADN}/\text{AN} \quad (5)$$

ecuación de una recta en la que se obtienen kA y kB de la pendiente y ordenada respectivamente. Los resultados obtenidos serán analizados en la sección de Discusión de Resultados.

3.2. pH-metría. Punto de Carga Cero (PZC)

En la figura 3 se muestra la evolución del pH de la dispersión de NFC en H2O para varias concentraciones de NFC.

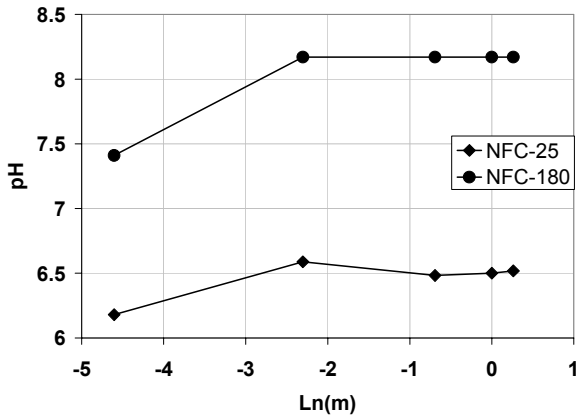


Fig. 3.- Curvas pH-métricas de NFC

En primer lugar decir que no se ha podido determinar la curva pH-métrica para la HM1. Sin embargo en las otras dos NFC se observa que el pH crece con el contenido en NFC lo que indica que las superficies son de naturaleza básica puesto que electroadsorben protones de la disolución acuosa. En ambos casos para contenidos del 0.1% se alcanza el máximo de pH. Los valores de PZC se dan en el apartado de Discusión

3.3. Potencial Zeta (pζ). Punto Isoeléctrico (PIE).

La determinación del PIE a partir de medidas de pζ dado resultados muy dispares tal y como se muestra en la Figura 4. En ella se aprecia una evolución aleatoria del pζ con el pH del medio, resultado que no es previsible en ningún tipo de sólidos. En vista de este anómalo resultado se realizaron medidas con disoluciones de carga iónica constante, sin embargo los resultados volvieron a ser similares a los mostrados en la Figura 4. En este sentido los resultados obtenidos no se han podido correlacionar con ninguno de los otros métodos utilizados en la caracterización de las NFC. De todas formas para descartar posibles anomalías en el equipo de medida se determinó el pζ y el PIE de una muestra patrón de alúmina obteniéndose un valor de 8.3 para el PIE, el cual coincide exactamente con el esperado.

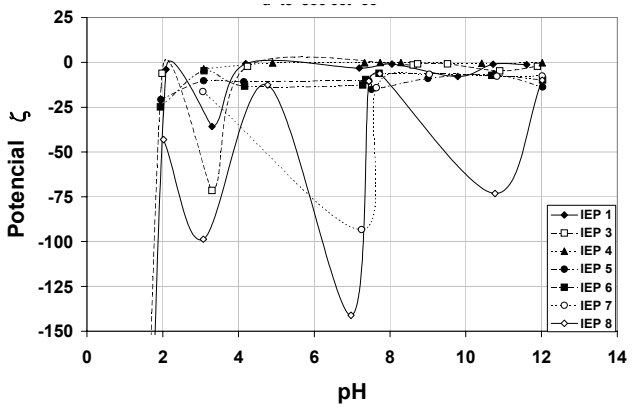


Figura 4.- Potencial ζ de NFC

3.4. Tensiometría.

Según Washburn existe una relación entre el ángulo de mojado (θ) del cualquier sólido y el incremento de masa (m) durante la adsorción, es decir:

$$\cos(\theta) = m^2 * \mu / (t * \rho^2 * \gamma_l * c) \qquad (6)$$

donde μ , ρ y γ_l son la viscosidad, densidad y tensión superficial del líquido, c es constante y t el tiempo. Según la relación m *vs* t para diferentes líquidos se determinan las energías específica y no específica de las NFC según la ecuación de Owens y Wendt [9]:

$$\gamma_l(1+\cos(\theta))/\ \gamma_{ld}^{1/2} = \gamma_{sp}^{1/2} * (\gamma_{lp}^{1/2} / \gamma_{ld}^{1/2}) + \gamma_{sd}^{1/2} \qquad (7)$$

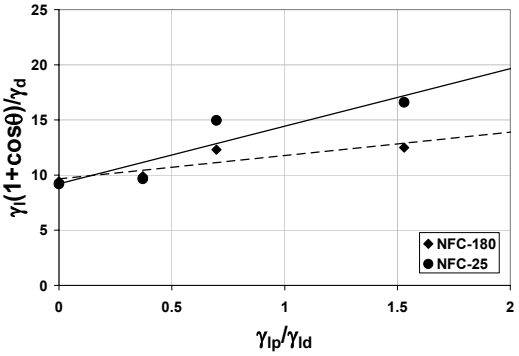


Figura 5.- Determinación de las energías dispersiva y polar por tensiometría

En la que los subíndices d y sp indican dispersiva y específica, respectivamente. En Figura 5 se muestran los ajustes realizados para las NFC estudiadas. En esta Figura

solamente se recogen los resultados para las muestras denominadas HM2 y GANF1, ya que son las que presentaron comportamiento homogéneo en todas las medidas. Por otro lado la muestra HM1 fue imposible obtener resultados repetitivos y por ello no se incluye aquí. Los resultados obtenidos serán analizados en la sección de Discusión de Resultados.

Por otro lado, utilizando los valores del ángulo de contacto obtenidos a partir del método de tensiometría es posible calcular otras componentes de las NFC como son la componentes ácida y básica de la componente específica global, así como igualmente se puede calcular la componente dispersiva. La ecuación de partida es la (7) en la que la componente polar se divide en ácido (γ_{sp}^{+}) o base (γ_{sp}^{-})

$$\gamma S^{P} = 2\,((\gamma_{sp}^{+}) * (\gamma_{sp}^{-}))^{1/2} \qquad (8)$$

Los resultados obtenidos se comentan a continuación.

5. DISCUSIÓN

En la Tabla 2 se recogen los resultados obtenidos con cada uno de los métodos al caracterizar las NFC. Los valores están en $mJ.m^{-2}$ expecto aquellos indicados por (*) que no poseen unidades.

Tabla 2.- Caracterización Superficial de NFC y técnicas experimentales utilizadas.

Características Superficiales	**Técnica**	**Nanofibras de Carbono**		
		HM1	**HM2**	**GANF1**
Energía Superficial Dispersiva (γs^{d})	IGC-ID	44.5	228.1	168.5
	Capilaridad	n.d.	n.d.	24.54
	Tensiometría	n.d.	84.9	76.7
Energía Superficial Específica (γs^{sp})	Tensiometría	n.d.	27.2	24.9
	Capilaridad	n.d.	n.d.	8.32
Energía Superficial Ácida (kA)	IGC-ID	1.13*	0.34*	0.44*
	Capilaridad	n.d.	n.d.	0.88
Energía Superficial Básica (kB)	IGC-ID	1.02*	1.40*	2.06*
	Capilaridad	n.d.	n.d.	19.66
Punto de Carga Cero (PZC)	pHmetría	n.d.	6.52	8.16
Punto Isoeléctrico (PIE)	pζ (zetámetro)	n.d.	n.d.	n.d.

De acuerdo con los resultados obtenidos se observa que las distintas NFC poseen superficies completamente diferentes. En algunas de las NFC no se han podido obtener valores significativos con algunas de las técnicas de análisis superficial lo que indica la necesidad de recurrir a varios métodos para poder llevar a cabo una correcta caracterización superficial. Entre todas las técnicas la IGC-ID parece la más adecuada pues permite obtener valores concordantes para cualquier tipo de nanofibras, mientras que la determinación del PIE mediante medidas z-métricas no conduce a resultados representativos. Por otro lado la utilización de las técnicas tensiométricas o de

capilaridad (Wicking) permite obtener valores cuantitativos tanto de las energías dispersivas como de las específicas e incluso separar las componentes ácida y básica de las NFC. Sin embargo estas técnicas no pueden ser aplicadas a todos los líquidos pues algunos de ellos no mojar a las NFC con lo que los resultados se tienen que obtener con pocos líquidos patrón dando lugar a valores poco representativos. Por último decir que la técnica IGC-ID aunque permite obtener valores significativos para todas las NFC, sin embargo dichos valores son bastante más elevados que los que se obtienen con otras técnicas, resultado que indica que la IGC-ID solamente detecta los centros activos más energéticos existentes en las superficies de las NFC.
Con respecto a las diferencias en las propias fibras, todos los resultados indican que las NFC, sobre todo la HM2 y la GANF1, poseen elevada energía dispersiva, siendo ésta mayor que la polar y, a su vez, ésta última al ser dividida en dos, ácido y base, se comprueba que las NFC son de carácter básico fundamentalmente aunque también poseen centros ácidos pero de menor energía.

6. CONCLUSIONES

En resumen una buena caracterización de la superficie de NFC exige el empleo de diferentes técnicas experimentales, no siendo todas ellas de posible aplicación en las NFC. En general las NFC son de elevada energía dispersiva y de carácter fundamentalmente básico.

7. bibliografía

[1] C. Merino, P. Soto, E. Vilaplana-Ortego, J. M. Gomez de Salazar, F. Pico and J. M. Rojo, *Carbon*, **43**, 3 (2005) 551.
[2] A. L. Yarin, S. Koombhongse, D. H. Reneker, *J. Appl. Phys*. **90** (2001) 4836.
[3] S. Iijima, *Nature*, **354**, (1991) 56.
[4]A. F. Spivak, Y. A. Dzenis, D. H. Reneker, *Mech. Res. Commun*. **27** (2000) 37.
[5] R. Alcántara, P. Lavela, G.F. Ortiz, J.L. Tirado, R. Stoyanova, E. Zhecheva, C. Merino. *Carbon*, **42**, 11 (2004) 2153.
[6] I. C. Finegan, G. G. Tibbetts, D. G. Glasgow, J.M. Ting, M. L. Lake. *J. Mater. Sci*. 38 (2003) 3485.
[7] G. M. Dorris and D. G. Gray. *J. Colloid Interface Sci*., **77**, 2 (1980) 353
[8] F. Rubio, J. Rubio and J. L. Oteo. *J. Sol-Gel Sci. Tech*. **10** (1997) 31.
[9] C. J. van Oss, Interface Forces in Aqueous Media, Dekker, New York, 1994.

Fabricación de nuevos composites Cobre/Nanofibras de carbono para aplicaciones de gestión térmica en electrónica de alta potencia

J. Bárcena, J. Maudes y J. Coleto
Fundación Inasmet-Tecnalia, Donostia-San Sebastián, España

RESUMEN

El presente trabajo versa sobre la fabricación de composites Cu/Nanofibras de carbono y su caracterización física y microestructural preliminar. Las nanofibras de carbono presentan unas propiedades termofísicas excepcionales. Por ello son consideradas como un refuerzo ideal de composites de matriz metálica para la futura electrónica de alta potencia, en la que se requieren temperaturas de funcionamiento superiores. La confección a medida del coeficiente de expansión térmica (CET), la baja densidad y la alta conductividad térmica hacen de estos nanocomposites un material ideal para la fabricación de disipadores de calor en componentes electrónicos de alta potencia y frecuencia. La incorporación de estas nanofibras a matrices metálicas está escasamente estudiada y sus principales problemas son la dispersión, la mezcla con polvo metálico y la ausencia de mojabilidad. Se han estudiado dos rutas principales de dispersión de nanofibras en matriz de cobre. En primer lugar, el recubrimiento de nanofibras con cobre por el método de deposición química autocatalítica, y en segundo lugar, mediante la dispersión y utilización de polvo de cobre nanométrico (50nm), como matriz. En ambas rutas se realiza la consolidación mediante prensado uniaxial en caliente y alto vacío. La caracterización física y microestuctural preliminar muestra resultados prometedores para el uso de este material en electrónica de alta potencia.

1. INTRODUCCIÓN

En aplicaciones electrónicas los dispositivos incrementan de manera cíclica su temperatura como consecuencia de su propio funcionamiento, disminuyéndose así su rendimiento. Tradicionalmente la forma de disipar el calor de estos dispositivos se ha realizado a través de la puesta en contacto íntimo con el substrato electrónico (basado en materiales semiconductores cerámicos o similares) metales de gran conductividad térmica como el cobre o la plata. Sin embargo, la gran diferencia entre los coeficientes de expansión térmica (CET) de ambos materiales conduce a un conocido fenómeno de fatiga termomecánica, produciéndose así un fallo tras el cual no existe contacto íntimo entre materiales, y por lo tanto la ausencia de conducción del calor generado. En conclusión, este tipo de soluciones conduce a un tiempo de vida muy limitado del producto.

Con el objeto de buscar una solución a este problema son varios los intentos que se han venido desarrollando en las pasadas décadas (Zweben 1998), bien a través de aleaciones de buena conductividad y bajo CET, próximo al del substrato, caso del

CuW, CuMo, Invar, etc.; Kovar con conductividades muy limitadas y altas densidades del material final; o bien desarrollando compuestos en los que el refuerzo utilizado en forma de fibra permite reducir el CET**.** En esta última categoría son numerosos los trabajos realizados sobre composites de matriz metálica reforzados con fibra de carbono de tamaño micrométrico (Buchgraber et al. 1999, Ellis et al. 1993), en las cuales, si bien el problema del CTE está resuelto, no se puede decir lo mismo con respecto al de la conductividad térmica. Esto es debido a que la conductividad de las fibras es raramente mayor que la correspondiente a la matriz metálica, aunque existen pocas con valor superior a costes realmente desorbitados. Otra de las soluciones consiste en el empleo de diamante como refuerzo. En este caso la conductividad del compuesto final se ve incrementada. Sin embargo el coste es de nuevo el principal problema derivado de la dificultad de fabricación de diamantes artificiales con buenas propiedades.

Las nanofibras de carbono, también conocidas como "Vapour Grown Carbon NanoFibers" son uno de los materiales más prometedores para ser utilizados como refuerzo de metales en la disipación térmica en electrónica de alta potencia siendo su conductividad térmica próxima a los 2000W/mK (Ting y Lake 1994) y su coeficiente de expansión térmico negativo longitudinalmente a la fibra. Al igual que sus parientes más próximos, los nanotubos de carbono, poseen una estructura muy perfecta, que le confiere estas propiedades extraordinarias. Si bien los nanotubos de carbono poseen una conductividad térmica superior, en aplicaciones de gestión térmica las nanofibras ofrecen una mayor disponibilidad de mercado, así como una mejor relación comportamiento-coste. Así pues, los nanocomposites Cu/nanofibra de carbono poseen una alta conductividad térmica, ligereza, junto con un bajo coeficiente de expansión térmico que puede ser confeccionado a medida en función del porcentaje de refuerzo empleado. Todo esto le convierte en un material óptimo para su empleo en disipadores de calor en dispositivos de alta potencia, frecuencia y temperatura de servicio basados en GaAs y GaN.

Varios estudios se han llevado a cabo para su incorporación a matrices poliméricas (Lozano 2000, Glasgow et al. 2001, Tibbetts 1999) pero hasta ahora la idea de su incorporación en matrices metálicas es una tarea muy raramente estudiada. Los escasos trabajos publicados (Ting y Lake, 1995, Jang et al. 2004) muestran una ruta de fabricación por infiltración líquida de metal. Sin embargo, en el caso del los estudios de Ting et al. el refuerzo es denominado de igual manera que las nanofibras, debido a su proceso de fabricación (vapour grown carbon fibers), aunque realmente tras su proceso de grafitización presentan un diámetro que dista mucho de ser nanométrico (5 μm).

2. RUTAS DE FABRICACIÓN

Una de las principales problemáticas en la manipulación de las nanofibras de carbono está derivada de su alto grado de enmarañamiento, que dificulta en gran medida los procesos de dispersión, tanto en medios líquidos como en metal fundido. Este último es de especial dificultad al ser la mojabilidad y la reactividad entre el cobre y el carbono prácticamente nula [Mortimer y Nicholas 1970]. Desde este punto de vista los procesos de fabricación más interesantes son aquellos basados en técnicas de pulvimetalurgia, en donde la matriz es aportada en forma de polvo. A partir de aquí son múltiples las posibilidades en cuanto a métodos de dispersión entre fibra y matriz, si bien todos

coinciden en la etapa final de consolidación/sinterizado, tras el cual es requerido un mínimo valor de porosidad.

En nuestra experiencia previa en cuanto a técnicas de dispersión de nanofibras (Pyrograf Products, 60-150 nm de diámetro y 30-100 μm de longitud) se pudo observar que la utilización de polvo de tamaño micrométrico (Ecka granules, tamaño medio 0,45 μm) mezclado con y sin la ayuda de pequeñas bolas de zirconia (2mm de diámetro), en mezcladora "Turbula", conduce en el primero de los casos a un estado de mezcla insuficiente, y en el segundo de los casos a un daño excesivo de las nanofibras y una ausencia de desaglomeración y, por tanto, a una distribución no homogénea en la matriz. También se realizaron pruebas preliminares mediante dispersión previa de las nanofibras en N-metil pirrolidona (NMP). Los resultados fueron muy similares, poniendo de manifiesto que el tamaño de partícula empleado como matriz no era el más adecuado, al encontrarse éste órdenes de magnitud por encima del diámetro de la nanofibra.

Desde otro punto de vista, dada la baja reactividad entre matriz y refuerzo, es importante tener en cuenta técnicas que favorezcan un buen contacto entre ellos. De este modo se llevó a cabo un proceso de recubrimiento de cobre en la superficie de las nanofibras . Se utilizo la técnica de autodeposición catalítica o "electroless plating" (Paunovic 2000). Está técnica de deposición destaca entre otras por su sencillez y ausencia de instalaciones complejas. Para llevar a cabo la deposición es necesario catalizar previamente las fibras, mediante la inmersión en disoluciones ácidas de estaño en primer lugar (baño de sensibilización), y de paladio en segundo (baño de activación). Tras esta catalización las nanofibras se sumergen en el baño de recubrimiento, en donde se produce una reacción reducción-oxidación, resultando en una deposición de cobre metálico sobre la superficie del refuerzo. Siguiendo este procedimiento se elaboraron diferentes muestras con las condiciones expresadas en la tabla 1. La catalización se llevó a cabo bajo inmersión en baño de ultrasonidos y el recubrimiento bajo régimen turbulento mediante agitación mecánica a 2000 R.P.M. Las fibras fueron filtradas y lavadas con agua destilada al final de cada una de las etapas y finalmente secadas a 100 ºC en vacío. Según Arai y Endo (2004) la utilización de ácido poliacrílico incrementa la dispersión uniforme en la codeposición de las nanofibras junto con cobre mediante electrodeposición (en donde se requiere un potencial externo). De este modo se utilizó este surfactante, ácido poliacrílico (Aldrich), en los baños en una concentración de 140 μm/l.

Etapa	Composición	Concentración	Tiempo
Sensibilización	HCl	40 ml/l	30 Min
	$SnCl_2$	10 g/l	
Activación	HCl	0,5 ml/l	30 Min
	$PdCl_2$	0,25 g/l	
Recubrimiento	$CuSO_4$	10 g/l	Hasta fin de reacción
	$NaK(COO)_2(CHOH)_24H_2O$	50 g/l	
	NaOH	10 g/l	
	HCHO	15 ml/l	

Tabla 1. Características de los baños utilizados.

El espesor de recubrimiento y por tanto el % en volumen de refuerzo se ha controlado en función de la concentración de fibra en el baño de recubrimiento. Finalmente el polvo de composite fue cargado en molde de grafito y consolidado mediante prensado en caliente uniaxial o "Hot-press" en alto vacío, a una temperatura de 1000ºC durante 2 horas, y una presión de 25Mpa.

Paralelamente a esta ruta de recubrimiento de nanofibras se prepararon varias muestras en la se utilizó polvo de cobre de tamaño nanométrico como matriz (Argonide, 50nm de diámetro). Debido a la naturaleza pirofórica de éstas, es necesario su manejo en condiciones de atmósfera controlada. Las nanofibras fueron dispersadas previamente en N-Metil-Pirrolidona (NMP), en una concentración de 0,16 g/l. La dispersión se llevó a cabo en baño de ultrasonidos durante 6 horas a 60ºC. A esta disolución se le añadió el nanopolvo de cobre sumergido en NMP bajo atmósfera controlada. La mezcla se llevó a cabo mediante la combinación de filtración en vacío y agitación mecánica. De este modo las nanopartículas son atrapadas entre los intersticios de las nanofibras depositadas en el filtro. Sin embargo gran parte de nanopartículas permanecen aglomeradas. Por lo que la mezcla es agitada mediante ultrasonidos en etanol durante 40 min. La muestra es lavada y secada en vacío en inmediatamente cargada en molde de grafito de alta resistencia. La consolidación se llevó a cabo en las mismas condiciones que en la ruta anterior de recubrimiento.

3. RESULTADOS

Las nanofibras presentan una densidad de 1,95 g/cm^3, frente a la densidad del cobre, de 8,93 g/cm^3, de este modo se ha calculado una desviación de la densidad real con respecto a la teóricamente esperada. Esta desviación es un indicador del % de la porosidad en el material final, y por tanto de las propiedades finales.

La tabla 2 muestra las densidades, porcentajes y porosidades obtenidas para cada una de las rutas de fabricación, con contenidos de refuerzo del 20 y 40 % en volumen.

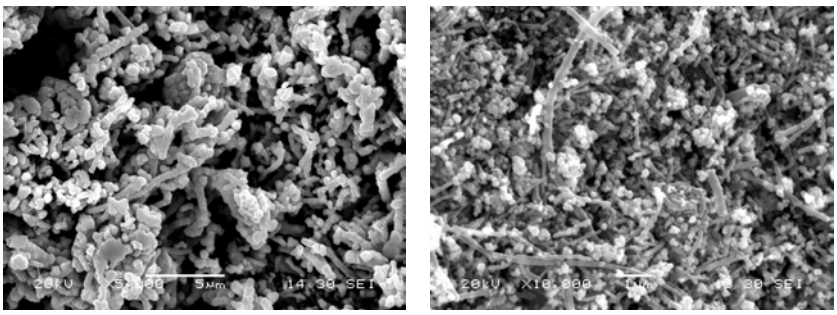
Ruta	% Vol. Fibras	Densidad (g/cm^3)	% Porosidad
Recubrimiento	20	7,21	3,96
Recubrimiento	40	5,54	7,12
Matriz nanoCu	20	7,15	4,82
Matriz nanoCu	40	5,41	11,60

Tabla2. Características físicas de las muestras sinterizadas.

La porosidad aumenta proporcionalmente al porcentaje de nanofibra introducido en la matriz, ya que a mayor contenido de fibras, mayor es el enmarañamiento y por tanto es mayor el número de intersticios que el cobre ha de cubrir. La ruta de fibra recubierta es la que presenta un comportamiento más estable en cuanto a porosidad en función del porcentaje de refuerzo.

La figura 1 muestra la microstructura de las muestras obtenidas antes de ser sinterizadas. Las imágenes se han obtenido mediante microscopia SEM en modo de electrones secundarios. La figura 1(a) muestra que las nanofibras presentan un recubrimiento de cobre homogéneo y constante a lo largo de la totalidad de su superficie. No obstante, en algunas zonas se aprecia un crecimiento irregular, que indica

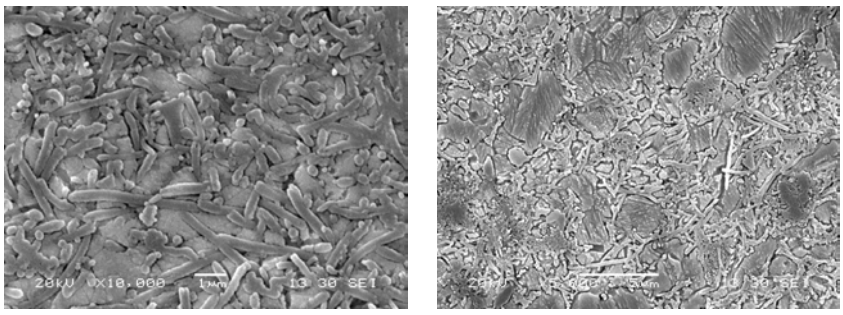
un crecimiento dendrítico en la dirección del diámetro de la fibra. Asimismo en la figura 1(b) se aprecia una distribución homogénea entre el refuerzo y las nanopartículas de cobre, donde éste presenta pequeñísimas aglomeraciones, si bien su tamaño es sensiblemente inferior al diámetro del refuerzo.



(a) (b)

Fig. 1 - Micrografías SEM de las muestras previas a la compactación: (a) fibra recubierta (20%), (b) mezcla con nanopolvo (40%).

En la figura 2 se muestran las micrografías SEM obtenidas tras la consolidación de las muestras. Las probetas se prepararon mediante pulido metalográfico, tras un ataque durante 7 segundos en solución ácida de $FeCl_3$, con el objeto de revelar su microestructura. Los cortes se realizaron perpendicularmente a la dirección de prensado. La figura 2(a) corresponde a un 20% de volumen de refuerzo de nanofibras recubiertas. La 2(b) a un 20% con la dispersión de nanopartículas.

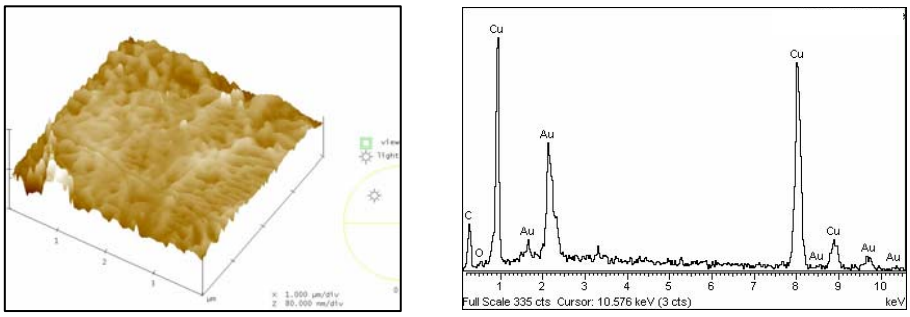


(a) **(b)**

Fig. 2 Muestras tras consolidación.: (a) 20% Vol. con nanofibras recubiertas, (b) 20% Vol. con nanopartículas.

En la figura 2(a), se observa que las fibras recubiertas están distribuidas homogéneamente en el composite y que se ha producido una sinterización adecuada

entre recubrimientos de las fibras, aunque existen pequeños defectos en forma de poros, cuyo volumen total es muy pequeño. Este hecho está de acuerdo con los valores de porosidad de la tabla 1. También se aprecian pequeñas zonas de una fase clara, que se interpretan por cobre procedente de las dendritas que ha sido consolidado. La figura 2(b) muestra una microestructura totalmente diferente. La distribución de las nanofibras no es tan homogénea, permaneciendo algunas en contacto superficial. Además, se aprecian pequeños granos de cobre distribuidos entre las nanofibras. Estos pequeños granos presentan una microestructura que ha sido revelada tras el ataque, poniendo de manifiesto un gran crecimiento de grano, desde un diámetro medio de 50 nm en un comienzo, hasta las varias micras tras la consolidación. El origen de este aumento de tamaño puede estar en una alta difusión del cobre por la alta temperatura de consolidación; o bien en un estado en fase liquida de la matriz durante la consolidación, puesto que la utilización de las nanopartículas requiere una menor temperatura de fusión (Holister et al. 2003). Asimismo se puede observar en ambas imágenes una orientación del refuerzo perpendicularmente a la dirección del esfuerzo. Esta configuración del refuerzo es conocida como "random planar" (Buchgraber et al. 1999) y está asociada al prensado en caliente, en donde el esfuerzo uniaxial obliga a la fibra a orientase. En ambos procesos de fabricación se observa un acortamiento de las fibras, causado en la etapa de ultrasonidos y/o durante la etapa de consolidación. Las mismas observaciones se pudieron realizar con las muestras con un 40% de volumen de refuerzo.



(a) (b)

Fig. 3: (a) Imagen AFM de fibra recubierta y consolidada al 20% Vol, (b) Análisis EDS de la misma muestra

La figura 3(a) muestra la micrografia AFM (atomic force microscopy) del corte transversal realizadote la figura 2(a), sin haberse atacado químicamente. Se aprecia una microestructura en la cual la fibra forma una especia de retícula, lo que conduce a las mismas consideraciones extraídas de la figura 2(a). La figura 3(b) muestra el espectro realizado con microsonda EDS, en la que se aprecia un mínimo contenido de oxido al final de proceso de fabricación.

4. CONCLUSIONES

- Se han planteado dos rutas de dispersión para la fabricación de composites de matriz de cobre reforzados con nanofibras de carbono: por recubrimiento de nanofibras y por

mezcla con nanocobre. El proceso de consolidación es común y se ha realizado por prensado uniaxial en caliente y alto vacío.
- La primera ruta, de recubrimiento de nanofibras por deposición autocatalítica, muestra valores de porosidad de menor variabilidad en función del porcentaje de refuerzo.
- Las microestructuras obtenidas son diferentes. La ruta de fibras recubiertas ofrece mejores resultados en cuanto a homogeneidad y consolidación. De este modo es más adecuada, conduciendo además a una mejor intercara matriz-refuerzo.
- Las fibras presentan un acortamiento atribuible al proceso de fabricación, así como una orientación plana en dirección perpendicular al presado. Esto resulta en propiedades anisótropas del composite.
- Se ha obtenido una mínima cantidad de oxido al final del proceso, lo cual es beneficioso para las propiedades termofisicas finales.
- La microestrucura y propiedades fisicas obtenidas ponen de manifiesto una ruta de fabricación adecuada para este tipo de composite, si bien es necesario reducir los valores de porosidad al mínimo optimizando la consolidación y realizar una caracterización termofísica final. Esto da lugar a un gran potencial de aplicación en la gestión térmica de electrónica de alta potencia.

AGRADECIMIENTOS

Los resultados del la presente investigación han sido parcialmente financiados por el Ministerio de ciencia y tecnología (proyecto MAT2003-03791) y por el Departamento de Industria, comercio y turismo del Gobierno Vasco (Proyecto Etortek-Nanomat). Asimismo se agradece al departamento de Educación, universidades e investigación del Gobierno Vasco la ayuda prestada por la beca predoctoral concedida a uno de los autores.

REFERENCIAS

ARAI, S., ENDO, M. (2004) Carbon nanofiber-copper composites fabricated by eletropating, *Electrochemical and solid-state letters*, 7(3), pp. C26-26

BUCHGRABER, W., KORB, G., SCHUBERT, T., KEMPF, B. (1999) Carbon fibre reinforced copper matrix composites: Production routes and functional properties *en Proceedings of the Euromat Conference Vol. 5, München, Alemania,* pp. 150-155.

ELLIS, D.L., McDANELS, D.L. (1993) Thermal Conductivity and thermal expansion of graphite fiber-reinforced copper matrix composites, *Metall. Trans. A,, 24*, pp. 43-52.

HOLISTER, P., ROMÁN, C., HARPER, T. (2003). Nanoparticles, en The Nanotechnology opportunity report (Cientifica Ltd), pp. 73-98.

LOZANO, K. (2000), Vapor-crown carbon-fiber composites: *Processing and electrostatic dissipative applications, JOM, 52 (11)*, pp. 34-36.

GLASGOW, D.G., LAKE M., KWANG C. (2001) Carbon nanofiber reinforced polymer composites, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society Poly Part 2*, 222, pp. 276.

JANG, Y., KIM, S., LEE S., KIM, D. UM, M. (2004) *Proceedings of E-MRS 2004 Spring, Strasbourg.*

MORTIMER, D.A. y NICHOLAS, M. (1970) The wetting of carbon by copper and copper alloys, *J. Mater. Sci., 5*, pp. 149-155.

PAUNOVIC, M. (2000) Electroless deposition of Copper, *en Modern Electroplating* (Ed. Schlesinger, M y Paunovic, M.) pp. 645-665, John Willey and Sons, New York.

TIBBETTS, G.G., McHUGH, J.J. (1999) Mechanical properties of vapor-grown carbon fiber composites with thermoplastic matrices, *Journal of Materials Research, 14(7)*, pp. 2871-2880.
TING, J-M., LAKE, M.L. (1994) Vapour grown carbon fiber reinforced aluminium composites with very high thermal conductivity, *Journal of Materials Research, 10 (2),* pp. 247-249.
TING, J-M., LAKE, M.L., DUFFY, D.R. (1995) Composites Based on Thermally Hyper-conductive Vapor-grown Carbon-fiber, *Journal of Materials Research, 10 (6),* pp. 1478-1484.
ZWEBEN, C. (1998). Advances in composite materials for thermal management in electronic packaging. *JOM, 50(6),* pp. 47-51.

Modelos de dispersión de materiales compuestos de nanotubos de carbono / matrices orgánicas

R. Guzmán de Villoria, M. Carrera, N. Tolosana, J. Cuartero, A. Chiminelli, A.Miravete
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón. Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad de Zaragoza. C/ María de Luna, nº 3, 50018 Zaragoza, España

RESUMEN

En la actualidad son numerosas las investigaciones realizadas en el campo de los nanocomposites. En el caso de nanotubos de carbono (CNTs) han sido múltiples los modelos empleados para predecir las propiedades de sus compuestos. La dispersión del nanorefuerzo en la matriz es un factor crítico a la hora de aprovechar las propiedades mecánicas y morfológicas de estos nuevos materiales. Los modelos de materiales convencionales utilizados para materiales compuestos con fibras de diámetros del orden de las micras no son aplicables a aquello sistemas de materiales nanométricos, de modo que se hace preciso plantear modelos específicos para este tamaño de refuerzos. En este artículo, se han aplicado diversas formulaciones matemáticas para obtener la rigidez de los SWNTs (single-wall carbon nanotubes) embebidos en matrices orgánicas, desarrollado un nuevo micromodelo para evaluar el efecto de la dispersión de los nanotubos de carbono. Los resultados predichos se han comparado con ensayos experimentales.

1. INTRODUCCIÓN

Desde que se descubrieron los CNTs en 1991, los materiales compuestos de nanotubos de carbono han generado un gran interés desde del punto de vista estructural. Se han realizado numerosos estudios teóricos con el fin de calcular las propiedades mecánicas de estos nanocomposites. Comparando con otras fibras, la resistencia a tracción de los SWNT se estima que está alrededor de los 130GPa, frente a los 5GPa de las fibras de carbono de alta resistencia y los 3.6 GPa del Kevlar. En cuánto al módulo de Young de los SWNT, del orden de 1000 GPa, es mucho mayor que el del carbono de alta resistencia (230 GPa) y el Kevlar (128GPa). Incluso su densidad, alrededor de 1300 kg/m^3, es algo menor a la de la fibra de carbono, 1740 kg/m^3, y el Kevlar, 1440 kg/m^3. Por último, destacar la altísima relación de aspecto de los CNTs, con diámetros de unos pocos nanómetro frente longitudes que pueden ir desde varios micrómetros hasta llegar a centímetros.

Estás características hacen de los CNT un candidato ideal para reforzar matrices orgánicas. Sin embargo es necesario resolver diversos problemas para lograr un aprovechamiento de las extraordinarias propiedades de los CNTs, cómo son la dispersión de estos con la matriz, humectación, adhesión y el alineamiento de los CNT en la resina.

Recientemente se ha logrado aumentar la resistencia de matrices termoplásticas al añadir pequeñas cantidades de SWNT. En el caso de matrices epoxies tan sólo se han conseguido pequeñas incrementos respecto a la resina pura.

Un factor clave para explicar estos resultados es la pobre dispersión de los SWNT en la resina epoxi. Los SWNT tienden a formar aglomerados debido a la alta viscosidad de la resina y a la pobre funcionalización de los CNTs.

Se han empleado diversos modelos micromecánicos para explicar las propiedades experimentales de los nanocomposites. Aunque todavía es muy difícil lograr dispersiones homogéneas del nanorefuerzo en la matriz, ninguno de estos modelos explica la influencia de la dispersión en las propiedades del material.

Este trabajo presenta un modelo micromecánico del módulo de Young de un material compuesto para estudiar el efecto de la dispersión de fibras cortas, en este caso SWNT, en una matriz homogénea e isótropa, cómo es el caso de la epoxi. En primer lugar se presenta una revisión de los modelos micromecánicos más populares, confrontando sus resultados con experimentos y el nuevo micromodelo. Una mejor correlación se encuentra con este nuevo modelo, mostrando la fuerte influencia de la dispersión del nanorefuerzo en las propiedades del nanocomposite.

2. EXPERIMENTACIÓN

2.1. Nanotubos de carbono de pared simple

Los nanotubos de carbono de pared simple, SWNT, son producidos por descarga de arco eléctrico. Para ello se emplean dos electrodos de grafito. El ánodo se taladra haciendo una cavidad en su interior que se rellena de níquel/itrio, dando una composición global de grafito/níquel/itrio del 97,5/2/0.5% en peso. El cátodo es una barra de grafito puro. El procedimiento consiste en evaporar completamente el cátodo en una atmósfera de 660 mbar de helio aplicando corrientes de de 100A y voltajes de 40V. Transcurridos dos minutos de evaporación, el 40% del cátodo se ha evaporado, formando un hollín con alto contenido en SWNT.

Para eliminar impurezas de partículas carbonosas, el hollín se oxida al aire a 300º C durante una hora, obteniendo así un producto con alta cantidad de SWNT y más manejable

2.2. Fabricación de materiales compuestos SWNT/epoxi

Se han empleado dos clases de resina epoxi. Una resina de viscosidad media baja (menor de 900 mPa/s a 25ºC, denominada Epox), para 0,1% en peso de SWNT, de muy buenas propiedades mecánicas, y otra de muy baja viscosidad (menor de 150 mPa/s a 25ºC, denominada LVepox) para 0,5% de SWNT en peso. El emplear una resina más fluida para 0,5% de SWNT es debido al incremento de viscosidad de la mezcla resina/SWNT, que hace inmanejable la mezcla resina/SWNT al aumentar en muy pequeñas cantidades la proporción de SWNT

El proceso de fabricación consiste en secar los nanotubos en una estufa y mezclarlos manualmente con la resina. Para dispersarlos se sumerge la muestra en un baño de ultrasonidos y a continuación se agrega su correspondiente proporción de endurecedor.

En el curado se realiza siguiendo las indicaciones del fabricante. Hay que destacar que se han realizado muestras en blanco de la resina pura, siguiendo el mismo ciclo de curado para comparar las propiedades del material.

2.3. Propiedades mecánicas

Se han realizado probetas normalizadas del tipo 1BA según la norma ISO 527-1:1993 para ensayar a tracción. Se ha empleado una máquina de ensayos Instron a una velocidad de ensayo 1 mm/min, con la ayuda de un extensómetro. De esta forma se ha determinado la rigidez del material. Cómo se puede observar la rigidez aumenta al agregar muy pequeñas cantidades de SWNT (tabla 1)

Matriz	Refuerzo	E_{EXP}(GPa)	Incremento respecto resina pura (%)
Epoxi		2,875	-
Epoxi	0,1% wt. SWNT	2,909	1,18
LVepox		2,587	-
LVepox	0,5% wt. SWNT	2,659	2,78

Tabla 1. Rigidez de los diversos materiales obtenida mediante el ensayo a tracción

3. MODELOS MICROMECÁNICOS DEL MÓDULO DE YOUNG. FIBRA CORTA ALEATORIA

3.1.Modelo de Quian

Aplica las expresiones de Halpin-Tsai (2) para una lámina de fibra corta en las ecuación simplificada de Akasaka (1) para una lámina de fibra discontinuas desorientadas.

$$E_{QM} = \frac{3}{8}E_{11} + \frac{5}{8}E_{22} \qquad (1)$$

donde E11 y E22 son las expresiones de Halpin-Tsai para el módulo longitudinal y transversal, respectivamente,

$$E_{11} = \frac{1 + 2(l_{NT}/d_{NT})\eta_L V_{NT}}{1 - \eta_L V_{NT}} E_m$$
$$E_{22} = \frac{1 + 2\eta_T V_{NT}}{1 - \eta_T V_{NT}} E_m \qquad (2)$$

Siendo η_L y η_T las siguientes relaciones,

$$\eta_L = \frac{(E_{NT}/E_m) - 1}{(E_{NT}/E_m) + 2(l_{NT}/d_{NT})},$$
$$\eta_T = \frac{(E_{NT}/E_m) - 1}{(E_{NT}/E_m) + 2}, \qquad (3)$$

a partir de (1) y (2), el módulo de Young:

$$E = \left[\frac{3}{8} \frac{1 + 2(l_{NT} / d_{NT}) \eta_L V_m}{1 - \eta_L V_{NT}} + \frac{5}{8} \frac{1 + 2\eta_T V_{NT}}{1 - \eta_T V_{NT}} \right] E_m \qquad (4)$$

Siendo:

V_{NT} : Fracción volumétrica de nanotubos en el compuesto
V_m: Fracción volumétrica de la matriz en el compuesto
E_{NT}: Módulo de Young de las nanotubos
E_m: Módulo de Young de la matriz
l_{NT}: Longitud promedio de las nanotubos
d_{NT}: Diámetro promedio de las nanotubos

3.2. Modelo de Quian modificado

Es una relación (6) para láminas de fibra corta aleatoria. Emplea las relaciones de Voight-Reuss (5) en la ecuación simplificada de Akasaka (1)

$$E_{\text{II}} = V_{NT} E_{NT} + (1 - V_{NT}) E_m$$
$$E_{\perp} = \frac{E_{NT} E_m}{E_{NT}(1 - V_{NT}) + E_m V_{NT}} \qquad (5)$$

y por tanto, combinando (1) y (5)

$$E_{MQM} = \frac{3}{8} \left(V_{NT} E_{NT} + (1 - V_{NT}) E_m \right) + \frac{5}{8} \left(\frac{E_{NT} E_m}{E_{NT}(1 - V_{NT}) + E_m V_{NT}} \right) \qquad (6)$$

3.3. Regla de las mezclas modificada

Formulación de Pigot para materiales compuestos con fibra aleatoria dispuesta en tres dimensiones (7)

$$E_{MML} = \frac{1}{5} V_{NT} E_{NT} + (1 - V_{NT}) E_m \qquad (7)$$

3.4. Modelo de Cox

Este modelo introduce el efecto de la relación de aspecto en la expresión de la regla de las mezclas. Para el caso de fibra corta aleatoria en tres dimensiones.

$$E_{Cox} = \eta_o \eta_L E_{NT} V_{NT} + E_m (1 - V_{NT}) \qquad (9)$$

donde

$$\eta_o = \frac{1}{5} \qquad (10)$$

$$\eta_L = \left[1 - \frac{\tanh(\beta s)}{\beta s}\right]$$
$$s = \frac{L_{NT}}{R_{NT}} \qquad (11)$$
$$\beta^2 = \frac{2\pi E_m}{E_{NT}(1+\nu_m)\ln(1/V_{NT})}$$

4. MODELO MIXTO

4.1. Limitaciones de los modelos anteriores

Sin embargo cómo se puede ver en los resultados (tabla 2), con estos modelos se obtiene una gran divergencia respecto a los ensayos realizados. Observando las micrografías de microscopía electrónica de las muestras realizadas (fig 1) los nanotubos se disponen formando una especie de aglomerados. Esto quiere decir que realmente no tenemos un material compuesto por fibra corta aleatoria, sino un material compuesto por partículas, compuestas a su vez por fibra corta aleatoria (fig 2). Suponiendo dichas partículas esféricas, se puede calcular su módulo de Young..

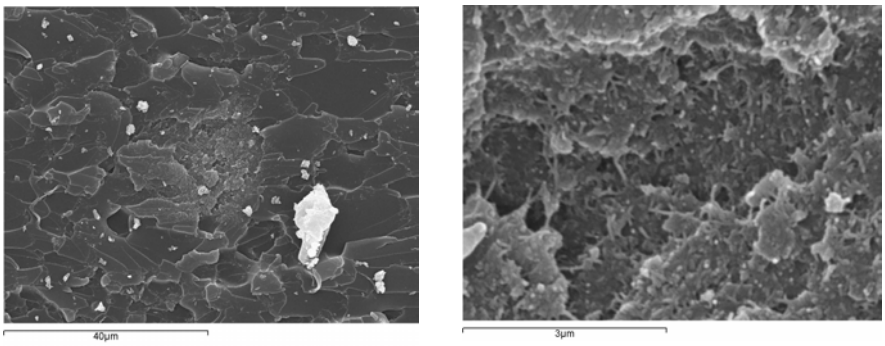


Figura 2. Micrografías de una muestra de 0,5% SWNT/epoxi. La imagen de la dcha. es una ampliación de la zona más clara de la micrografía de la izda.

4. 2. Modelo Mixto. Expresiones generales

Empleando las ecuaciones de Christensen (1991) para sistemas isótropos de fibra aleatoria dispuesta en tres dimensiones y sustituyendo su resultado en la formulación (13) del mismo autor para suspensiones diluidas de inclusiones esféricas, tendríamos un complejo sistema de ecuaciones, del que sólo se ha indicado sus ecuaciones principales (14) y (15)

$$k_i = \frac{E_{crf\,3D}}{3\left(1-2\nu_{crf\,3D}\right)}$$
$$\mu_i = \frac{E_{crf\,3D}}{2\left(1+\nu_{crf\,3D}\right)} \qquad (13)$$

Siendo,
E_{crf3D}: Módulo de Young para sistemas isótropos de fibra aleatoria dispuesta en 3D
$\nu_{crf3D:}$ Coeficiente de Poisson para sistemas isótropos de fibra aleatoria dispuesta en 3D
K_i: Módulo de compresibilidad sistemas isótropos de fibra aleatoria dispuesta en 3D
μ_i: Módulo de elasticidad transversal sistemas isótropos de fibra aleatoria dispuesta 3D

Sustituyendo (13) en las expresiones de una expresión diluida de partículas esférica;

$$k_{ds} = k_m + \frac{(K_i - K_m)c}{1+\frac{(K_i-K_m)}{\left(k_m+\frac{4}{3}u_m\right)}}$$
$$\mu_{ds} = \mu_m\left[1-\frac{15(1-\nu_m)\left(1-\frac{\mu_i}{u_m}\right)c}{7-5\nu_m+2(4-5\nu_m)\frac{\mu_i}{\mu_m}}\right] \qquad (14)$$

$$E_{MIX} = \frac{9K_{ds}\mu_{ds}}{3K_{ds}+\mu_{ds}}$$
$$\nu_{MIX} = \frac{3K_{ds}-2\mu_{ds}}{2\left(3K_{ds}+\mu_{ds}\right)} \qquad (15)$$

Siendo,
Kds: Módulo de compresibilidad de la suspensión diluida de partículas esféricas
Km: Módulo de compresibilidad de la resina epoxi
c: Fracción volumétrica de partículas esféricas
νm: Módulo de elasticidad transversal de la matriz
E_{MIX}: Módulo de Young de la suspensión diluida de la partícula esférica
ν_{MIX}: Coeficiente de Poisson de la suspensión dluida de partículas esféricas

Para poder resolver estas ecuaciones hacen falta conocer el módulo de Young de la matriz y la fibra, así cómo sus coeficientes de Poisson., la proporción de nanotubos en cada inclusión y la proporción de inclusiones en la matriz, que se pueden estimar a partir de las diversas micrografías hechas a los composites.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Conocidos las características de la resina y el refuerzo (tabla 2); junto a las fracciones en fibra de las inclusiones y de la proporción de inclusiones para cada material material, se puede calcular el módulo de Young para los modelos propuestos (ecuaciones 1-14). (Tabla 3)

Material	Densidad (g/cm^3)	E_{EXP}(GPa)	ν	Longitud NT(nm)	Diámetro NT(nm)
Epox	1,45	2,875	0,3	-	-
LVepox	1,14	2,5875	0,3	-	-
SWNT	1,2	622	-	1,4	0,001

Tabla 2. Propiedades mecánicas de los materiales utilizados

Material	E_{EXP}(GPa)	E_{QM}(GPa)	E_{MQM}(GPa)	E_{MML}(GPa)	E_{Cox}(GPa)	E_{MIX}(GPa)
Epox/SWNT (0.1wt.%)	2,909	3,106	3,158	3,022	3,019	2,924
LVepox/SWNT (0.5wt.%)	2,659	3,474	3,699	3,166	3,155	2,686

Tabla 3. Comparación de los diversos módulos de Young obtenidos

Comparando las diversas formulaciones, los peores resultados se obtienen con el modelo de Quian y Quian modificado, ya que estos fueron desarrollados para una lámina no para un sólido. Entre la regla de las mezclas modificada y el modelo de Cox, parece lógico la mejor aproximación del modelo de Cox, ya que tiene en cuenta la relación de aspecto de la fibra. Respecto al modelo de Cox y el modelo Mixto, en el primero es necesario conocer, aparte de la relación de aspecto, el módulo de Young de la matriz y la fibra, y su fracción volumétrica. En cambio en el modelo Mixto, se necesita una variable más, es decir, los módulos de Young y coeficientes de Poisson de la fibra y la matriz, la fracción volumétrica de fibra en el composite, y la fracción volumétrica de fibra en la inclusión.

De todos los modelos utilizados, el modelo con el que se obtiene una mejor correlación teórico/experimental es modelo desarrollado en este trabajo. En el caso de Epox/SWNT (0,1% wt.) apenas hay diferencia entre este modelo y el de Cox, el segundo más aproximado al valor real. Sin embargo, para fracciones de fibra mayores, como LVepox/SWNT (0,5% wt.) la divergencia con los valores experimentales es más evidente; de un 18% para el modelo de Cox, y sólo un 1% en el modelo Mixto.

La principal ventaja de este nuevo modelo es que muestra la influencia de la dispersión en las propiedades mecánicas del material. Por ejemplo, para el caso de un material no sólo tenemos un valor para su módulo de Young, sino que en función de cómo haya sido la calidad de la dispersión tendremos un determinado módulo, obteniendo los valores más altos para las mejores dispersiones (gráfico 1). Para dispersiones muy pobres, las inclusiones tienen un módulo muy elevado, sin embargo el material compuesto apenas se ve reforzado, ya que todo el refuerzo está muy concentrado en escasas regiones del espacio en vez de estar dispuesto uniformemente.

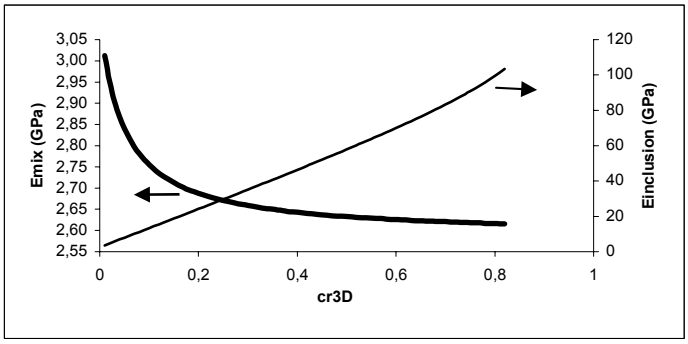


Gráfico 1. Influencia de la dispersión en el módulo de Young del composite (Emix) y la inclusión (E inclusión) en función de la concentración de refuerzo en el interior de la inclusión (cr3D). Valores para LVepox/SWNT(0,5%)

6. CONCLUSIONES

Se han comparado los resultados experimentales con diversos modelos teóricos empleados para el cálculo del módulo de Young en nanocomposites. Debido a la divergencia de estos y observando las micrografías de microscopia electrónica, se ha desarrollado un nuevo modelo mecánico, al que se ha denominado modelo Mixto. Comparando los resultados de dicho modelo con el resto, se ha obtenido una correlación con los ensayos experimentales del 1% , frente al 18% obtenido por el modelo de Cox. Si bien estos resultados son muy positivos, habría que emplear este modelo para más materiales y así comprobar su exactitud.

La mayor ventaja de este modelo es que explica de una forma sencilla el efecto de la dispersión sobre las propiedades mecánicas. También es destacable la versatilidad de esta formulación matemática perfectamente válido para todo tipo de materiales con la morfología expuesta en este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a A. Benito, M.T. Martínez y W. Maser del Instituto de Carboquímica (CSIC) su colaboración, ayuda y consejo en la investigación de nanocomposites.

REFERENCIAS

Christensen R.W. (1991). Mechanics of Composites. *Krieger Publishing Company, pp. 1-151.*

Materiales polímero-cerámico utilizables como barnices resistentes al desgaste

J. Abenojar, M.A. Martínez, F. Velasco
Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química.
Universidad Carlos III de Madrid
juana.abenojar@uc3m.es

RESUMEN

Este trabajo estudia el comportamiento a desgaste y las características mecánicas de diferentes adhesivos epoxi reforzados con carburo de silicio que puedan ser utilizados como barnices resistentes al desgaste sobre gran número de materiales.
Se han empleado adhesivos en dos componentes adicionando las partículas de refuerzo al componente más fluido para conseguir una distribución homogénea Como refuerzo se utiliza carburo de silicio, variando la granulometría.
El desgaste se ha evaluado mediante ensayos de pin on disc, cuantificando la perdida de volumen y estudiando la morfología de la pista de desgaste, mediante microscopía óptica y electrónica. La caracterización mecánica de los composites se hace mediante la medidas de dureza y de resistencia a flexión. Además se han observado las superficies de fractura para determinar el grado de anclaje del carburo en la matriz.

1. INTRODUCCIÓN

Tradicionalmente se han venido utilizando los óxidos metálicos de origen natural como cargas de los materiales poliméricos para reducir sus costes y modificar sus características reológicas, colorear los polímeros etc. En los últimos años el estudio detallado de la química de los polímeros está permitiendo su utilización como materiales de altas prestaciones utilizando las denominadas cargas funcionales:

- La utilización de óxidos metálicos como reactivos que mejoran la cinética de la polimerización aumentando el entrecruzamiento de las cadenas y por tanto sus características mecánicas. Es el caso de la utilización de óxido de magnesio como agente entrecruzante del poliéster [1].
- Existe toda una línea de investigación sobre los aditivos puesto que dentro de la misma familia química de polímeros las diferencias las marcan los aditivos. Así, la utilización de diferentes tipos de sílice pirogénico y las cantidades añadidas, modifican las características de los acrílicos. [2, 3, 4], modelizado matemáticamente la influencia de las cargas de sílice en la viscosidad de sus resinas [5].

En todos los casos las cargas deben ser utilizadas en forma de polvo que se dispersa en el polímero o en las resinas precursoras. Este proceso se ve muy dificultado por la tendencia de los polvos a aglomerarse.

En este trabajo se proponen adiciones de carburo de silicio, por ser uno de los materiales más usado para aplicaciones de desgaste. La fricción y las propiedades al

desgaste del carburo de silicio (en seco o en condiciones de lubricación) han sido estudiadas ya que es usado en multitud de aplicaciones. Una de las conclusiones más importantes de los estudios realizados es que el desgaste depende de la atmósfera que lo rodea [6]. En una atmósfera inerte, como por ejemplo argón o nitrógeno, no hay reacción química en la superficie del carburo y el coeficiente de fricción se mantiene alto (∼0,8), sin embargo al aire el carburo se oxida a sílice y el coeficiente de fricción disminuye (∼0,3) [6, 7] debido a la formación de sílice hidratada [8]. El coeficiente de fricción del carburo de silicio también se reduce cuando se trabaja a baja humedad (RH 30%) cuando se adiciona elementos como el Al, Mg o P al carburo, ya que modifican la cinética de las reacciones triboquímicas y la microestructura del carburo de silicio [9].

Por los materiales usados en este trabajo, pueden existir dos tipos de desgaste [10]:

- El desgaste abrasivo puede describirse como la eliminación de un material blando debido al deslizamiento bajo carga y sobre su superficie de un material más duro con eliminación de los residuos
- El desgaste adhesivo también supone el arranque de material bando pero en lugar de desprenderse, queda adherido posteriorente sobre la propia pista de desgaste.

La adición de una carga resistente a la abrasión aumenta significativamente la dureza de los composites cuanto mayor es el tamaño de partícula, menores han de ser las velocidades de desgaste [11, 12].

2.- PARTE EXPERIMENTAL.

En este trabajo se han realizado ensayos de desgaste en seco a temperatura ambiente, usando un tribómetro pin on disc. Como contramaterial se ha empleado una bola de alúmina de 6 mm de diámetro. Las condiciones del ensayo han sido 180 rpm, 1000 m de recorrido y una carga normal aplicada de 15 N. El desgaste se evalúa por pérdida de volumen. Para la realización de estos ensayos se han fabricado probetas circulares a los que se les ha añadido un 12% de carburo de silicio de diferente granulometría (10 y 7 μm). Para los ensayos de flexión en tres puntos, se han fabricado probetas rectangulares de igual composición que las cilíndricas. También se ha evaluado la dureza Shore de todos los composites. Una vez realizados los ensayos se han estudiado las pistas de desgaste mediante microscopía óptica y electrónica, al igual que la fractura de los materiales.

Las formulaciones epoxis utilizadas han sido cuatro, todas comerciales, suministradas por Henkel Especialidades. En la Tabla I, se muestran las características más importantes de estos materiales.

Epoxis	Viscosidad	Temperatura de curado	Tiempo de curado	Recomendado para:
Hysol 9483	Baja	Ambiente	24 h	Alta resistencia mecánica
Hysol 9461	Alta	110 ºC	30 min	Tenaz
Hysol 9464	Alta	80 ºC	30 min	Tenaz
Hysol 9492	Baja	Ambiente	1 h	Resiste a alta temperatura

Tabla I. Características de los adhesivos epoxi utilizados [13]

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La densidad relativa de los materiales utilizados, una vez curados, queda reflejada en la Figura 1, el epoxi (EP) de viscosidad más baja como es el EP 9483, presenta mayor densidad, variando muy poco con las adiciones de carburo de silicio. Esto es debido a dos factores: 1) la baja viscosidad permite un buen llenado del molde y 2) en la mezcla no quedan burbujas de aire al añadir el carburo, ya que el epoxi moja bien al carburo. Cuando se trabaja con los epoxis tenaces, EP 9461 y EP 9464, la densidad disminuye, debido a que son muy viscosos, lo que dificulta el llenado de los moldes. Además la densidad todavía disminuye más al añadir el carburo, ya que la mezcla se vuelve más viscosa siendo más difícil su manipulación. Como se verá en el estudio microestructural en estos materiales quedan muchas burbujas. La puesta a punto del proceso de mezcla permitirá su eliminación. El epoxi EP 9492, aunque es muy poco viscoso, solo tiene una densidad del 90%, similar a la de los epoxis tenaces. Esto es debido a que al curar muy rápido (en 10 minutos ya se puede tocar), no deja que salga el aire ocluido en su interior. Al adicionarle los carburos tiene un problema de mojabilidad, creando todavía más burbujas. Esto hace que su densidad disminuya con las adiciones de carburo. La granulometría del carburo parece que solo afecta de manera considerable en el EP 9464, cuando se adiciona el SiC de 7 μm, la densidad baja mucho, sigue siendo un problema de mojabilidad.

La presencia de las burbujas en el material, va a ser un factor importante en las propiedades mecánicas de estos. Así se puede ver en la Figura 2, como los composites con valores más bajos de densidad presentan menor resistencia.

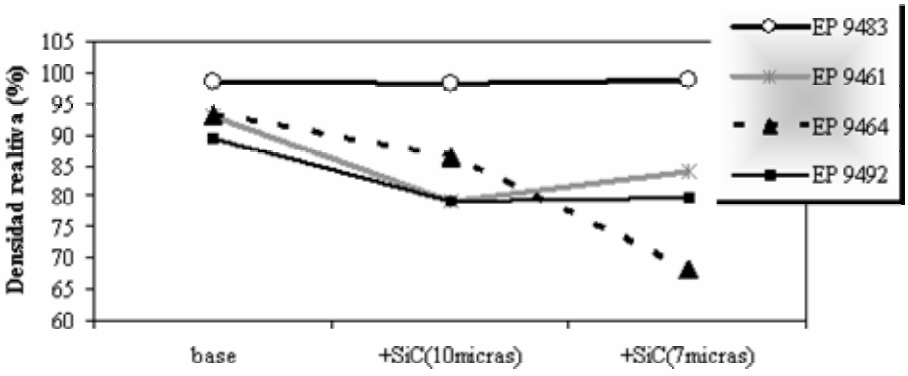


Figura 1. Densidad relativa de los materiales utilizados

El epoxi EP 9483, que según sus especificaciones, es usado para aplicaciones que necesiten alta resistencia mecánica, es el que mayor resistencia a flexión presenta (Figura 2), y esta resistencia aumenta ligeramente al adicional el carburo de silicio de menor granulometría (7 μm). Para los tenaces la adición de esta misma granulometría se observa tendencia a la reducción de la resistencia, relacionada probablemente con la porosidad, sobre todo para el EP 9464 que presentaba la densidad más baja (Figura 1). En el EP 9492, que presentaba, sobre todo problemas de mojabilidad. Apenas se

observan variaciones, siendo con la granulometría más alta (10 μm), donde la resistencia es mayor, favoreciendo su adición, frente a la base sola. Para la granulometría más baja (7μm), el valor solo es ligeramente superior al material base. El efecto negativo de la porosidad se compensa con el aumento de la resistencia producido por las partículas.

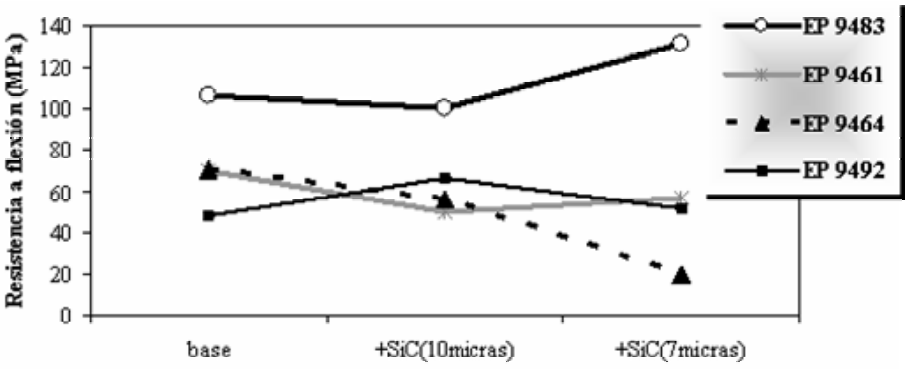


Figura 2. Resistencia a flexión de los materiales estudiados

En cuanto a la dureza (Figura 3) el efecto de introducir los refuerzos, es prácticamente despreciable, excepto en el EP 9492 donde la reducción en la dureza va paralelo con la reducción de la densidad (Figura 1), igual que pasaba con la resistencia a flexión (Figura 2), causados siempre por el aumento de la porosidad.

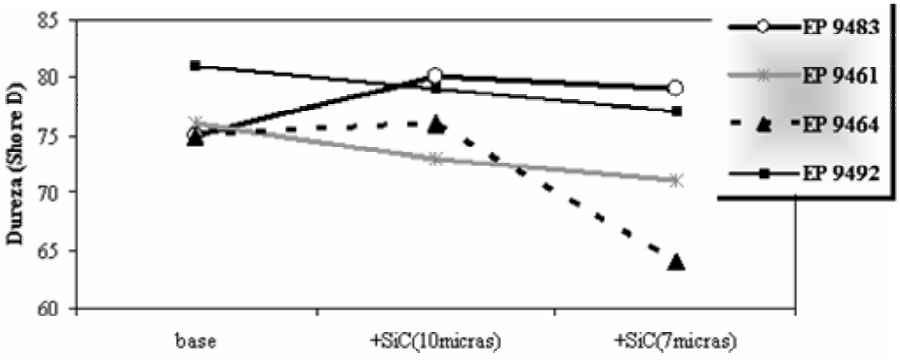


Figura 3. Dureza de los materiales estudiados

Las adiciones de carburo de silicio a los polímeros, en general, debe de mejorar el comportamiento a desgaste, disminuyendo la pérdida de volumen del material durante el ensayo. En la Figura 4, se muestra esta variación de volumen, observando que para el tenaz (EP 9461) y el de alta temperatura (EP9492), efectivamente disminuye el desgaste producido al adicionar el carburo de silicio. Sin embargo, en el otro epoxi tenaz (EP 9464), no hay variación en el desgaste, se mantiene constante, ya se ha visto

que este composite en general tiene peores propiedades al añadir el refuerzo, debido a la falta de mojabilidad y la formación de burbujas. En el caso del EP 9483, su desgaste es el menor, debido a su alta resistencia mecánica. Al añadirle el carburo el desgaste aumenta cuando la granulometría es alta y se iguala al material base para la más baja. Al ser un polímero de alta resistencia las adiciones de refuerzos no mejoran su comportamiento, debido a que se favorece un desgaste más abrasivo.

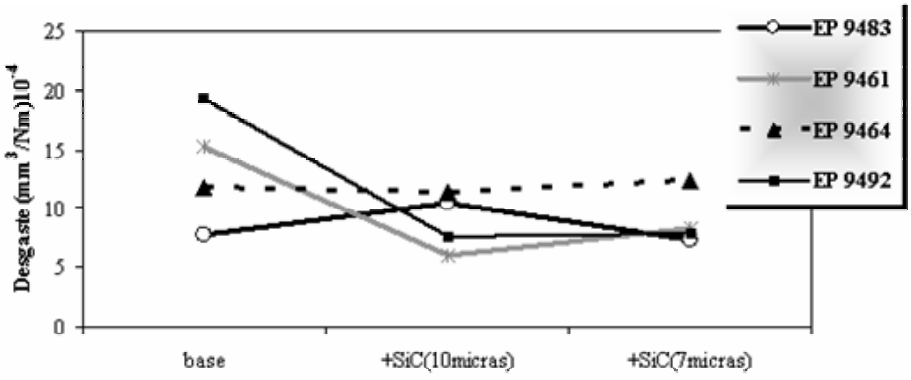


Figura 4. Perdida de volumen de los materiales estudiados en el ensayo de desgaste

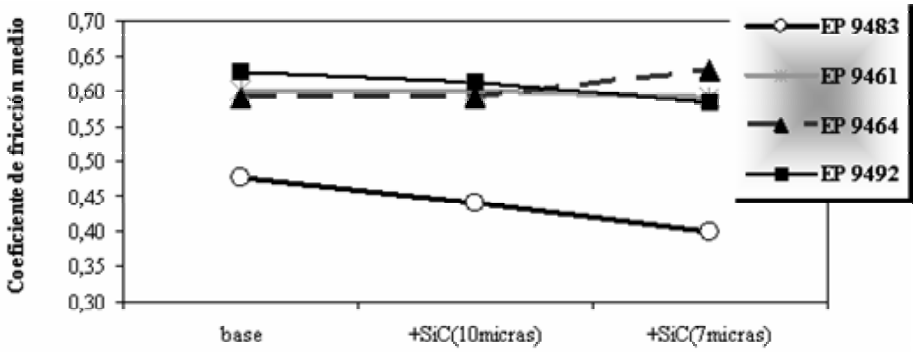


Figura 5. Coeficiente de fricción medio de los materiales estudiados

En la Figura 5, se representan los coeficientes de fricción medios, producidos durante el ensayo de desgaste. En general para los materiales más tenaces el coeficiente es más alto, no encontrándose prácticamente diferencia con las adiciones de carburo de silicio. Sin embargo para el epoxi de alta resistencia el coeficiente es bastante más bajo, y además disminuye con la disminución de la granulometría del refuerzo. Este tipo de comportamiento diferente de un polímero en relación a los otros, viene determinado por el tipo de desgaste producido, al ser más frágil esta más favorecido un desgaste abrasivo, mientras que en los materiales más dúctiles es de esperar un desgaste más

adhesivo. En un primer momento se producirá un arranque de material que luego se depositará en la propia pista, reteniendo al carburo de silicio, lo cual provoca un aumento en el coeficiente de desgaste.

Estos comportamientos se pueden aclarar con el estudio de las pistas de desgaste. En la Figura 6, se muestra la vista general de las pistas de desgaste, donde se puede ver como efectivamente en el EP 9483, se produce un desgaste más abrasivo, existiendo algunos depósitos de material en los lados de la pista, sobre todo en la parte interior. Esto explica que el coeficiente de rozamiento sea más bajo, ya que el material que se desprende no se queda en la pista, pero este efecto debería de dar una pérdida de volumen mayor, sin embargo esto no ocurre, debido a que el arranque de material es pequeño al ser de alta resistencia el material.

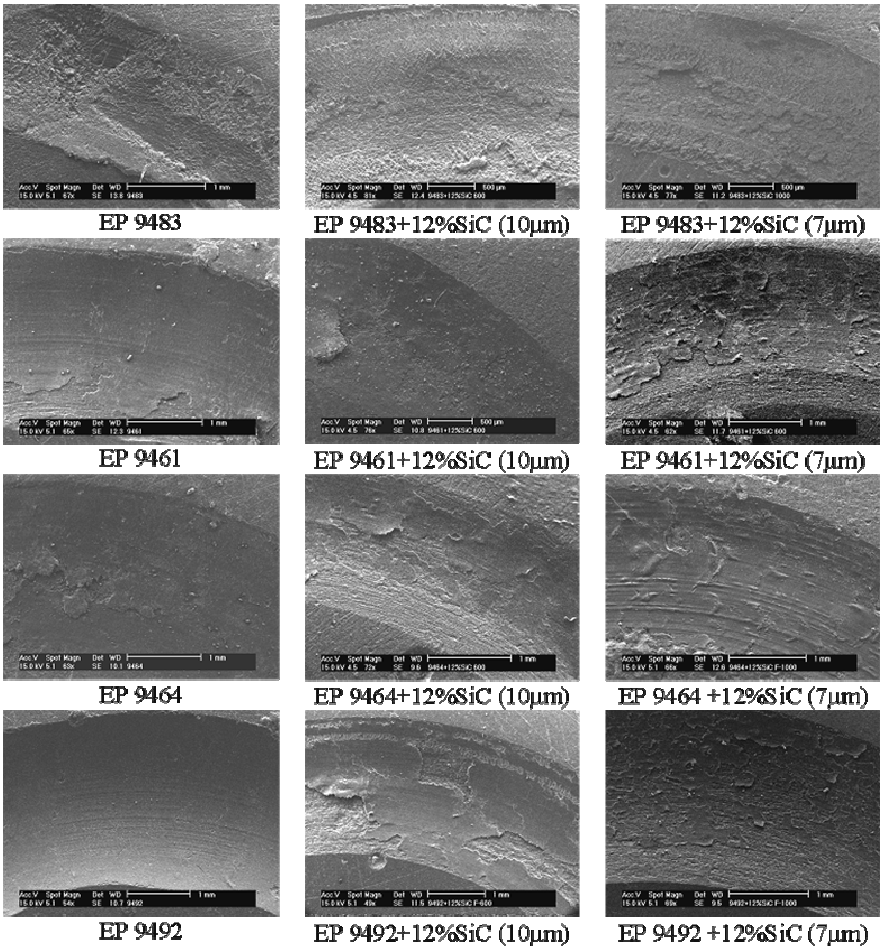


Figura 6. Micrografías de las pistas de desgaste (vista general)

En los otros composites se puede ver un desgaste más adhesivo (Figura 6), con mucho material adherido a la superficie de desgaste, formado no solo por el polímero y el carburo de silicio, sino por los aditivos que lleva, como sílice pirogénica, en el caso del EP 9461, EP 9464 y EP 9492. Además el EP 9492, lleva como aditivo otros compuestos que contienen Al y Mg (en forma de silicato de aluminio y magnesio), estos elementos en la pista favorecen el aumento del desgaste, al actuar como abrasivo.

En el estudio de la fractura de estos materiales, se puede ver como el material más frágil es el EP 9483, con una fractura totalmente plana, siendo además el que mejor anclaje presenta para el carburo de silicio (Figura 7a). En los demás composites el anclaje es bastante peor, siendo el EP 9464 el que peor retiene al carburo (Figura 7b). En estos materiales más tenaces se puede ver una fractura menos frágil.

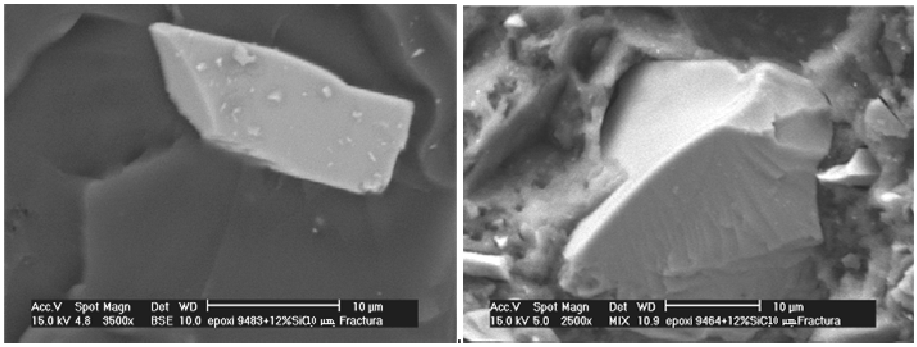


Figura 7. Detalle del anclaje del carburo de silicio,
a) EP 9483 + 12%SiC (10 μm) y b) EP 9464 + 12%SiC (10 μm)

4.- CONCLUSIONES

El efecto de las adiciones de carburo de silicio a los epoxis estudiados, no es igual para todos ellos, depende de las características del polímero. Tampoco sigue un patrón claro el efecto de la granulometría del carburo.

El EP 9483, es un polímero de alta resistencia, por lo que las adiciones de carburo de silicio no mejoran sus propiedades mecánicas, aunque si disminuye el desgaste. Para este polímero, la adición de carburo de silicio de menor granulometría representa mejorar las propiedades del material.

EL EP 9461, mejora notablemente sus propiedades a desgaste con las adiciones de carburo, aunque el coeficiente de fricción no disminuye. Sin embargo las propiedades mecánicas (resistencia a flexión y dureza) disminuyen respecto al material base, por la formación de burbujas en el material. Para este polímero no tiene efecto la granulometría del refuerzo.

Para el EP 9464, debido a la poca mojabilidad y alta viscosidad, no retiene al carburo de silicio. Se obtiene un material de baja densidad, sobre todo para las adiciones de

granulometría inferior, por lo que las propiedades para esta adición son las más bajas de todos los materiales estudiados.

Con el EP 9492, las adiciones de carburo de silicio no mejoran las propiedades mecánicas del material, aunque si mejoran las propiedades a desgaste, independientemente de la granulometría empleada. Las propiedades mecánicas mejorarían al eliminar las burbujas creadas en el material.

AGRADECIMIENTOS

Nuestro agradecimiento a Henkel Tecnologías y al Instituto Tecnológico de Química y Materiales "Álvaro Alonso Barba" de la Universidad Carlos III de Madrid por su colaboración.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. H.G. Kia. Sheet molding compound (Sci. and Tech.). Ed. Hanser Pub. UK 1993
2. J.M. Goodwin, R.W. Hughes. Reology for chemists: An introduction. The Royal Soc. Of Chemist. Cambridge 2000
3. M. Doi, S.F. Edwars. The theory of polymer dynamics. Clarendon Press. Oxford 1986
4. G. Marucci, G. Ianniruberto. Constitutive equations for polimeric solutions close to the overlap concentration. Chemic. Eng. Sci. 56(2001)5539-5544
5. Madrid M. Martínez M.A. Garriga A. Rheological Behaviour of Anaerobic Adhesives: Rheological Profile Modelling depending on the Composition. Accepted and submitted for publication in the Journal of Adhesion Science and Technology in November 12, 2004
6. Y. Yamamoto, A. Ura. Influence of interponed wear particles on the wear and friction of silicon carbide in different dry atmospheres. Wear 154 (1992) 141-150.
7. P. Anderson, A. Blomberg. Instability in the tribochemical wear of silicon carbide in unlubricated sliding contacts. Wear, 174 (1994) 1-7
8. J. Takadoum, Z. Siga, C. Roques-Carmes. Wear mechanism of silicon carbide, new observations. Wear, 174 (1994) 239-242
9. V.S.R. Murthy, H. Kobayashi, N. Tamari, S. Tsurekawa, T. Watanabe, K. Kato Effect of doping elements on the friction and wear properties of SiC in unlubricated sliding condition. Wear, 257 (2004) 89-96.
10. N.P. Suh. Tribofhysics Prentice Hall (USA) 1986, pg 237.
11. N. Axen, S. Jacobson. A model for the abrasive wear resitance of multiphase materials. Wear, 174 (1994) 187-199
12. J.M. Durand, M. Vardavoulias, M. Jeandin. Role of reinforcing ceramic particle in the wear behavior of polymer-based model composites. Wear, 181-183 (1995) 833-839
13. Hoja de datos técnicos Henkel Tecnologías, S.L.

Modelos de predicción del valor de la temperatura de reblandecimiento Vicat a partir de modelos de comportamiento de composites

J. López, L. Sanchez, D. García, F. Parres
Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales
Universidad Politécnica de Valencia. Escuela Politécnica Superior de Alcoy.
Paseo del Viaducto, 1 03801 Alcoy (España).
e-mail: jlopezm@mcm.upv.es

RESUMEN

La utilidad de un modelo teórico de comportamiento de un material compuesto viene dada por la capacidad de predecir determinadas propiedades a partir de los elementos que lo integran. En ese sentido en materiales compuestos la utilización del modelo de cajas equivalentes (Equivalent Box Model, EBM), donde se evalúa el comportamiento a esfuerzos mecánicos a partir del análisis de las contribuciones en paralelo y en serie de los diferentes elementos integrantes. Este modelo y sus diferentes modificaciones han sido empleadas con éxito a la hora de cuantificar las propiedades resistentes de los materiales, a partir de las propiedades individuales, y en la actualidad estamos ampliando su contenido en la predicción de aquellas propiedades que no solo dependen del esfuerzo mecánico sino del comportamiento térmico de los materiales.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los aspectos claves en el uso de un material compuesto en ingeniería es la capacidad del sistema formado por varios componentes de resistir esfuerzos a medida que la temperatura aumenta (Brostow,1999, Quintanilla, 1999. En materiales de matriz termoplástico, tanto amorfos o semicristalinos la evolución de la temperatura de transición vítrea con la composición es fundamental ya que nos determina parámetros como la temperatura de deflexión térmica (HDT) o la temperatura Vicat (VST) relacionadas a que temperatura a las que el material cede sometido a un esfuerzo normalizado.

El análisis del comportamiento mecánico de las propiedades de las mezclas se ha realizado mediante el modelo EBM, empleado para el análisis de blends y aleaciones de plásticos y es interesante sobre todo en aquellas blends que presentan un comportamiento mecánico por debajo del modelo aditivo. Este modelo considera que ciertas fracciones de cada componente contribuyen con un trabajo en serie, mientras que otras contribuyen en paralelo. (Kolaric 1991,Kolaric 1994, Kolaric 1996, Hsu 1993), según el esquema indicado en la figura 1.

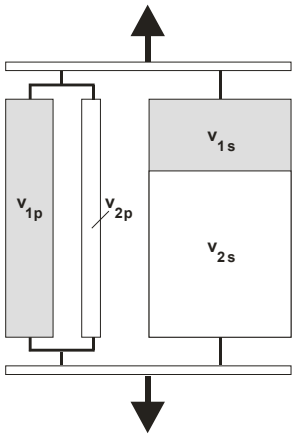


Figura 1. Representación esquematica del modelo de Cajas Equivalentes (EBM)

El modelo de Cajas Equivalentes es utilizado generalmente para predecir la resistencia a la tracción de un sistema multicomponente realizando algunas consideraciones. Se trata de tener en cuenta la importancia de los fenómenos interfaciales en las propiedades mecánicas finales. Cuando la fuerza de adhesión/interacción en la interfase es muy baja primara la contribución en paralelo según la ecuación :

$$\sigma_{R\,(min)} = \sigma_1 \cdot v_{1p} + \sigma_2 \cdot v_{2p} + A \cdot \min(\sigma_1, \sigma_2) \cdot v_s \qquad (1)$$

Donde A es un parámetro experimental relacionado con la intensidad de las fuerzas de interacción entre los materiales del compuesto. Bajos valores de "A" representan valores bajos de interacción, mientras que valores próximos a la unidad implican una alta interacción en las interfases.

En el presente trabajo planteamos la ampliación del modelo EBM al análisis de propiedades térmicas. Se plantea que la contribución a la temperatura de reblandecimiento Vicat para un determinada fracción volumétrica de uno de los elementos es la combinación lineal de una función dependiente tan solo de las propiedades térmicas y por otra parte una contribución que tenga en cuenta la compatibilidad entre los materiales y con dependencia del parámetro "A", que se determina en el modelo EBM a partir de la variación de las propiedades mecánicas.

$$VST(\chi) = F(\chi, T_1, T_2) + G(\chi, A) \qquad (2)$$

El desarrollo completo de esta hipótesis nos conduce a la expresión (3), donde se determina la Temperatura de reblandecimiento VICAT en una mezcla de materiales, para una determinada fracción en volumen, y que depende de la diferencia de temperaturas de los componentes, de la menor de las temperaturas y del factor de miscibilidad de los materiales.

$$VST\ (\chi_1) = T_1 + \Delta T\,(1 - \chi_1)\left[1 + 2\,(A - 1)(\chi_1)\right] \qquad (3)$$

2. RESULTADOS

2.1 Sistemas analizados

Los sistemas analizados han sido los formados por blends de materiales termoplásticos que presentan diferentes valores de Temperatura de reblandecimiento Vicat, así como valores de compatibilidad ("A") determinados experimentalmente con anterioridad. Se han utilizado 4 materiales diferentes, PVC, PC, ABS y SAN. En el caso del SAN y ABS se han utilizado dos grados de cada uno de ellos. De las posibles combinaciones posibles se ha realizado un total de 5 mezclas, descartando aquellas que no presentaban interés (SAN-SAN, SAN-ABS) y aquellas que no se pueden realizar por las condiciones de proceso necesarias (PVC-PC). Las mezclas realizadas y sus valores correspondientes aparecen en la tabla 1, y se ha estudiado la evolución de la temperatura en todo el intervalo de composiciones.

Material	**VST (ºC)**	**PC**	**SAN-2**	**SAN-1**	**ABS-2**	**ABS-1**
PVC	77	X	A=0.95	A=0.95	A=0.85	A=0.85
ABS-1	92	X	X	X	X	
ABS-2	96	A =0.7	X	X		
SAN-1	104	X	X			
SAN-2	100	X				

Tabla 1. Relación de mezclas analizadas

2.2 Resultados obtenidos

La ecuación derivada del modelo de cajas equivalentes es una expresión que presenta una fuerte dependencia del valor de A; es por ello que cuando A tiende a la unidad su comportamiento no puede ser muy diferente del de otros modelos más sencillos. Es por ello que se han comparado su utilidad con modelos más sencillos. Por una parte se ha comparado con la expresión de Fox, que depende las inversas de las temperaturas según la ecuación 4:

$$\frac{1}{T_v} = \frac{\chi_1}{T_{v1}} + \frac{1-\chi_1}{T_{v2}} \qquad (4)$$

Y por otra parte se ha comparado de manera que las la variación de la temperatura Vicat siguiera la ley de las mezclas, y fuera una correlación lineal simple de las temperaturas de los componentes, según la ecuación 5

$$T_v = T_{v1} * \chi_1 + T_{v2} * (1 - \chi_1) \qquad (5)$$

Los resultados obtenidos van a diferir dependiendo del rango de temperaturas y del valor de A obtenido. En general cuando los valores de A son próximos a la unidad el

cambio la utilización de cualquiera de los tres modelos es indiferente como ocurre en las mezclas PVC/SAN (figura 2).

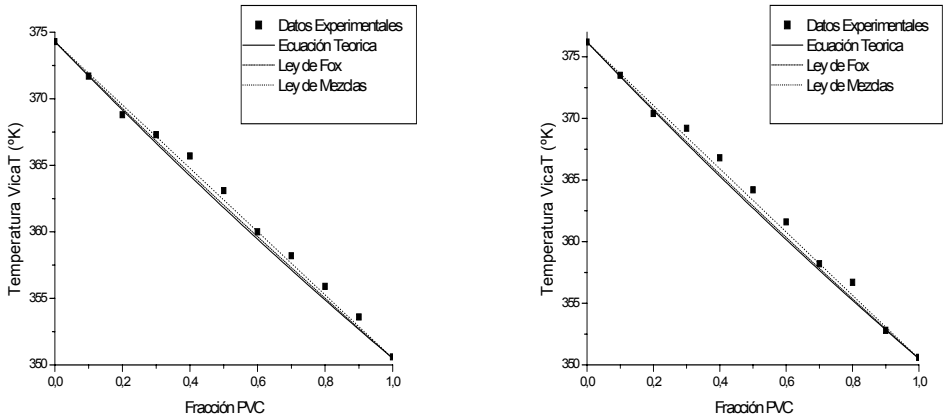


Figura 2.Variación de la temperatura Vicat en mezclas PVC/SAN

A medida que A disminuye encontramos diferencias entre los modelos y pero en el caso de que los valores de la Temperatura Vicat sean similares entre los dos componentes de la mezcla, tampoco vamos a observar grandes diferencias, como ocurre en el caso del PVC y ABS (figura 3)

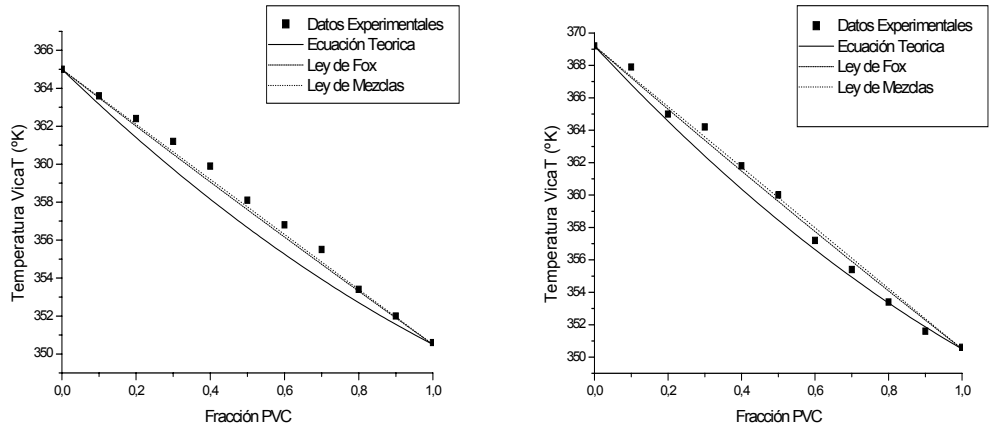


Figura 3.Variación de la temperatura Vicat en mezclas PVC/ABS

Sin embargo cuando trabajamos con ABS y Policarbonato, donde la adhesión es baja (Cheng, 1992, Keitz 1984) y además la diferencia de Temperatura Vicat importante

podemos observar como el modelo propuesto presenta ventajas con los modelos que se comparan (figura 4).

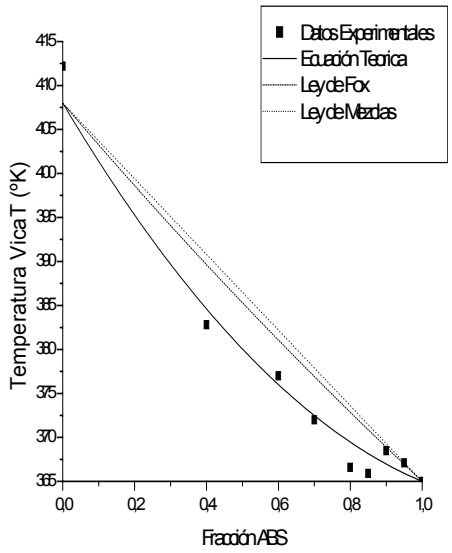


Figura 3.Variación de la temperatura Vicat en mezclas PC/ABS

3. CONCLUSIONES

Independientemente de los resultados del modelo propuesto, el primer punto a resaltar es que es indiferente que sigamos un modelo basado en la contribución en paralelo de los materiales al reblandecimiento por efecto de la temperatura (ley de mezclas) o basado en el comportamiento en serie (ley de Fox) . esto es debido a que en el intervalo de temperatura de la mayoría de los plásticos técnicos (entre 350 y 450 ªK) existe una linealidad entre T y 1/T.

Si sumamos a esto la dependencia que el modelo de cajas equivalentes presenta con el factor de adhesión "A" nos encontramos que en mezclas con valores de este coeficiente cercanos a la unidad como es el caso del PVC con el SAN o que presenten temperaturas similares como el caso con el ABS con PVC, los datos experimentales se pueden justificar con cualquiera de los modelos descritos. Tan solo cuando nos encontramos mezclas con baja compatibilidad los modelos teóricos más usuales no justifican el comportamiento experimental observado y un modelo como el presentado se ajusta más al comportamiento real de los materiales.

AGRADECIMIENTOS
La investigación presentada ha sido financiada a través del proyecto: "Revalorización de Materiales estirénicos mediante sistemas de Mezclado":CICYT ref MAT2003 – 05511.

REFERENCIAS
BROSTOW W, D'SOUZA NA, KUBÁT J, MAKSIMOV RD. (1999) Service performance of polymeric materials: prediction from short-term tests. Inter J Polym Mater 43:223-248.
CHENG TW, KESKKULA H, PAUL DR. (1992) Property and morphology relationships for ternary blends of polycarbonate, brittle polymers and impact modifier. Polymer 33(8):1606-1619.
HSU WY, WU S. (1993)Percolation behaviour in morphology and modulus of polymer blends. Polym Eng Sci;33(5):293-302
KEITZ JD, BARLOW JW, PAUL DR.(1984) Polycarbonate blends with styrene/acrylonitrile copolymers. J Appl Polym Sci;29:3131-3145.
KOLARIK J. Evaluation of the extent of interfacial debonding in polymer blends. Polymer 1991;37(6):887-891.
KOLARIK J.(1996) Simultaneous prediction of the modulus and yield strength of binary polymer blends. Polym Eng Sci 36(20):2518-2524.
KOLARIK J.(1994) A model for the yield strength of binary blends of thermoplastics. Polymer 35(17):3631-3637.
QUINTANILLA (1999) J. Microstructure and properties of random heterogeneous materials: a review of theoretical results. Polym Eng Sci 39(3):559-585.

.

Preparación de sistemas PVC/ABS y medida de sus propiedades

Valea, A.; Garetxana, G.; Mondragón, I.; González, M.L
Dpto de Ingeniería Química y del Medio Ambiente de la Universidad del País Vasco.

RESUMEN

En el presente trabajo se han preparado diferentes sistemas PVC/ABS. El interés de estos sistemas reside, además de su bajo coste, en la posibilidad de mejorar algunas de las propiedades mutuas, como por ejemplo el carácter de reacción al fuego del ABS por la presencia del PVC ó las características dimensionales y superficiales del PVC por la presencia del ABS. Así como la posibilidad de incorporar en las formulaciones polímeros procedentes de reciclado, lo que permitiría introducirlos en el mercado de una forma rápida y económica.
El alcance del trabajo cubre el estudio de sistemas PVC/ABS en el intervalo comprendido entre 0/100 hasta 100/0 y en presencia de compatibilizante del tipo maleato al 2,5% en aleaciones PVC/ABS con las composiciones comprendidas entre 10/90 hasta 70/30, que es el rango que tiene interés, debido a que altos contenidos en PVC sufrían degradación a la temperatura de procesado. Sobre los diferentes sistemas preparados se han medido las propiedades mecánicas, empleando métodos normalizados, y las propiedades térmicas, para caracterizar el comportamiento de los materiales. Los resultados que se han obtenido se han contrastado con el análisis y estudio de microscopía electrónica de barrido (SEM).

Palabras clave: Policloruro de vinilo PVC; copolímero ABS; mezclas poliméricas; propiedades mecánicas, propiedades térmicas, mezclas ABS/PVC.

1. INTRODUCCIÓN

En los años 2000-2004 el consumo de plástico en Europa occidental ha crecido a un ritmo medio anual de alrededor del 3,5%. Esta situación se espera que se mantenga en los próximos años como consecuencia del desarrollo de estos materiales, así como del ámbito de aplicaciones, de forma que, en la actualidad, casi es posible disponer de materiales a medida para multitud de aplicaciones. Uno de los vectores de desarrollo de los materiales plásticos es la preparación de mezclas y aleaciones, debido a las sinergias que se consiguen y al bajo costo que supone su obtención. En concreto ésta ha sido una vía fructífera de modificación de materiales, especialmente para los materiales plásticos de gran consumo, como es el caso del PVC (segundo plástico e consumo mundial y, en menor medida, del ABS, terpolímero técnico especialmente valorado por su buena fluidez, tenacidad, excelentes propiedades superficiales, etc. Además, las resinas de ABS son susceptibles de ser metalizadas por diversos procedimientos .

En el presente trabajo se han preparado diferentes sistemas PVC/AB para estudiar la posibilidad de mejorar algunas de las propiedades mutuas, como por ejemplo el carácter de reacción al fuego del ABS por la presencia del PVC ó las características dimensionales y superficiales del PVC por la presencia del ABS. Así como la posibilidad de incorporar en las formulaciones polímeros procedentes de reciclado, lo que permitiría introducirlos en el mercado de una forma rápida y económica.

2. EXPERIMENTAL

Se ha utilizado el terpolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) suministrado por G.E.P Cycolac grado natural granza. El policloruro de vinilo (PVC) corresponde a un policloruro de vinilo de suspensión Lacovyl GS-1300, suministrado por Elf Atochem, S.A. El desmoldeante exterior utilizado en el mezclado en rodillos calientes ha sido el estearato de cinc (Probus) y el compatibilizante empleado del tipo PP-maleato corresponde a un G-3003 suministrado por Eastman Chemical Co.

La mezcla PVC/ABS se ha preparado mediante mezclado en rodillos calientes /Landa y Cia) con calefacción independiente, velocidad y pellizco regulables, operando a una temperatura de 180ºC, procediendo en primer lugar a fundir el ABS. Cuando el fundido del ABS alcanza el estado adecuado se procede a adicionar el micronizado de PVC a lo largo de la banda fundida, y se ajusta el pellizco entre los rodillos. Antes de que ocurra la degradación del PVC se extrae la mezcla PVC/ABS formada y se coloca en el molde metálico de la prensa de compresión. Este molde, formado por dos placas de acero de 200x200 con un marco separador de 4mm de espesor se acondiciona previamente en la prensa de compresión Moebius Prototipos (30t) aplicándole el desmoldeante Mod Wiz de base acuosa. La prensa oleohidraúlica se habrá programado a 160ºC y se procesa siguiendo el ciclo siguiente: a) calentamiento del molde a Tp =160ºC sin aplicar presión durante 12 min; b) en un tiempo menor de 90 s se cierra el molde y se eleva la presión a la presión Pp = 150 bares; c) se mantiene la presión durante 2 min (presión de consolidación) y finalmente se procede a liberar la presión. El desmoldeo de la placa de PVC/ABS se realiza una vez que la temperatura del molde alcance los 80ºC.

Las probetas de ABS puro se realizarán por inyección en una prensa de inyección Meteor 40 con 300ºC de temperatura del cilindro; 95ºC de temperatura del molde y con presión de inyección 110 bar con 20 s de tiempo de consolidación y 15 min de tiempo de bajada del husillo.

Siguiendo esta metodología se han preparado las diferentes composiciones para los sistemas PVC/ABS en el intervalo comprendido entre 100/0 hasta 0/100, pesando las cantidades de ABS y de PVC necesarias en una balanza AND (± 0,01 g). También se han preparado aleaciones PVC/ABS de composiciones comprendidas entre 10/90 y 70/30 compatibilizadas con G-3003, tipo maleato, al 2,5%w sobre resinas.

El ensayo de impacto se ha realizado sobre probetas tipo 2 rectangulares, sin entallar, previstas por la norma UNE 53.021.81, utilizando un péndulo Charpy J.Bot i Riera con un martillo de 7,5 J.

Los ensayos DMTA se han realizado se han realizado sobre un equipo Polymer Lab. Provisto de cabezal de flexión y dotado de un sistema criogénico de N_2 líquido controlado por microprocesador.

Las medidas de densidad se han llevado a cabo con una balanza hidrostática siguiendo la norma UNE-EN-ISO-53020 empleando agua destilada como fluido de servicio.

2.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1.- Ensayos DMTA

Los resultados de los termogramas DMTA estudiados para las mezclas ABS/PVC = 30/70; 50/50; 70/30; 90/10 muestran una sola transición α, tanto en las curvas de log E´- vs.T como en las de tg δ - vs- T para las frecuencias estudiadas de 1Hz y 10 Hz. Esto sugiere que, en principio, la mezcla presenta cierta compatibilidad, lo cual es inesperado. En las composiciones con mayor contenido en PVC puede apreciarse un hombro en el pico principal, que puede atribuirse a una fase rica en PVC. Este hombro se aprecia sobre todo en composiciones ABS/PVC = 50/50.

El salto que presenta la curva log E´ es característico de un polímero amorfo, corresponde a unos tres órdenes de magnitud. Los picos de la curva tg δ de las aleaciones estudiadas son tanto más agudas cuanto mayor es el contenido de ABS en la aleación. Por otro lado, la geometría del pico de tg δ indica que el sistema posee una considerable capacidad de amortiguación cuando el porcentaje en ABS de la mezcla es alto. Los valores del salto logE´ aumentan con el contenido en PVC de la muestra, aunque la mezcla ABS/PVC =50/50 parece desviarse de esta tendencia.

El ordenamiento del sistema parece variar dependiendo de la composición de la mezcla ABS/PVC. En concreto, como puede apreciarse en la figura 1, las mezclas ricas en ABS presentan una mayor estructuración y, posiblemente, permiten que la fase dispersa de PVC ocupe los huecos que dejan las cadenas macromoleculares del terpolímero, lo que se debe traducir en mayores valores del módulo (E´), a temperaturas altas, cuanto mayor sea la proporción de ABS en la mezcla. Esta hipótesis puede confirmarse al estudiar otras propiedades térmicas de la aleación, ya que un sistema ordenado debería tener, por ejemplo, mejores propiedades de deflexión térmica.

Conforme aumenta el porcentaje en PVC de la aleación lo hace también la anchura del pico de la curva tg δ - vs- T. Esto indica que la capacidad de amortiguación disminuye al aumentar el contenido en PVC, lo que confirma que es el ABS (y particularmente el butadieno contenido en el ABS) el responsable de la capacidad de amortiguación de las aleaciones.

Resulta digno mencionar que, aunque la Tg del ABS está alrededor de 107ºC , la Tg de la aleación se mueve en valores superiores en casi todo el rango de composiciones estudiadas, por lo que no se cumple la regla de las mezclas. Este aumento de la Tg respecto a la del ABS puro llega a ser casi 10ºC cuando la composición es del 90% en ABS y 10% en PVC. Por tanto se podría concluir que pequeñas adiciones de PVC sobre el ABS mejora las propiedades térmicas de la aleación frente a las del ABS puro. La Tg de todas las mezclas sin compatibilizante aumentan en unos 6ºC cuando el ensayo se

realiza a 10Hz, mientras que en la mezclas con compatibilizante el aumento es menor, situándose alrededor de 3ºC. Este comportamiento era de esperar en base a la teoría de la viscoelasticidad y el principio de superposición WLF.

En las figuras 1, 2 y 3 se recogen los valores del salto en log E´, de la tg δ y de la Tg para las distintas composiciones ABS/PVC.

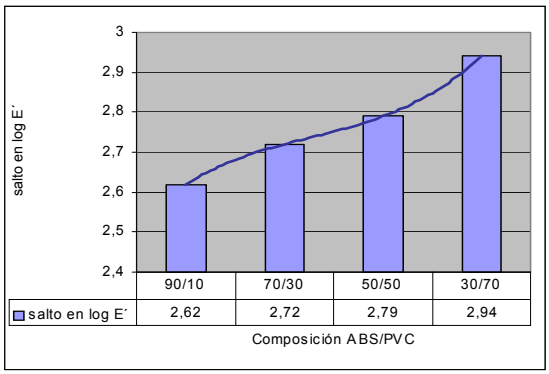


Figura 1: Representación gráfica de la variación del módulo de almacenamiento (log E´) vs. composición en peso ABS/PVC.

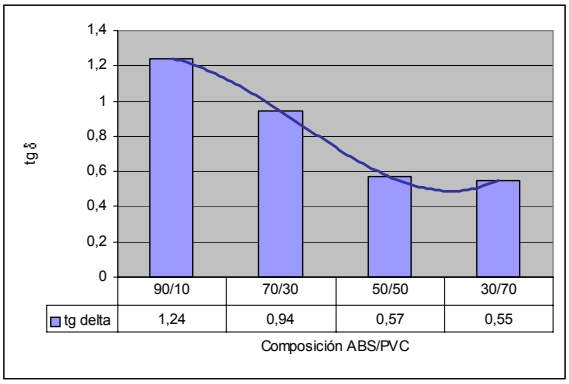


Figura 2: Representación gráfica de la variación de la altura del pico de la tg δ vs.T con la composición ABS/PC

En la figura 1 se muestra que la magnitud de la pérdida del módulo de almacenamiento (E´) aumenta al hacerlo el contenido en PVC en la mezcla ABS/PVC. Este resultado podría interpretarse en el sentido de que no parece haber cambios morfológicos importantes al pasar de ser el ABS la fase a ser el PVC el medio continuo. Sin embargo, cuando se analiza la altura del pico de la tg δ vs. T, tal como se muestra en la figura 3 , puede observarse que éste sufre una marcada disminución en altura, a medida que se aumenta la proporción de PVC en la composición hasta alcanzar un valor del 50/50 : ABS/PVC. Este comportamiento podría ser indicativo de que el ordenamiento del sistema aumenta hasta que el PVC alcanza el valor de 50% en la composición. Para composiciones por encima del 50% en PVC parece que el ABS se dispersa peor en una

matriz mayoritariamente formada por PVC, lo cual debería confirmarse por una variación en las propiedades mecánicas y térmicas, tal como se ha observado.

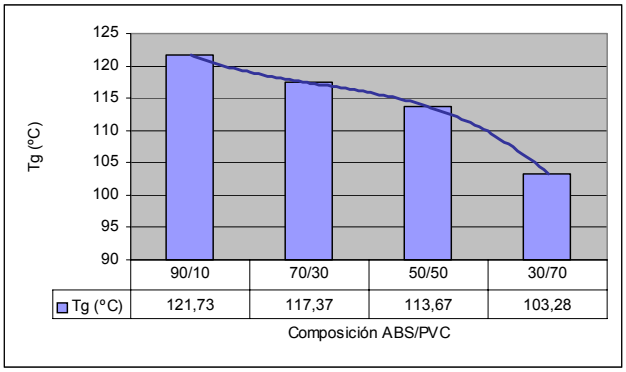


Figura 3: Representación gráfica de la Tg vs. composición ABS/PVC.

La figura 3 hay dos hechos reseñables, por un lado, las aleaciones con bajos contenidos PVC tienen valores de Tg superiores a las del ABS puro, tal como se indicó al discutir los termogramas (figura 1); por otro lado, puede verse que la ley de variación de la Tg con la composición (ABS/PVC) presenta un claro cambio en la pendiente para composiciones de ABS/PVC < 50/50 coincidiendo con los cambios morfológicos deducidos en los análisis mecanodinámicos anteriores.

Los termogramas de las aleaciones ABS/PVC que incorporan compatibilizante son muy similares, en cuanto a su forma, a los obtenidos sin compatibilizante, Por lo que se pasará directamente a discutir los resultados comparativamente.

En las figura 4, 5 y 6 se muestran conjuntamente las representaciones del salto en log E´ de la tg δ y de la Tg para las diferentes aleaciones estudiadas con y sin compatibilizante.

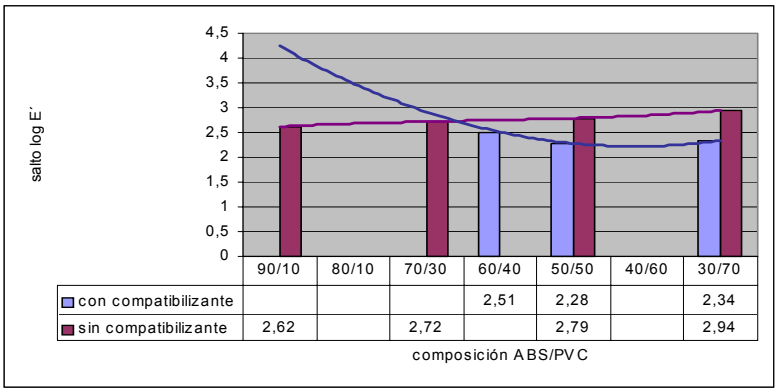


Figura 4 : Representación de la variación del salto en log E´con la composición

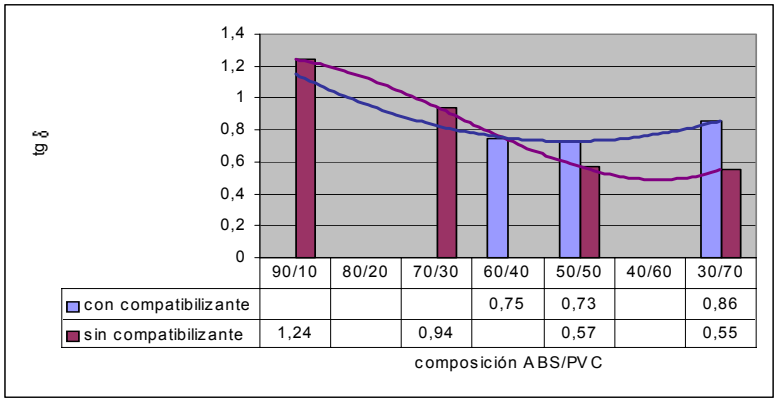


Figura 5: Variación de la altura del pico de la tg δ (en Tg)

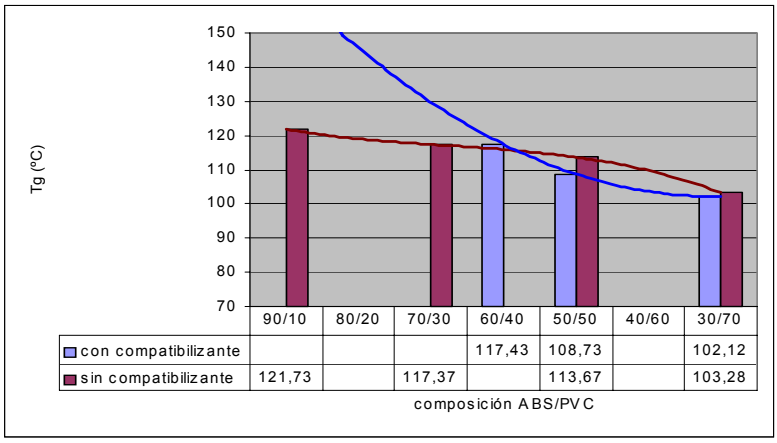


Figura 6: Representación de la variación de la Tg con la composición

3. 2.- Ensayos de Impacto

En la figura 7 se reflejan los valores de la resistencia a impacto Charpy de las mezclas ABS/PVC para diferentes composiciones. Como puede verse no sigue una ley sencilla con la composición, lo que es razonable ya que, si bien el butadieno presente en el ABS (dispersado en la fase SAN) actuará mejorando la resistencia a impacto, también el PVC será capaz de absorber la energía de impacto y simultáneamente modificar la dispersión del butadieno presente en el ABS. Vamos a tratar de interpretar el comportamiento a impacto en base a los resultados experimentales obtenidos. Se observa que la composición ABS/PVC = 90/10 muestra mayor resistencia a impacto que el ABS puro y que la resistencia a impacto pasa por un máximo en el punto ABS/PVC = 80/20.

Esta situación era semejante a la que se presentó al analizar los termogramas DMTA Siguiendo con el razonamiento podríamos suponer que el PB se ha repartido de forma que una parte emigra hacia el PVC y otra parte permanece en el SAN. De acuerdo con estos mecanismos parece que el grado óptimo de tamaño de la fase dispersa y de reparto

homogéneo del PB en el sistema se alcanzaría con ABS/PVC = 80/20 para la que presenta una mejora considerable en la disipación de energía del sistema.

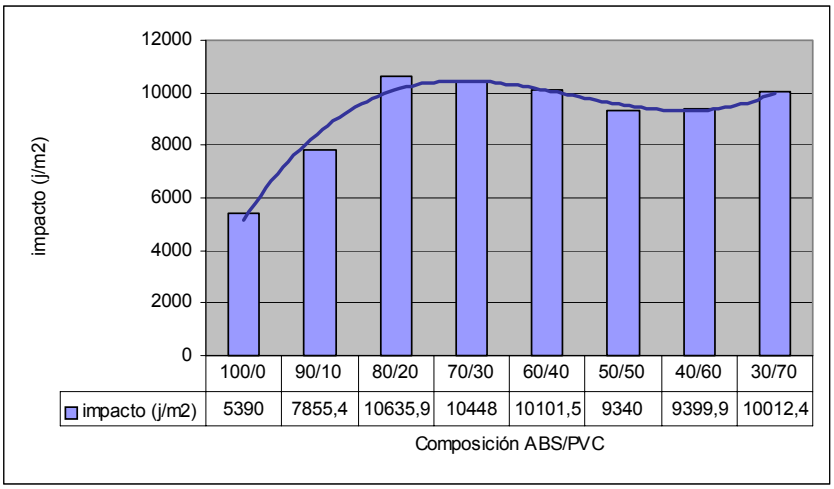


Figura 7: Variación de la resistencia a impacto Carpy (J/m2) para mezclas ABS/PVC en función de la composición ABS/PVC en peso.

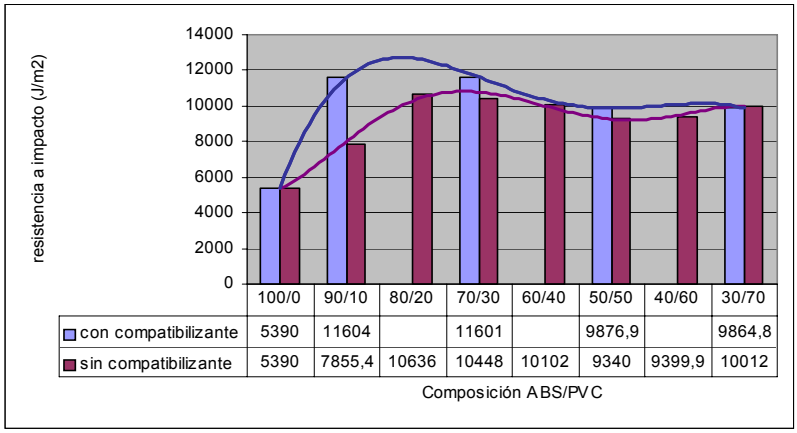


Figura 8: Variación de la resistencia a impacto Charpy para aleaciones ABS/PVC en función de la composición con 2,5 phr de compatibilizante G3003 y para las aleaciones sin compatibilizante.

En la figura 8 se representan los resultados medios obtenidos para diferentes aleaciones ABS/PVC con 2,5 phr de compatibilizante G3003 comparándolo con la variación de la resistencia a impacto para la aleación sin compatibilizante . Puede observarse que el perfil de variación de la resistencia a impacto Charpy con la composición ABS/PVC de la aleación con 2,5 phr de compatibilzante es similar al obtenido para la aleación sin compatibilizante, aunque la curva se desplaza hacia valores superiores de la resistencia a impacto en todo el intervalo estudiado. Este aumento es más acusado a valores de ABS/PVC > 50/50. Este aumento puede deberse a que el compatibilizante reduce la

tensión interfacial entre el PVC y el ABS con lo que, adicionalmente, mejora la transmisión de esfuerzos y reduce la posible formación de grietas en momentos de solicitación mecánica.

4. CONCLUSIONES

El ordenamiento del sistema parece variar dependiendo de la composición de la mezcla ABS/PVC. Las mezclas ricas en ABS presentan una mayor estructuración y, posiblemente, permiten que la fase dispersa de PVC ocupe los huecos que dejan las cadenas macromoleculares del terpolímero, lo que se debe traducir en mayores valores del módulo (E´), a temperaturas altas, cuanto mayor sea la proporción de ABS en la mezcla. Esta hipótesis puede confirmarse al estudiar otras propiedades térmicas de la aleación. Conforme aumenta el porcentaje PVC la capacidad de amortiguación disminuye, lo que confirma que es el ABS (y particularmente el butadieno contenido en el ABS) el responsable de la capacidad de amortiguación de las aleaciones.

AGRADECIMIENTOS: Los autores agradecen el apoyo económico a la UPV-EHU y al Gobierno Vasco.

BIBLIOGRAFÍA

ALONSO,A.;(2003) "Características y mercado de los polímeros acrílicos ABS, SAN y PMMA"(2003). Revista de Plásticos Modernos, nº560, pp.118-122 (2003)
BELHANECHE-BENSEMRA,N.; ABDELMALIK, B.; (2001)"Study of the properties of PVC/ABS blends" Macromolecular Symposia, 176, pp-145-153 (2001)
PAUL,D.R.;NEWMAN,S.; (1999)"Polymer Blends".Academ. Press, pp-35-37, 118-125 (1999)
PVC Foro Ibérico;(2003) "La apuesta del PVC por el desarrollo sostenible". Revista de Plásticos Modernos, nº559, pp.31-33 (2003).
SAYMOUR, R.B.; CARRAHER, CH.E. Jr.;(1998) "Introducción a la química de los polímeros". Ed. Reverté, pp. 1-21 (1998).

Propiedades mecánicas y térmicas de una resina modacrílica reforzada en función de su formulación

Valea, A.; Miguez, J.C.; Mondragón, I.; González, M.L.
Dpto de Ingeniería Química y del Medio Ambiente de la Universidad del País Vasco

RESUMEN

En el presente trabajo se ha utilizado una resina modar que combina propiedades características de las resinas poliéster modificada con grupos ester acrílico, reforzada con fibra de vidrio E en concentración variable para mejorar las propiedades mecánicas y las térmicas, empleando diferentes sistemas catalizador/acelerador. Se han evaluado las reactividades para las diferentes formulaciones y se han medido las propiedades físicas, térmicas y mecánicas que permiten caracterizar los sistemas bajo el punto de vista ingenieril. Así mismo se ha estudiado el efecto que puede producir el proceso de postcurado sobre las propiedades de las formulaciones estudiadas.

1. INTRODUCCIÓN

Durante los últimos 25 años la tecnología y conocimiento, con respecto a la fabricación y aplicaciones de las resinas termoendurecibles, se han desarrollado en amplitud y profundidad, especialmente en resinas de poliéster insaturado, vinilésteres y resinas de ester-uretano. Los poliésteres insaturados ofrecen unas excelentes características de procesado, con una extensa variedad de sistemas de curado, que permiten el uso de catalizadores peróxidos convencionales sin riesgo de aparición de espuma. Las resinas esteres-epoxídicas presentan buenas características térmicas características, unidas a una probada resistencia a los agresivos, poseyendo buenas características de humectabilidad para la fibra de vidrio de refuerzo. Introduciendo la química de los grupos uretano en las cadenas de poliéster, existe la posibilidad de mejorar la dureza y resistencia a impacto así como la adhesión a las fibras de refuerzo, con la ventaja adicional de producir y mantener una buena tixotropía en estas resinas. En cuanto a las tecnologías de transformación, estas resinas pueden utilizarse en la mayoría de los sistemas convencionales, contacto, proyección, RTM, infusión, FW, pultrusión, etc.

En el presente trabajo se ha utilizado una resina modar que combina propiedades características de las resinas poliéster modificada con grupos ester acrílico, reforzada con fibra de vidrio E en concentración variable para mejorar las propiedades mecánicas y las térmicas, empleando diferentes sistemas catalizador/acelerador. Se han evaluado las reactividades para las diferentes formulaciones y se han medido las propiedades físicas, térmicas y mecánicas que permiten caracterizar los sistemas bajo el punto de vista ingenieril. Así mismo se ha estudiado el efecto que puede producir el proceso de postcurado sobre las propiedades de las formulaciones estudiadas.

2. EXPERIMENTAL

La resina utilizada ha sido una modacrílica (Modar 865 suministradas por Ashland Chemical Hispania, S.A). El catalizador peróxido de metiletilcetona (PMEK) al 1,5 phr

y como acelerador se ha utilizado octoato de Cobalto 0,30 phr. También se ha utilizado peróxido de benzoilo (PBO) al 1%, siguiendo el método SPI para la medida para normativa de la reactividad de la resina. Carga $CaCO_3$ de 3 μm OMYACARB y como refuerzo fibra de vidrio E en forma de tejido equilibrado 0/90 de 500 g/m^2.

Para medir la reactividad se ha utilizado el método SPI, utilizando catalizador PBO al 1%; PMEK/Octoato de Cobalto = 1,50/0,30 phr (en molde a 50ºC) y finalmente con PMEK/Octoato de Cobalto con la mayor cantidad de carga de $CaCO_3$ que se haya podido dispersar (que correspondió a 141,8 phr en molde a 50ºC). Las temperaturas se han medido con una termosonda PT-100 Crison Digit y el tiempo se ha medido con cronómetro Heuer ±0,01s.

Se han moldeado placas siguiendo el método de contacto a mano para las siguientes formulaciones: Resina modacrílica 826 catalizada con PMEK / octoato de cobalto = 1,50/0,30 phr 1) sin refuerzo; 2) con dos capas FV; 3) 4 capas de FV y 4) 6 capas de fibra de vidrio de refuerzo

El proceso de postcurado ha consistido en un ciclo de 170ºC durante 3 horas seguido del consiguiente acondicionamiento previsto por UNE. Para poder observar la variación dimensional en volumen y en masa, se han medido y pesado las probetas antes y después del proceso de postcurado, con calibre digital Mitutoyo Digit (±0,01 mm) y balanza analítica AND (±0,1mg) respectivamente.

Los ensayos mecánicos realizados han sido: Ensayo de Dureza según UNE 53 130-91 realizado con un durómetro Shore D sobre soporte Bareiss L-61, para mejorar la reproductibilidad de las medidas. El ensayo de impacto según DIN 53453 ejecutado sobre un péndulo Charpy con martillo de 7,5 J. El ensayo de flexión se ha llevado a cabo en una máquina universal de ensayos Ibertest mod. Elib W50 siguiendo norma ASTM 790. Los ensayos de tracción también sobre máquina universal de ensayos Ibertest mod Elib W50 según norma UNE 53023-86. Se ha medido la temperatura de distorsión térmica (HDT) según norma UNE 53075-79 con un equipo Deflex HDT J.Bot i Riera. El análisis Termomecanicodinámico (DMTA) se ha realizad con un equipo DMTA Polymer Lab provisto de sistema criogénico por N_2 líquido y cabezal de flexión.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.-Medidas de reactividad

En las figura 1, 2 3 y se recogen los resultados de la reactividad SPI, utilizando como endurecedor PBO al 1%, PMEK/octoato de cobalto = 1,50/30 phr y para la última formulación a la que se ha añadido la carga $CaCO_3$, respectivamente. Las características más destacables observables es la elevada temperatura del pico exotérmico (159ºC) cunado el catalizador es el PBO propio de un sistema muy reactivo lo cual se confirma con el pequeño tiempo de curado (10min 30 s)

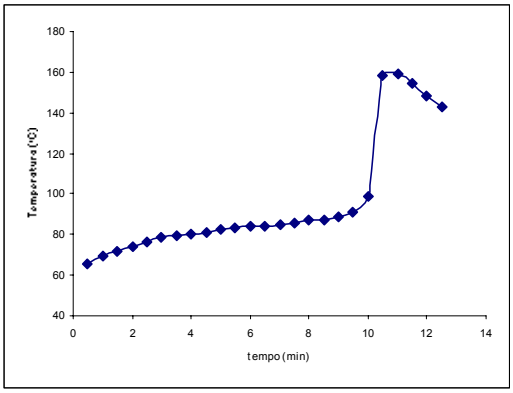


Figura 1: Reactividad SPI para la resina modacrílica 826 catalizada con 1% PBO

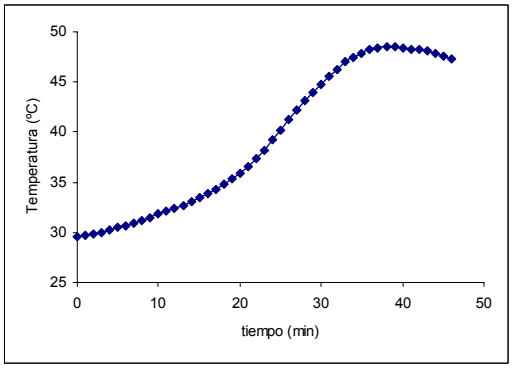


Figura 2: Reactividad SPI (modificada) para la resina modar 826 catalizada con PMEK / octoato de cobalto = 1,50 /0,30 phr

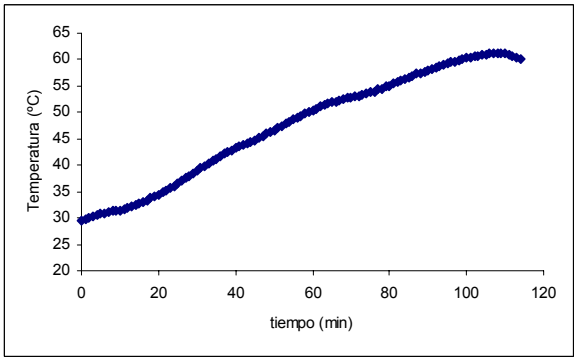


Figura 3: Reactividad SPI (modificada) para la resina modar 826 catalizada con PMEK / octoato de cobalto = 1,50 /0,30 phr con la máxima cantidad dispersable de $CaCO_3$ (141,18%w) (molde 50ºC)

En las figuras 2 y 3, se que los picos exotérmicos apareces a 48,5ºC y a 61,2 ºC en los sistema curados con PMEK/octoato de Co con y sin carga de $CaCO_3$. Esto indicaría que el $CaCO_3$ finamente dividido probablemente suministra una mayor superficie de reacción y que al ser más aislante que la propia resina disipa menos el calor de reacción. Siendo el PMEK/Octoato de Co un sistema menos reactivo que el PBO

3.2.- Variación dimensional (lineal, volumétrica y de masa)

El proceso de postcurado puede implicar una variación en las dimensiones y de la masa del material. Los resultados obtenidos se encuentran en las tablas 1-4 (en las que se indica la geometría de la probeta correspondiente).

Cuando se analizan los resultados obtenidos se aprecia diferencia entre las probetas reforzadas y sin reforzar pera las probetas reforzadas con FV puede observarse que la contracción en volumen y la pérdida de masa son aproximadamente constantes. La pérdida de peso mayor se obtiene para la resina sin reforzar.

Probeta	Tracción			Flexión			Impacto		
	1	2	3	1	3	4	1	2	3
-ΔV (mm^3)		18,39	36,9	21,63	58,94	30,65	50,40	19,73	26,31
-Δm (g)	0,277	0,2757	0,2807	0,1309	0,1207	0,1261	0,1113	0,101	0,1083

HDT		
1	2	3
45,64		74,31
0,158	0,135	0,136

Tabla 1: Variación en masa y volumen de la resina modar 826 (sin refuerzo)

-ΔV(medio) = 41,413 mm^3 ; -Δm(medio) = 0,1587 g

Probeta	Tracción			Flexión			Impacto		
	1	2	3	1	3	4	1	2	3
-ΔV (mm^3)	60,38	78,23	36,9	53,835	58,54	58,275	46,94	87,075	49,387
-Δm (g)	0,070	0,0732	0,0741	0,0206	0,0191	0,0564	0,0204	0,0602	0,0106

HDT		
1	2	3
	59,09	
0,1004	0,0299	0,118

Tabla 2: Variación en masa y volumen de la resina modar (sin refuerzo) + 2 FV

-ΔV(medio) = 61,32 mm^3 ; -Δm(medio) = 0,0477 g

Probeta	Tracción			Flexión			Impacto		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
-ΔV (mm^3)		21,64	78,90	60,89	52,36	49,96	58,395	63,40	42,415
-Δm (g)	0,082	0,0799	0,0769	0,0283	0,0299	0,0298	0,0292	0,0248	0,0271

HDT		
1	2	3
81,18		45,64
0,0406	0,0314	0,0326

Tabla 3: Variación en masa y volumen de la resina modar (sin refuerzo) + 4 FV

-ΔV(medio) = 56,313 mm^3; -Δm(medio) = 0,0427 g

Probeta	Tracción			Flexión			Impacto		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
-ΔV (mm^3)	53,12		39,63		84,16	48,175	79,315		
-Δm (g)	0,099	0,0786	0,0801	0,0337	0,0307	0,0258	0,0216	0,0213	0,0286

HDT		
1	2	3
57,4	32,05	69,72
0,0374	0,0355	0,0469

Tabla 4: Variación en masa y volumen de la resina modar (sin refuerzo) + 6 FV

-ΔV(medio) = 57,95 mm^3; -Δm(medio) = 0,0431 g

Probeta	Tracción			Flexión			Impacto		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
-ΔV (mm^3)	76,14	62,06		44,24		58,555	39,50	51,80	
-Δm (g)	0,099	0,0934	0,0959	0,0406	0,0504	0,0453	0,0397	0,0302	0,0317

HDT		
1	2	3
65,425	52,25	71,41
0,0479	0,0448	0,045

Tabla 5: Variación en masa y volumen de la resina modar 826 (sin refuerzo) + 2 capa de tejido FV (pero con una proporción de resina mayor 60,23%)

-ΔV(medio) = 57,93 mm^3; -Δm(medio) = 0,0553

3.3- Ensayos de Dureza Shore D

Los resultados obtenidos en el ensayo de dureza Shore D para las diferentes formulaciones en FV se recogen en las figura 1.

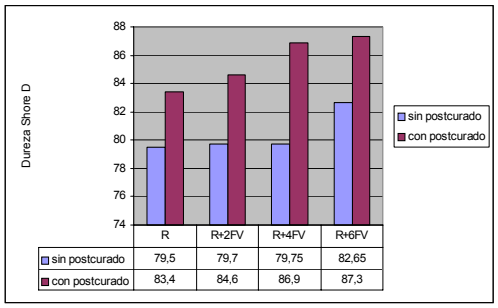


Figura 1. Dureza Shore para los estratificados con resina modar 826 y con diferentes capas de refuerzo FV.

En la figura 1 se observa que el postcurado rigidifica la resina dotándola de mayor dureza superficial con respecto a las mismas formulaciones sin postcurado, como consecuencia de una eventual terminación de la reticulación y una eventual eliminación de monómero (y VOC´s) que pueden actuar como plastificantes en las resinas sin postcurar.

3.4.- Resultados de impacto

Los resultados obtenidos en los ensayos de impacto Charpy para las diferentes formulaciones se encuentran recogidos en la tabla 6 para las formulaciones sin postcurar y en la tabla 7 para las postcuradas.

	Resina + 0 FV			Resina + 2 FV			Resina + 4 FV		
Probeta	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Energía (J)	0,1176		0,1176	2,00	2,00	1,75	5,00	5,00	4,75
Sección (mm^2)	34,2575	39,2375	38,690	10,0225	9,880	9,090	18,7775	19,0550	18,270
Resist a impacto (J/mm^2)	0,0034		0,0030	0,1996	0,2024	0,1925	0,2663	0,2624	0,2600
Resit media a impacto (σ)	0,0032 $2,8.10^{-4}$			0,1982 $5,10.10^{-3}$			0,2629 $3,18.10^{-3}$		

Tabla 6: Resistencia a impacto Charpy de las diferentes formulaciones sin postcurar y con el refuerzo que se cita (capas FV)

.

	Resina + 0 FV			Resina + 2 FV			Resina + 4 FV		
Probeta	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Energía (J)	0,0098	0,0074	0,0074	1,75	1,5	1,75	4,5	4,75	4,75
Sección (mm^2)	38,76	35,9525	36,86	7,8	7,245	7,8375	16,56	16,30p	16,83
Resist a impacto (J/mm^2)	0,00025	0,0002	0,0002	0,2244	0,2070	0,2233	0,2717	0,2914	0,2822
Resit media a impacto (σ)	0,0002 $2,8.10^{-5}$			0,2182 $9,744.10^{-3}$			0,2818 $9,857.10^{-3}$		

Tabla 7: Resistencia a impacto Charpy de las diferentes formulaciones sin postcurar y con el refuerzo que se cita (capas FV)

Los valores de resistencia a impacto de la resina resultan ser bajas, sin embargo los valores que se obtienen para la resina reforzada con FV resultan ser superiores, lo que evidencia la buena adherencia de las fibras a la matriz polimérica. A medida que aumenta el número de capas aumenta considerablemente la resistencia a impacto, debido a que al aumentar el numero de capas de refuerzo se produce un modo de rotura de cizalla interlaminar. El comportamiento es similar en la resina postcurada, aunque resultar ser ligeramente superiores.

3.5.- Ensayos de tracción

Los resultados obtenidos en los ensayos de tracción sobre los composites preparados con resinas modar sola y reforzadas con 2, 4 y 6 capas de FV se reflejan en las tablas 8 y 9

	Resina + 0 FV			Resina + 2 FV			Resina + 4 FV		
Probeta	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Li(mm)	100,45	29,05	108,2	100,05	103,75		103,65	91,35	91,35
Lf(mm)	100,9	30,4		116,80	109,65		109,2	93,75	94,2
A(%)	0,45	4,65		16,74	5,69		5,36	2,63	3,12
At(%)	20,33	3,71	1,45	7,71	5,80		10,88	3,44	4,88
Rp (MPa)	21,53	16,06		96,02	71,28			57,72	77,67
Rp(med (MPa)	16,063			83,646 σ = 17,5					
E(MPa)	208,75	1269,9	2115,3	9750,7	2600,7		7749,9	10047	10952
Emedio (MPa)	1269,9			6175,7 σ = 5055,8			8898,5 σ = 1624,3		

Tabla 8: Resultados de tracción de las diferentes formulaciones sin postcurar

	Resina + 0 FV			Resina + 2 FV			Resina + 4 FV		
Probeta	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Li(mm)	78,4		91,75	78	91,15	78,4	78,2	91,35	78,3
Lf(mm)	78,6		92	87,6	92	81,7	87,75	93,45	80,45
A(%)	0,2551		0,2725	12,3077	0,9325	4,2092	12,2123	2,2989	2,7458
At(%)	1,8849		1,039	12,44	2,6451	5,274	12,316	4,1058	3,984
Rp (MPa)	1,4482		8,2376	97,204	188,9	70,424	48,378	124,02	74,573
Rp(med (MPa)	8,238			83,814 σ = 18,9					
E(MPa)	312,06		1156,2	9026,7	10661	8464,6	7342	10837	9821,9
Emedio (MPa)	1156,2			8745,7 σ = 397,5			8582 σ = 1753,5		

Tabla 9: Resultados de tracción de las diferentes formulaciones con postcurado

En las tablas 8 y 9 se observa que la incorporación de capas de FV primero aumenta la resistencia a tracción pero a partir de 4 capas disminuye, probablemente debido a fenómenos de delaminación causados por la exotermia del proceso de curado, junto con defectos producidos durante el rodillado. El proceso de postcurado se observa que, en general disminuye la resistencia a tracción.

3.6.- Resultados de la temperatura de deflexión térmica (H.D.T)

En la tabla 10 se reflejan los resultados de la H.D.T para las diferentes formulaciones

	Resina + 0 FV			Resina + 2 FV			Resina + 4 FV		
Probeta	1	2	3	1	2	3	1	2	3
T(ºC)	60,1	60,2	59,9	196,0	189,4	192,2	227,1	232,9	224,6
Tmedia ªC	60,1			192,5			228,2		

Tabla 10: Resultados de la temperatura de deflexión bajo carga de las diferentes formulaciones sin postcurar

	Resina + 0 FV			Resina + 2 FV			Resina + 4 FV		
Probeta	1	2	3	1	2	3	1	2	3
T(ºC)	60,1103	99,8	101,8	179,5	173,3	183,6	230,9	226,1	211,8
Tmedia ªC	101,5			178,8			219,6		

Tabla 11: Resultados de la temperatura de deflexión bajo carga de las diferentes formulaciones postcurado

Se ha observado un aumento en el H.D.T al aumentar el número de capas de FV, como ya se ha puesto de manifiesto en otras propiedades, el efecto de las primeras 2 capas de FV parece muy superior al efecto que producen las sucesivas capas.

En la resina postcurada, los valores H.D.T observados son superiores a las no postcuradas, como cabe esperar en base a una reducción en el volumen libre intermolecular debido al aumento en el grado de reticulación que ocurre durante el postcurado

4. CONCLUSIONES

De los estudios de reactividad se deduce que los sistema curados con PMEK/octoato de Co son menos reactivos y que el $CaCO_3$ finamente dividido aumenta ligeramente la reactividad.
A medida que aumenta el número de capas aumenta considerablemente la resistencia a impacto, debido a que al aumentar el numero de capas de refuerzo se produce un modo de rotura de cizalla interlaminar. El comportamiento es similar en la resina postcurada, aunque resultar ser ligeramente superiores.. Sin embargo, la resistencia a tracción y la temperatura de deflexión térmica HDT aumenta cuando se ponen 2 capas de FV pero a partir de 4 capas disminuyen, quizá debido a fenómenos de delaminación causados por la exotermia del proceso de curado, junto con defectos producidos durante el rodillado.

AGRADECIMIENTOS: Los autores agradecen el apoyo económico de UPV-EHU y del Gobierno Vasco

BIBLIOGRAFÍA

RICHARDSON,B.; LOKENSG, S "Industria del plástico";Ed. Paraninfo, pp.2-5 (1999).
STRONG,A.B.; "Plastics: Materials and Processing". Ed. Prentice Hall, Englewood Cliffs, pp.13-14 (1996)
GONZALEZ DIEZ,J.L.; "Materiales compuestos. Tecnología de los plásticos reforzados" Fondo Editorial de la Ingeniería naval, pp.23-27 (1995)
VALEA,A.; GONZALEZ,M.L.;"Monografías Científicas del Curso Postgrado de Ingeniería de Materiales". EUITI Bilbao (1998)
ROTHEISER,J.; "Joining of plastics. Handbook for designers and Engineers" Hanser Publishers, pp.8-11 (1999)
ROSATO,D.V.; "Designing with reinforced composites: Technology, performance, economics" Hanser Publishers, pp.24-25 (1997)
PARRILLA,F.; "Resinas poliéster, plásticos reforzados". Ed.La Ilustración, pp.31 (1993)
FRANCO GIMENO,J.M.; MARTIN SANJOSE,J.; "Ensayos destructivos para industria y construcción" Prensas Universitarias de Zaragoza, pp.7 (1999)

Método simplificado de predicción de la deformación de delaminación en elementos de hormigón estructural reforzados a flexión con FRP

Jordi Pascual Gilabert, Joan Ramon Casas Rius
Departamento de Ingeniería de la Construcción,
Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos de Barcelona
Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)

RESUMEN:

El establecimiento de la deformación de delaminación de los refuerzos de FRP en estructuras de hormigón es indispensable para el diseño seguro de los mismos. Los métodos de predicción existentes no tienen en cuenta algunos aspectos fundamentales del fenómeno y pueden quedar claramente del lado de la inseguridad en las estructuras reales. En este artículo se presenta un método simplificado de predicción de la deformación de delaminación en estructuras reales de hormigón que incorpora los parámetros más relevantes del hormigón, adhesivo y FRP. El modelo permite evaluar de manera sencilla dicha deformación en la mayoría de los casos de interés práctico, especialmente en el ámbito del refuerzo de puentes. El método propuesto ha sido validado mediante ensayos a gran escala en puentes viga-cajón, obteniéndose un ajuste muy notable a los valores experimentales. El modelo proporciona un método ajustado y seguro de predicción de la delaminación, a la vez que resulta ser altamente explicativo del fenómeno y de muy sencilla aplicación práctica.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos de polímeros armados con fibras (FRP) presentan (entre otras muchas prestaciones) una elevada resistencia mecánica pero cuando se emplean en refuerzos a flexión adheridos externamente a elementos de hormigón estructural, su potencial aportación al incremento de capacidad portante se ve disminuida de forma notable. Ello es debido al desprendimiento prematuro del refuerzo ocasionado por la concentración de tensiones en torno a las fisuras de flexión-cortante y en los extremos (anclajes) del laminado. Este tipo de rotura, en que acaba desgajándose el recubrimiento de hormigón juntamente con el material compuesto adherido al mismo, se conoce como delaminación o *peeling* y se produce para deformaciones en el refuerzo muy por debajo de la de rotura del FRP por tracción directa. Como consecuencia, este modo de fallo suele ser determinante en el agotamiento de la sección reforzada y controla el dimensionamiento de la cuantía de refuerzo necesaria. Para dimensionar el refuerzo y obtener el momento último de la sección reforzada es preciso fijar un valor límite de la deformación que puede alcanzar el FRP en estado límite último de fallo por delaminación.

La delaminación, no obstante, es un modo de rotura frágil y difícil de predecir. Los proveedores de este tipo de materiales recomiendan limitar esta deformación a valores en torno al 0.6-0.8 %, limitación que puede quedar del lado de la inseguridad como se ha constatado tras la experimentación en elementos estructurales de dimensiones

importantes (Oller *et al.* 2002, Alarcón 2002, Salaverría 2003). Ello puede deberse al efecto escala, ya que dichos límites se han obtenido, en la mayoría de los casos, en campañas experimentales con probetas o elementos estructurales de tamaño reducido. De hecho, como apunta Casas (1999), la deformación de delaminación parece ser muy sensible a las dimensiones del espécimen, siendo esta menor en elementos a gran escala que en vigas de tamaño reducido. Es necesario, por tanto, definir criterios de diseño más adecuados para impedir que se produzcan accidentes por fallos prematuros del refuerzo.

En este sentido, el Comité 440 del ACI propone en su guía de diseño (ACI 2002) obtener la deformación de delaminación mediante un coeficiente reductor κ_m de la deformación de rotura por tracción directa del material, coeficiente que es inversamente proporcional a la rigidez extensional del FRP y depende exclusivamente de dicha rigidez. Algunos autores como Harmon *et al.* (2003) han reclamado la conveniencia de mejorar este criterio, proponiendo modelos más comprehensivos del fenómeno que consideren, además, otros factores como las propiedades del adhesivo, del sustrato de hormigón, la influencia de la fisuración y la configuración de la ley de solicitaciones.

Pascual (2004) ha propuesto un método simplificado cuya aplicación práctica en las estructuras reales resulta mucho más sencilla que el planteado por Harmon *et al.* (2003). Este método se ha verificado comparando sus predicciones con datos de campañas anteriores (Alarcón 2002, Salaverría 2003) llevadas a cabo en el Laboratorio de Tecnología de Estructuras de la ETS de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos de Barcelona. Los casos considerados para la verificación incluyen ensayos en probetas de adherencia de tamaño reducido y en modelos a gran escala de puentes en viga cajón de hormigón armado y con pretensado exterior, tanto isostáticos como continuos. En este artículo se describe la formulación de este método simplificado y la verificación experimental llevada a cabo, presentándose las conclusiones más relevantes al respecto.

2. DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO SIMPLIFICADO

Los elementos reales de hormigón estructural a flexión (como vigas y losas) presentan una distribución de fisuras más o menos equiespaciadas. En los elementos formados por dovelas se tiene una situación parecida si sustituimos las fisuras por juntas entre dovelas. Sea s, pues, la distancia entre estas fisuras o juntas. Y sean 1 la sección correspondiente a la fisura crítica del elemento (sección de máximo flector) y 2 la sección que pasa por la fisura inmediatamente adyacente a la 1, o sea la sección a distancia s de 1. La distribución de tensiones rasantes en la interfase FRP-hormigón entre las secciones 1 y 2, provocada por las tracciones T_1 y T_2 en el FRP en las secciones 1 y 2 será la superposición de las distribuciones τ_1 y τ_2 mostradas en la figura 1. Supongamos que la delaminación se produce cuando la tensión tangencial máxima en la interfase (en la punta de la fisura 1, x = 0 según figura 1) alcanza un cierto valor τ_{max}. Este valor depende exclusivamente de la resistencia del hormigón, pues la delaminación se produce por la rotura a tracción del hormigón inducida por el estado de corte existente en la zona próxima a la fisura. La expresión que proponen Harmon *et al.* (2003) es:

$$\tau_{max} = \eta\sqrt{f_c} \tag{1}$$

El valor de η para expresar (1) en unidades SI es aproximadamente igual a la unidad.

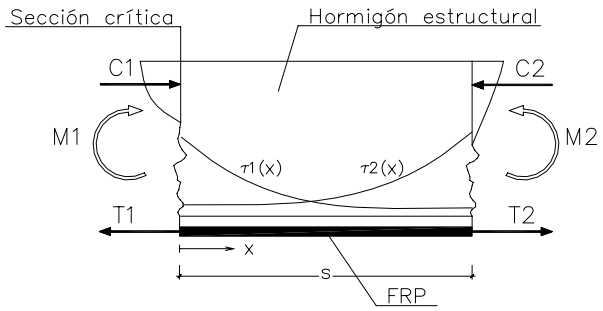


Fig. 1 - Distribución de tensiones rasantes en la interfase hormigón-FRP

La relación que verifican T_1 y T_2 en la situación de delaminación viene dada por (2). Una demostración detallada puede verse en Pascual (2004).

$$T_1 = \xi_1 \tau_{max} L_e + \xi_2 T_2 \tag{2}$$

El término L_e se denomina longitud efectiva de encolado y es una medida de la rigidez relativa del sistema de refuerzo, esto es, la rigidez extensional (axil) del FRP respecto la rigidez conjunta a corte del sistema adhesivo-hormigón. Se calcula mediante (3):

$$L_e = \sqrt{E_f t_f \left(\frac{G_r}{t_b} + \frac{G_c}{t_{ce}}\right) \Big/ \left(\frac{G_r}{t_b}\frac{G_c}{t_{ce}}\right)} \tag{3}$$

En esta expresión, E_f es el módulo de Young del FRP y t_f su espesor. G_r y G_c son los módulos de corte del adhesivo y hormigón respectivamente; t_b el espesor de resina adhesiva y t_{ce} un espesor de hormigón que se tomará igual al ancho encolado w_f, siendo no superior a la mitad del canto del elemento estructural.

Los coeficientes ξ_1 y ξ_2 son función exclusivamente del cociente adimensional s/L_e:

$$\xi_1 = \frac{e^{s/Le} - e^{-s/Le}}{e^{s/Le} + e^{-s/Le}} \tag{4}$$

$$\xi_2 = \frac{2}{e^{s/Le} + e^{-s/Le}} \tag{5}$$

El cociente s/L_e entre la distancia entre fisuras y la longitud efectiva de encolado se ha definido como separación relativa entre fisuras y juega un fundamental en la resistencia a delaminación del refuerzo. La separación s se estima como la mitad del canto útil del elemento. Pascual (2004) ha reescrito la ecuación (2) para expresar de manera compacta la tracción última de delaminación T_u del refuerzo en elementos reales a flexión como:

$$T_u = \beta \tau_{max} L_e \tag{6}$$

$$\beta = \frac{\xi_1}{1 - \xi_2 \xi_3} \tag{7}$$

Nótese que la deformación de delaminación se obtiene dividiendo T_u por el producto $E_f t_f$. En (7) se ha introducido el término ξ_3, que representa el cociente entre T_1 y T_2 en delaminación, y es el único valor difícil de determinar para calcular T_u. En la figura 2 representamos β en función de s/L_e en el rango de valores posibles del cociente ξ_3.

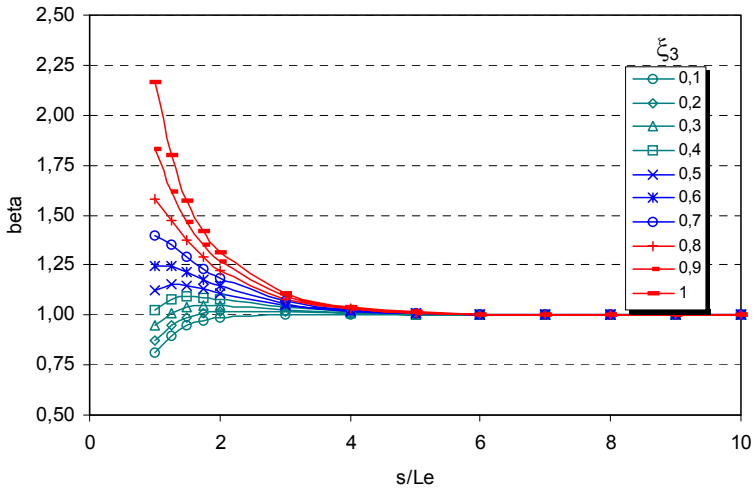


Fig. 2 – Valores del coeficiente βen función de ξ_3 y s/L_e.

En dicha figura observamos que la influencia de la proximidad entre fisuras es muy importante hasta relaciones s/L_e del orden de 2. En este caso podemos tener incrementos de resistencia a la delaminación respecto al modelo de fisura única (β = 1.00) típicamente entre un 20-60 %. Por el contrario, cuando s/L_e es superior a 4, este incremento tiende rápidamente a hacerse nulo, esto es, tiende a β = 1.00 independientemente de ξ_3. Como los valores de L_e que se obtienen con los FRP y los adhesivos comerciales son limitados (de hasta unos 200 mm), el cociente s/L_e dependerá al final básicamente del canto h del elemento estructural, pues s ~ 0.45 h y L_e es acotado. En Pascual (2004) se ha tabulado el valor de s/L_e para distintas combinaciones h-L_e, de donde se extraen los siguientes resultados: en elementos con cantos por encima de 1.00-1.50 m, como serán la mayoría de las vigas de puentes, tendremos relaciones $s/L_e > 4$ y podemos tomar en (6), a todos los efectos, β = 1.00. En elementos tipo losa o vigas con cantos de hasta el orden de los 50 cm se obtienen s/L_e inferiores a 2, por lo que tendremos que calcular β según (7) y, por tanto, ξ_3 para obtener la tracción de delaminación mediante (6). Este seria el caso básicamente de refuerzos de elementos de edificación. Cuando $s/L_e < 4$, se propone calcular ξ_3 mediante la expresión simplificada siguiente:

$$\xi_3 = 1 - \frac{2}{3}\frac{k}{k'}(1 - r) \tag{8}$$

Los parámetros k y k' representan las pendiente del diagrama momento-tracción en el FRP en las fases lineal y de prerotura seccional respectivamente y se obtienen fácilmente como el cociente entre el momento respuesta de la sección y la tracción desarrollada por el FRP al imponer planos de deformación con plastificación de la armadura pasiva (k) y rotura a tracción del FRP (k'). El índice r es el cociente entre los momentos solicitación en las secciones 2 y 1 respectivamente, que se extrae de la ley envolvente del momento flector de cálculo.

3. VERIFICACIÓN EXPERIMENTAL

3.1 Ensayos en probetas de adherencia

Se ensayaron probetas formadas por dos bloques prismáticos de hormigón armado de 15×15×27.5 cm, separados 5 cm a modo de junta rellena de porexpan, vinculados por una rótula de acero que transmite las compresiones y el por el propio refuerzo. Los FRP empleados fueron tejidos *in situ* de fibra de carbono (TFC) y laminados prefabricados de la misma fibra (CFK). Los datos de los materiales se recogen en la tabla 1.

Ensayo	t_f (mm)	w_f (mm)	E_f (GPa)	t_b (mm)	G_r (MPa)	f_c (MPa)
TFC	0.43	80	105	0.52	835	40
CFK	1.40	100	150	0.50	3900	40

Tabla 1. Datos de los materiales en las probetas de adherencia.

Al tratarse de una junta aislada, tomamos $\beta = 1.00$. Los resultados de la verificación se encuentran en la tabla 2, en la que se incluye la deformación de delaminación ε_{ACI} que obtendríamos según el método recogido en la guía de diseño del ACI (2002).

Ensayo	L_e (mm)	$\varepsilon_{experim.}$ (%)	$T_{experim.}$ (kN)	$T_{analítica}$ (kN)	$T_{exp.}/T_{an.}$	ε_{ACI} (%)
TFC-2	18.86	0.300	10.84	9.51	1.14	1.170
CFK2-2	39.38	0.120	25.20	24.82	1.02	0.720
CFK2-4	39.38	0.125	26.25	24.82	1.02	0.720

Tabla 2. Resultados de la verificación en probetas de adherencia.

3.2 Ensayos en vigas de dovelas

Se trata de vigas de dovelas con junta seca y pretensado exterior, simplemente apoyadas, de 7.20 m de luz entre líneas de apoyo. La sección transversal es un cajón de 0.60 m de canto y 1.20 m de ancho del forjado superior. La separación entre juntas es de 1.20 m. La viga se reparó y reforzó mediante encolado de CFRP en la zona inferior de vano, en toda la longitud. La descripción completa de los ensayos y resultados obtenidos puede consultarse en Alarcón (2002). La rotura se produjo por delaminación debido a la apertura de juntas centrales 3 y 4 (figura 3). El comportamiento del FRP en torno a estas juntas entre dovelas es muy similar al que se obtuvo en las probetas de adherencia. En la tabla 4 se recoge la comparación entre los resultados experimentales y los obtenidos con el método presentado. De nuevo, en este caso, se adopta $\beta = 1.00$, ya que en todos los casos $s/L_e > 4$. En las vigas de dovelas se ha tomado para s la separación entre juntas de dovelas.

Ensayo	t_f (mm)	w_f (mm)	E_f (GPa)	t_b (mm)	G_r (MPa)	f_c (MPa)
VD-TFC	0.43	600	105	0.52	835	35
VD-CFK	1.40	250	150	0.50	3900	35

Tabla 3. Datos de los materiales en los ensayos en vigas de dovelas.

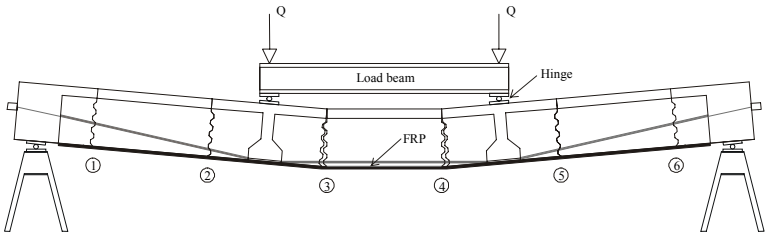


Fig. 3 – Esquema estático longitudinal de las vigas de dovelas.

Test	L_e (mm)	s/L_e	$\varepsilon_{experim.}$ (%)	$T_{experim.}$ (kN)	$T_{analítica}$ (kN)	$T_{exp.}/T_{an.}$	ε_{ACI} (%)
VD-TFC2	37.18	32.28	0.500	135.45	131.52	1.03	1.170
VD-CFK1	79.54	15.09	0.225	118.12	117.22	1.01	0.720

Tabla 4. Resultados de la verificación en los ensayos en vigas de dovelas.

3.3 Ensayos en vigas monolíticas

En este caso se trata de vigas monolíticas continuas de hormigón armado de dos tramos de 7.20 m de luz, con la misma sección transversal que las vigas de dovelas. En algunos ensayos se empleó también el pretensado exterior como sistema de refuerzo adicional a los FRP. Los materiales compuestos utilizados fueron laminados de fibra aramida (AFRP) en las vigas VPE3 y tejidos de fibra de carbono (CFRP) en el resto. Los ensayos se encadenaron a través de diversos ciclos de reparación y rotura, por lo que en algunos casos se efectuaron ensayos isostáticos sobre los vanos resultantes de la rotura de la sección de apoyo intermedio. En este caso se ha utilizado s = d/2 (d = canto útil), valor que se verificó durante los ensayos.

Ensayo	t_f (mm)	w_f (mm)	E_f (GPa)	t_b (mm)	G_r (MPa)	f_c (MPa)
VPE3$^{(-)}$	4.00	140	125	0.50	4384	40
VPE3$^{(+)}$	4.00	100	125	0.50	4384	40
VHA1-b	0.43	800	105	0.52	835	35
VHA1-c	0.43	800	105	0.52	835	40
VHA-PE-a$^{(-)}$	0.43	800	105	0.52	835	35
VHA-PE-a$^{(+)}$	0.43	800	105	0.52	835	40

Tabla 5. Datos de los materiales en los ensayos en vigas monolíticas.

Según se observa en la tabla 6, las roturas por delaminación a flexión positiva se han predicho de manera muy ajustada y del lado de la seguridad, siguiendo la tendencia observada en los casos anteriores de delaminación en zonas de momento positivo. Se ha presentado una rotura (VHA-PE-a$^{(+)}$) con la predicción del lado de la inseguridad; el fallo prematuro podría deberse a una resistencia del hormigón de reparación inferior a la reportada, debido a su corta edad en el momento de ensayo. En las secciones de apoyo

intermedio y para el caso de TFC, en cambio, las predicciones muestran una tendencia a quedar del lado de la inseguridad. En los ensayos VHA1-b y VHA-PE-a$^{(-)}$ la rotura vino favorecida por la cizalladura del tejido CFRP, que acabó desgarrándolo y, por tanto, no se puede hablar tanto de un fallo por delaminación, ya que antes se produce el desgarro en el material compuesto. Esta cizalladura es debida al giro relativo en los labios de fisura que se produce tras la aparición de la rótula plástica en la sección de apoyo.

Ensayo	**L_e (mm)**	**s/L_e**	**$\varepsilon_{experim.}$ (%)**	**$T_{experim.}$ (kN)**	**$T_{analítica}$ (kN)**	**$T_{exp.}/T_{an}$**	**ε_{ACI} (%)**
VPE3$^{(-)}$	96.38	2.85	0.160	112.00	88.44	1.27	0.300
VPE3$^{(+)}$	85.75	3.21	0.120	60.00	58.36	1.03	0.300
VHA1-b$^{(-)}$	37.18	7.40	0.443	160.00	175.36	0.91	1.170
VHA1-c$^{(+)}$	36.59	7.52	0.550	194.19	184.48	1.05	1.170
VHA-PE-a$^{(-)}$	37.18	7.40	0.404	145.92	175.36	0.83	1.170
VHA-PE-a$^{(+)}$	36.59	7.52	0.356	126.06	184.48	0.68	1.170

Tabla 6. Resultados de la verificación en los ensayos en vigas monolíticas.

4. CONCLUSIONES

La rigidez del sistema FRP-adhesivo es determinante en la resistencia a delaminación de los refuerzos a flexión, siendo los sistemas flexibles los que mejores prestaciones presentan en este sentido. El parámetro s/L_e es un indicador global de esta rigidez y de la influencia de la fisuración del sustrato en la deformación de delaminación. Para valores s/L_e superiores a 4, la presencia de varias fisuras es despreciable en el fenómeno de delaminación, y en este caso el elemento se comporta como si las fisuras actuaran de manera aislada. En este caso la aplicación del modelo de predicción resulta realmente simple. Tal es el caso de elementos con cantos superiores a los 1.0-1.5 m, como serían vigas o losas de puente. Para valores s/L_e inferiores a 4 es preciso tener en cuenta factores como la configuración de la ley de momentos y la evolución (historia) de cargas en la sección, englobados en un parámetro ξ_3 para el cual se propone una expresión simplificada. Cuando el cociente s/L_e es inferior a 2, la presencia de fisuras se traduce en un incremento apreciable (hasta un 50-60%) de la deformación de delaminación con respecto a la que se obtendría adoptando $\beta = 1.00$. Esta situación se presenta en elementos con canto inferior a 0.50 m, como podrían ser los forjados y jácenas de edificación. En tal caso, la predicción correcta de la deformación de delaminación habría que efectuarla mediante modelos numéricos mucho más sofisticados, que requieren del análisis seccional (hasta incluso estructural) elastoplástico.

El método simplificado propuesto ha predicho de manera muy ajustada y del lado seguro la deformación de delaminación en zona de momentos positivos, tanto en probetas de adherencia como en vigas a gran escala de hormigón armado y pretensado. En zonas de apoyos intermedios la predicción puede resultar insegura, debido a la cizalladura de fibras en los labios de fisura y a la influencia del cortante. De todos modos, se han obtenido muy buenos resultados, teniendo en cuenta la naturaleza del

fenómeno a reproducir. El modelo ha proporcionado buenos resultados tanto en tejidos como en laminados de FRP. El nivel obtenido de aproximación en la predicción ha sido del mismo orden en los tejidos flexibles *in situ* y en los laminados rígidos, capturando efectivamente la tendencia de los laminados a delaminar a deformaciones significativamente inferiores en comparación con los tejidos. Los resultados obtenidos poseen una significación elevada debido a las dimensiones de los elementos ensayados y a las severas condiciones de ensayo, tras diversos ciclos de reparación y rotura. En los ensayos considerados, la propuesta del ACI da siempre valores de la deformación de delaminación muy superiores a los obtenidos experimentalmente, quedando del lado de la inseguridad. Por otro lado, el modelo de predicción presentado en este artículo ha dado resultados mucho más ajustados y, en la mayor parte de los casos, del lado seguro.

Las deformaciones de delaminación recomendadas por los fabricantes obtenidas en ensayos en vigas de pequeño canto, en los cuales se daría el efecto de incremento de resistencia a la delaminación por la proximidad entre fisuras ($s/L_e << 2$), pueden ser no representativas e inseguras en elementos reales con mayores cantos. Para un diseño seguro de los refuerzos a flexión con FRP, la deformación de delaminación con la que se calcula la capacidad portante de la sección tiene que determinarse para el caso concreto de sistema de refuerzo (FRP + adhesivo) y elemento estructural a reforzar considerados, pues adoptar valores prefijados obtenidos en ensayos no representativos puede llevar a roturas no previstas. Es posible calcular esta deformación de delaminación para cada caso particular de refuerzo, de manera ajustada y realista mediante el método simplificado presentado en este artículo.

REFERENCIAS

ACI COMMITTEE 440 (2002). *Guide for the Design and Construction of Externally Bonded FRP Systems for Strengthening Concrete Structures (ACI 440.2R-02).* American Concrete Institute, Farmington Hills, Michigan.

ALARCÓN, A. (2002) *Estudio teórico-experimental sobre la reparación y refuerzo de puentes de dovelas con fibras de carbono*. Tesis doctoral, Escola Tècnica Superior d'Enginyers de Camins, Canals i Ports de Barcelona, UPC.

CASAS, J.R. (1999) Experimental study on the repair and strengthening of existing concrete bridges by CFRP sheets and external prestressing, *en Proceedings of the International Conference on current and future trends in bridge design, construction and maintenance, Singapore: October 1999,* pp. 368-379.

HARMON, T.G.; KIM, Y.J.; KARDOS, J.; JOHNSON, T. Y STARK, A. (2003) Bond of Surface-Mounted Fiber-Reinforced Polymer Reinforcement for Concrete Structures. *ACI Structural Journal, Vol.100, No. 5, pp. 557-564*.

OLLER, E., COBO, D. I MARÍ, A.R. (2002) Refuerzo a Flexión de Vigas de Hormigón Armado con Laminados CFRP, *en Comunicaciones II Congreso de ACHE de Puentes y Estructuras de Edificación*, *Madrid*, pp. 561-570.

PASCUAL, J. (2004) *Disseny del reforç a flexió de ponts de formigó amb materials compostos: proposta i verificació d'una metodologia simplificada*. Tesina de especialidad, Escola Tècnica Superior d'Enginyers de Camins, Canals i Ports de Barcelona, UPC.

SALAVERRÍA, J. (2003), *Estudio experimental sobre la reparación y refuerzo de puentes utilizando fibras sintéticas y pretensado exterior*. Tesis doctoral, Escola Tècnica Superior d'Enginyers de Camins, Canals i Ports de Barcelona, UPC.

Correlación del parámetro de solubilidad con el parámetro de interacción "A" del EBM

F. Parres, R. Balart, J. López, D. García
Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales
Universidad Politécnica de Valencia. Escuela Politécnica Superior de Alcoy.
Paseo del Viaducto, 1 03801 Alcoy (España).
e-mail: fraparga@dimm.upv.es

RESUMEN

El uso de modelos matemáticos como es el caso del modelo de cajas equivalentes (Equivalent Box Model, EBM) permite conocer el parámetro que determina la interacción que tienen dos materiales poliméricos que forman un composite. Dicho parámetro es obtenido a partir de las propiedades mecánicas de cada elemento y en base a las fracciones que trabajan en serie y en paralelo.

Desarrollando el modelo EBM y haciendo uso de conceptos de solubilidad, es posible determinar el parámetro de solubilidad a partir de la densidad, del peso molecular y los valores de las constantes de atracción molar de los distintos enlaces que aparecen formando la molécula.

A partir de los valores obtenidos en otros estudios realizados sobre distintos compuestos de materiales poliméricos es posible determinar la relación entre el valor de A de la ecuación de EBM y la diferencia de δ de los materiales que forman el compuesto. Con la aplicación del modelo sobre compuestos de HIPS y PP se obtiene un bajo valor de A, indicativo de una mala interacción, la posterior caracterización mecánica corrobora la predicción realizada, observándose una pérdida de propiedades mecánicas con bajos contenidos de PP.

1. INTRODUCCIÓN

Son muchos los estudios realizados sobre el comportamiento mecánico de mezclas de materiales poliméricos, y en algunos de ellos se ha utilizado la combinación de la teoría de la percolación y el modelo de cajas equivalentes (*Hernández et al., 2000; Kolarik, 2002*).

El uso de esta combinación de modelos de cálculo implica la definición de una serie de parámetros de vital importancia. En el caso de la teoría de percolación, es fundamental definir el volumen crítico (V_{crit}) y el exponente crítico (T), ya que a partir de estos valores se obtiene el volumen de fracción en paralelo de ambos componentes mediante la siguiente ecuación.

$$V_{1p} = [(V_1 - V_{crit})/(1 - V_{crit})]^{T1} \quad (1)$$

Los valores del volumen y del exponente crítico utilizados varían dependiendo de los componentes que forman la mezcla aunque es común encontrar un valor de 0,16 para el V_{crit} y 1,8 para T. Para situaciones intermedias de adhesión, diferentes autores (*Kolarik, 1994; Robeson et al., 2001*) proponen la incorporación de un parámetro "A" indicativo de la intensidad de las fuerzas de adhesión en la entrecara. Valores bajos de "A" indican una baja adhesión en la entrecara y valores cercanos a la unidad son representativos de una buena adherencia en la entrecara.

$$\sigma_R = \sigma_1 V_{1p} + \sigma_2 V_{2p} + A\sigma_{Rmin(1,2)} V_s \quad (2)$$

Hasta el momento el modelo ha sido aplicado con éxito en diferentes mezclas de materiales poliméricos (PE/PP; PP/PVC; PP/PC; PE/PVC; PVC/ABS; ABS/PC), donde a partir de los resultados obtenidos de la caracterización mecánica de la mezcla y aplicando el modelo se obtiene el valor del parámetro "A". Uno de los retos que se plantea es poder predecir el valor de "A" sin necesidad de realizar toda la caracterización del sistema.

2. COMBINACIÓN DEL MODELO EBM CON EL PARÁMETRO DE SOLUBILIDAD.

A partir de la ecuación 2 y despejando el valor del parámetro "A" se obtiene la siguiente expresión.

$$A = (\sigma_{R(min)} - \sigma_1 V_{1p} - \sigma_2 V_{2p})/[\min(\sigma_1\sigma_2) V_s] \quad (3)$$

Para una mezcla del 50% y con el uso del volumen y el exponente crítico comúnmente utilizados, se obtiene un valor para $V_{1p} = V_{2p} = 0{,}2$ y para $V_S = 0{,}6$, sustituyendo en (3) se obtiene la siguiente ecuación.

$$A = [\sigma_{R(min)} - 0'2(\sigma_1+\sigma_2)]/[\min(\sigma_1\sigma_2)0{,}6] \quad (4)$$

El uso de la ecuación 4 sobre diferentes estudios realizados en distintas mezclas de materiales (*Kolarik, 1994; Kolarik, 1996; Vaccaro et al., 1996*) permite obtener el valor del parámetro "A", a partir de las curvas obtenidas experimentalmente (Tabla 1). Los valores del parámetro "A" oscilan entre 0 y 1, siendo los valores cercanos a la unidad los que indican una buena interacción entre los materiales y en definitiva un buen comportamiento de la mezcla.

Materiales	Valor del parámetro A
PE/PP	0,77
PP/PVC	0,29
PP/PC	0,21
PVC/ABS	0,83*
ABS/PC	0,72*
PE/PVC	0,43

Tabla 1. Valores del parámetro A de distintas mezclas de materiales.

Por otro lado, una de las condiciones que se requiere para que un disolvente actué sobre un polímero es que la diferencia de los parámetros de solubilidad sea cero o en el caso más desfavorable muy pequeña. Son diversas las leyes existentes para obtener el parámetro de solubilidad de un compuesto, aunque la Ley de Small es una de las leyes de más fácil aplicación, esta consiste en obtener el parámetro de solubilidad a partir de las constantes de atracción molar, ΣG, la densidad del material, D y el peso molecular del polímero, M (*Seymour et al., 1995*).

$$\delta = (\rho \times \Sigma G) / Mw \quad (5)$$

El uso de la ley de Small permite obtener los valores de solubilidad de los distintos materiales que forman las mezclas en la Tabla 2.

Materiales	Valor del parámetro A
PE	8,5
PP	8,1
PVC	9,4
PC	10,4
ABS	9,7

Tabla 2. Valores de solubilidad según la ley de Small para diversos materiales.

La representación gráfica del parámetro "A" y la diferencia del parámetro de solubilidad δ indica un descenso del valor de "A" a medida que se incrementa la diferencia entre los parámetros de solubilidad de los materiales que forman la mezcla (Figura 1).

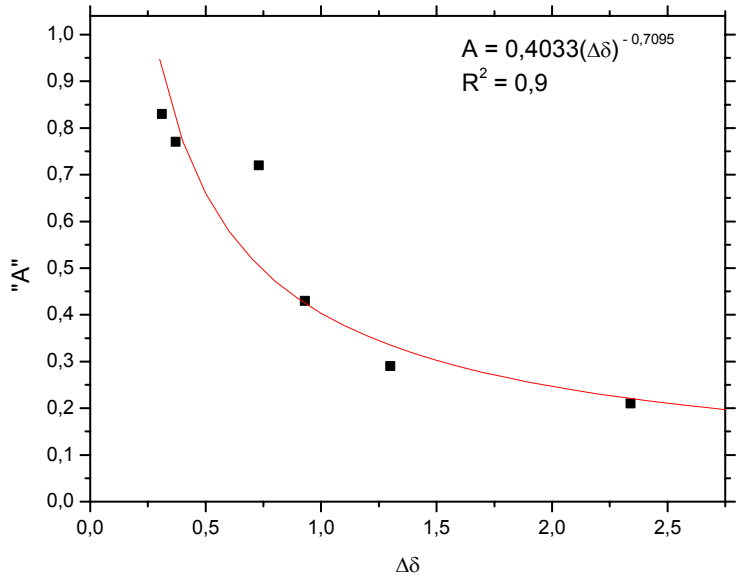


Figura 1. Correlación entre el parámetro "A" y la diferencia de solubilidades de los elementos que componen la mezcla.

La representación de la línea exponencial con mejor ajuste proporciona la siguiente ecuación:

$$A = 0{,}4033\ \Delta\delta^{-0{,}7095} \tag{7}$$

A partir de la ecuación (7) y conociendo las diferencias entre los valores de solubilidad se obtiene el valor del parámetro "A" del sistema de HIPS/PP.

$$\delta_{HIPS} = 8{,}9\ [H];\ \delta_{PP} = 8{,}1\ [H];\ \Delta\delta_{HIPS\text{-}PP} = 0{,}8\ [H]$$
$$A = 0{,}4033\ 0{,}8^{-0.7095} = 0{,}47$$

El bajo valor del parámetro "A" obtenido en la mezcla HIPS/PP, indica según el modelo predictivo una mala interacción entre los componentes de tal modo que en el sistema formado por ambos materiales es posible encontrar una pérdida generalizada de las propiedades mecánicas.

3. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DEL COMPUESTO DE HIPS CON BAJOS CONTENIDOS DE PP.

El ensayo de tracción es el ensayo mecánico por excelencia, de la realización de dicho ensayo se obtiene gran cantidad de información sobre el material, tanto del comportamiento resistente (Tensión de Rotura) como del comportamiento dúctil (Alargamiento). La figura 2 muestra la evolución de la tensión de rotura de las muestras procesadas a 220 ºC, estas presentan un ligero descenso de los valores a medida que se incrementa el porcentaje de PP.

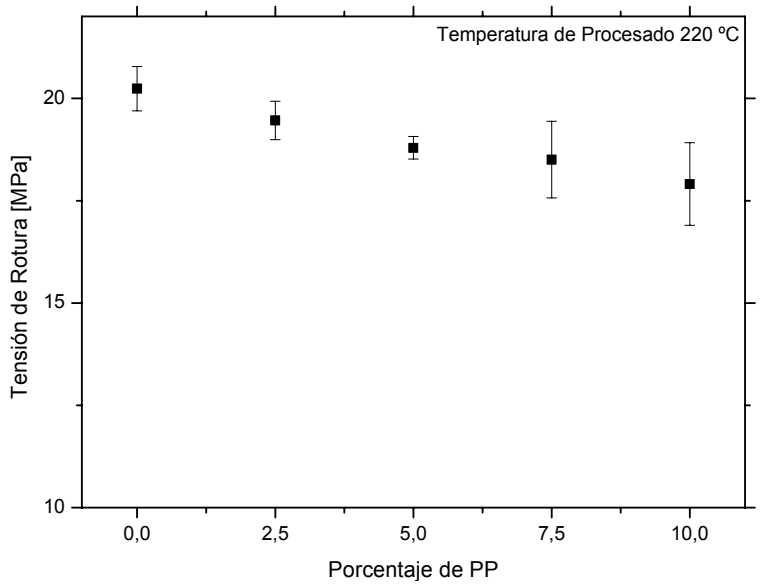


Figura 2. Variación de la Tensión de Rotura en función del porcentaje de PP presente en las muestras procesada a 220 ºC.

La inmiscibilidad de ambos componentes produce un rápido descenso de la tensión de rotura a pesar de ser cantidades relativamente pequeñas. Este comportamiento se repite en otras mezclas de polímeros donde existe inmiscibilidad de los componentes (*Rek et al., 2004; Santana et al., 2003*).

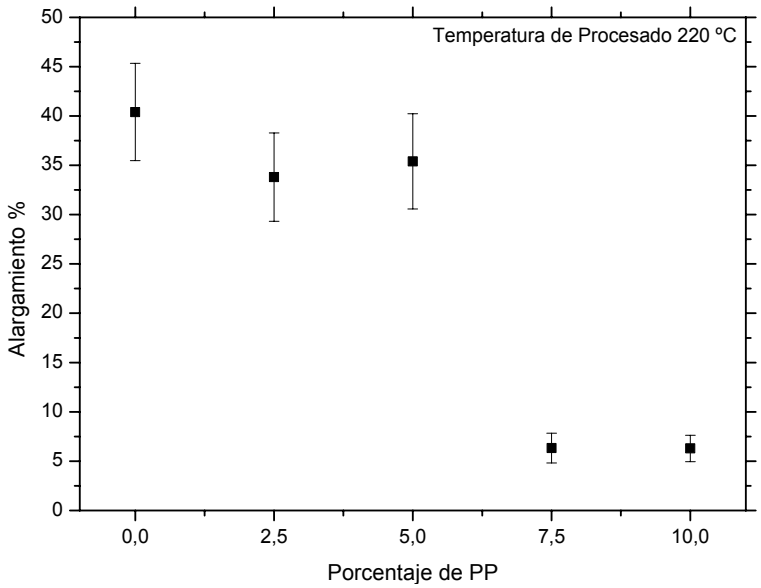


Figura 3. Variación del Alargamiento en función del porcentaje de PP presente en las muestras procesadas a 220 ºC.

La adición de PP no supone ninguna mejora del alargamiento, todo lo contrario, el incremento de PP produce un descenso de los valores de alargamiento muy acusados. A diferencia de la tensión de rotura, el alargamiento de las muestras indica diferencias entre ellas, aunque en todas se produzca un descenso de los valores es a partir de contenidos por encima del 5% de PP cuando el alargamiento desciende bruscamente.

3. CONCLUSIONES

La combinación del modelo de cajas equivalentes EBM y conceptos de solubilidad a partir de estudios previos realizados en distintos mezclas de materiales permite obtener la relación entre el parámetro "A" del modelo EBM y la diferencia del parámetro de solubilidad "δ" de los materiales que forman la mezcla. De tal modo, que a partir de los valores de "δ" se obtiene el valor del parámetro "A" y predecir la interacción entre los componentes y su comportamiento mecánico. El bajo valor obtenido del parámetro "A" indica una mala interacción entre el PP y el HIPS, el estudio de las diferentes propiedades mecánicas muestra una pérdida generalizada de la resistencia y el alargamiento de las muestras. A partir del 5% de PP el descenso de propiedades es mucho más acusado. La formación de mezclas a partir de materiales inmiscibles produce una pérdida generalizada de propiedades mecánicas, siendo esta pérdida mucho más acusada en las que hacen referencia al comportamiento dúctil del material.

AGRADECIMIENTOS
Los autores desean agradecer al “Ministerio de Ciencia y Tecnología”, Ref: MAT 2003-05511 por la financiación recibida para el desarrollo de este trabajo

REFERENCIAS
HERNANDEZ, R., PEÑA, J., IRUSTA, L. AND SANTAMARÍA, A. (2000). "The effect of a misible and an inmiscible polymeric modifier on the mechanical and rheological properties of PVC." European Polymer Journal, 36, 1011-1025.
KOLARIK, J. (1994). "A Model for the Yield Strength of Binary Blends of Thermoplastics." Polymer, 35 (17), 3631 - 3637.
KOLARIK, J. (2002). "Prediction of the Creep of Heterogeneous Polymer Blends: Ruber Toughened Polypropylene/Poly(Styrene-co-Acrylonitrile)." Polymer Engineering and Science, 42 (1), 161-169.
KOLARIK, J. (1996). "Simultaneous Prediction of the Modulus and Yield Strength of Binary Polymer Blends." Polymer Engineering and Science, 36 (20), 2518-2524.
REK, V., GRGURIC, T., JELCIC, Z. AND HACE, D. (2004). "Effect of styrene/ethylene/butylenelstyrene block copolymer on the dynamic mechanical behaviour and processability of high-impact polystyrene." E-Polymers.
ROBESON, L. AND BERNER, R. (2001). "Mechanical Properties of Emulsion Polymer Blends." Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 39, 1093-1106.
SANTANA, R. M. C. AND MANRICH, S. (2003). "Studies on morphology and mechanical properties of PP/HIPS blends from postconsumer plastic waste." Journal of Applied Polymer Science, 87 (5), 747-751.
SEYMOUR, R. AND CARRAHER, C. (1995). "Introducción a la Química de los Polímeros." Ed. Reverté.
VACCARO, E., DIBENEDETTO, A. AND HUANG, S. (1996). "Yield Strength of Low-Density Polyethylene-Polyproprylene Blends." J. Appl. Polym Sci, 63, 275-281.

Nuevo método para la determinación de las propiedades de cortadura en el plano mediante ensayos de flexión oblicua

F. Mujika, J.M. Romera, N. Carbajal, A. Arrese, I. Mondragon
Grupo Materiales+Tecnologías, Escuela Universitaria Politécnica de Donostia-San Sebastián, Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea, España.

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es proponer un nuevo método para la determinación del módulo de cortadura en el plano G_{LT} y de la resistencia a cortadura en el plano X_{LT} de materiales compuestos unidireccionales. Para la obtención del módulo son necesarias las demás constantes elásticas, por lo que se realiza un análisis de error, apreciándose que pequeñas variaciones en los datos de las demás constantes elásticas generan errores menores en el valor obtenido para G_{LT}. Respecto a X_{LT}, tras un análisis basado en la distribución de tensiones, se prevé un punto crítico de fallo que se corresponde con los resultados experimentales. El método que se presenta resulta adecuado para obtener las propiedades de cortadura en el plano utilizando una configuración de ensayo simple.

1. INTRODUCCIÓN

Son varios los métodos utilizados para la determinación de las propiedades de cortadura en el plano de materiales compuestos unidireccionales: Tracción a ±45º, tracción a 10º, Iosipescu, métodos de 2 y 3 raíles y otros (Daniel 1994). Todos los métodos se basan en un estado uniforme de tensiones tangenciales. Para obtenerlo se necesitan o bien utillajes y geometría de probeta especiales como en los casos de Iosipescu y 2 y 3 raíles, bien configuraciones de laminado bidireccionales como en el caso de ±45º o bien configuraciones en las que el acoplamiento tensión-cortadura desvirtúa y dificulta la interpretación de resultados, como ocurre en el caso de tracción a 10º.

El campo de desplazamientos de una probeta en flexión oblicua de 3 puntos ha sido calculado y se ha definido un método para determinar el módulo de cortadura en el plano G_{LT} basado en él (Mujika et al. 2003). Para la determinación de G_{LT} es necesaria la utilización de las demás constantes elásticas correspondientes a un material unidireccional con isotropía transversal: módulo longitudinal E_L, módulo transversal E_T y los coeficientes de Poisson en el plano ν_{LT} y $\nu_{TT'}$. En el presente trabajo se realiza el análisis de la estabilidad de la solución de G_{LT} frente a pequeñas variaciones en los datos introducidos para las demás constantes.

Con respecto a la resistencia a cortadura en el plano X_{LT}, se analiza el campo de tensiones para determinar el punto previsible de fallo, suponiendo que éste se produce en el punto donde las tensiones de cortadura interfaciales τ_{LT} y las tensiones transversales σ_T son simultáneamente máximas.

En la Figura 1 se muestra la configuración de flexión oblicua de 3 puntos en el caso en que la probeta se despega de los apoyos.

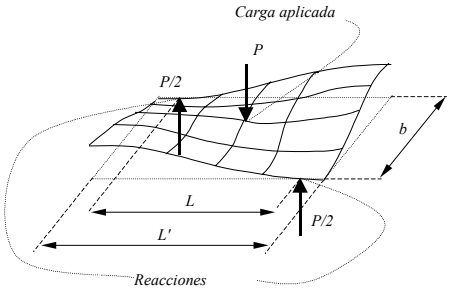


Fig. 1 - Configuración del ensayo de flexión oblicua.

2. MÓDULO DE CORTADURA EN EL PLANO

2.1 Resúmen del proceso de cálculo

El módulo de cortadura en el plano se obtiene a partir de la pendiente de la curva carga-desplazamiento correspondiente al punto medio, utilizando las demás constantes elásticas. Siendo la relación luz-ancho c, la relación luz-longitud g, el ángulo de orientación de la fibra θ, $l = \cos\theta$ y $n = \text{sen}\theta$, las ecuaciones básicas del proceso de cálculo son las siguientes:

1. Cálculo de polinomios relacionados con el comportamiento de flexión-torsión, dependientes de la orientación de la fibra y de la geometría de la probeta:

$$\begin{aligned}
P_{11} &= \left(4l^4\right)c^4 + \left(12l^3n\right)c^3 + \left[6l^2n^2(2+g)\right]c^2 + \left(12g\,ln^3\right)c + 4gn^4 \\
P_{12} &= \left(8l^2n^2\right)c^4 + 12\left(ln^3 - l^3n\right)c^3 + 6\left[-4l^2n^2 + g\left(l^4 + n^4\right)\right]c^2 \\
&\quad + 12g\left(l^3n - ln^3\right)c + 8gl^2n^2 \\
P_{22} &= \left(4n^4\right)c^4 - \left(12ln^3\right)c^3 + \left[6l^2n^2(2+g)\right]c^2 - \left(12gl^3n\right)c + 4gl^4 \\
P_{66} &= \left(4l^2n^2\right)c^4 + 6\left(ln^3 - l^3n\right)c^3 + 3\left[\left(l^2 - n^2\right)^2 - 2gl^2n^2\right]c^2 \\
&\quad + 6g\left(l^3n - ln^3\right)c + 4gl^2n^2
\end{aligned} \tag{1}$$

2. Cálculo de polinomios relacionados con el cortante transversal, dependientes de la orientación de la fibra y de la geometría de la probeta:

$$\begin{aligned}
Q_{22} &= 2gl^2 - 4gcln + 2c^2n^2 \\
Q_{23} &= -2gl^2 + 4gcln - 2c^2n^2 \\
Q_{66} &= gn^2 + 2gcln + c^2l^2
\end{aligned} \tag{2}$$

3. Cálculo de polinomios relacionados con la flexión-torsión dependientes de los incluidos en (1) y de las constantes elásticas en el plano.

$$P_1 = \frac{E_T}{E_L}\left[P_{11} - \nu_{LT} P_{12}\right] + P_{22}$$
$$P_2 = P_{66} \tag{3}$$

4. Cálculo de polinomios relacionados con el cortante transversal dependientes de los (2) y del coeficiente de Poisson transversal.

$$Q_1 = Q_{22} - \nu_{TT'} Q_{23}$$
$$Q_2 = Q_{66} \tag{4}$$

5. Cálculo de los polinomios que incluyen la flexión-torsión y el cortante tranversal, basados en los polinomios de (3) y (4).

$$P = P_1 + f_Q c^2 Q_1$$
$$Q = P_2 + f_Q c^2 Q_2 \tag{5}$$

6. Calculo de G_{LT}. Además de los polinomios de la ecuación (5) es necesario el valor experimental de la pendiente m de la curva carga-desplazamiento correspondiente al punto medio de aplicación de carga, siendo el espesor de la probeta h.

$$G_{LT} = \frac{mL^2 E_T Q}{16 c^3 h^3 E_T - mL^2 P} \tag{6}$$

2.2 Análisis del error

Dado que para el cálculo de G_{LT} son necesarias las demás constantes elásticas, la idoneidad del método dependerá de la estabilidad del resultado frente a pequeñas variaciones en los datos de entrada de los parámetros elásticos. Para estudiar los efectos mencionados se calculan las derivadas parciales de G_{LT} respecto a los parámetros elásticos y se definen parámetros de error que representan el porcentaje de error relativo de G_{LT} con respecto al error relativo de los parámetros elásticos. Si pequeñas variaciones en estos parámetros no modifican significativamente el valor obtenido para G_{LT}, el resultado puede considerarse estable frente a los mismos. Los parámetros de error son:

$$ErrE_T(\%) = \left| \frac{\left[\frac{\Delta G_{LT}}{G_{LT}}\right]_{E_T}}{\frac{\Delta E_T}{E_T}} \right| = \left| \frac{G_{LT}}{E_T} \frac{P_{22} + f_Q c^2 Q_1}{Q} \right| \cdot 100 \tag{7}$$

$$ErrE_L(\%) = \left| \frac{\left[\frac{\Delta G_{LT}}{G_{LT}}\right]_{E_L}}{\frac{\Delta E_L}{E_L}} \right| = \left| \frac{G_{LT}}{E_T} \frac{P_{11} - \nu_{LT} P_{12}}{Q} \right| \cdot 100 \tag{8}$$

$$Err\nu_{LT}(\%) = \left| \frac{\left[\frac{\Delta G_{LT}}{G_{LT}} \right]_{\nu_{LT}}}{\frac{\Delta \nu_{LT}}{\nu_{LT}}} \right| = \left| \frac{\nu_{LT} G_{LT}}{E_L} \frac{P_{12}}{Q} \right| \cdot 100 \tag{9}$$

$$Err\nu_{TT'}(\%) = \left| \frac{\left[\frac{\Delta G_{LT}}{G_{LT}} \right]_{\nu_{TT'}}}{\frac{\Delta \nu_{TT'}}{\nu_{TT'}}} \right| = \left| \frac{\nu_{TT'} G_{LT}}{E_T} \frac{f_Q c^2 Q_{23}}{Q} \right| \cdot 100 \tag{10}$$

Los errores en las constantes elásticas pueden deberse a errores experimentales inherentes a los ensayos o al mismo material, debido a la dispersión de los resultados obtenidos para distintas probetas. Las Figuras 2-5 muestran los valores de los parámetros de error (7-10), obtenidos para el material IM7/8552 cuyas constantes elásticas son:
E_L = 142 GPa, E_T = 8,9 GPa, ν_{LT} = 0,28, $\nu_{TT'}$ = 0,30.

Para ilustrar el significado de estas gráficas, se analiza el caso de $ErrE_T$, con θ = 25º y c = 2. Puede apreciarse que el valor en la gráfica es del 30% aproximadamente. Por lo tanto, si se introducen un error del 10% (0,1) como error relativo en E_T (denominador de (7)) el error relativo obtenido al calcular G_{LT} es del 3%: Los términos de error establecidos muestran que la solución de G_{LT} es estable frente a pequeñas variaciones de los parámetros elásticos para el material considerado, excepto en el caso de E_L a medida que c aumenta y θ disminuye. En el caso de los coeficientes de Poisson ν_{LT} y $\nu_{TT'}$, las gráficas muestran que la influencia es muy pequeña, sobre todo en el caso del coeficiente transversal.

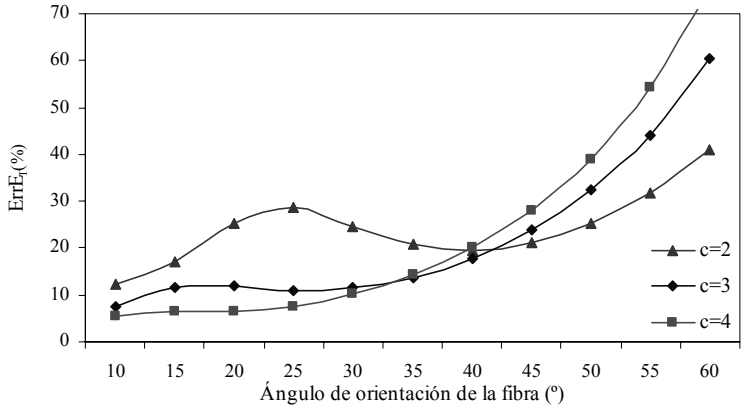


Fig. 2 - Parámetro de error correspondiente a E_T.

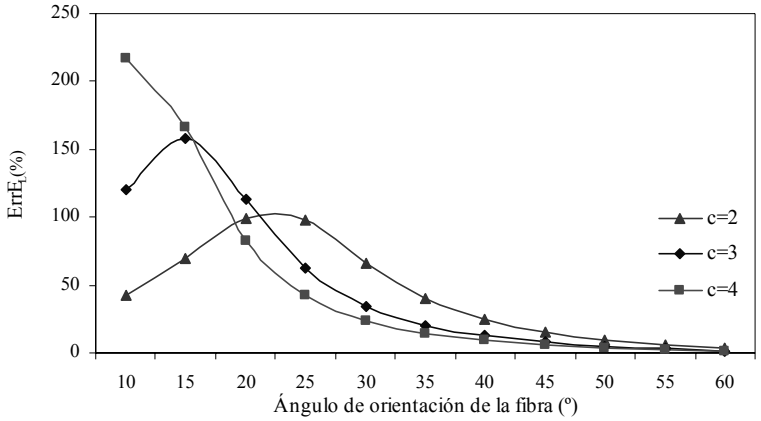


Fig. 3 - Parámetro de error correspondiente a E_L.

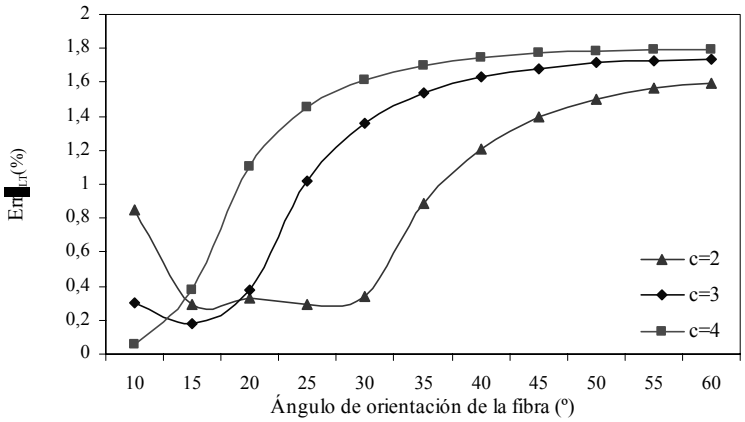


Fig. 4 - Parámetro de error correspondiente a v_{LT}.

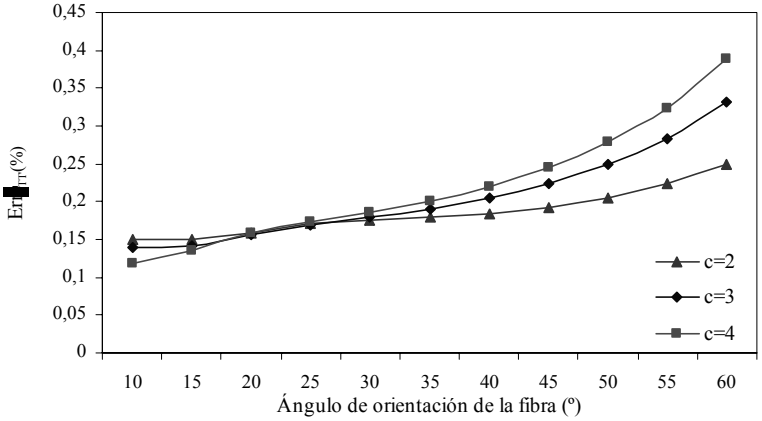


Fig. 5 - Parámetro de error correspondiente a $v_{TT'}$.

2. RESISTENCIA A CORTADURA EN EL PLANO

El estado de tensiones para cualquier punto de la superficie inferior de la probeta en las direcciones principales del material unidireccional utilizando coordenadas normalizadas, viene dado por:

$$\begin{aligned}\sigma_L &= \tau\left[2cx_0\left(1+cos\,2\theta\right)+2gdy_0\left(1-cos\,2\theta\right)+sin\,2\theta\right]\\ \sigma_T &= \tau\left[2cx_0\left(1-cos\,2\theta\right)+2gdy_0\left(1+cos\,2\theta\right)-sin\,2\theta\right]\\ \tau_{LT} &= \tau\left[-2cx_0\,sin\,2\theta+2gdy_0\,sin\,2\theta+cos\,2\theta\right]\end{aligned} \tag{11}$$

Siendo $\tau = \frac{3P}{4h^2}$, σ_L la tensión normal longitudinal, σ_T la tensión normal transversal y τ_{LT} la tensión de cortadura interfacial. Según (11) las tensiones dependen de la orientación de la fibra y de la geometría de la probeta y corresponden a ecuaciones de planos. El campo de tensiones es el mismo en las 4 partes de la probeta divididas por los planos de simetría geométricos. Por lo tanto, los valores máximos de tensión deben hallarse en las esquinas del dominio representado en la Figura 6.

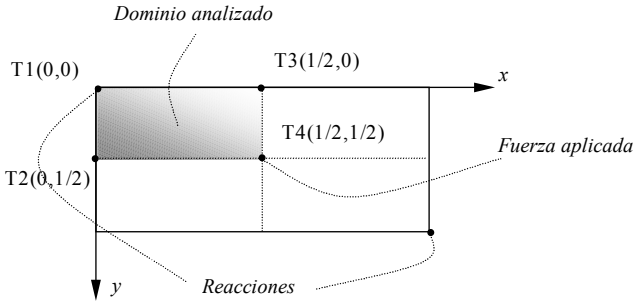


Fig. 6 - Dominio considerado para las tensiones.

Analizando las tensiones de (11), se determina que σ_{Tmax} se encuentra siempre en el punto T4. τ_{LTmax} se encuentra en el punto T3 bajo determinadas condiciones. Por lo tanto, el punto donde ambas tensiones son máximas se encuentra entre los puntos T3 y T4. Como se ha mencionado anteriormente, las distribuciones de tensiones corresponden a planos, por lo que las curvas de nivel son rectas. El punto de intersección de las rectas correspondientes a τ_{LTmax} y σ_{Tmax} es el punto K1 donde ambas tensiones son máximas simultáneamente. La posición de este punto se encuentra sin embargo fuera del dominio considerado, por lo que se adopta como punto crítico K el que tiene por coordenadas normalizadas:

$$x_{0K} = \frac{1}{2} \qquad y_{0K} = \frac{1+cos\,2\theta}{4} \tag{12}$$

Los puntos K1 y K así como las rectas de nivel correspondientes se muestran en la Figura 7. A pesar de la influencia de las tensiones normales σ_T, se supondrá que $(\tau_{LT})_K = X_{LT}$ cuando el fallo se produzca debido a cortadura en el plano. Se deben buscar condiciones geométricas y de orientación de fibra que minimicen σ_T.

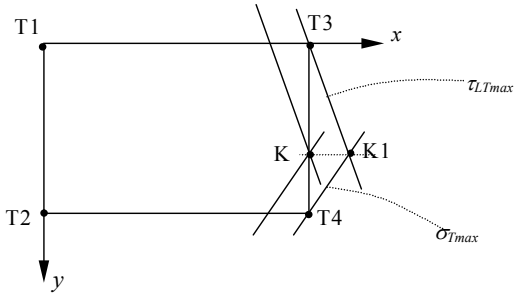


Fig. 7 - Rectas de nivel de tensiones máximas y punto crítico de fallo K.

Como se aprecia en las coordenadas dadas en (12), la posición del punto crítico adoptado depende únicamente de θ, acercándose al punto T3 a medida que θ aumenta. Las tensiones en el punto K se obtienen sustituyendo las coordenadas de (12) en (11), siendo:

$$\begin{aligned}
(\sigma_L)_K &= \frac{3P}{4h^2}\left[c(1+cos\,2\theta)+\frac{gd}{2}sin^2\,2\theta+sin\,2\theta\right] \\
(\sigma_T)_K &= \frac{3P}{4h^2}\left[c(1-cos\,2\theta)+\frac{gd}{2}(1+cos\,2\theta)^2-sin\,2\theta\right] \\
(\tau_{LT})_K &= \frac{3P}{4h^2}\left(-c\,sin\,2\theta+\frac{gd}{2}(1+cos\,2\theta)sin\,2\theta+cos\,2\theta\right)
\end{aligned} \tag{13}$$

3. EXPERIMENTAL

Se han realizado ensayos de flexión de 3 puntos modificando c y θ para el material IM7/8552, ensayando 5 probetas para cada condición. Los ángulos de orientación de fibra utilizados han sido 30º, 45º y 60º y relaciones c de 2, 3 y 4, siendo las dimensiones de las probetas:

$c = 2$: $b = 15$ mm; $L = 30$ mm; $L' = 40$ mm
$c = 3$: $b = 10$ mm; $L = 30$ mm; $L' = 40$ mm
$c = 4$: $b = 10$ mm; $L = 40$ mm; $L' = 50$ mm

El espesor nominal de los laminados ha sido de 2,2 mm. Se ha utilizado una máquina de ensayos universal Instron 4206, con una velocidad de aplicación de carga de 2,5 mm/min. La Figura 8 muestra los valores de τ_{LT} en el punto K cuando ocurre el fallo. Cuando c y θ aumentan τ_{LT} disminuye, siendo máximo para $c = 3$, $\theta = 30º$. Este valor es mayor que el de 120 MPa proporcionado por Hexcel Composites. Este hecho puede estar relacionado con la estadística del fallo, de un modo similar a como ocurre en flexión y tracción transversal, donde la resistencia obtenida por el primer método de ensayo es mayor que la obtenida por el segundo.

La relación τ_{LT}/σ_T viene fijada por (11). Para $\theta = 30º$, τ_{LT} en el momento del fallo es mucho mayor que σ_T para todos los valores de c, por lo que puede suponerse que la

mayor contribución es debida a τ_{LT} y considerarse ésta como la resistencia a cortadura en el plano X_{LT}.

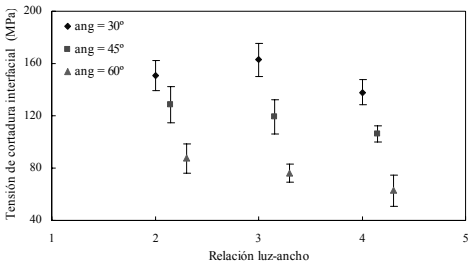


Fig. 8 - Valores experimentales de las tensiones interfaciales en la rotura.

La Figura 9 muestra las líneas de rotura para tres probetas con orientaciones de 30º, 45º y 60º respectivamente, apreciándose que cuando θ disminuye el punto de fallo se aproxima a la mitad de la línea media marcada en la probeta. Asumiendo que la rotura comienza en la línea media, ésta sigue la tendencia prevista por la coordenada y_{0K} en (12).

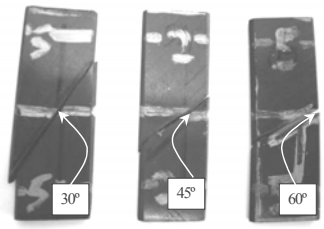


Fig. 9 - Probetas de diferentes orientaciones de fibra después del ensayo.

4. CONCLUSIONES

El nuevo método propuesto permite obtener las propiedades de cortadura en el plano de materiales compuestos unidireccionales utilizando un ensayo de flexión de 3 puntos. A diferencia de otros métodos basados en interpretaciones sencillas y configuracones de ensayo complicadas, el presente método está basado en una interpretación complicada pero de implementación experimental sencilla.

AGRADECIMIENTOS
Los autores desean mostrar su agradecimiento al Ministerio de Eduación y Ciencia por la financiación del Proyecto de Investigación DPI2004-02642.

REFERENCIAS
DANIEL, I.M. (1994). *Engineering Mechanics of Composite Materials*, Ed. Oxford University Press, New York.
MUJIKA, DE BENITO, A., MONDRAGON, I. (2003). On the Displacement Field for Unidirectional Off-Axis Composites in 3 Point Flexure. Part I: Analytical Approach; part II: Numerical and Experimental Results *Journal of Composite Materials, partI: 37, pp. 1041-1066, part II:37, pp.1191-1217*.

Modelización de la fractura de materiales compuestos Ti/SiC

C.González, A. Weck y J. LLorca
Departamento de Ciencia de Materiales, Universidad Politécnica de Madrid, España.

RESUMEN
Se ha estudiado el comportamiento mecánico en fractura de una aleación de Ti-6Al-4V reforzada unidireccionalmente con monofilamentos de SiC Sigma 1140+. El fallo se produce por la iniciación y posterior propagación de la fractura localizada cerca de la entalla en la que se produce la deformación plástica severa de la matriz, la rotura de las fibras y el deslizamiento relativo entre fibras y la matriz. El comportamiento mecánico de este material se simuló mediante el método de la fisura cohesiva. La ecuación constitutiva de la fisura cohesiva se determinó mediante consideraciones micromecánicas a partir de las propiedades mecánicas de las fibras, la matriz y de la intercara entre ambas. Las propiedades micromecánicas se determinaron a partir de ensayos experimentales, o bien, a partir de valores extraídos de la literatura. Los resultados de la simulación están en buena concordancia con los resultados experimentales.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos de Ti reforzados con fibras sometidos a tensión uniaxial en la dirección de las mismas en presencia de una entalla perpendicular a las fibras fallan por la iniciación y propagación de una zona en proceso de fractura perpendicular a las fibras en la que se produce la localización de la deformación plástica de la matriz en una banda muy estrecha en la que la rotura frágil de las fibras y el deslizamiento relativo de las fibras con respecto a la matriz son los mecanismos de daño preponderantes. Estos mecanismos de fallo por propagación de una banda estrecha de deformación localizada son análogos al modo de fallo de paneles metálicos de pequeño espesor en condiciones de tensión plana y que pueden ser analizados mediante el método de la fisura cohesiva. En este caso, la zona en proceso de fractura se sustituye por una fisura ficticia cohesiva que transmite tensiones de acuerdo con una ecuación constitutiva que se postula como propiedad del material. La tenacidad de fractura y la sensibilidad a la presencia de entallas está gobernada por dicha ecuación. Existen distintos estudios experimentales en la literatura (1) para determinar experimentalmente dicha ecuación a partir de varios experimentos. Las predicciones de estos autores muestran una concordancia excelente con los resultados experimentales. Sin embargo, no existe una correlación directa entre las propiedades micromecánicas del material compuesto (fibras, matriz, intercara, etc) con la ecuación constitutiva de la fisura cohesiva. El propósito de este trabajo es avanzar en dicha relación y proponer una ecuación constitutiva de la fisura cohesiva para este tipo de materiales en función de parámetros microestructurales medibles experimentalmente.

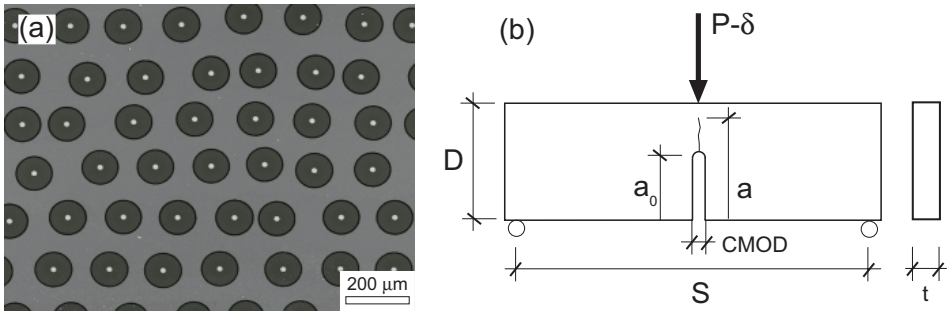


Figura 1 – (a) Micrografía electrónica de barrido de la sección transversal del material compuesto Ti/SiC$_f$. (b) Geometría de las probetas de fractura.

2. MATERIAL

El material utilizado en este estudio es una aleación de Ti-6Al-4V reforzada unidireccionalmente con un 35% en volumen de fibras de SiC Sigma 1140+. Las fibras se fabricaron en DERA(UK) mediante la deposición de β-SiC a partir de un precursor gaseoso sobre un núcleo inicial de wolframio. Finalmente, las fibras se recubren con una capa de carbono de unas 4 micras de espesor para protegerlas del ataque químico de la matriz durante el proceso de consolidación del material alcanzando un diámetro final de 107 µm. Las placas del material compuesto fueron fabricadas por DERA (UK) mediante la consolidación en caliente a 940°C y 30 MPa de presión de capas alternas de la aleación Ti-6Al-4V y de fibras Sigma 1140+. El resultado final fue un material compuesto formado por 8 capas de fibras con un espesor de 1.35 mm. La Figura 1(a) muestra una sección representativa de la placa de material compuesto. Las fibras están distribuidas siguiendo una red hexagonal imperfecta siendo su separación media de unas 167 µm.

3. ENSAYOS MECÁNICOS

El comportamiento mecánico en fractura de este material se estudió a partir de ensayos de flexión en tres puntos de vigas entalladas. Las probetas se mecanizaron del panel de material compuesto con las fibras según la directriz de la viga con D=8 mm de canto, S=32 mm de luz entre apoyos y t=1.35 mm de espesor, Figura 1(b). Las entallas se introdujeron en la sección central de la probeta en dirección perpendicular a las fibras mediante un hilo de diamante de 150 µm de diámetro variando su profundidad relativa entre 0.2D y 0.5D.

Los ensayos mecánicos se realizaron a temperatura ambiente, 200, 400 y 550°C en una máquina de ensayos electromecánica Instron 4401 que llevaba acoplado un horno de resistencias. Las probetas se colocaron en el interior de horno y la carga se aplicó mediante dos barras de alúmina conectadas, respectivamente, a la célula de carga y al actuador de la máquina de ensayos. La velocidad de calentamiento fue de 10 K/min. Las probetas se estabilizaron durante 20 minutos para asegurar la homogeneidad en la distribución de temperaturas. Los ensayos se realizaron a velocidad constante de desplazamiento del actuador de 0.05 mm/min por minuto y se midió la carga aplicada, P, mediante una célula de carga, el desplazamiento del punto de aplicación de la carga, δ, mediante un transductor LVDT externo acoplado al tren de carga de la máquina. La apertura de la boca de la entalla, CMOD, se midió de forma diferente en los ensayos a

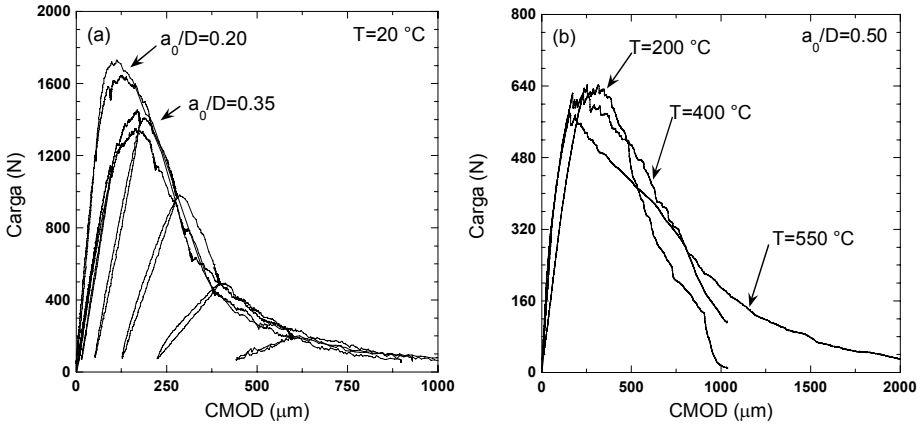


Figura 2 – Curvas P-CMOD representativas de los ensayos de fractura: (a) 20 °C, (b) 200, 400 y 550 °C.

temperatura ambiente y a alta temperatura. En los primeros, el CMOD se midió utilizando un extensómetro resistivo convencional acoplado a la boca de la entalla mediante gomas elásticas. En los segundos, se utilizó un microscopio de larga distancia focal Questar QM100 que llevaba acoplado una cámara, un monitor y un magnetoscopio en el que se registraron las imágenes correspondientes a la boca de la entalla durante los ensayos. Se realizaron cuatro ensayos a temperatura ambiente con profundidades relativas de entalla de $a_0/D=0.2$ y $a_0/D=0.35$ y tres ensayos a cada una de las restantes temperaturas (200, 400 y 550 °C) con una profundidad relativa de entalla de $a_0/D=0.5$. Las curvas P-CMOD que se obtuvieron a temperatura ambiente y alta temperatura se han dibujado en las Figura 2(a) y 2(b). En uno de los ensayos realizados a temperatura ambiente se realizaron varios ciclos de carga y descarga que no retornaron al origen indicando la existencia de mecanismos de fractura no lineales.Los ensayos permitieron además determinar dos parámetros importantes para caracterizar el comportamiento en fractura de estos materiales, la energía de fractura G_f y la tenacidad de fractura K_Q. La primera se calculó como cociente entre el área bajo la curva P-δ y el área de ligamento inicial de la probeta, $(D- a_0)t$. La tenacidad de fractura, K_Q, se calculó a partir de la carga máxima registrada en cada ensayo y la longitud inicial de la entalla (suponiendo que los postulados de la mecánica de la fractura se verifican). En este caso, la tenacidad de fractura se puede calcular como

$$K_Q = \frac{P_{\max} S}{t D^{3/2}} F\left(\frac{a_0}{D}\right) \tag{1}$$

donde $F(a_0/D)$ es una función de forma adimensional que tiene en cuenta las dimensiones finitas de las probetas utilizadas. Evidentemente, la tenacidad de fractura así calculada es un valor aparente, ya que la zona en proceso de fractura no es despreciable en comparación con las dimensiones de la probeta. La energía de fractura, G_f , y la tenacidad nominal de fractura, K_Q , se han representado en la Figura 3 en función de la temperatura de ensayo. Los resultados muestran que la energía de fractura se mantiene aproximadamente constante en el intervalo de temperaturas estudiado mientras que la tenacidad nominal disminuye con la temperatura.

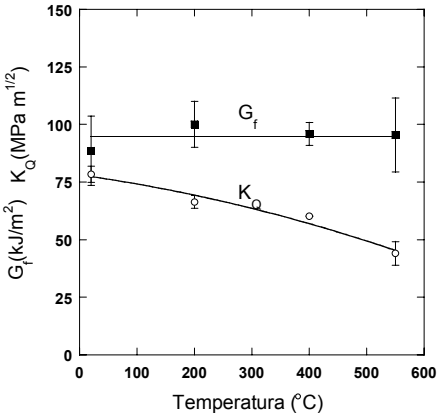


Figura 3 – Energía de fractura G_f y tenacidad de fractura nominal K_Q en función de la temperatura

La observación de la zona en proceso de fractura mediante el telescopio Questar mostró que el daño en la probeta se produjo en una banda concentrada cerca de la entalla en la que la deformación plástica de la matriz fue muy intensa. El espesor medio de dicha región en la dirección de las fibras fue aproximadamente de h=1.4 mm que es muy similar al espesor del panel de material compuesto indicando que la propagación de la grieta se produjo en condiciones de tensión plana. El análisis de las probetas fracturadas en el microscopio electrónico de barrido mostró que el fallo final se produjo por la propagación de una fisura en la que se debió el fallo frágil de las fibras cerámicas de SiC y el deslizamiento relativo entre fibra y matriz ("pull-out").

4. MODELIZACIÓN

Las observaciones experimentales descritas más arriba mostraron que el fallo de la probeta se produce por la propagación estable de una fisura en la que se desarrolla una deformación plástica de la matriz muy severa, rotura frágil de las fibras y deslizamiento relativo de las mismas con respecto a la matriz. La modelización de dicho comportamiento se realizó siguiendo un esquema de fisura cohesiva, Figura 4(a).

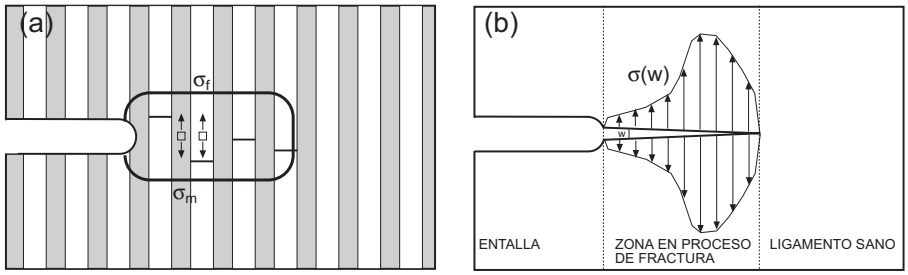


Figura 4 – (a) Representación esquemática de la zona plástica cerca de una entalla. (b) Modelo de fisuración cohesiva.

La fractura de este material se puede modelizar considerando que la raíz de la zona plástica es también la raíz de una fisura ficticia cuyos labios transmiten tensiones de acuerdo con una función característica del material, Figura 4(b). Esta función relaciona

las tensiones transmitidas, σ, con la apertura de los labios de la fisura, w. El área bajo la curva σ-w es precisamente la energía de fractura G_f y corresponde con el trabajo necesario para crear una unidad de área de grieta según

$$G_f = \int_0^{w_c} \sigma(w)dw \tag{2}$$

siendo w_c la apertura crítica para la cual la fisura deja de transmitir tensiones y coincide con el punto donde empieza a nucleares una fisura real. La curva σ-w empleada en este trabajo se obtuvo a partir de consideraciones micromecánicas. La tensión transmitida por los labios de la fisura se determinó sumando las contribuciones de las fibras y de la matriz promediadas volumétricamente según la siguiente expresión

$$\sigma(w) = f\sigma_f(w) + (1-f)\sigma_m(w) \tag{3}$$

donde $\sigma_f(w)$ y $\sigma_m(w)$ son las tensiones medias transmitidas por las fibras y la matriz, respectivamente, y f la fracción volumétrica de fibras. La contribución de las tensiones transmitidas por las fibras se calculó a partir del modelo desarrollado por Thouless y Evans (2)

$$\sigma_f(w) = \sigma_b \exp\left[-(\sigma_b/\Sigma)^{m+1}\right] + \sigma_p\left[1-\exp\left[-(\sigma_b/\Sigma)^{m+1}\right]\right] \tag{4}$$

donde σ_b es la tensión media transmitida por las fibras intactas también denominada contribución de puenteo o "bridging" de la fisura, σ_p es la tensión media transmitida por las fibras rotas o contribución de extracción o "pull-out". Finalmente, $\exp\left[-(\sigma_b/\Sigma)^{m+1}\right]$ es la fracción volumétrica de fibras intactas que depende a su vez de la distribución de Weibull de las tensiones de rotura de las fibras (Σ es la tensión de referencia y m el módulo de Weibull). La tensión media de las fibras intactas que puentean fisura fue calculada por Marshall (3) admitiendo que la energía de despegue entre las fibras y la matriz era pequeña y que el deslizamiento relativo entre fibra y matriz está controlado por la tensión de rozamiento en la intercara τ. En ese caso, la tensión σ_b es

$$\sigma_b = \left[\frac{2\tau E_f(1+\eta)}{R}w\right]^{1/2} \quad con \quad \eta = \frac{fE_f}{(1-f)E_m} \tag{5}$$

siendo E_f y E_m los módulos elásticos de fibras y matriz, respectivamente, R el radio de las fibras y w el desplazamiento de apertura de la fisura COD.

La contribución correspondiente a la matriz se calculó suponiendo que la matriz de Ti-6Al-4V no tiene endurecimiento por deformación y, por tanto, la tensión transmitida es constante e igual al límite elástico, σ_{my}, hasta que se supera el la apertura crítica de la fisura w_c.

4.1 Propiedades micromecánicas

La ecuación cohesiva desarrollada más arriba a partir de consideraciones micromecánicas depende del comportamiento de las fibras, la matriz y de la intercara y, por supuesto, de su variación con la temperatura. Las propiedades mecánicas de la

aleación de Ti-6Al-4V se obtuvieron de la literatura para esta misma aleación con una microestructura similar. Los valores correspondientes se pueden observar en la Tabla 1. El módulo elástico y los parámetros de Weibull de la resistencia mecánica de las fibras Sigma 1140+ se midieron experimentalmente a temperatura ambiente mediante ensayos de tracción sobre fibras extraídas del panel de material compuesto mediante la técnica de disolución de la matriz en HF. Los detalles experimentales se pueden encontrar en (4,5) y las propiedades mecánicas son, independientes de la temperatura, e iguales a E_f=330GPa, σ_0=2.81GPa, L_0=25.4 mm y m=10.8.

Temperatura (°C)	20	200	400	550
E_m(GPa)	110	104	89	68
σ_{mv}(MPa)	900	664	499	409
τ(MPa)	64	30	21	-

Tabla 1. Propiedades mecánicas de la aleación de Ti-6Al-4V en función de la temperatura. Tensión de rozamiento en la intercara

La tensión de rozamiento en la intercara τ se midió mediante ensayos de extracción de fibras ("push-out") a las temperaturas de 20, 200 y 400°C. Se cortaron láminas de pequeño espesor, t=462 μm, con las fibras orientadas perpendicularmente al plano de corte y se extrajeron del material compuesto mediante la aplicación de una carga con ayuda de un punzón de WC 80 μm de diámetro. Las láminas se dispusieron encima de una placa calefactora montada sobre el dispositivo de ensayo de extracción. La tensión media de rozamiento en la intercara se calculó a partir de la carga de indentación de la fibra y de la superficie lateral de la misma $\tau=P_s/2\pi Rt$. La Tabla 1 muestra la variación de la tensión de rozamiento con la temperatura. Se observa que la tensión de rozamiento en la intercara disminuye con la temperatura de ensayo. Dicho efecto se debe a la relajación de las tensiones residuales resultantes del proceso de consolidación en caliente del material.

4.2 Curvas cohesivas en función de la temperatura.

Los parámetros micromecánicos descritos en la sección anterior se introdujeron en las ecuaciones (2), (3), (4) y (5) para determinar las curvas cohesivas en función de la temperatura. Dichas curvas se han representado en la Figura 5. La tensión transmitida por la fisura está inicialmente controlada por la deformación elástica de las fibras que puentean la misma hasta que se produce la rotura de las mismas. En este momento, la curva cohesiva presenta un máximo y un posterior descenso continuo correspondiente a la contribución de extracción o "pull-out". Una vez que todas las fibras están rotas, la única contribución a la curva cohesiva es la debida a la deformación plástica de la matriz que permanece constante hasta que se alcanza la apertura crítica de la fisura, w_c, en la cual la matriz de Ti-6Al-4V comienza a separarse y se genera una fisura real. Este parámetro se determinó a partir de la energía de fractura medida en los ensayos de fractura y las ecuaciones (2) y (3). Los valores de w_c calculados con la ecuación anterior se muestran en la Tabla 2 en función de la temperatura de ensayo. Dicho factor está íntimamente ligado al espesor de la probeta ensayada. Suponiendo que la anchura de la zona en proceso de fractura es h=1.4 mm, el desplazamiento entre los labios de la fisura cuando se alcanza la ductilidad del Ti-6Al-4V es $w_c=h\varepsilon_{max}$. Dicha ductilidad del Ti-6Al-4V a temperatura ambiente y 550 °C es del 10 % y 20% respectivamente. En este caso, la apertura crítica de la fisura a temperatura ambiente y 550°C será w_c=140

μm y 280 μm respectivamente que coincide perfectamente con los valores postulados en la Tabla 2.

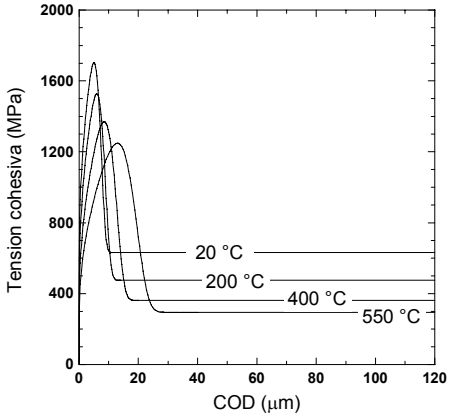


Figura 5 –Curvas cohesivas en función de la temperatura de ensayo

Temperatura (°C)	20	200	400	550
w_c	140	184	233	271

Tabla 2. Apertura crítica de la matriz de Ti-6Al-4V en función de la temperatura

4.3 Implementación numérica

Los ensayos de fractura se simularon utilizando el análisis por el método de los elementos finitos de vigas entalladas. Se simuló únicamente la mitad de una viga entallada empleando elementos isoparamétricos en tensión plana de cuatro nodos y comportamiento elástico y transversalmente isótropo para representar el comportamiento mecánico de la material compuesto. La fisura cohesiva se introdujo mediante elementos de tipo muelle insertados en el plano de simetría que transmitieron cargas de acuerdo con la ley cohesiva presentada en el apartado anterior. El número de muelles insertados en el plano de simetría fue suficiente para asegurar que la zona cohesiva se resolviera adecuadamente. Las condiciones de contorno fueron aquellas representativas de un ensayo de flexión en tres puntos. Las simulaciones se realizaron con el programa Abaqus Standard en régimen de pequeñas deformaciones.

5. COMPARACIÓN CON LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Las curvas P-CMOD calculadas mediante el modelo descrito anteriormente se compararon con los resultados experimentales mostrados en el apartado 3. La Figura 6 muestra dicha comparación para el caso de los ensayos realizados a temperatura ambiente (a_0/D=0.2 y 0.35) y a 550 °C (a_0/D=0.5). La concordancia entre ambas resultados es buena no solo en lo que se refiere a la carga máxima, también en el proceso de fisuración posterior a la misma. Las discrepancias en la carga máxima se pueden achacar al radio finito de la entalla que no es tenido en cuenta en las simulaciones por elementos finitos. Kamat et al. (6) mostraron que en un material similar, la tenacidad de fractura no cambia cuando el radio en el fondo de la entalla es menor de 50 μm y que puede llegar a crecer hasta un 20% más si el radio de la entalla llega a 100 μm.

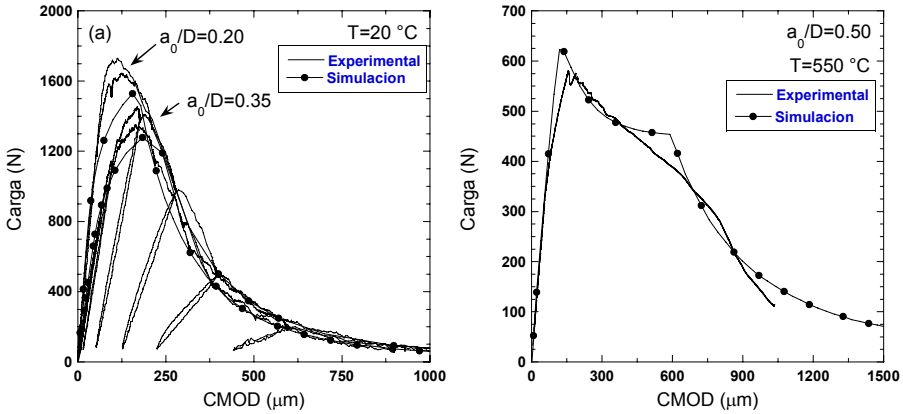


Figura 6 –Comparación de los resultados experimentales de los ensayos de fractura y las simulaciones numéricas.

6. CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un modelo micromecánico que permite simular el comportamiento en fractura de materiales de reforzados con fibras. El modelo está sustentado en las hipótesis de la fisura cohesiva cuya ecuación constitutiva se ha derivado a partir de consideraciones micromecánicas. Los parámetros micromecánicos del modelo se han medido experimentalmente o han sido extraídos de valores existentes en la literatura.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a Dr. Gómez por la ayuda prestada en los cálculos numéricos y a O. García por la realización de los ensayos de extracción de fibras a alta temperatura.

REFERENCIAS

CONELL S.J., ZOK FW, DU Z. Y SUO Z. (1994). On the tensile properties of a fiber reinforced titanium matrix composite. *Acta Metall., 42, pp. 3451-3461.*

THOULESS, MD, COX, BN Y EVANS, AG.. (1988) Effects of pull-out on the mechanical properties of ceramic matrix *Acta Metall., 36, pp. 517-522*

MARSHALL, DB, COX BN, EVANS, AG. (1985) The mechanics of matrix cracking in brittle-matrix fiber composites. *Acta Metall., 33, pp. 2013-2021*

GONZALEZ, C, LLORCA, J. (2001) Micromechanical modelling of deformation and failure in Ti-6Al-4V/SiC composites. *Acta Matel., 49, pp. 3509-3519*

GONZALEZ, C, LLORCA, J. WECK, A. (2004) Toughness of fiber-reinforced titanium as a function of temperature: experimental results and micromechanical modelling. *Acta Mater,52, pp. 3929-3939*

KAMAT SV, HIRTH, JP, ZOK, FW. (1996) Effects of notch root raius on crack initiation and growth toughnesses of a cros-ply Ti-6Al-4V. *Acta Mate, 44, pp. 1831-1838.*

Cálculo de los factores de intensificación de tensiones generalizados en uniones adhesivas metal-composite

A. Barroso, P. Toro, V. Mantič, F. París y J. Ortiz.
Grupo de Elasticidad y Resistencia de Materiales, Universidad de Sevilla, España.

RESUMEN

Las uniones adhesivas entre materiales metálicos y compuestos generan puntos críticos donde la geometría y/o las propiedades de los materiales cambian bruscamente. El estado tensional que predice la Teoría de la Elasticidad lineal en estos puntos es singular (el valor de las tensiones no está acotado). La caracterización completa de estos estados tensionales no acotados se consigue con el cálculo de los exponentes característicos (órdenes de singularidad de tensiones), las funciones características y los Factores de Intensificación de Tensiones Generalizados (FITG). En este trabajo se presenta un procedimiento para el cálculo de los FITG basado en un ajuste por mínimos cuadrados y el empleo de modelos numéricos de las uniones utilizando el Método de los Elementos de Contorno (MEC). Se presentan comparaciones para problemas con solución analítica y ejemplos de aplicación.

1. INTRODUCCIÓN

Las uniones adhesivas entre materiales de distinta naturaleza (p.e. metal-composite) generan una serie de puntos críticos, en el entorno de los cuales la teoría de la elasticidad lineal predice tensiones no acotadas. Este estado singular de tensiones se debe tanto a las geometrías de esquinas re-entrantes que aparecen como a la discontinuidad en las propiedades elásticas de los materiales. En el caso particular de las uniones adhesivas entre láminas de metal y laminados de material compuesto, estos puntos críticos se identifican con claridad en la Fig.1, que representa una unión adhesiva a solape simple entre una lámina de aluminio y un laminado de carbono.

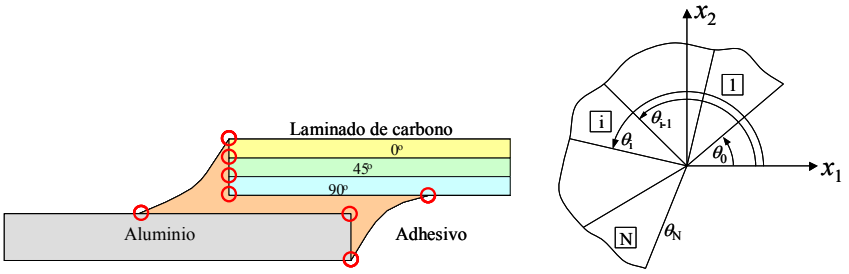


Fig. 1 - Esquema de un encolado metal-composite y el sistema de referencia local.

Tomando un sistema de referencia polar (r,θ) centrado en el vértice de la esquina (ver Fig.1), el estado singular de tensiones en el entorno de estos puntos se puede aproximar mediante un desarrollo en serie de la forma:

$$\sigma_{ij}(r,\theta) \approx \sum_{k=1}^{K} \frac{K_k}{r^{1-\lambda_k}} f_{ijk}(\theta), \ (i,j=r,\theta). \tag{1}$$

donde λ_k son los exponentes característicos ($0< \lambda_k<1$), $f_{ijk}(\theta)$ son funciones suaves dentro de cada material que contienen la dependencia angular de la componente tensional σ_{ij} asociadas al modo singular λ_k y K_k son los Factores de Intensificación de Tensiones Generalizados (FITG en adelante) que miden el peso de cada término dentro del desarrolllo en serie asintótico.

La caracterización del estado tensional singular es de vital importancia si se considera que dicho estado tensional puede ser el responsable de la aparición de una grieta o fallo cuya propagación arruine globalmente la estructura.

Al igual que la Mecánica de la Fractura Elástica Lineal (MFEL) puede predecir con cierta fiabilidad la propagación de una fisura cuando los FIT (K_k) alcanzan un cierto valor admisible (la tenacidad a fractura del material), parece razonable considerar la posibilidad de que el estado singular de tensiones, en estas configuraciones de esquinas multimateriales (Fig. 1) controlado por los FITG (K_k), juegue un papel importante en la iniciación del fallo. Para analizar la viabilidad de este enfoque a través de la Mecánica de la Fractura (sin grietas) es necesario disponer de las herramientas que permitan el cálculo de los parámetros involucrados en la ecuación (1): λ_k, $f_{ijk}(\theta)$ y K_k. En el apartado 2 se revisará la determinación de λ_k y $f_{ijk}(\theta)$, en el apartado 3 se abordará el cálculo de K_k., por último en el apartado 4 se verificará la eficiencia del procedimiento propuesto con trabajos previos y se abordarán nuevos problemas de encolados metal-composite.

2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MODOS SINGULARES DE TENSIÓN

Los exponentes característicos λ_k y las funciones características $f_{ijk}(\theta)$ dependen exclusivamente de la geometría y condiciones de contorno locales de la esquina así como de las propiedades elásticas de los materiales.

En la actualidad y bajo las siguientes hipótesis: materiales homogéneos elásticos lineales, adhesión perfecta entre los materiales, condiciones de contorno homogéneas y estados planos (tensión plana, deformación plana o deformación plana generalizada) se dispone de herramientas versátiles y eficientes para el cálculo de valores precisos de los λ_k, ver Dempsey y Sinclair (1979, 1981), Pageau et al (1994), Ting (1997), Mantič et al (1997) y Poonsawat et al (1998, 2001) entre otros. En este trabajo se emplea una herramienta semianalítica desarrollada por los mismos autores, Barroso et al (2003), que proporciona los órdenes de singularidad de tensiones en esquinas multimateriales.

3. FACTORES DE INTENSIFICACÓN DE TENSIONES GENERALIZADOS

En el cálculo de los FITG sí influye la geometría y condiciones de contorno globales del problema, por lo tanto es necesario el uso de modelos numéricos y/o técnicas experimentales para el cálculo de los mismos. Adicionalmente, en la mayoría de los casos, es necesario un postprocesado de los datos obtenidos, quedando la precisión final de los resultados de los FITG estrechamente ligada a la "calidad" de ambos procesos. Por ejemplo, dado el carácter asintótico de la representación del estado tensional,

ecuación (1), FITG extraídos de la solución lejos del vértice de la esquina (y por lo tanto fuera del alcance de representación de dicha aproximación asintótica) pueden no ser representativos del estado tensional real, mientras que FITG extraídos de la solución excesivamente cerca de la esquina pueden estar afectados por errores numéricos de la discretización del modelo.

Existen técnicas que tratan de evitar estas dificultades, mediante la evaluación de integrales realizadas en el entorno de la esquina que son teóricamente independientes del camino, ver por ejemplo los trabajos de Qian y Akisanya (1999), Wu (2001), Banks-Sills y Sherer (2002) y Cisilino y Ortiz (2005) entre otros. Una revisión de los procedimientos de cálculo de los FITG se puede encontrar en Helsing y Jonsson (2002a). En el caso particular de los FITG se echa en falta un mayor número de problemas con resultados fiables que sirvan de referencia para el ajuste de nuevos métodos de cálculo. Comentarios muy interesantes acerca de la validez de los resultados numéricos publicados en la literatura se pueden leer en Helsing y Jonsson (2002b).

En el presente trabajo se ha puesto a punto un sencillo procedimiento de cálculo de los FITG que está basado en un ajuste por mínimos cuadrados. Los modelos numéricos utilizados se han realizado utilizando un código de desarrollo propio que implementa el Método de los Elementos de Contorno (MEC en adelante) dada su mayor precisión en problemas de esta índole (tensiones singulares y resultados en los contornos e intercaras).

3.1 Cálculo de los FITG mediante un ajuste por mínimos cuadrados.

De forma similar a la utilizada por Yang y Munz (1995) quienes utilizaron Elementos Finitos, en el presente trabajo se utiliza un procedimiento de cálculo de FITG basado en un ajuste por mínimos cuadrados. Se utilizan los valores numéricos de los desplazamientos $u_r(r,\theta)$ y $u_\theta(r,\theta)$ extraídos del modelo numérico realizado con el MEC (u^{num}) y los desplazamientos de la representación asintótica de la fórmula (1) (u^{series}). Se define una función de error J, ver (2), en la que las únicas incógnitas son los FITG, K_k.

$$J(K_1,...,K_k)=\sum_{\alpha=1}^{A}\sum_{j=0}^{N}\sum_{n=1}^{M}\left[u_\alpha^{num}(r_n,\theta_j)-u_\alpha^{series}(r_n,\theta_j,K_1,...,K_k)\right]^2 \qquad (2)$$

En la función J se incorporan tres sumatorios: el sumatorio en α considera sólo una componente de los desplazamientos si A=1 y las dos componentes si A=2, el sumatorio en j marca el número de aristas que intervienen en el ajuste (para N materiales existen N+1 caras/intercaras donde hay resultados del modelo MEC) y por último el sumatorio en n establece el conjunto de nodos en cada cara/intercara que se incorpora al ajuste. El conjunto de valores de K_k que minimiza la función J se obtiene de la resolución del siguiente sistema de ecuaciones lineales:

$$\frac{\partial J(K_1,...,K_k)}{\partial K_i}=0\,,\ (i=1,...,k) \qquad (3)$$

La solución de este sistema de ecuaciones depende del valor de los índices A, N y M. Algunos comentarios respecto de esta dependencia se verán en el apartado siguiente.

4. EJEMPLOS

Para la evaluación de la bondad del método implementado se han tomado dos problemas sencillos resueltos en trabajos previos: una placa a tracción de un material isótropo con una entalla a 90º y una esquina bimaterial isótropa libre-libre.

Si bien el procedimiento se puede aplicar a un espectro de configuraciones más amplio, dos son la razones por las cuales no se han tomado ejemplos de mayor complejidad (presencia de materiales de comportamiento anisótropo, mayor número de materiales, etc.): a) una vez que se dispone de la información de λ_k y $f_{ijk}(\theta)$ para un problema concreto, independientemente del número de materiales, naturaleza de los mismos y las condiciones de contorno, el método de ajuste se aplica de idéntica manera, b) las expresiones analíticas (si están disponibles) de problemas más complejos son muy poco manejables y no aportan dificultad añadida al método presentado.

4.1 Placa a tracción con una entalla a 90º.

El primer problema que se ha resuelto es un problema sencillo de una placa de material isótropo que presenta una entalla a 90º en uno de sus laterales sometida a una tracción uniforme en las caras superior e inferior. Se han empleado valores de a/w=0.5 y h/w=1, siendo a=5cm. El modelo MEC tiene 709 nodos y 709 elementos lineales, con un tamaño de 0.1 cm en las caras horizontales y verticales. En el vértice de las caras inclinadas el primer elemento tiene un tamaño de 10^{-7} cm, los cuales crecen progresivamente, con un factor de 1.5, hasta alcanzar un tamaño de 0.1cm que permanece constante en el resto de la cara, dando un total de 100 elementos en dichas caras.

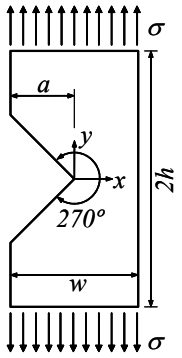


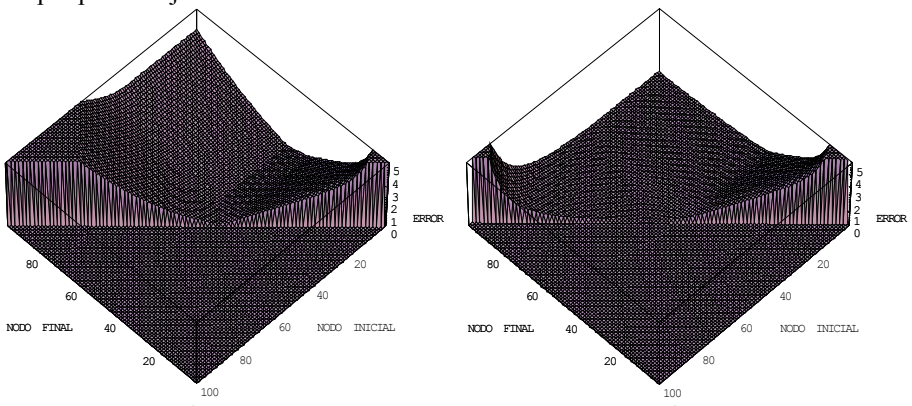
Fig. 2- Placa a tracción.

Esta configuración de cargas simétrica, que genera un modo I de apertura en el entorno del vértice, ha sido estudiado con detalle por Helsing y Jonsson (2002a) de donde se ha tomado el valor de referencia para evaluar los errores: K_I=4.295886967699.

Utilizando u_r y u_θ (A=2) y las dos caras inclinadas (N=2) para la evaluación de J en (2), se representa en la Fig. 3 el valor absoluto del error relativo entre la solución obtenida y el valor de referencia para dos aproximaciones diferentes: en la Fig. 3a) se han tomado 3 términos del desarrollo asintótico, k=3 en (1), para evaluar K_I, mientras que en la Fig. 3b) se han tomado los primeros 7 términos. Se han representado todas las combinaciones que resultan de tomar un conjunto de nodos consecutivos, siendo el eje derecho el nodo inicial desde el que se realiza el ajuste y el eje izquierdo el nodo final (la mitad inferior de la gráfica carece de sentido). En la Fig. 3 se aprecian los efectos de borde, con errores significativos a medida que el ajuste se realiza utilizando un pequeño conjunto de nodos muy alejado del vértice (zona izquierda de las gráficas) y los errores asociados a la discretización del modelo cuando el ajuste se realiza tomando pocos nodos muy cerca del vértice (zona derecha de la gráfica).

A medida que se toman más términos del desarrollo en serie para representar la solución asintótica del problema en el vértice, estos efectos de borde son menos acusados, por lo que de manera evidente se aprecia una significativa reducción de los

errores en la zona izquierda de la gráfica entre a) 3 términos y b) 7 términos. En cualquier caso en ambos ejemplos se observa para un amplio rango de conjuntos "razonables" de nodos (evitando grupos de nodos pequeños muy cerca y muy lejos del vértice) que los resultados son, desde un punto de vista ingenieril, bastante razonables (<4%). Los errores relativos obtenidos con el método desarrollado en Ortiz et al (2005) utilizando un método de integral conservativa se encuentran, para este problema, siempre por debajo del 1%.



a) **b)**

Fig. 3- Errores relativos (en %) con: a) 3 términos y b) 7 términos.

4.2 Esquina bimaterial isótropa.

La herramienta desarrollada se ha verificado también en una esquina bimaterial isótropa estudiada por Qian y Akisanya (1999) y que se muestra en la Fig. 4. La solución de referencia dada por Qian y Akisanya se obtuvo para unos parámetros de Dundurs α=0.8 y β=0.2 lo que hace que el material de la parte superior de la Fig. 4 sea unas 10 veces más rígido que el situado en la parte inferior. Las expresiones utilizadas por Qian y Akisanya para tensiones y desplazamientos son:

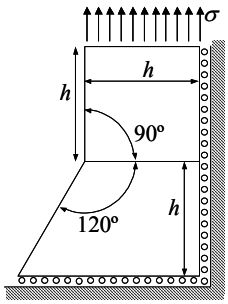


Fig. 4- Esquina bimaterial.

$$\sigma_{ij}^{m}(r,\theta)=\sum_{k=1}^{N} H_k\, r^{\lambda_k-1}\, f_{ijk}^{m}(\theta) \qquad u_i^{m}(r,\theta)=\sum_{k=1}^{N} H_k\, r^{\lambda_k}\, g_{ik}^{m}(\theta) \tag{4}$$

$$H_k=\sigma\cdot h^{1-\lambda_k} a_k(\alpha,\beta,\lambda_k,\theta_1,\theta_2) \tag{5}$$

donde m es el material, H_k es el FITG asociado a λ_k, a_k es el FITG adimensional (igual a H_k si h=1 y σ=1) y $f(\theta)$ y $g(\theta)$ son funciones conocidas, ver Qian y Akisanya (1999). Utilizando integrales de contorno independientes del camino, finalmente transformadas en integrales de dominio, Qian y Akisanya obtienen para los tres primeros modos (sólo el primero de ellos singular) los siguientes valores de λ_k y a_k: λ_1=0.6747 (a_1=0.6301), λ_2=1.1637 (a_2=-0.3671) y λ_3=1.5938 (a_2=0.5443).

Se ha realizado un modelo MEC del problema con un tamaño de elementos 0.025h lejos

del vértice y $10^{-8}h$ en el vértice usando elementos lineales. Los órdenes de singularidad de tensiones se calcularon utilizando la herramienta desarrollada en Barroso et al (2003) obteniéndose: λ_1=0.673473, λ_2=1.167477, λ_3=1.589147 muy similares a los de Qian y Akisanya. El cálculo de los FITG se ha llevado a cabo utilizando (2) y (3) con u_r y u_θ (A=2), las tres aristas que confluyen al vértice (N=3) y un grupo de nodos "razonable", es decir, evitando nodos muy cercanos y muy lejanos a la esquina. Considerando tres términos del desarrollo asintótico y un grupo de nodos entre el 15 y el 55, que se corresponde con la zona más "plana" de la representación, se obtuvo a_1=0.673688 que difiere un 6.92% del resultado de Qian y Akisanya. Ortiz et al (2005) con una técnica de integral conservativa, han obtenido un valor medio de a_1=0.67829, que difiere un 7.65% del resultado de Qian y Akisanya y un 0.68% del valor obtenido en el presente trabajo.

4.3 Unión adhesiva metal-composite.

Tras la verificación de la bondad del método desarrollado, se ha analizado una unión encolada metal-composite como la que se muestra en la Fig. 5. Se trata de una unión de doble solape entre una chapa de aluminio (de 3.2 mm de espesor) y un laminado unidireccional de fibra de carbono de 8 capas a 0º (de 1.6 mm de espesor) utilizando un adhesivo epoxy que tras el curado en prensa a 180ºC presenta un espesor de 0.1 mm.

La unión se va a someter a un estado de cortadura a tracción. El modelo MEC de la unión utiliza el plano de simetría y se presenta parcialmente (sólo aparece la zona de solape) en la Fig. 5 incluyendo ya la geometría deformada (amplificada x50). En las esquinas multimateriales del modelo se ha utilizado un tamaño de 10^{-8} mm y un factor de crecimiento de 1.5, de forma que el modelo completo tiene un total de 1484 nodos.

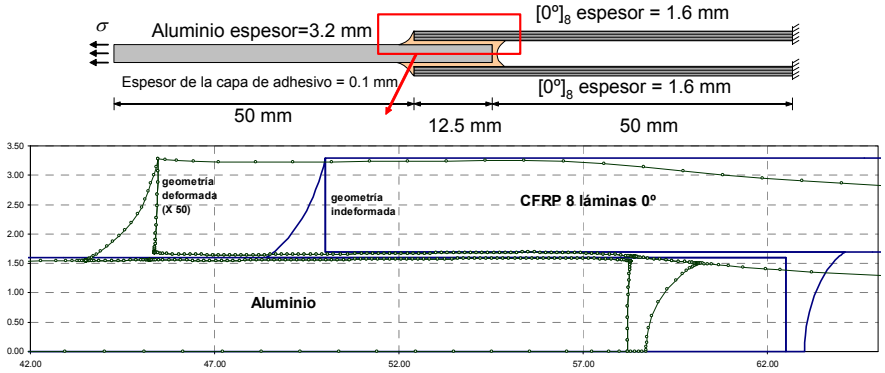
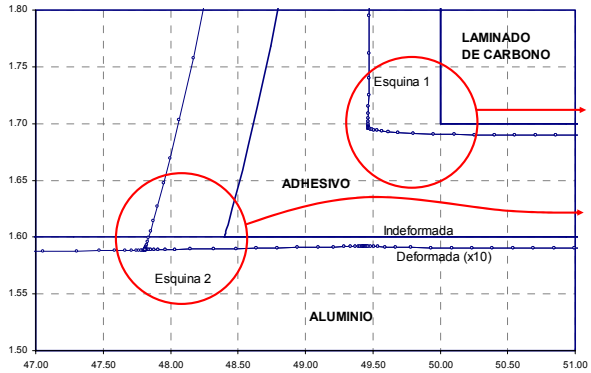


Fig. 5- Geometría y modelo MEC de la unión adhesiva metal-composite.

Con la herramienta desarrollada en Barroso et al (2003) se han obtenido los órdenes de singularidad de tensiones λ_k y las funciones $f(\theta)$ y $g(\theta)$ de todas las esquinas multimateriales que aparecen en este modelo. Los FITG se han calculado utilizando las expresiones (2) y (3) una vez resuelto el modelo numérico. En la Fig. 6 se muestran los valores del primer modo singular para dos de las esquinas del modelo, mostrándose en trazo continuo la geometría indeformada y con puntos la deformada (x10).



Esquina 1:
$1-\lambda_1 = 0.236764$
$K_1 = 0.01576$

Esquina 2:
$1-\lambda_1 = 0.0210332$
$K_1 = -0.003086$

Fig. 6- Detalle de dos esquinas del modelo y los resultados obtenidos.

La esquina 1 la forma el laminado de carbono en contacto con el adhesivo, mientras que la esquina 2 es la que forma el rebose de adhesivo con la chapa de aluminio. Los valores de K que se presentan en la Fig. 6 están normalizados, de forma que $\sigma_{\theta\theta}|_{\theta=0^o}=K/(2\pi r)^{1-\lambda}$. En el caso de la esquina 1 y dado el pequeño espesor de adhesivo (0.1 mm) se ha realizado el ajuste entre r=10^{-6} y r=0.03 mm (medidos desde la esquina) de forma que se evitan aquellos nodos muy cerca de la esquina (entre 10^{-8} y 10^{-6} mm) y aquellos nodos muy lejos del campo asintótico (>1/3 del espesor de adhesivo).

Tomando otros grupos de nodos en el entorno (r=10^{-6}, r=0.03 mm) los valores de K obtenidos son razonablemente similares (<4%). En el caso de la esquina 2, cuatro grupos de nodos diferentes entre 10^{-7} y 0.33 mm han dado variaciones de K inferiores al 2%. En ambos casos se han tomado los tres primeros términos del desarrollo asintótico además del término de giro como sólido rígido, que es un término independiente de r, con λ_k=1 en la fórmula (1).

5. CONCLUSIONES Y DESARROLLOS FUTUROS

En el presente trabajo se ha desarrollado un procedimiento de cálculo de los Factores de Intensificación de Tensiones Generalizado (FITG) en esquinas multimateriales anisótropas basado en un ajuste de mínimos cuadrados. Se han utilizado en dicho ajuste los desplazamientos de la solución asintótica y la solución numérica de un modelo de Elementos de Contorno. La herramienta se ha mostrado eficiente y robusta en problemas ya resueltos por otros autores y sencilla de uso en problemas nuevos.

El procedimiento desarrollado, junto con otro trabajo previo de los mismos autores (que permite la obtención de los órdenes de singularidad de tensiones en esquinas multimateriales anisótropas) completa una potente herramienta para la completa caracterización de esquinas multimateriales anisótropas. Con el estado tensional singular caracterizado en detalle se puede definir a medida un programa de ensayos experimentales para evaluar si el valor de los FITG juega algún papel en una posible propuesta de fallo de este tipo de uniones.

AGRADECIMIENTOS
Estudio financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología (MAT2003-03315).

REFERENCIAS

BANKS-SILLS, L. AND SHERER, A. (2002) A conservative integral for determining stress intensity factors of a bimaterial notch, *Int. J. Fracture 115, 1-26.*

BARROSO, A., MANTIČ, V. AND PARÍS, F. (2003) Singularity analysis of anisotropic multimaterial corners, *Int. J. Fracture, 119/1, 1-23.*

CISILINO, A.P. Y ORTIZ, J. (2005) Boundary element analysis of three-dimensional mixed-mode cracks via the interaction integral, *Comput. Method Appl. M. 194, 935-956*.

DEMPSEY, J.P. AND SINCLAIR, G.B. (1981)On the singular behaviour of a bi-material wedge, *J. Elasticity, 11/3, 317-327.*

DEMPSEY, J.P. AND SINCLAIR, G.B. (1979) On the stress singularities in the plane elasticity of the composite wedge*, J. Elasticity, 9/4, 373-391.*

HELSING, J. AND JONSSON, A. (2002b) On the accuracy of benchmark tables and graphical results in the applied mechanics literature*, ASME J. Appl. Mech, .69/1, 88-90.*

HELSING, J. AND JONSSON, A. (2002a) On the computation of stress fields on polygonal domains with V-notches, *Int. J. Numer. Meth. Eng., 53, 433-453.*

MANTIČ, V. PARÍS, F. AND CAÑAS, J. (1997) Stress singularities in 2D orthotropic corners, *Int. J. Fracture 83, 67-90.*

ORTIZ, J.E., MANTIČ, V. AND PARÍS, F. (2005) A domain-independent integral for computation of Stress Intensity Factors along three-dimensional crack front and edges by BEM, (*Submitted for publication*).

PAGEAU, S.S., JOSEPH, P.F. AND BIGGERS, JR., S.B. (1994) The order of stress singularities for bonded and disbonded three-material junctions, *Int. J. Solids Struct., 31, 2979-2997.*

POONSAWAT, P., WIJEYEWICKREMA, A.C. AND KARASUDHI, P. (1998) Singular stress fields of an anisotropic composite wedge with a frictional interface, *ASCE 12th Engineering Mechanics Conference, La Jolla, San Diego, CA, 578-581.*

POONSAWAT, P., WIJEYEWICKREMA, A.C. AND KARASUDHI, P. (2001) Singular stress fields of angle-ply and monoclinic bimaterial wedges, *Int. J. Solids Struct., 38, 91-113.*

QIAN, Z.Q. AND AKISANYA, A.R. (1999) Wedge corner stress behaviour of bonded dissimilar materials, *Theor. Appl. Fract. Mec., 32, 209-222.*

SEWERYN, A. AND MOLSKI, K. (1996) Elastic stress singularities and corresponding generalized stress intensity factors for angular corners under various boundary conditions, *Eng. Frac. Mech., 55/4, 529-556.*

TING, T.C.T. (1997) Stress singularities at the tip of interfaces in polycristals, *Damage and Failure of Interfaces (Ed. by Rossmanith). Balkema, Rotterdam, 75-82*.

WU, K.C. (2001) Near-tip field and the associated path-independent integrals for anisotropic composite wedge, *The Chinese Journal of Mechanics, 17/1, 21-28*.

YANG, Y.Y. AND MUNZ, D. (1995) Stress intensity factor and stress distribution in a joint with an interface corner under thermal and mechanical loading*, Computers & Structures, Vol 57. No.3, pp:467-476.*

Impacto de baja velocidad de materiales compuestos *STITCHED* mediante *TUFTING*

G. Vargas, A. Alonso, A. Miravete
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón. Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad de Zaragoza. C/ María de Luna, Nº 3, 50018. Zaragoza, España.

E. Barbero, S. Sánchez, C. Navarro
Departamento de Medios Continuos y Teoría de Estructuras. Universidad Carlos III de Madrid. Avda. de la Universidad 30 - 28911. Leganés (Madrid), España.

RESUMEN

El presente artículo presenta el comportamiento a impacto de baja velocidad de composites fabricados por de la tecnología textil 3D *stitching*, particularmente plásticos reforzados reforzados con preformas cosidas por *tufting*. Asimismo, se presentan las principales características de dicha técnica para la fabricación de preformas en la industria de materiales compuestos. En el estudio experimental se han realizado ensayos de impacto en torre de caída de peso, inspeccionando después las probetas ensayadas por la técnica no destructiva de ultrasonido. Los resultados de este estudio se han comparado con el comportamiento a impacto de laminados apilados convencionales. Finalmente, se indican las características más importantes de la simulación mediante el método de los elementos finitos del sistema estudiado, con el fin de obtener un modelo de correlación con los resultados experimentales, considerando los mecanismos y criterios de fallo relativos al comportamiento a impacto y una subrutina de degradación del material.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los principales desarrollos en los últimos años en el tema de refuerzos para las estructuras de materiales compuestos de altas prestaciones son las tecnologías textiles 3D. Mediante dichas tecnologías es posible conservar la anisotropía de las propiedades del laminado en el plano y mejorar considerablemente el comportamiento de la estructura en la dirección fuera del plano. De esta manera, frente a delaminaciones causadas por cargas de impacto en servicio, la respuesta del material que incluye fibras de refuerzo en las tres direcciones es mejor que la respuesta de los apilamientos tradicionales 2D (Miravete, 1999). En tal sentido, la tecnología textil llamada *tufting* (tecnología de cosido diseñada para la fabricación de preformas) ofrece la posibilidad de insertar hebras en la dirección Z, con el ánimo de aumentar la rigidez, la resistencia y la tenacidad en esta dirección. La principal ventaja del *tufting* frente a otras tecnologías textiles de cosido, como el *stitching*, es la baja tensión con la que se insertan las hebras en la preforma, lo que reduce el efecto del cosido, debido al apriete de las hebras, sobre las propiedades en el plano. Dicha preforma se compone de un apilamiento de tejidos convencionales, según las solicitaciones en el plano del laminado, lo que ofrece múltiples posibilidades de diseño y comportamiento (Sickinger and Herrmann, 2000).

2. TECNOLOGÍA TEXTIL 3D *TUFTING*

Los laminados convencionales presentan problemas estructurales de cara a soportar las condiciones de carga que requieren las nuevas aplicaciones de los materiales compuestos como son las condiciones de fatiga extremas, las solicitaciones multiaxuiales y las cargas de impacto. Una de las posibles soluciones a ese respecto es el uso de tecnologías textiles de cosido, tipo *stitching*, para fabricar estructuras de refuerzo intermedias (preformas). En objetivo de estas tecnologías es fabricar preformas de refuerzo no impregnadas con el fin de optimizar la alineación de las fibras de varias capas de refuerzo apiladas, según el estado tensional de la estructura en el plano del laminado (ver figura 1). Un aspecto adicional de esta solución es el refuerzo directo del componente para mejorar su comportamiento mecánico en la dirección fuera del plano, insertando fibras de refuerzo en la dirección Z.

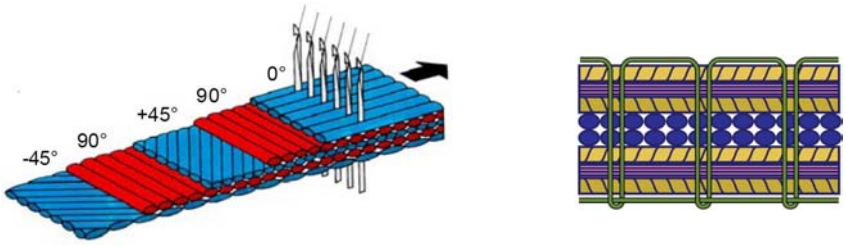


Fig. 1 - Tecnología textil de cosido *stitching*

La técnica de cosido por *stitching* se clasifica dentro de las tecnologías textiles *FTF* (*fiber to fabric*) que basan su técnica en el enredado de tejidos de fibra mediante punzado con aguja. Aunque el *stitching* no ofrece directamente preformas tridimensionales, su interés en la industria de los composites obedece a dos razones principales. Por un lado, las técnicas de cosido posibilitan la unión de múltiples láminas de refuerzo, mejorándose sustancialmente el comportamiento frente a esfuerzos de cortadura interlaminar, a cargas de pelado, a tensiones en dirección del espesor y a cargas de impacto. La segunda razón es la posibilidad de unir diferentes preformas hechas con anterioridad lo que permite obtener uniones con excelente comportamiento estructural y preformas de geometría mucho más compleja, que con un único proceso textil no sería posible de realizar.

Las técnicas convecionales de *stitching* emplean el cosido con doble unión (*double lock stitch*) donde se anudan dos hebras para formar la unión, lo que requiere acceso de la pieza por ambos lados. Así, al fabricar preformas cosidas el manejo de la estructura es difícil, pues por lo general son elementos tridimensionales de geometría compleja. Además, se presentan limitaciones de acceso debido a la necesidad de fijación de la preforma. A causa de estas desventajas del *stitching* convencional, se han desarrollado tecnologías de cosido alternativas como el *stitching* con acceso por un lado (*one side stitching - OSS)* y el *tufting*, como se ilustra en la figura 2.

En ese orden de ideas, el cosido por *tufting* se convierte en una de las soluciones al problema del manejo y la accesibilidad de las preformas que presenta el *stitching* convencional. Es más, el *tufting* es una tecnología que fue diseñada principalmente para

el refuerzo de preformas para composites. El principal objetivo de este tipo de cosido es la inserción de hebras en la dirección Z, que puedan soportar cargas. Una de las principales ventajas del *tufting* es que las hebras se insertan con una baja tensión en la preforma, reduciendo el efecto de cosido que genera el *stitching* sobre las propiedades en el plano, a causa de apriete de las hebras. Ello se consigue insertando las hebras por al fricción entre éstas y la preforma, y no mediante costuras que traban las hebras y las mantienen apretadas (Wittig, 2001).

Fig. 2 - Tecnologías de cosido *stitching* alternativo con acceso por un lado

El proceso de *tufting* se realiza a través de un sistema robótico tridimensional, controlado numéricamente por ordenador, que se basa en el principio de movimiento relativo entre la cabeza de cosido y la preforma. En esta cabeza se pueden cambiar las variables de cosido como son la longitud de costura (paso), el ángulo de inserción y la longitud del bucle. En consecuencia, es posible trabajar con longitudes del bucle negativas, para obtener preformas parcialmente reforzadas. En tal caso, no se requiere penetrar completamente la preforma, lo que permitiría coser directamente sobre el molde de inyección, para el procesado de composites por técnicas de moldeo con resina en fase líquida (*RTM*, moldeo en bolsa bajo vacío, …).

3. ESTUDIOS EXPERIMENTALES

Con el ánimo de comparar el comportamiento frente a cargas de impacto de preformas cosidas por *tufting*, que incluyen fibras de refuerzo en la dirección Z, con el de laminados tradicionales compuesto por láminas apiladas, se han llevado a cabo ensayos de impacto de baja velocidad haciendo una inspección posterior de las probetas ensayadas por métodos no destructivos de ultrasonido (C-Scan). Para este estudio comparativo se han tomado composites de matriz epoxy reforzados con preformas de fibra de vidrio E y de carbono. La resina epoxy es la Bepox 1622 -Gairesa-, el refuerzo unidireccional de vidrio es el Serinap UD720 -Chomarat- y el refuerzo unidireccional de carbono es el PX35FBUD0300 -Zoltek-. Las características principales de los laminados se indican en la tabla 1.

Tabla 1. Características de los laminados estudiados

Laminado		Secuencia	Espesor (mm)
Epoxy / Carbono	Apilado convencional	$[0/90]_3$	2,7
	Cosido *tufting*	$[0/90]_3$	3,2
Epoxy / Vidrio	Apilado convencional	$[0/90]_3$	3,6
	Cosido *tufting*	$[0/90]_3$	4,4

3. 1 Ensayos de Impacto de Baja Velocidad

El estudio frente a cargas de impacto de baja velocidad se ha llevado a cabo en una torre de caída de peso instrumentada, cuyas características principales se presentan en la tabla 2. Las probetas, cuyas dimensiones eran 78x78 mm^2, han sido ensayadas con distintos valores de energía de impacto, según se indica en la tabla 3.

Tabla 2. Características de la torre de caída de peso instrumentada

Marca	Ceast Fractovis
Modelo	6875
Masa del percutor cilíndrico	3,62 kg
Diámetro del percutor cilíndrico	20 mm
Tipo de impacto	Ortogonal
Otras características	Sistema de adquisición de datos
	Señal adquirida: Fuerza de contacto vs. Tiempo
	Sistema antirebote

Tabla 3. Energías de impacto para los laminados ensayados

Laminado		Energías iniciales de impacto (J)			
Epoxy / Carbono	Apilado convencional	10	15	-	-
	Cosido *tufting*	10	-	-	-
Epoxy / Vidrio	Apilado convencional	10	15	20	-
	Cosido *tufting*	10	-	20	25

3. 2 Evaluación no destructiva por ultrasonidos (C-Scan)

Una vez se han realizado los ensayos de impacto, se han inspeccionado las probetas por la técnica no destructiva de ultrasonido (C-Scan), con el ánimo de determinar el área delaminada y así comprobar la eficacia del cosido *tufting* para reducir la extensión del daño. Para la evaluación se ha usado un equipo Tecnitest NC serie: 04/005 que emplea la técnica de inspección por placa reflectante con palpador de inmersión de 5MHz.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En los ensayos realizados se le transmite a la probeta, durante su contacto con el percutor, una energía de impacto igual a la energía inicial del ensayo (ver tabla 3). Una vez finaliza el contacto, pues el percutor rebota sobre la probeta, la fuerza de contacto se hace cero y la energía disminuye en el tiempo hasta que toma un valor constante, que corresponde a la energía absorbida por la probeta. Esta energía absorbida durante el impacto es la que se disipa en la probeta debido a la propagación del daño (rotura de fibras, fallo de matriz o delaminación). Así, midiendo el área delaminada en una proyección 2D de la probeta, se establece el comportamiento del material frente a impactos de baja velocidad, al ser la delaminación el mecanismo de fallo más relevante en estos casos de carga. En la figura 3 se presentan algunos resultados de los ensayos, para laminados apilados convencionales y para preformas cosidas por *tufting*.

Ahora bien, al considerar todos los resultados de los ensayos se aprecia que, para una misma energía de impacto, las probetas obtenidas a partir de preformas cosidas por *tufting* presentan una menor área delaminada que aquellas de laminados apilados convencionales (ver gráficas 1 y 2). Ello demuestra la efectividad de las fibras en

dirección Z insertadas en el *tufting*, para disminuir la propagación del daño debido a impactos de baja velocidad, lo que ha sido también demostrado para otras tecnologías textiles (Hosur et al., 2003, Mattheij et al., 2000, y Larsson, 1997).

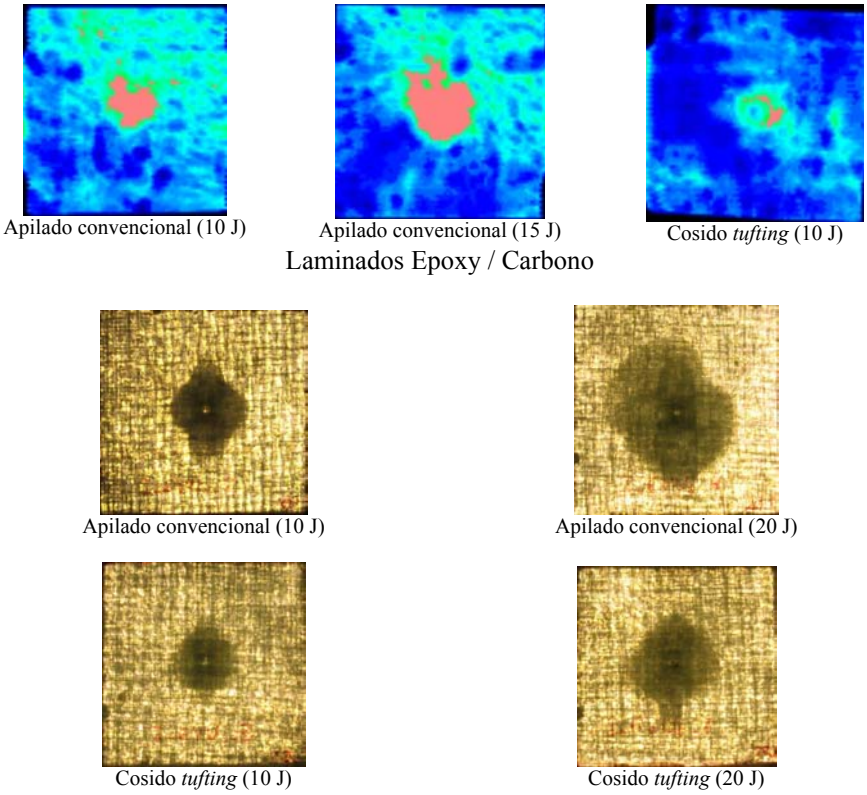
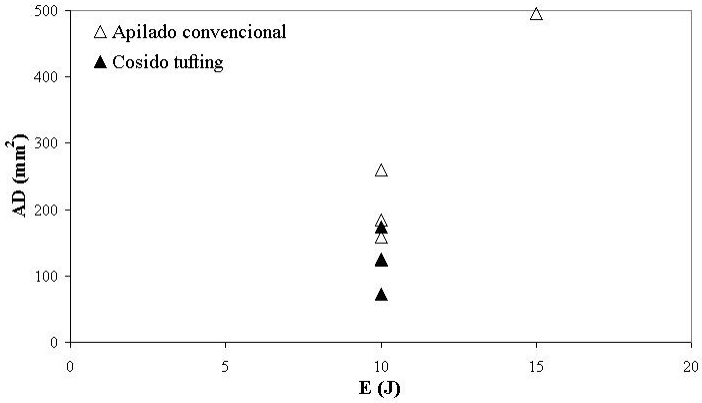
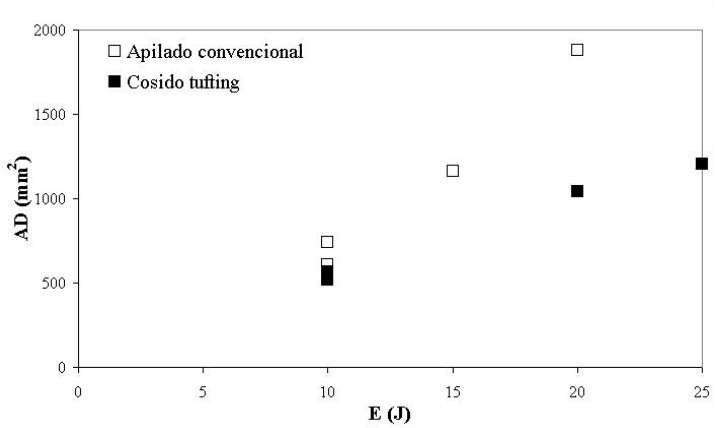


Fig. 3 - Resultados de áreas delaminadas (laminados apilados y preformas cosidas)



Gráfica 1. Área delaminada vs. Energía de impacto en probetas Epoxy / Carbono



Gráfica 2. Área delaminada vs. Energía de impacto en probetas Epoxy / Vidrio

5. SIMULACIÓN MEDIANTE MEF

Con el objetivo de desarrollar un modelo teórico de correlación del comportamiento a impacto de baja velocidad de composites, se está realizando en la actualidad la simulación por el MEF de los ensayos de torre de caída de peso. Se está trabajando con laminados apilados convencionales y con preformas cosidas por *tufting*, para comparar su respuesta frente a cargas dinámicas.

5. 1 Modelo para los laminados

Para el análisis por el método de los elementos finitos se está utilizando el programa comercial ABAQUS/Explicit, dadas las grandes deformaciones y las condiciones dinámicas presentes en el sistema estudiado: impacto de baja velocidad. Para la discretización de las probetas estudiadas se han utilizado elementos sólidos de 8 nodos. Como el sistema a simular se trata de un laminado de dimensiones considerables (78x78 mm^2) se ha tomado un modelo a escala real (macromecánica) sin necesidad de estudiar el comportamiento de celdas unidad del material, a escala mesomecánica. Así, el laminado se ha considerado como una secuencia de capas de material compuesto (resina reforzada con fibra) y de resina sin refuerzo, según lo revelan las micrografías tomadas en la dirección del laminado, como se aprecia en la figura 4. En ese orden de ideas, en la dirección del espesor se han considerado tres elementos sólidos por cada capa de material compuesto y un elemento sólido por cada capa de resina sin reforzar.

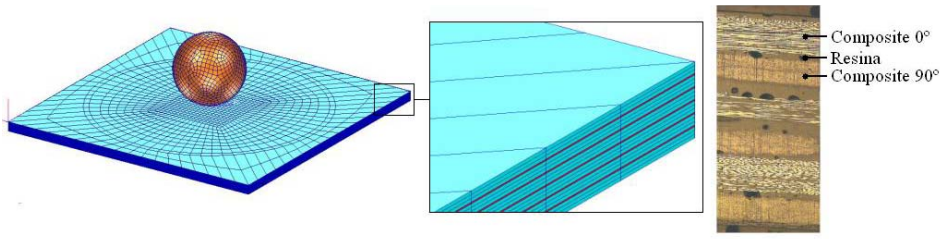


Fig. 4 - Modelo del laminado en dirección del espesor

Para el mallado en el plano del laminado (ver figura 5) se ha decidido trabajar con base en las condiciones de empotramiento de la probeta durante el ensayo, la cual se apoya sobre un soporte con un agujero circular y está sujeta por un anillo en la parte superior. Por otro lado, para la aplicación de la carga de impacto se ha simulado un impactador esférico considerado como un sólido rígido ideal, al que se le asigna una energía cinética (masa, velocidad) que tiene igual magnitud que la energía inicial de impacto en los ensayos.

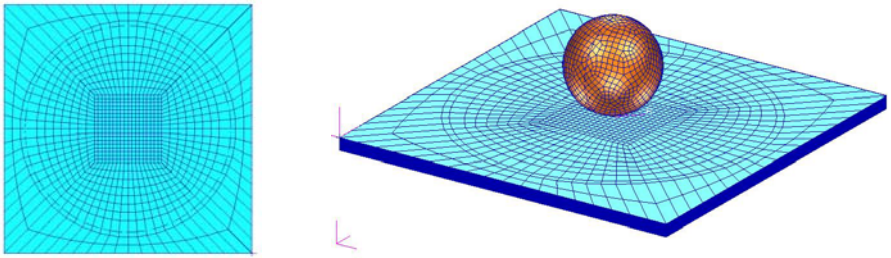


Fig. 5 - Modelo de la probeta en el plano del laminado

5. 2 Definición de propiedades

Para definir el comportamiento mecánico de los materiales considerados en la simulación se han tomado las propiedades del material compuesto (matriz reforzada con fibra) y resina (matriz sin refuerzo). Para el caso del composite se tienen dos sistemas: epoxy / carbono y epoxy / vidrio, ambos en configuración unidireccional; para el caso de la matriz, se tiene una resina epoxy. Así, el material compuesto se simula como un material ortótropo y la resina como un material isótropo. A partir de la caracterización mecánica de cada material, se le asignan propiedades a los elementos sólidos de la discretización, con base en la secuencia de laminado establecida para las probetas.

Un aspecto importante de la simulación numérica, es la implantación de una subrutina FORTRAN de degradación, que se puede emplear con los códigos de elementos finitos comerciales. En dicha subrutina se consideran criterios de fallo en los que pueden identificarse estados tensionales a partir de los que se examinan mecanismos de fallo aplicables al sistema en estudio. Estos mecanismos de fallo, que están relacionados con los impactos de baja energía, son los siguientes: rotura de la fibra, agrietamiento o aplastamiento de la matriz y delaminación (Li et al., 2002, Hou et al., 2000, y Naik et al., 2000).

Ahora bien, para la definición de la degradación del material compuesto se considera que una vez se ha detectado el fallo, sus propiedades elásticas deben ajustarse de acuerdo con un modelo de degradación gobernado por una descarga progresiva (Bielsa, 2003). Así, una vez falla el material, la propiedad mecánica asociada con ese mecanismo de fallo se va degradando progresivamente a medida que avanza el cálculo, hasta que alcanza un valor cero. En ese orden de ideas, la subrutina se ejecuta según el siguiente procedimiento: primero comprueba los mecanismos de fallo definidos en el criterio y cuando un elemento alcanza un estado de tensiones que satisface alguna de las ecuaciones del criterio, se aplica el modelo de degradación progresivo hasta que la propiedad asociada al fallo se hace cero.

6. CONCLUSIONES

Mediante la tecnología textil de cosido *tufting*, se insertan hebras en la dirección Z de los laminados con el ánimo de fabricar preformas que presenten un mejor comportamiento mecánico que los laminados apilados convencionales, en especial frente a tensiones fuera del plano y a cargas de impacto. En particular, se ha demostrado experimentalmente que las preformas *tufting* presentan una menor extensión de daño que los laminados tradicionales, cuando se les somete a impactos de baja velocidad.

Con el fin de obtener un modelo de correlación con el estudio experimental, se está llevando a cabo una simulación por el método de los elementos finitos que contempla todas las condiciones de ensayo y que considera el sistema desde una escala macroscópica. Asimismo, dentro de la simulación numérica se incluye una subrutina de daño para estudiar la degradación del material según los principales mecanismos de fallo que intervienen en casos de carga de impacto de baja velocidad, evaluando diferentes criterios de fallo y considerando una degradación progresiva del material compuesto.

REFERENCIAS

BIELSA, J.M. (2003). Análisis y modelización del comportamiento elástico y a rotura de materiales compuestos fabricados a partir de preformas textiles tridimensionales tipo *3D Braiding*. *Tesis Doctoral*. Centro Politécnico Superior-Universidad de Zaragoza, Zaragoza.

HOSUR, M. V. et al. (2003). Experimental investigations on the response of stitched / unstitched woven S2-glass/SC15 epoxy composites under single and repeated low velocity impact loading. *Composite Structures*. Volume 61, Issues 1-2, pp. 89–102.

HOU, J. P. et al. (2000). Prediction of impact damage in composite plates. *Composites Science and Technology*. Volume 60, Issue 2, pp. 273-281.

LARSSON F. (1997). Damage tolerance of a stitched carbon/epoxy laminate. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. Volume 28, Issue 11, pp. 923-934.

LI, C. F. et al. (2002). Low-velocity impact-induced damage of continuous fiber-reinforced composite laminates. Part I. An FEM numerical model. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. Volume 33, Issue 8, pp. 1055-1062.

MATTHEIJ, P. et al. (2000). 3D reinforced stitched carbon/epoxy laminates made by tailored fibre placement. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. Volume 31, Issue 6, pp. 571–581.

MIRAVETE, A. (1999). 3-D textile reinforcements in composite materials. Woodhead-CRC, Cornwall, England.

NAIK, N. K. et al. (2000). Damage in woven-fabric composites subjected to low-velocity impact. *Composites Science and Technology*. Volume 60, Issue 5, pp. 731-744.

SICKINGER, C. and HERRMANN, A. (2000). Structural Stitching as a Method to design High-Performance Composites in Future. Institute of Structural Mechanics - German Aerospace Center. *Technical Paper*. Brunswick, Germany.

WITTIG, J. (2001). Recent development in the robotic stitching technology for textile structural composites. *Journal of Textile and Apparel*. Volume 2, Issue 1.

Aplicación del ImageTools© e ImageJ al análisis de orientación de fibras largas en materiales compuestos

S. Ferrándiz, J. López, R. Navarro, M. J. Reig
Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales. Escuela Politécnica Superior de Alcoy. Universidad Politécnica de Valencia. España.

RESUMEN

El presente trabajo propone una metodología que permita la determinación de la orientación de fibras largas en materiales compuestos, mediante la aplicación de herramientas como el software ImageTool© e ImageJ.
El uso de fibras de vidrio largas en los materiales compuestos permite la formación de una estructura en el interior del material. Dicha implantación en el mercado no ha resultado rápida debido a la problemática que presenta el procesado de dicho material. Un procesado no adecuado provoca que el comportamiento del material no responda a las expectativas generadas. La defectología encontrada es muy elevada y variada.
Para la evaluación de determinadas características mecánicas puede realizarse una evaluación de la orientación de las fibras en el material. Para realizar el análisis de esta orientación se necesita desarrollar una metodología sencilla mediante la combinación de herramientas como el Imagetool© e ImageJ.
Mediante la captura de imágenes, su tratamiento digital y posterior simplificación nos proporcionará un potente sistema de análisis de fibras de materiales compuestos y servirá de base posterior para la correlación de orientación y comportamiento mecánico del material.
Se aporta un procedimiento de análisis de orientación de fibras largas en materiales compuestos mediante el uso de herramientas como Imagetool© e imageJ.

1.- INTRODUCCIÓN

A lo largo de 1985 aparecen las primeras publicaciones sobre el comportamiento de este tipo de material de la mano de Madenjian, Tessier. En 1994 continúan las publicaciones con aplicación como refuerzo de mezclas de comodities. Sobre el 2000 este tipo de material se introduce en el mercado de una manera puramente comercial. En los últimos años se ha ido incrementando el uso de polipropileno reforzado con fibra de vidrio en aplicaciones estructurales y en ingeniería aplicada, por ejemplo en automoción (Thomanson, 2002). Este tipo de termoplásticos de matriz polimérica combinan la facilidad de transformación con ciertas ventajas como sus características mecánicas o una vida prácticamente ilimitada. Su potencial reside en el elevado volumen de procesado combinado con excelentes características finales, así como sus bajos costes de transformado.

Las diferencias estructurales entre los distintos tipos de refuerzo, fundamentalmente entre refuerzos de fibra corta frente al refuerzo con fibra larga, pueden observarse

claramente. Para una disposición de fibra corta puede verse una disposición de orientación más aleatoria, producida evidentemente por la menor longitud de las fibras. Por el contrario al emplear fibra larga, no sucede lo mismo que en el caso anterior. Otra de las características diferenciadoras que podemos establecer en la fibra larga radica en el tipo de proceso de fabricación (Constable et ali. 2002, Skourlis et ali, 1998).

Una de las características que identifican a estos materiales es que el uso de fibras de vidrio largas en los materiales compuestos permite la formación de una estructura en el interior del material. Esta formación puede persistir incluso cuando se quema la pieza moldeada (Anónimo, 2000). Este esqueleto es lo que le confiere a este material unas buenas características de resistencia al impacto (Anónimo, 2000), absorbiendo la energía y disipándola a lo largo del molde. Además le confiere un buen comportamiento a temperaturas elevadas y un buen módulo de creep.

Para el estudio de determinadas características mecánicas puede realizarse una evaluación de la orientación de las fibras en el material. Para realizar el análisis de esta orientación se necesita desarrollar una metodología sencilla mediante la combinación de herramientas como el Imagetools© e imageJ. Mediante la captura de imágenes, su tratamiento digital y posterior simplificación nos proporcionará un potente sistema de análisis de fibras de materiales compuestos y servirá de base posterior para la correlación de orientación y comportamiento mecánico del material.

2.- EXPERIMENTAL

A lo largo de todo el proceso se han utilizado una serie de recursos, tales como una máquina de inyección, un molde monitorizado de probetas de tracción y de ensayos charpy, lupas, cámaras y prensa de platos calientes.

2.1.-Maquinaria empleada

Las muestras han sido inyectadas mediante una inyectora Mateu&Sole modelo Meteor 270/75. El molde empleado para la transformación es de una configuración dinámica de cuatro figuras. Trabajamos sobre una probeta de tracción y una probeta de ensayos charpy. Está compuesto por llaves de cierre que permiten la selección de las figuras a inyectar. Además está equipado con un conjunto de sensores de presión y temperatura para la captación de información durante el proceso. Este conjunto de sensores se complementa con un sistema de adquisición de datos para el archivo y visualización de las señales.
También se ha utilizado una prensa de platos calientes de la marca Robima, S.A. (Valencia, España) y una mufla Heron modelo 12/200. El material óptico que se ha utilizado ha sido una Lupa Olympus modelo SZ-CTV en la que se han utilizado las lentes de 4 y 5x aumentos. Esta lupa incorpora un sistema de adaptador de cámara fotográfica. La cámara utilizada para las capturas de las imágenes de las muestras es una Olympus Canmedia C-3030 zoom.

Otras imágenes se han captado mediante el uso de una lupa Olympus BH- MTV con lente de 10x aumentos, dotada con un sistema de captura de imágenes Sony CCD-iris modelo SSC-C370 P. A través de la cámara se transmitían las imágenes a una placa capturadora que nos permitía guardar las imágenes.

El material que se ha empleado para realizar las comprobaciones del procedimiento operatorio ha sido un PP reforzado con 50% de fibra larga de vidrio, marca Celstran™ PP –GF50-04 0403P10/10, de la casa Ticona©. Según la información que obra en nuestro poder este material esta térmicamente estabilizado y además químicamente enganchado a la fase matriz de polipropileno. Los pellets son cilíndricos y de una media de 10 mm de longitud.

2.2.- Procedimiento operativo

Como se ha expuesto anteriormente para realizar una evaluación de la orientación de fibras se ha elaborado un procedimiento de actuación. En él pueden advertir cuatro etapas claramente diferenciadas. La primera etapa es la que denominaremos como obtención de las muestras. En ésta se aportan determinados valores de variables sobre las que posteriormente obtendremos las muestras. En la segunda etapa se procede a la preparación de la muestra, de manera que pueda ser manipulada de manera estándar y que no presente problemas posteriormente. La tercera etapa es la fase de proceso de imágenes. En ésta se procede a la captura de imágenes, en la que se elegirán los aumentos sobre los que se va a trabajar. A continuación se trabaja en la depuración de la imagen, la aplicación de filtros y finalmente la sectorización de la imagen y la medición de las fibras.

Como etapa final del procedimiento se trabaja sobre los datos obtenidos en la etapa anterior, aplicándose un tratamiento estadístico que posibilite la interpretación, modelización y normalización de los mismos.

2.2.1.- Preparación

Una vez obtenidas las muestras mediante el moldeo por inyección se procede a un tratamiento de la muestra con objeto de poder visualizar correctamente las orientaciones de fibras que tendrán que estudiarse posteriormente.

Al útil con la muestra de la media probeta de impacto se realiza una pirolisis en una mufla a 500ºC, durante 30 minutos. La tapa superior nos permite el control de deformación de la muestra en el momento del quemado. Sin la tapa superior, la expansión de la muestra durante el estufado provocaría deformaciones elevadas de la misma e incluso una pérdida total de la orientación de sus fibras, lo cual no nos permitiría el posterior tratamiento, captura y análisis de la muestra. Este tratamiento de muestras es similar al utilizado por Vahlund y Gebart (Vahlund et ali, 2001).

2.2.2.- Procesado de imágenes

Una vez quemada la muestra, nos encontraríamos en disposición de realizar la captura de imagen de la muestra que se quiere analizar. La cámara de video esta acoplada a la lupa de manera que se puede controlar la iluminación y hacer llegar la mayor cantidad de información al ordenador de una manera sencilla. La imagen se digitaliza automáticamente y se ha almacenado de manera digital.

Se continúa con un procesado de la imagen. Este procesado se inicia con una transformación de color a escala de grises (Pertusa, 2003). Esto se ha efectuado así deliberadamente porque los elementos de nuestro interés se pueden distinguir más fácilmente.

El siguiente paso sería la corrección de la imagen que se esta estudiando. Esta corrección inicial pasaría por el ajuste de brillos y contraste. Ocasionalmente puede interesar la aplicación de filtros denominados de realce o sharpen (Pertusa , 2003, Selles, 2001. Este filtro nos permitirá aumentar el contraste resaltando los contornos de los objetos que están en la imagen. Otro filtro que nos puede ayudar a resaltar los contornos el filtro sobel Y, sobel X. El filtro sobel Y detecta nada más los contornos verticales proporcionándole un valor de intensidad alto para esos píxeles y bajo para el resto. El filtro sobel X detecta nada más los contornos horizontales de los objetos contenidos en la imagen. Si lo que se desea es una menor intensidad en la detección de los contornos se puede aplicar un filtro de Prewitt X o Prewitt Y, similares al sobel pero con menor intensidad. Para un sistema de detección de bordes también se puede aplicar un operador Laplaciano.

Aplicados los filtros convenientes antes mencionados, nos queda únicamente aplicar un filtro denominado como la eliminación de fondo (backround substraction). Este filtro nos permitirá eliminar determinado ruido provocado por la cantidad de objetos que pueden aparecer en la imagen.

Para la aplicación de este filtro se ha utilizado un valor de $\Phi = 2$ ó 5 pixel. Vahlunt (Vahlund et ali, 2001) aplica en primera instancia la eliminación de fondo con un valor de $\Phi = 50$ pixels, a continuación aplica los filtros de realzado (sharpen) de una tamaño de matriz de 3 x 3. Posteriormente corrige el ruido de fondo. En nuestro caso los filtros se aplican una vez eliminado el fondo y posteriormente se corrige el brillo, contraste y finalmente si fuera necesario se vuelven a aplicar filtros para el marcado o realce de bordes de la imagen. Finalizada esta operación y mediante el uso de una utilidad del programa se realiza un cuadriculado de la imagen. El objeto de este cuadriculado es utilizarlo como referencia una vez se comience a realizar la medición de ángulos de las fibras de la imagen. Finalmente se almacena la información para su posterior procesado.

La siguiente etapa que se va a abordar es la descripción de los programas de análisis de imágenes que se han localizado, según el número de utilidades que incorporan. Entre los programas localizados podemos encontrar:

- ImageJ.- Este programa se encuentra entre los denominados de libre distribución, con licencia de dominio público. Fue creado por Wayne Rasban (Pertusa , 2003) del Nacional Institutes of Health (NIH). Esta creado en lenguaje java, siendo capaz de funcionar con muy pocos requerimientos de computación.
Una opción interesante del programa es la capacidad de abrir imágenes simples en forma de pilas o secuencias. Estas se pueden procesar todas a la vez. Podemos trabajar sobre imágenes en color, gris o binarias y además incorpora una serie de plugins muy útiles, entre ellos los análisis de transformada rápida de Fourier (FFT) o filtros Laplacianos. Primordialmente está preparado para el análisis de imágenes celulares mediante el cálculo de partículas, dimensionamiento de las mismas, trabajo sobre coeficientes de filtros matriciales, trabajo sobre operaciones punto a punto entre dos imágenes. El menú de análisis reserva alguna interesante sorpresa en relación con el trazado de perfiles densiométricos o análisis de geles. Podemos clasificarlo finalmente como un programa de propósito general que nos va ayudar en gran medida. Esta

herramienta se ha utilizado para el procesado inicial de las imágenes y el cálculo, en caso necesario de la FFT.

Una de las aplicaciones de este programa es la posibilidad de detectar objetos en la imagen y posteriormente aplicar recuentos y calcular áreas. Su aplicación inicial es al campo de la biología.

- ImageTool©. Este programa ha sido desarrollado por el Centro de Ciencias de la Salud de la Universidad de Texas en San Antonio y ha sido escrito por Don Wilcox, Brent Dove, Doss McDavid, David Creer bajo licencia libre (figura 1).
El programa arranca mostrando una tabla de resultados vacía, estructurada como una hoja de cálculo, en la que se anotan automáticamente todos los resultados de las operaciones que se efectúan sobre la imagen.
Las herramientas de morfología matemática y los filtros aparecen en la opción de proceso y filtros junto con otras herramientas como la segmentación (thresholding). Se aplican los filtros matriciales de manera sencilla y rápida, pudiéndose definir nuevos filtros según necesidades del usuario. Únicamente deben grabarse los ficheros de texto con la extensión .mas dentro del directorio convolution filters. EL conjunto del programa es más completo que imagej.

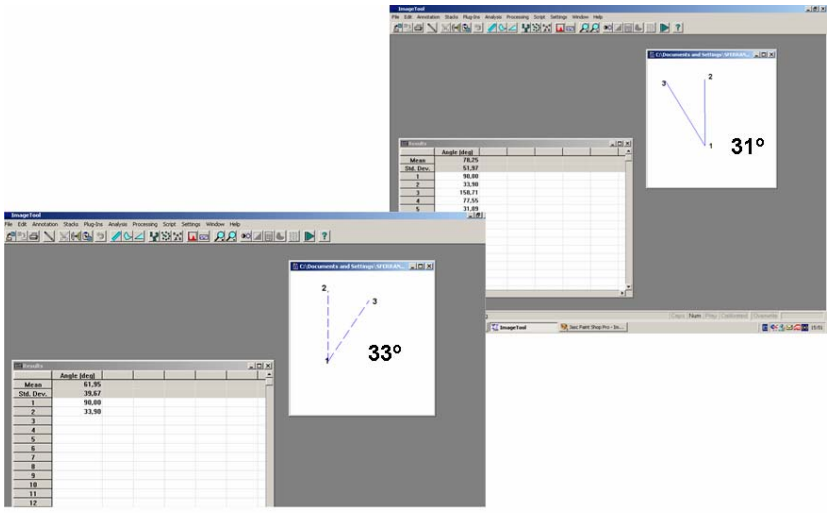


Image Tool

Figura 1- Presentación de medición por medio del ImageTool

El programa ImageJ será el utilizado en el desarrollo del presente trabajo por su posibilidad de programar macros y plugins mediante aplicaciones java, pudiendo adatar cualquier tipo de programación al tratamiento de imágenes.

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Vahlund y Gebart [5] establecen para sus estudios de orientaciones unos intervalos que abarcan entre los -90º y los 90º. Por lo tanto se establecerán en principio rangos de -90º

a 90º, con intervalos de 0 y +36º,-36º. En caso de alcanzar elevadas frecuencias se pueden subdividir según el criterio de Sanomura y pasar a pormenorizar más el número de intervalos y sus frecuencias. Se ha trabajado sobre dos secuencias de muestras. La primera muestra esta confeccionada mediante un proceso de compresión en el que se han ordenado manualmente las fibras, de manera que prácticamente se ha controlado su distribución. Otra característica importante ha sido la colocación de una única capa de material, lo que permite que existan las mínimas interferencias y solapamientos de fibras posibles.

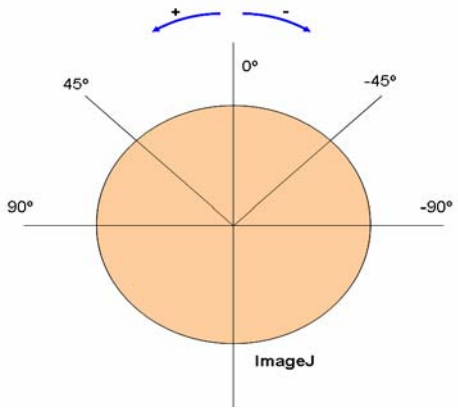


Figura 2- Criterio de interpretación de orientación

En los datos expuestos anteriormente se considera que el 0 esta en posición vertical. El primer cuadrante hasta los -90 grados se incrementa en sentido izquierdas, contrarios al sentido de las agujas del reloj y los 90º en sentido derechas en el mismo sentido que las agujas del reloj, figura 2. Por este motivo se consideran las normalizaciones de lecturas las medidas de ángulos que quedaran en los cuadrantes 3 y 4, sumados o restados 180º. Con esta transformación las lecturas quedarían en el 1er y 2º cuadrante, comprendidas entre -90º y 90º.La distribución de frecuencias en la medición de ángulos en la muestra de moldeo por compresión quedaría de la manera que se puede observar en la figura 3.

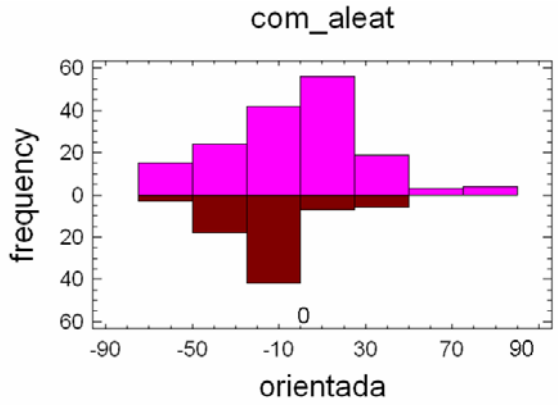


Figura 3.- Distribución de frecuencias en compresión

En la figura 3 se observa una orientación predominante de orientaciones de fibras en los intervalos de -10 y 10º y de 10 a 30º. En tercer lugar se ubicarían las orientaciones de -10 a -30º.

En el tratamiento de la muestra transformada por inyección se ha aplicado el procedimiento descrito anteriormente. La imagen ha sido posteriormente dividida en dos partes para una mejor manipulación y posterior medición.

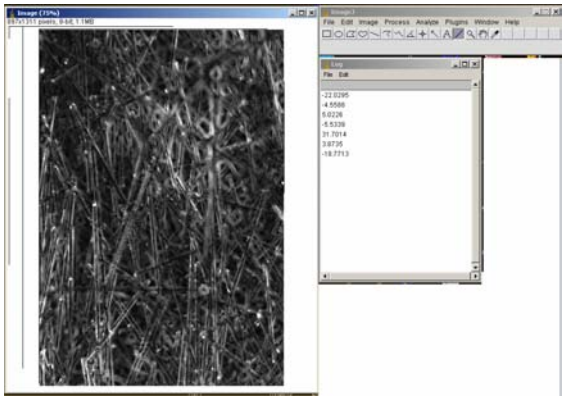


Figura 4 – Presentación de muestra

En la ventana log del programa se han podido almacenar y guardar todas las mediciones efectuadas.

El criterio aplicado al tratamiento de los datos de esta muestra ha sido el mismo que en el de la muestra de compresión. Las correcciones aplicadas a la normalización de las medidas de la muestra han sido las mismas que en la muestra anterior.

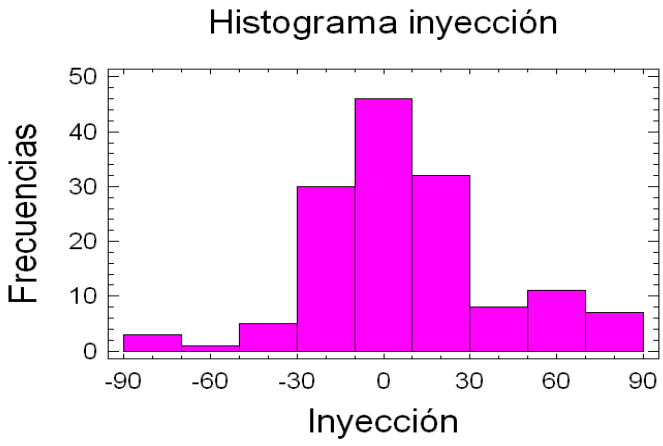


Figura 5.

La media de orientación de fibras obtenida en las mediciones efectuadas ha sido de 6,6º, con una desviación estándar de 32,36. Posteriormente con un paquete estadístico se ha confeccionado la distribución de frecuencias de la muestra. El resultado puede observarse en la figura 5.

Las mayores frecuencias de orientación de la muestra se alojan en los intervalos de -10 y +10º, seguidos por los intervalos 10 y 30º y finalmente el intervalo de -30 y -10º.

4.- CONCLUSIONES

Podemos interpretar por los resultados obtenidos anteriormente, que el procedimiento presentado de tratamiento y análisis de imágenes nos puede permitir calcular la orientación y su distribución de frecuencias de orientación de una manera bastante sencilla. Cabe señalar que la incorporación de una macro en el programa de software ImageJ, permite una manipulación y almacenamiento mejorado de los datos, junto con la sencillez.

Un inconveniente observado en el uso del software ImageTools es la eliminación de las marcas de medida sobre la muestra, lo que nos puede inducir al error de efectuar la medida duplicada de la misma fibra de vidrio de la muestra.

REFERENCIAS

ANÓNIMO. (2000). “Celstran®. Compel®. Long fibre reinforced thermoplastics LFT. Información técnica de Ticona™..

CONSTABLE, R.C., KATTAS, L.N. (2002) “Long glass fiber composites: Rapid growth and change”,. Antec papers.

FREDRIK VAHLUND, R. GEBART. (2001). “Analysis of an image Processing method for fiber orientation in polymer composites”. Pol. Compos., vol 22. nº 3, june.

PERTUSA GRAU, JOSÉ. (2003), “Técnicas de análisis de imagen. Aplicaciones en Biología”. Universitat de Valencia,

SKOURLIS, T.P., MEHTA, S.R., CHASSAPIS, MANOOCHEHRI. (1998) “Impact fracture behaviour of injectionmolded long glass fiber reinforced polypropylene”. Pol. Eng. Sci., 38, 1, Jan.

SELLES, REIG, SEGUÍ. (2001) “ Fonaments de visió artificial aplicats a la fabricació. Robótica en producció”. Monografías de la UPV.

THOMANSON, J.L. (2002.). “The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene: 5. Injection moulded long and short fibre PP”. Composites A., 33, 1641.

Influencia de las tensiones de cortadura interlaminar en el ensayo de flexión en tres puntos

C. Santiuste, E. Barbero, S. Sánchez-Sáez y C. Navarro
Departamento de Mecánica de Medios Continuos y Teoría de Estructuras, Universidad Carlos III de Madrid, España.

RESUMEN

Las tensiones de cortadura interlaminar están siempre presentes en un ensayo de flexión en tres puntos pero son especialmente críticas cuando el material ensayado es de tipo laminado, muy sensible a este tipo de tensiones. En condiciones estáticas, este ensayo está normalizado y, siguiendo las recomendaciones de la norma las tensiones de cortadura se pueden suponer despreciables. En este trabajo se analiza la influencia de las tensiones de cortadura cuando los parámetros del problema están fuera de las recomendaciones de la norma, variando la geometría del problema y la velocidad de aplicación de la carga. Se han empleado dos modelos de capa única equivalente, la teoría del laminado y la teoría de cortadura de primer orden; en esta última teoría se han considerado diferentes métodos para el cálculo del factor de cortante. Para contrastar los resultados obtenidos tanto en los movimientos globales como en las tensiones se han comparado los modelos analíticos con un análisis numérico. De este modo se han establecido los parámetros del problema para los que es recomendable considerar la influencia de las tensiones de cortadura cuantificando el error que se comete al no usarla, pudiéndose afirmar que la norma para ensayos estáticos es bastante estricta.

1. INTRODUCCIÓN

El uso de los materiales compuestos de tipo laminado está muy extendido y su desarrollo es creciente en distintas industrias: aeronáutica, naval, ferroviaria, deportiva, etc. Este crecimiento provoca que surjan continuamente nuevos materiales cuyo comportamiento mecánico debe conocerse antes de su utilización en estructuras de responsabilidad. Además de caracterizar el material en tracción, compresión o cortadura, es necesario conocer la respuesta a flexión dado que muchas estructuras se ven sometidas a este tipo de cargas.

El ensayo estático de flexión en tres puntos sobre materiales compuestos de tipo laminado está normalizado (ASTM D-790), recomendándose una geometría determinada para asegurar que las tensiones de cortadura puedan despreciarse frente a las de flexión, proponiendo analizar los resultados con las fórmulas de la Resistencia de Materiales como si se tratase de un material isótropo y homogéneo. Estas simplificaciones hacen que sea un ensayo rápido y sencillo pero no permiten profundizar en el problema del comportamiento a flexión de este tipo de material, muy sensible a las tensiones de cortadura. Sin embargo, para realizar un ensayo de flexión dinámico sobre materiales compuestos no existe normativa por lo que se suelen emplear

las recomendaciones de la norma para ensayos estáticos. Es importante conocer el comportamiento dinámico de estos materiales porque toda estructura a lo largo de su vida en servicio sufre cargas dinámicas, ya sean vibraciones, impactos, etc.

Para estudiar el comportamiento a flexión tanto estático como dinámico de estos materiales se pueden emplear modelos tanto numéricos como analíticos, dentro de estos últimos los modelos de capa única equivalente presentan la ventaja de un menor coste computacional frente a otros modelos basados en la elasticidad tridimensional como las teorías layerwise (Reddy 1997). Los modelos de capa única equivalente más sencillos se basan en la teoría del laminado (TL) que no considera tensiones de cortadura, y la teoría de cortadura de primer orden. Existen teorías de cortadura de mayor orden (Kapania y Raciti 1989) pero su elevada complejidad limita su uso. Cuando se utiliza la teoría de cortadura de primer orden se consideran las tensiones de cortadura constantes a lo largo del espesor, tanto la Resistencia de Materiales como la evidencia experimental indican que las tensiones de cortadura no son constantes a lo largo del espesor, para corregir esta discrepancia se emplea el factor de cortante. Existen diferentes métodos para el cálculo de dicho factor basados en distintos modelos de la teoría de cortadura de primer orden, algunos de los cuales se exponen a continuación.

El método tradicional para el cálculo del factor de cortante, el modelo de Timoshenko (TCT), se basa en la teoría clásica de cortadura de primer orden para materiales isótropos, (Timoshenko 1921), (Timoshenko 1922). Es el método más extendido, consiste en suponer que las tensiones de cortadura son constantes a lo largo de la sección como predice la teoría de cortadura de primer orden, pero minorándolas empleando un coeficiente de corrección de cortadura como si se tratara de un material isótropo. Hay autores que consideran que este factor de corrección se puede emplear también en materiales compuestos de tipo laminado (Reddy 1997).

Un método alternativo, denominado modelo de cortadura de primer orden modificada (TCM), es algo más complejo, considera que las deformaciones de cortadura interlaminar deben seguir una ley cuadrática pero esto implicaría que las tensiones de cortadura no fueran constantes y supondría un elevado coste computacional, para evitarlo se aplica esta ley cuadrática a la rigidez a cortadura de cada lámina, multiplicando la rigidez por un factor que depende de forma cuadrática de la coordenada transversal (Barbero 1999), (Vinson y Sierakowski 2002).

Otro modelo también empleado, propuesto por Madabhusi-Raman y Davalos (TCR), es específico para materiales de tipo laminado, consiste, al igual que el modelo de Timoshenko, en minorar las tensiones multiplicándolas por un factor de corrección pero en este caso dicho factor de corrección depende de las propiedades particulares de los materiales compuestos de tipo laminado, constantes elásticas de la lámina y secuencia de apilamiento, (Madabhusi-Raman y Davalos 1996).

En este trabajo se ha estudiado el comportamiento estático y dinámico de una viga sometida a flexión en tres puntos cuando los parámetros de ensayo se encuentran fuera de las recomendaciones de la norma ASTM D-790 empleando la teoría del laminado y con la teoría de cortadura de primer orden. Se ha analizado como afecta el empleo de una teoría u otra tanto al cálculo de los desplazamientos producidos como al de las tensiones cuantificando el error cometido al realizar un determinado ensayo. Se han

comparando los distintos modelos analíticos con objeto de establecer cuál de ellos es el más adecuado en función de los parámetros de ensayo: la relación de esbeltez, la relación entre la rigidez aparente a flexión y a cortadura, calculando el factor de cortante, en esta última, con los tres métodos anteriormente expuestos, la secuencia de apilamiento, las propiedades del material y el tiempo de aplicación de la carga. Para validar estos resultados se ha empleado un modelo numérico tridimensional.

2. MODELO EMPLEADO

El modelo del ensayo de flexión en tres puntos es el de una viga apoyada en sus extremos sobre la que se aplica una carga puntual en su punto medio como se muestra en la figura 1 en la que se define la geometría de la viga. Esta fuerza produce esfuerzos tanto de flexión como de cortadura, ambos han sido considerados en el análisis estático. En el caso dinámico se han tenido en cuenta, además, los esfuerzos inerciales tanto en el desplazamiento como en el giro pero se ha considerado que las propiedades del material no varían con la velocidad de deformación. La fuerza aplicada se ha modelizado como triangular, dado que, experimentalmente, se ha verificado que es una buena aproximación al registro de fuerza obtenido en un ensayo en el que se produce la rotura de la probeta.

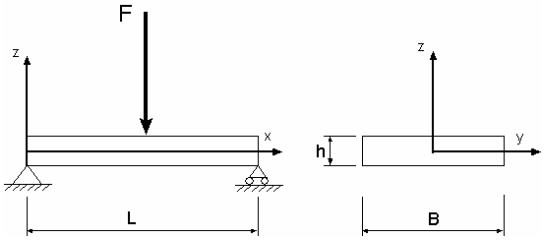


Fig. 1 - Modelo empleado en el análisis.

2.1 Teoría Clásica del Laminado (TL)

La teoría clásica del laminado se basa en el modelo de viga de Euler-Bernoulli que asume las hipótesis de Kirchhoff, es decir, las rectas perpendiculares al plano medio antes de la deformación deben seguir siendo rectas después de dicha deformación, mantener su longitud constante y permanecer perpendiculares al plano medio después de la deformación. Estas hipótesis implican que el desplazamiento transversal es independiente de la coordenada transversal y que tanto la deformación longitudinal transversal como las deformaciones transversales de cortadura son nulas, como consecuencia no se consideran los esfuerzos de cortadura. El campo de desplazamientos resultante se muestra en (1).

$$\begin{aligned} u(x,y,z,t) &= u_0(x,y,t) - z\,\delta w_0/\delta x \\ v(x,y,z,t) &= v_0(x,y,t) - z\,\delta w_0/\delta y \\ w(x,y,z,t) &= w_0(x,y,t) \end{aligned} \tag{1}$$

Donde (u, v, w) son los desplazamientos a lo largo de la coordenadas (x, y, z) respectivamente. Aplicando la teoría del laminado al problema de una viga biapoyada y partiendo del principio de Hamilton se llega a la ecuación (2) (Reddy 1997) con las correspondientes condiciones de contorno (3) que se puede resolver fácilmente mediante separación de variables.

$$E_{xx}^{f} \cdot I_{yy} \cdot \frac{\partial^4 w_0}{\partial x^4} + A \cdot \rho \cdot \frac{\partial^2 w_0}{\partial t^2} = f(x,t) \tag{2}$$

$$\begin{cases} w_0(0,t) = w_0(L,t) = 0 \\ \dfrac{\partial^2 w_0(0,t)}{\partial x^2} = \dfrac{\partial^2 w_0(L,t)}{\partial x^2} = 0 \end{cases} \tag{3}$$

2.2 Teoría de Cortadura de Primer Orden

La teoría de cortadura de primer orden se basa en el modelo de viga de Timoshenko, en el que se produce una relajación de las hipótesis de Kirchhoff eliminando la tercera de ellas, es decir, las líneas perpendiculares al plano medio no permanecen perpendiculares a dicho plano medio después de la deformación, ahora sí, se consideran deformaciones transversales de cortadura. Como consecuencia en este modelo se considera que las tensiones de cortadura interlaminar son constantes a lo largo del espesor. Asumiendo sólo las dos primeras hipótesis el nuevo campo de desplazamientos queda como se muestra en (4):

$$\begin{aligned} u(x,y,z,t) &= u_0(x,y,t) - z\,\Phi_x(x,y,t) \\ v(x,y,z,t) &= v_0(x,y,t) - z\,\Phi_y(x,y,t) \\ w(x,y,z,t) &= w_0(x,y,t) \end{aligned} \tag{4}$$

Donde (u, v, w) son los desplazamientos a lo largo de la coordenadas (x, y, z) respectivamente. En la teoría de cortadura hay dos variables, desplazamiento y giro, por lo tanto a aplicarla al problema objeto de estudio se obtienen dos ecuaciones acopladas (5) (Reddy 1997) con sus correspondientes condiciones de contorno (6) que también se pueden resolver mediante separación de variables.

$$KG_{xz}^{f} A\left(\frac{\partial \phi_x}{\partial x} - \frac{\partial^2 w_0}{\partial x^2}\right) + f(x,t) = \rho A \frac{\partial^2 w_0}{\partial t^2} \tag{5}$$

$$E_{xx}^{f} I_{yy} \frac{\partial^2 \phi_x}{\partial x^2} - KG_{xz}^{f} A\left(\phi_x - \frac{\partial w_0}{\partial x}\right) = \rho I \frac{\partial^2 \phi_x}{\partial t^2}$$

$$\begin{cases} w_0(0,t) = w_0(L,t) = 0 \\ \dfrac{\partial^2 w_0(0,t)}{\partial x^2} = \dfrac{\partial^2 w_0(L,t)}{\partial x^2} = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} \dfrac{\partial \phi_x(0,t)}{\partial x} = \dfrac{\partial \phi_x(L,t)}{\partial x} = 0 \\ \dfrac{\partial^3 \phi_x(0,t)}{\partial x^2} = \dfrac{\partial^3 \phi_x(L,t)}{\partial x^2} = 0 \end{cases} \tag{6}$$

Siendo “K” el factor de cortante calculado por los métodos indicados en la introducción.

2.3 Modelo Numérico

Para comprobar los resultados analíticos se ha realizado una modelización numérica mediante el método de los elementos finitos, empleando un modelo tridimensional. La viga se ha modelizado como un laminado formado por ocho láminas anisótropas y homogéneas que trabajan de forma solidaria. Para mallar cada lámina se han empleado elementos cúbicos de ocho nodos, sólo se ha utilizado un elemento a lo largo del espesor de la lámina y, tratando de evitar definir elementos muy alargados cada lámina consta de unos 500 elementos, teniendo el modelo casi 8000 elementos en total. Las condiciones de contorno son las mismas que en el modelo analítico, figura 1, los extremos de la viga quedan apoyados estando impedidos los desplazamientos verticales pero no los giros. La fuerza, al igual que en el modelo analítico, se ha modelizado con forma triangular y se ha aplicado sobre la línea central de la viga.

3. RESULTADOS TEÓRICOS

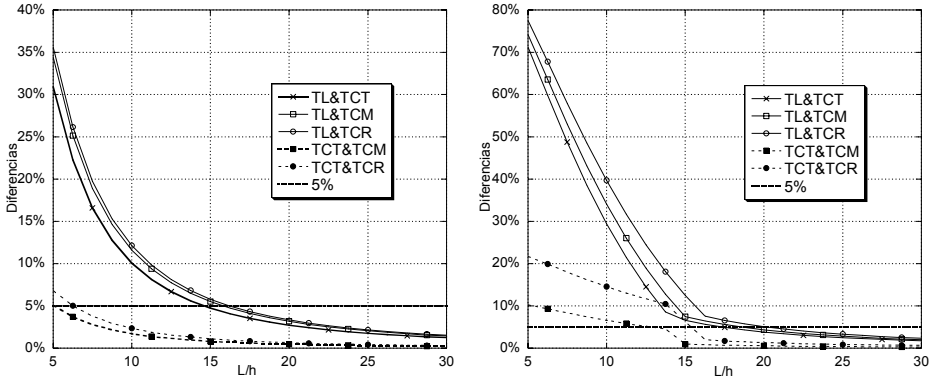
Para comparar los resultados obtenidos con los modelos analíticos y numéricos se han tomado como variables de comparación el desplazamiento vertical máximo producido y se ha definido una tensión equivalente a partir del valor del criterio de Tsai-Hill cuando se aplica una carga unitaria. Se ha escogido un material de elevada rigidez y baja densidad muy empleado por la industria aeronáutica como es un laminado de fibra de carbono en matriz epoxi, AS4/3501, las propiedades del material se han tomado de la bibliografía (Soden et al. 1998). Se han empleado cuatro configuraciones del laminado de forma que se cubra un amplio rango de valores de la relación entre la rigidez aparente a flexión y a cortadura interlaminar (E/G) y diferentes niveles de anisotropía.

Laminado	Secuencia de apilamiento	Exx/Gxz
Laminado 1	$[0]_8$	19.25
Laminado 2	$[0/90]_{2S}$	18.47
Laminado 3	$[90/0]_{2S}$	9.32
Laminado 4	$[90/0/45/-45]_S$	6.95

Tabla 1. Secuencias de apilamiento empleadas.

3.1 Resultados Estáticos

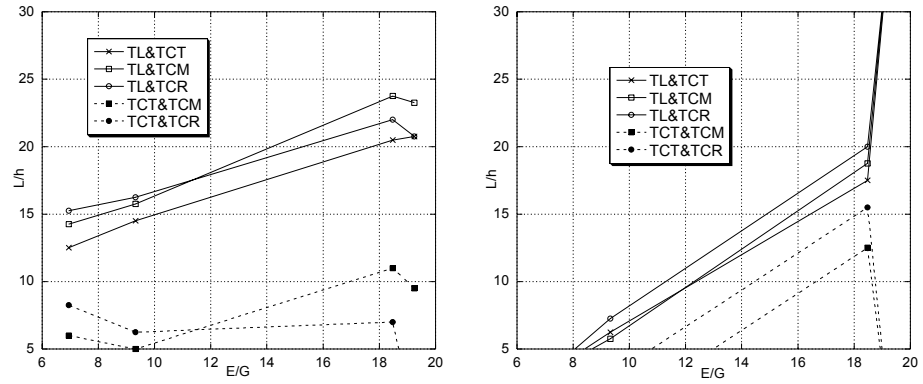
En los resultados del análisis estático se observa que las diferencias entre los distintos modelos disminuyen al aumentar el ratio de esbeltez y que las diferencias son mayores si se comparan las tensiones equivalentes en lugar de los desplazamientos. Las diferencias entre los distintos modelos de la teoría de cortadura de primer orden son menores que las diferencias respecto a la teoría del laminado. Se ha cuantificado el error cometido al realizar un ensayo con una determinada esbeltez sin considerar tensiones de cortadura, por ejemplo, la norma recomienda una esbeltez mínima de 30 para el laminado 2 y el error cometido con esa esbeltez se ha cuantificado en menos de un 3%. En la figura 2 se muestran, a modo de ejemplo, las diferencias entre los distintos modelos analíticos cuando se calcula (a) el desplazamiento máximo en el laminado 2 en función de la relación de esbeltez de la viga (L/h) y los mismos resultados cuando se calculan (b) las tensiones equivalentes.



(a) **(b)**

Fig. 2 - Diferencias entre modelos empleados para el laminado 2 (a) en los desplazamientos y (b) en las tensiones equivalentes.

Se han realizado análisis como este en todas las configuraciones y se han establecido los ratios de esbeltez para los cuales cada diferencia entre modelos es menor al 5%. En la figura 3 se muestran estos ratios de esbeltez para (a) los desplazamientos y (b) las tensiones equivalentes en función de la relación E/G de cada laminado. En el caso del laminado 1 coinciden los valores de las tensiones para todos los modelos de la teoría de cortadura de primer orden haciéndose mayores las diferencias respecto de la teoría del laminado puesto que es la configuración más anisótropa. En general, cuanto mayor relación E/G mayor esbeltez es necesaria minimizar diferencias. Estudiando estas gráficas se ha establecido un valor de L/h = 15 para realizar el análisis dinámico puesto que para ese valor las diferencias entre la teoría del laminado y la teoría de cortadura de primer orden son superiores al 5% en casi todas las configuraciones.



(a) **(b)**

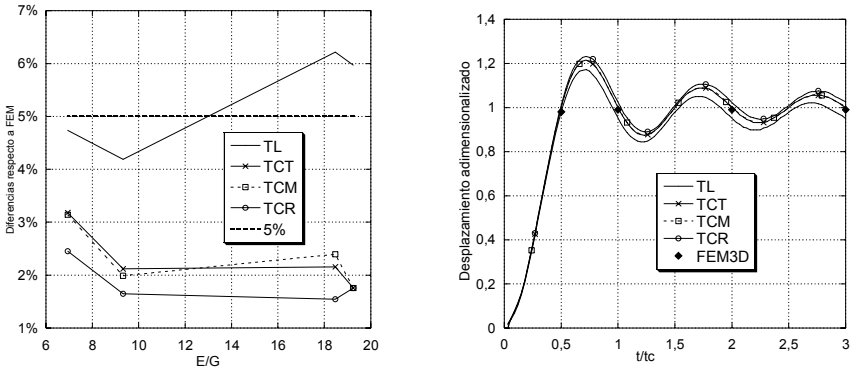
Fig. 3 - Ratios de esbeltez para diferencias menores al 5% (a) en los desplazamientos y (b) en las tensiones equivalentes.

3.2 Resultados Dinámicos

En primer lugar se han calculado las frecuencias propias para todos los modelos analíticos comparándolas con el modelo numérico, se ha contrastado la validez de los modelos analíticos dado que las diferencias no llegan en ningún caso al 10%; en la figura 4 se muestran las diferencias de los modelo analíticos respecto al modelo numérico en función del ratio E/G. Se puede observar como las diferencias son mayores en la teoría del laminado puesto que no considera cortadura mientras el modelo TCR es el que se aproxima mejor al numérico siendo las diferencias siempre menores al 2.5%. Las diferencias aumentan en todos los modelos para el laminado 4 porque es la configuración en la que hay más láminas con diferente orientación.

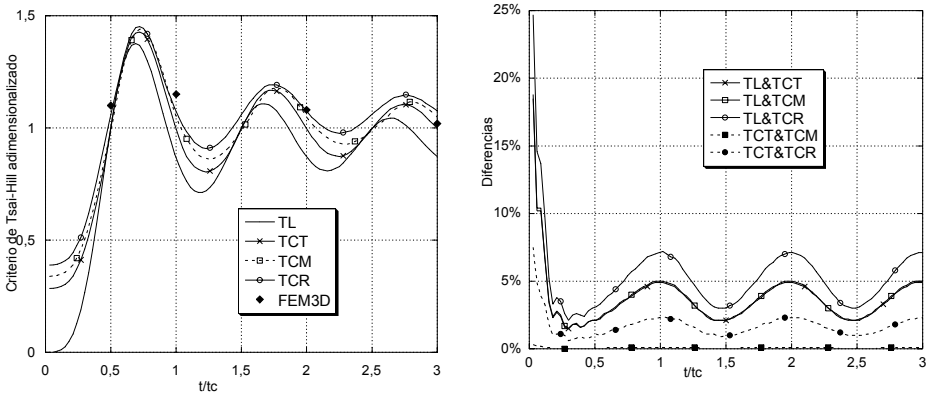
Se ha calculado el desplazamiento vertical máximo y la tensión equivalente para distintos valores del tiempo de aplicación de la carga, desde 0.03 veces el tiempo característico hasta 3 veces dicho tiempo. Cuando el tiempo de aplicación de la carga es menor a 0.5 veces el tiempo característico los resultados difieren enormemente de los estáticos, cuando el tiempo de aplicación es mayor los resultados obtenidos oscilan en torno a los estáticos atenuándose el valor de la amplitud de dicha oscilación desde hasta un 50% cuando el tiempo de aplicación es próximo al tiempo característico hasta un 15% cuando se acerca a 3 veces dicho tiempo. Los resultados analíticos y numéricos son muy parecidos por lo que se confirma que los modelos empleados son válidos para

analizar la respuesta dinámica de una viga. En la figura 4 (b) se muestran a modo de ejemplo los desplazamientos máximos producidos en el laminado 4 en función del tiempo de aplicación de la carga. El desplazamiento se ha adimensionalizado con el desplazamiento estático según el modelo de Timoshenko y el tiempo con el tiempo característico según el mismo modelo. En la figura 5 (a) se muestran los mismos resultados para la tensión equivalente también adimensionalizado con el modelo estático de Timoshenko.



(a) **(b)**

Fig. 4 - (a) Frecuencias propias, diferencias respecto a FEM. (b) Desplazamiento dinámico en el laminado 4.



(a) **(b)**

Fig. 5 - (a) Tensiones equivalentes dinámicas. Laminado 4. (b) Diferencias en el desplazamiento dinámico. Laminado 4.

Al igual que en el caso estático se han calculado las diferencias entre los distintos modelos observándose dos fenómenos: cuando el tiempo de aplicación de la carga es menor a 0.5 veces el tiempo característico; la influencia de las fuerzas de inercia es muy grande y las diferencias aumentan considerablemente; cuando es mayor, las diferencias entre las teorías sufren una oscilación en torno al valor estático de dichas diferencias. Esto es debido a que el valor de la frecuencia propia es distinto para cada teoría por lo que los resultados de cada teoría oscilan a una frecuencia diferente. Suele ser práctica

común considerar que por debajo de 3 veces el tiempo característico se deben considerar los efectos inerciales, en este trabajo se ha especificado el error cometido por debajo de ese tiempo en función de la anisotropía del laminado y del modelo empleado en el análisis. En la figura 5 (b) se muestran estas diferencias entre los distintos modelos para el laminado 4.

4. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones de este estudio son:

- Los modelos analíticos predicen con precisión la respuesta dinámica global de una viga, tanto para el cálculo del desplazamiento como para el de la tensión equivalente.
- Las diferencias entre los modelos son mayores si se emplea como variable el criterio de Tsai-Hill que si se emplean los desplazamientos porque en el primer caso se considera que el material es especialmente sensible a las tensiones de cortadura interlaminar.
- El modelo analítico propuesto por Madabhusi-Raman y Davalos es el que mejor aproxima el cálculo de la frecuencia propia respecto del modelo numérico.
- Cuando el tiempo de aplicación de la carga está cerca del tiempo característico de la probeta, el comportamiento se ve muy afectado por las fuerzas de inercia y por las vibraciones que éstas producen.
- Las recomendaciones de la norma ASTM D-790 para el ensayo de flexión en tres puntos estático de este tipo de material son bastante conservadoras.
- Se ha estimado el error cometido al realizar un ensayo de flexión en tres puntos tanto estático como dinámico en función de la esbeltez de la probeta, de la anisotropía del laminado y de la velocidad de aplicación de la carga.

REFERENCIAS

ASTM D790 -91, Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials.

BARBERO, E.J. (1999). Introduction to Composite Materials Design. *Taylor and Francis, Philadelphia*.

KAPANIA, R.K. y RACITI, S. (1989). Recent Advances in Analysis of Laminated Beams and Plates, Part I: Shear Effects and Buckling. *AIAA Journal, Vol. 27, pp. 923-34.*

MADABHUSI-RAMAN, P. y DAVALOS, J. F. (1996). Static Shear Correction Factor for Laminated Rectangular Beams. *Composites Part B: Engineering, 27, pp. 285-93*.

REDDY, J.N. (1997). Mechanics of Laminated Composite Plates. Theory and Analysis, *CRC Press, Boca Raton, Florida*.

SODEM, P.D., HINTON, M.J. y KADDOUR, A.S. (1998). Lamina Properties, Lay-up Configurations and Loading Conditions for a Range of Fibre-Reinforced Composite Laminates*. Composites Sciences and Technology, 58, pp. 1011-1022.*

TIMOSHENKO, S.P. (1921). On the Correction for Shear of the Differential Equation for Transverse Vibration of Bars of Uniform Cross-Section. *Philosophical Magazine, 41,pp. 744-746*.

TIMOSHENKO, S.P. (1922). On the Transverse Vibration of Bars of Uniform Cross-Section. *Philosophical Magazine, 43,pp. 125-131*.

VINSON, J.R. y SIERAKOWSKI, R.L. (2002). The Behavior of Structures Composed of Composite Materials. *Kluwer Academic Publishers*.

Mejora y simplificación en la determinación del parámetro característico del modo mixto en el ensayo MMB

N. Blanco, J.M. Mayugo, J. Vicens
AMADE, Escola Politècnica Superior, Universitat de Girona, Girona.

RESUMEN

Los ensayos de delaminación de materiales compuestos en modo mixto suelen llevarse a cabo empleando el ensayo conocido como Mixed-Mode Bending (MMB), que ha sido recientemente estandarizado por ASTM. Generalmente, la proporción de modo mixto se determina mediante el brazo de palanca del útil de ensayo. No obstante, para un modo mixto determinado, esta longitud se establece mediante expresiones aproximadas o mediante la resolución de un proceso iterativo para una ecuación compleja. En el presente trabajo se propone una solución exacta para la determinación de esta longitud del brazo de palanca. La expresión propuesta se compara con las dos expresiones incluidas en la norma ASTM para la determinación del modo mixto en el ensayo MMB. De dicha comparación se concluye que la solución aquí propuesta determina la longitud del brazo de palanca con mayor precisión además de expresarse de forma más simple.

1. INTRODUCCIÓN

El ensayo habitualmente conocido como MMB (Mixed-Mode Bending test) es el ensayo más comúnmente utilizado para el estudio de la iniciación y crecimiento de grietas interlaminares en modo mixto I/II en compuestos de matriz polimérica reforzada con fibras. Este ensayo fue inicialmente propuesto, y posteriormente modificado, por Reeder y Crews (1990 y 1992) y ha sido recientemente normalizado por ASTM (2003 y 2004). En la Fig. 1 se muestra un esquema del ensayo MMB donde la longitud de la probeta es $2L$, su anchura es b y su espesor es $2h$. La grieta inicial, o pre-grieta, de longitud a_0 se localiza en el plano medio de la probeta de manera que ésta se divide simétricamente en dos brazos o vigas de espesor h. Previo a realizar el ensayo, la longitud del brazo de palanca, c, y la distancia entre el rodillo de carga y el punto de aplicación de la carga en la probeta, d, deben ser determinadas para obtener la iniciación y crecimiento de la grieta interlaminar según el modo mixto deseado. No obstante, y según lo dispuesto en la norma ASTM, la distancia entre el rodillo de carga y el punto de aplicación de carga en la probeta, d, se fija según la mitad de la longitud de la probeta, es decir, $d = L$. De esta forma, se fuerza a la grieta interlaminar a propagarse según un modo mixto el valor del cual sólo depende de la longitud del brazo de palanca c.

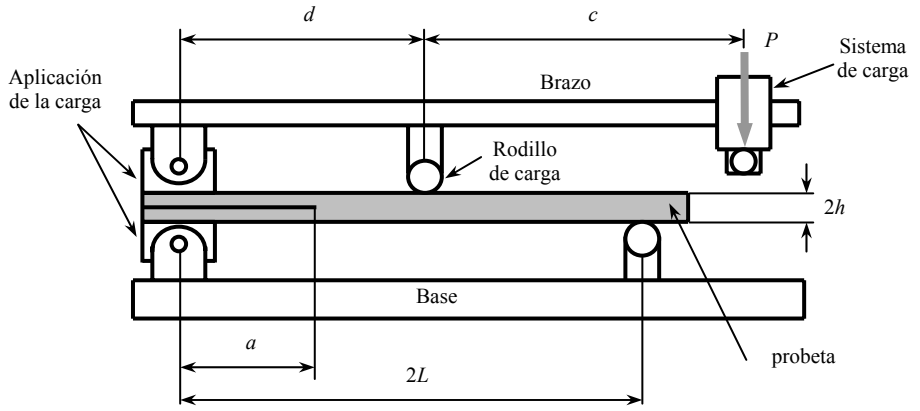


Fig. 1 - Esquema del ensayo MMB.

En base a la teoría de vigas modificada (Hashemi *et al*. 1990 y Kinloch *et al*. 1993), las expresiones propuestas por la norma ASTM (2004) para determinar las componentes en modo I y modo II de la tasa de liberación de energía, G_{I} y G_{II} respectivamente, para el ensayo MMB vienen dadas por:

$$G_{\mathrm{I}} = \frac{12P^2\left(a+\chi h\right)^2\left(3c-L\right)^2}{16b^2E_{1\mathrm{f}}h^3L^2} \tag{1}$$

$$G_{\mathrm{II}} = \frac{9P^2\left(a+0.42\chi h\right)^2\left(c+L\right)^2}{16b^2E_{1\mathrm{f}}h^3L^2} \tag{2}$$

donde P corresponde a la carga aplicada, a es la longitud de grieta y $E_{1\mathrm{f}}$ es el módulo de elasticidad de la probeta en la dirección de la fibra medido a flexión. El parámetro χ corresponde al factor de corrección de la longitud de grieta e incluye el hecho de que la flexibilidad de la probeta en la punta de la grieta no es cero. Su expresión matemática corresponde a:

$$\chi = \sqrt{\frac{E_{11}}{11G_{13}}\left(3-2\left(\frac{\Gamma}{1+\Gamma}\right)^2\right)} \tag{3}$$

El parámetro Γ, parámetro de corrección del módulo transversal, se define como:

$$\Gamma = 1.18\frac{\sqrt{E_{11}E_{22}}}{G_{13}} \tag{4}$$

Tomando en cuenta el hecho de que generalmente la componente III de la tasa de liberación de energía se puede menospreciar, la tasa total de energía de liberación, G, y el modo mixto, G_{II}/G, se pueden calcular como:

$$G = G_{\mathrm{I}} + G_{\mathrm{II}} = \frac{3P^2\left(4(a+\chi h)^2(3c-L)^2 + 3(a+0.42\chi h)^2(c+L)^2\right)}{16b^2E_{1\mathrm{f}}h^3L^2} \tag{5}$$

$$\frac{G_{\mathrm{II}}}{G} = \frac{3(a+0.42\chi h)^2(c+L)^2}{4(a+\chi h)^2(3c-L)^2 + 3(a+0.42\chi h)^2(c+L)^2} \tag{6}$$

2. OBTENCIÓN DEL MODO MIXTO EN EL ENSAYO MMB

De acuerdo a la norma ASTM (2004), la longitud del brazo de palanca c para un modo mixto determinado, G_{II}/G, se obtiene de forma aproximada según:

$$c = 8\frac{\sqrt{3+9\left(\frac{G_{\mathrm{II}}}{G}\right)+3\left(\frac{G_{\mathrm{II}}}{G}\right)\left(1-\frac{G_{\mathrm{II}}}{G}\right)}}{39\left(\frac{G_{\mathrm{II}}}{G}\right)-3}L \tag{7}$$

Para una mayor precisión en la determinación de la longitud del brazo de palanca según G_{II}/G, la norma propone una solución alternativa basada en el proceso iterativo de resolución de la ecuación (6). Concretamente, en la norma se propone la siguiente ecuación obtenida mediante el ajuste de la mencionada solución iterativa:

$$\begin{aligned} c = &\left(0.167 + 0.000137\left(\frac{a}{\chi h}\right)^2 - 0.108\sqrt{\ln\left(\frac{a}{\chi h}\right)}\left(\frac{G_{\mathrm{II}}}{G}\right)^4\right)L \\ &+\left(\frac{-1400 + 0.725\left(\frac{a}{\chi h}\right)^2 - 141\ln\left(\frac{a}{\chi h}\right) - 302\ln\left(\frac{G_{\mathrm{II}}}{G}\right)}{219 - 5000\frac{G_{\mathrm{II}}}{G} + 55\ln\left(\frac{a}{\chi h}\right)}\right)L \end{aligned} \tag{8}$$

Según la misma norma, la ecuación anterior tiene un precisión del ± 1 % en el rango definido por 15 % < G_{II}/G < 95 % y $3\chi h < a < 15\ \chi h$. No obstante, la complejidad en su evaluación y utilización es patente.

A pesar de que en la norma se proponen una solución aproximada y una solución de ajuste a un proceso iterativo, es posible obtener directamente de la ecuación (6) una solución exacta para el cálculo de c en función de G_{II}/G. Dicha expresión es la que aquí se propone como solución exacta para el cálculo del brazo de palanca c en función del modo mixto. Ésta viene dada por:

$$c = \frac{12\beta^2 + 3\alpha + 8\beta\sqrt{3\alpha}}{36\beta^2 - 3\alpha}L \tag{9}$$

donde

$$\alpha = \frac{1-\frac{G_{II}}{G}}{\frac{G_{II}}{G}} = \frac{G_I}{G_{II}} \tag{10}$$

$$\beta = \frac{(a+\chi h)}{(a+0.42\chi h)} \tag{11}$$

3. COMPARACIÓN ENTRE LAS DISTINTAS EXPRESIONES

A fin de ilustrar la ventaja del uso de la ecuación propuesta en la determinación del modo mixto en el ensayo MMB, se lleva a cabo una comparación con las dos expresiones propuestas por la norma (ASTM 2004) (ecuaciones (7) y (8)). Con este propósito, se considera una probeta unidireccional de fibra de carbono y resina epoxi con las fibras orientadas en la dirección de propagación de la grieta interlaminar. Las propiedades elásticas del material se han tomado en referencia a las propiedades elásticas de una lámina unidireccional de pre-impregnado HTA/6376C, compuesto carbono/epoxi de uso común en la industria aeronáutica. Las propiedades de dicho material se resumen en la Tabla 1. La geometría de la probeta, de acuerdo a las directrices de la norma ASTM, viene dada por una anchura b = 20 mm, una longitud de probeta $2L$ = 150 mm y un espesor determinado por un número total de capas igual a 24. Este número total de capas supone un espesor de probeta $2h$ = 3.12 mm. La delaminación inicial, o pre-grieta, se considera situada en el plano medio de la probeta y su longitud inicial igual a a_0 = 25 mm. Con ánimo de simplificación, el módulo de elasticidad de la probeta en la dirección de la fibra medido a flexión se tomado igual al módulo de rigidez de la lámina en la dirección de la fibra, es decir, $E_{1f} = E_{11}$.

E_{11} (GPa)	$E_{22} = E_{33}$ (GPa)	$\nu_{12} = \nu_{13}$	ν_{23}	$G_{12} = G_{13}$ (GPa)	G_{23} (GPa)
120	10.5	0.30	0.51	5.25	3.48

Tabla 1. Propiedades elásticas de la lámina unidireccional HTA/6376C.

Para la comparación de las distintas ecuaciones se establece una variación del modo mixto deseado dentro del rango definido por ASTM, es decir, el valor deseado de G_{II}/G varía entre 0.15 y 0.95. Para cada valor de G_{II}/G considerado, se determina la longitud del brazo de palanca c de acuerdo a cada una de las tres ecuaciones ((7), (8) y (9)). Los valores de c así calculados son utilizados para obtener el modo mixto resultante mediante la ecuación (6), la cual es la expresión válida para el cálculo de G_{II}/G. De esta manera, el modo mixto resultante para cada una de las tres ecuaciones (ecuación **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**: ASTM aproximada; ecuación (8): ajuste ASTM y ecuación (9): solución propuesta) se puede representar en función del modo mixto deseado. En la Fig. 2 se muestra para las tres ecuaciones la variación del modo mixto resultante en función del modo mixto deseado. En los tres casos se ha considerado que la longitud de grieta corresponde a la longitud de grieta inicial, es decir a_0 = 25 mm.

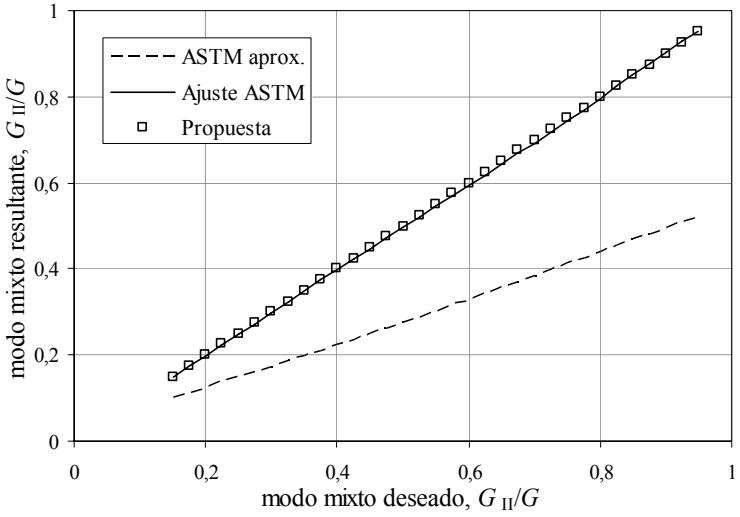


Fig. 2 - Modo mixto resultante versus modo mixto deseado según las distintas ecuaciones.

En la figura anterior, se puede observar que en el caso de la ecuación (8) o el de la ecuación aquí propuesta la proporción entre el valor deseado y el valor resultante de G_{II}/G está próxima a la unidad. Por el contrario, mediante el uso de la ecuación (7) esta proporción dista considerablemente de la unidad. Esto se puede observar con mayor claridad en la Fig. 3, donde se muestra la variación de la diferencia relativa entre los valores deseado y resultante de G_{II}/G en función del valor deseado de G_{II}/G para cada ecuación.

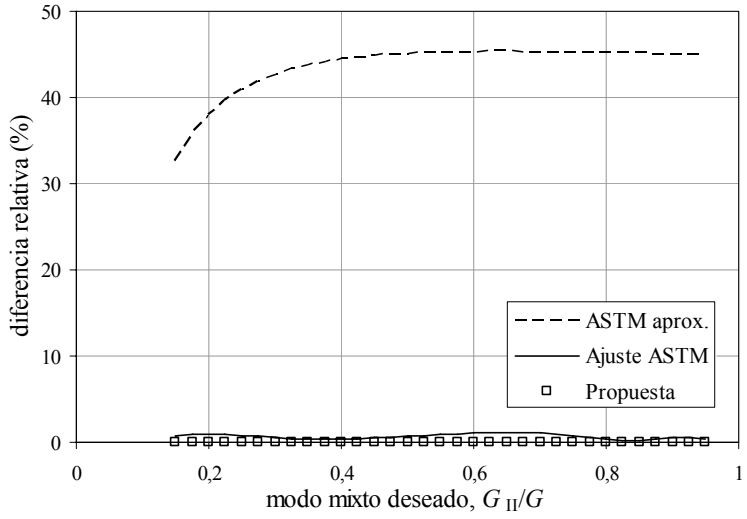


Fig. 3 - Diferencia relativa versus modo mixto deseado según las distintas ecuaciones.

En la figura se puede observar que, como era de esperar, la diferencia relativa entre los valores deseado y resultante del modo mixto para la ecuación (7) es importante, entre 32.5 y 45 %. Por lo que respecta a las ecuaciones (8) y (9), la diferencia relativa está próxima a cero en ambos casos. No obstante, mientras que la ecuación aquí propuesta es exacta y por consiguiente la diferencia relativa en este caso es exactamente cero, esto no es así para la solución iterativa propuesta por la norma. En este caso, se puede apreciar cierta diferencia relativa entre los valores deseado y resultante de G_{II}/G, si bien esta diferencia no es superior al 2 %.

Con el fin de observar la posible dependencia de la diferencia relativa observada para la ecuación (8) con la longitud de grieta y anchura de probeta, se han considerado dos probetas más con la misma longitud y anchura que la anteriormente descrita pero con mayor número de capas. En este caso, el número total de capas para cada probeta es de 30 y 36 capas, lo que corresponde a unos espesores de probeta $2h$ = 3.90 mm y $2h$ = 4.68 mm, respectivamente. Asimismo, para cada probeta se consideran dos longitudes de grieta distintas. La primera longitud corresponde a la longitud de grieta inicial según la norma ASTM a_0 = 25 mm y es común para las tres geometrías de probeta. La segunda longitud considerada, longitud final de grieta a_f, corresponde a la máxima longitud de grieta dentro del rango de validez de la solución iterativa propuesta por la norma ($a < 15\ \chi h$). Así, para el caso de la probeta con 24 capas en total esta longitud es a_f = 40 mm, para la probeta con 30 capas esta longitud se toma como a_f = 50 mm y finalmente, a_f = 60 mm para la probeta con 36 capas. Las diferencias relativas para la solución iterativa de ASTM y la aquí propuesta para las dos longitudes de grieta de las probetas con 24, 30 y 36 capas en total se muestran en las Fig. 4 a 6, respectivamente.

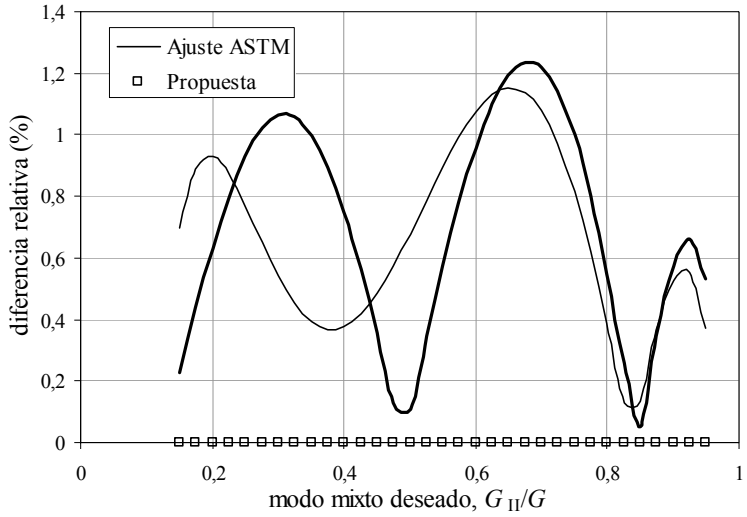


Fig. 4 - Diferencia relativa versus modo mixto deseado para las ecuaciones (8) y (9), probeta con 24 capas. En trazo fino se representan los valores correspondientes a a_0 y en trazo grueso los correspondientes a a_f.

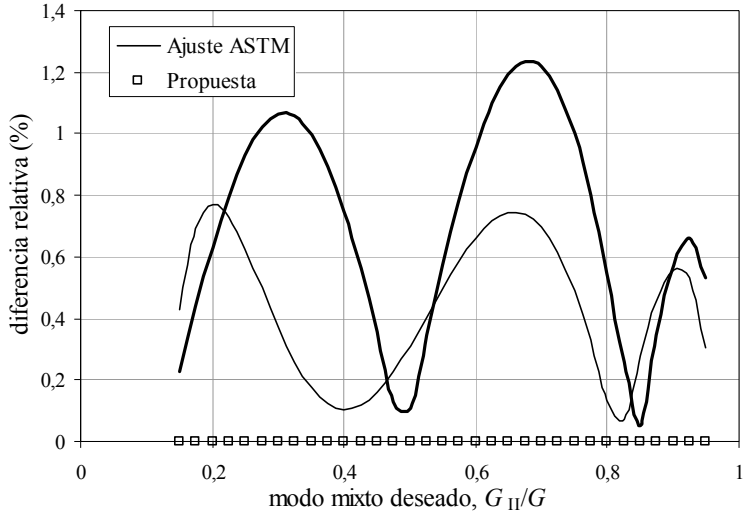


Fig. 5 - Diferencia relativa versus modo mixto deseado para las ecuaciones (8) y (9), probeta con 30 capas. En trazo fino se representan los valores correspondientes a a_0 y en trazo grueso los correspondientes a a_f.

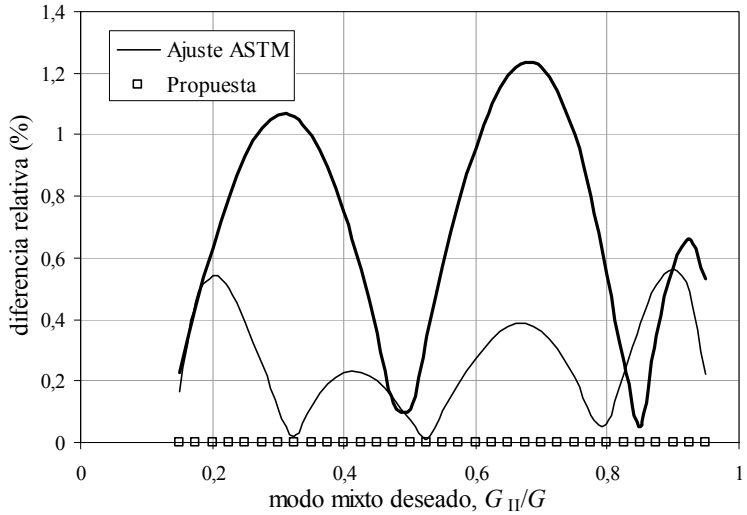


Fig. 6 - Diferencia relativa versus modo mixto deseado para las ecuaciones (8) y (9), probeta con 36 capas. En trazo fino se representan los valores correspondientes a a_0 y en trazo grueso los correspondientes a a_f.

En las figuras anteriores se puede observar como para las tres probetas consideras la diferencia relativa para la ecuación aquí propuesta es exactamente cero independientemente de la longitud de grieta. Asimismo, se puede observar que para la solución iterativa de la norma esta diferencia difiere de cero para los tres espesores de probeta analizados y las dos longitudes de grieta consideradas por probeta. Para cada

espesor de probeta se observa que la diferencia relativa de la solución iterativa depende de la longitud de grieta considerada. Comparando las figuras entre sí, se puede observar que las curvas en trazo grueso, las correspondientes a a_f, son idénticas. Sin embargo, las curvas en trazo fino, las correspondientes a a_0, son completamente distintas, tanto en forma como en valor. Esto indica que para la ecuación (8) existe una clara dependencia de la diferencia relativa con la proporción a/h. No obstante, la diferencia relativa no supera en ningún caso el 1.4 %.

4. CONCLUSIONES

En el presente estudio se ha mostrado que el valor del modo mixto resultante en el ensayo MMB puede diferir considerablemente, hasta un 45 %, del valor deseado del modo mixto en función de la ecuación considerada para el cálculo de la longitud del brazo de palanca c. Para el caso del ajuste a la solución iterativa propuesto por la norma ASTM presenta diferencias relativas muy pequeñas, inferiores al 1.5 %, y dependientes de la proporción a/h. No obstante, la inconveniencia de esta expresión radica en su complejidad y en sus rangos de validez. Por el contrario, la solución exacta aquí propuesta presenta la ventaja de ser simple a la vez que exacta para cualquier valor de longitud de grieta a, espesor de probeta h y modo mixto.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha financiado por el proyecto del Plan Nacional de Materiales: MAT2003-09768-C03-01

REFERENCIAS

ASTM D 6671-01 (2003). Standard test method for mixed mode I-mode II interlaminar fracture toughness of unidirectional fibre reinforced polymer matrix composites, en *Annual Book of ASTM Standards, vol. 15.03*. Philadelphia (USA).

ASTM D 6671/D 6671M-04 (2004). Standard test method for mixed mode I-mode II interlaminar fracture toughness of unidirectional fibre reinforced polymer matrix composites. en *Annual Book of ASTM Standards, vol. 15.03*. Philadelphia (USA).

HASHEMI, S. Y KINLOCH. A.J., Williams JG. (1990). The analysis of interlaminar fracture in uniaxial fiber-polymer composites. *Proc. Royal Soc. London Series A-Mathematical Physical and Eng. Sci.*, 427(1872), pp. 173-199.

KINLOCH, A.J., WANG, Y., WILLIAMS, J.G., Y YAYLA, P. (1993). The mixed-mode delamination of fiber composite-materials. *Composites Sci Technol*.,47(3), pp. 225-237.

REEDER, J.R. Y CREWS, J.H. (1990). Mixed-mode bending method for delamination testing. *AIAA Journal*,28(7), pp. 1270-1276.

REEDER, J.R. Y CREWS, J.H. (1992). Redesign of the mixed-mode bending delamination test to reduce nonlinear effects. *J Compos Technol Res*., 14(1), pp.12-19.

Efecto de las características físico-geométricas de las traviesas de hormigón monobloque en el comportamiento eléctrico de la superestructura de vía de ferrocarril para AVE

I. A. Carrascal, J. A. Casado, J. A. Polanco y F. Gutiérrez-Solana
Departamento de Ciencia e Ingeniería del Terreno y los Materiales,
Universidad de Cantabria, España.

RESUMEN

Las modernas superestructuras de vía de ferrocarril incorporan traviesas de hormigón monobloque reforzadas, con armaduras pretensadas o postensadas, y dotadas de un sistema de sujeción elástico que efectúa la fijación de los carriles por los que discurren los trenes a alta velocidad. La superestructura, desde el punto de vista de los materiales, es completamente heterogénea dado que se compone de carriles, armaduras y anclajes de acero, traviesas soporte de hormigón y componentes poliméricos que aportan tenacidad y amortiguamiento de vibraciones mecánicas al conjunto, además de favorecer el aislamiento eléctrico del mismo. Ésta última propiedad es de suma importancia dado que, para garantizar un adecuado funcionamiento de las señales de comunicación y de seguridad viaria, es necesario establecer el aislamiento eléctrico entre los dos hilos del ferrocarril, principalmente cuando sobre la vía existan condiciones ambientales de humedad extremas. En este trabajo se ha estudiado el comportamiento eléctrico de la superestructura de vía en sus condiciones reales de instalación y trabajo. Para ello, se han determinando las características aislantes del sistema global por medio de ensayos normalizados que reproducen condiciones ambientales de lluvia intensa. Los resultados han sido interpretados a partir de las propiedades físicas del hormigón de las traviesas (grado de porosidad, densidad y capacidad de absorción de agua) y a partir de la distribución de las armaduras metálicas en el interior de las mismas, indicando la gran relevancia que muestran estos dos aspectos en el aislamiento eléctrico de la vía.

1. INTRODUCCIÓN

La electrificación de las líneas y los sistemas de señalización cada vez más sofisticados hacen necesario que los carriles actúen como conductores de corrientes eléctricas de diversas características. Por consiguiente, los componentes de la superestructura han debido adaptarse a una nueva función de aislamiento entre los dos hilos, independientemente de las condiciones atmosféricas. Este hecho ha propiciado la sustitución de componentes metálicos de las sujeciones por otros fabricados con nuevos materiales sintéticos de elevadas prestaciones mecánicas y de elevado aislamiento eléctrico, entre los que destaca la poliamida [1].

Estudios previos realizados para la optimización del sistema de sujeción del AVE Madrid-Barcelona [2], desde el punto de vista de la resistencia eléctrica de la sujeción, apenas aportaron información alguna de cómo podrían influir los componentes individuales de la misma en este parámetro. Los resultados obtenidos en los ensayos previos fueron muy aleatorios, variando, por ejemplo, para dos sistemas de sujeción que emplean el mismo tipo de anclaje y de tope aislante, piezas que, a priori, parecen las más influyentes en el comportamiento eléctrico del sistema, entre valores de 1.34 y 22.48 kΩ. Esta disparidad motivó la realización de un estudio más profundo que ayude al conocimiento de comportamiento eléctrico del conjunto de la superestructura de vía.

El carácter higroscópico de los componentes poliméricos que conforman la sujeción, tiene una gran influencia en su resistencia eléctrica [3]. Se comprobó, inicialmente, el efecto que la humedad de estos componentes pudiese tener sobre la resistencia del sistema. Para ello, se ensayo un conjunto con componentes secas y otro con componentes con un contendido de humedad en torno al 3 %. La variación entre las dos disposiciones fue pequeña, alcanzando un valor del 5 %, aproximadamente.

La traviesa está fabricada en base a un hormigón, pretensado en unos casos y postensado en otros. El hormigón es un material poroso y permeable, es decir, en estado seco, sus huecos están vacíos y solo contienen aire, que no es conductor, pero cuando aquél se humedece, ya sea por la lluvia u otro procedimiento, sus poros empiezan a saturarse favoreciéndose, de este modo, el paso de la corriente eléctrica a través de su masa. En base a esta idea, se pensó que la naturaleza porosa y permeable del hormigón podría estar relacionada con la resistencia eléctrica del conjunto por lo que se trató de hallar alguna relación entre las propiedades físicas del hormigón de la traviesa, porosidad (P) y permeabilidad (K), y las propiedades conductoras del conjunto de sujeción.

2. MATERIAL ENSAYADO

El estudio se realizó sobre los componentes de la superestructura de vía instalados en el tren de alta velocidad Madrid-Barcelona.

La variable en estudio fue la traviesa, fijándose todos los componentes de la sujeción, placa de asiento, placa acodada, anclaje y clip. Se seleccionó una traviesa de cada una de las siete fábricas suministradoras homologadas, es decir, que se contó con diseños diferentes de traviesa en las que se embebió, en todos los casos, el mismo anclaje.

Las traviesas fueron identificadas por los códigos F1 a F7. Los componentes que se repitieron en la totalidad de los ensayos fueron los siguientes:

- Anclaje: tipo VAPE suministrado por Sujeciones de Vía
- Placa de asiento: fabricada en TPE y suministrada por DYF
- Tope aislante: Placa acodada ligera A2, fabricada en PA 6.6 + 35 % FG y suministrada por MONDRAGÓN
- Clip elástico: suministrado por REDALSA

3. METODOLOGÍA

Para la determinación de resistencia eléctrica del sistema se siguieron las prescripciones indicadas en la UNE-EN 13146-5:2003 [4]. Se montan dos cupones de carril sobre una traviesa completa, con los componentes de la sujeción nuevos según la configuración indicada en la Figura 1. Para la medida de la resistencia eléctrica se conectan los dos cupones de carril, aislados entre sí, por medio del circuito indicado en la misma figura.

Todo el conjunto se humedece mediante rociado de agua con pulverizadores. Se mide la resistencia eléctrica entre los dos hilos de la traviesa (R = V/I), entre los que circula una corriente alterna, mientras se pulverizaba agua durante dos minutos con unas ciertas propiedades de presión, caudal y disposición geométrica. La medición de la resistencia se prolonga durante los 8 minutos posteriores a la finalización del riego, para completar un total de 10 minutos de ensayo. La operación se repite tres veces sobre el mismo sistema, dejando transcurrir 24 horas entre cada uno de los ensayos para conseguir el secado exterior de los componentes que intervienen.

Los parámetros de ensayo empleados son:

- Conductividad del agua utilizada (γ): 20-80 mS/m
- Tª del agua: 10-20 ºC y Tª ambiente: 15-30 ºC
- Caudal de agua por cada pulverizador (q): 8 l/min;
- Cono de rociado: de 100º a 125 y boquilla de diámetro 3.6 mm
- Corriente alterna (AC): 30 V RMS y 50 Hz

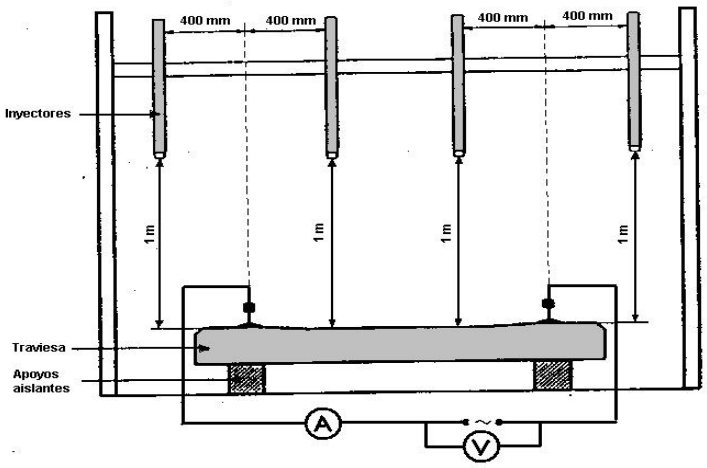


Fig. 1. Configuración del ensayo de resistencia eléctrica

A partir de la resistencia mínima obtenida en cada uno de los tres ensayos (R_γ^i), se calcula la resistencia eléctrica corregida (R_C^i) por medio de la expresión:

$$R_C^i = k_\gamma \cdot R_\gamma^i \quad (1)$$

donde k_γ es el factor de corrección empleado por la conductividad del agua, $k_\gamma = 0{,}03 \cdot \gamma$.

Con los tres valores de resistencia corregidos, por cada ensayo, se obtiene la resistencia eléctrica característica del sistema de sujeción (R) como la media de todos ellos:

$$R_C = \frac{\sum_1^3 R_C^i}{3} \tag{2}$$

La especificación mínima para la resistencia eléctrica característica del sistema es de 5 kΩ, según se indica en la Especificación Técnica para el suministro de sujeciones [5].

La determinación de la porosidad se realizó siguiendo las especificaciones indicadas en la Especificación Técnica para el suministro de traviesas [6].

El estudio comenzó con la extracción de sendos testigos de cada una de la traviesas ensayadas de acuerdo a UNE EN 12504-1: 2001 [7]. La extracción se realizó por medio de una sonda sacatestigos provista de una broca de 80 mm de diámetro.

Para la obtención de la porosidad los testigos son secados hasta obtener una masa constante, M_1. Las muestras secas se colocaron horizontalmente y sumergidas hasta la mitad en un recipiente parcialmente lleno de agua corriente entre 15 y 20 ºC. Transcurridas 24 horas, las muestras se sumergen en agua hasta 5 mm por encima de la generatriz superior de las mismas. Y tras 48 horas, las muestras se retiran y se determina, primero, su peso hidrostático, M_2, para, a continuación, obtener el peso saturado, M_3, habiéndose limpiado previamente el testigo para eliminar todo el agua superficial.

La porosidad expresa la relación entre el volumen de huecos y el volumen aparente. Por tanto, considerando que a la temperatura de ensayo la densidad del agua se puede considerar igual a la unidad, la porosidad podría expresarse por:

$$P = \frac{M_3 - M_1}{M_3 - M_2} \cdot 100 \tag{3}$$

A partir de los valores obtenidos también se puede determinar la densidad aparente de los testigos como la relación entre la masa seca y el volumen aparente de los mismos.

$$D_a = \frac{M_1}{M_3 - M_2} \tag{4}$$

La determinación de la permeabilidad frente al agua se hizo siguiendo las indicaciones de la UNE 83309:1990 EX [8]. De los testigos empleados en la determinación de la porosidad se cortaron probetas de 100 mm de altura, que fueron secados hasta peso constante. Posteriormente, se sellaron lateralmente, mediante la aplicación de silicona en caliente, asegurando la no pérdida de agua y se aplicó a cada probeta una presión inicial de 300 seguida de una segunda de 700 kPa durante 24 horas cada una de ellas. Tras el ensayo se procedió a la rotura longitudinal de la probeta, siguiendo las especificaciones indicadas en la norma UNE 83-306-85 [9]. Inmediatamente después de la rotura se calcularon las profundidades media y máxima de penetración de agua.

A partir del valor de la profundidad media de penetración se puede obtener el coeficiente de permeabilidad. K, por medio de la expresión de Valenta [10]:

$$K = \frac{x^2 \cdot P}{2 \cdot \sum_1^i t_i \cdot h_{ri}} \tag{5}$$

donde: x es la profundidad media de penetración de agua expresada en m
P es la porosidad de la probeta en tanto por uno
h_{ri} es la carga hidráulica de cada ciclo expresada en m de columna de agua
t es el tiempo de cada ciclo de presión expresado en s

Por último se midió, sobre el plano, la mínima distancia existente entre la armadura y el armazón metálico que envuelve la vaina del anclaje embebida en el seno de la traviesa.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Los resultados alcanzados en el primero de los ensayos con cada una de las traviesas se muestran en la Fig. 2. Un resumen de los resultados obtenidos se refleja en la Tabla 1, donde se han calculado los valores de la resistencia inicial (R_0), la resistencia remanente al cabo de los 10 min de ensayo (R_R) y la resistencia mínima (R), media de los tres ensayos realizados, así como sus valores corregidos, R_{0C}, R_{RC} y R_C.

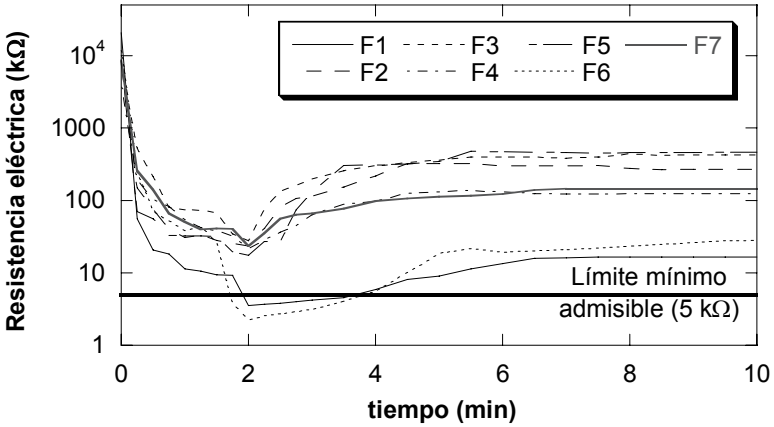


Fig. 2 Evolución de la resistencia eléctrica en el primer riego

Parámetro	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7
R_0 (kΩ)	9937.8	6814.0	6968.9	3398.2	5385.1	6511.7	6716.1
R_{0C} (kΩ)	10882	7461.3	7630.9	3721.0	5896.7	7130.3	7354.1
R_R (kΩ)	15.37	131.30	357.28	145.25	182.0	16.34	181.57
R_{RC} (kΩ)	16.83	143.78	391.22	159.05	199.28	17.89	198.82
R (kΩ)	4.67	14.37	26.97	20.59	15.54	2.05	22.27
R_C (kΩ)	5.12	15.74	29.53	22.55	17.01	2.24	24.38

Tabla 1. Resultados de los ensayos de resistencia eléctrica

El análisis de los resultados conduce a la observación de valores totalmente anárquicos, oscilando entre valores que superan en un 500 % la especificación mínima y valores que en alguno de los casos no llegan a alcanzar ese valor mínimo exigido de 5 kΩ. También se ha comprobado que la resistencia inicial del conjunto apenas influye en la resistencia mínima tras el riego, como puede verse en el ajuste lineal realizado en la Fig.

3, en el que sólo se consiguió una correlación entre las dos variables de 0.433. Sin embargo, entre la resistencia mínima y remanente el coeficiente de correlación alcanzó el valor de 0.914, lo que indica un buen ajuste entre los dos parámetros.

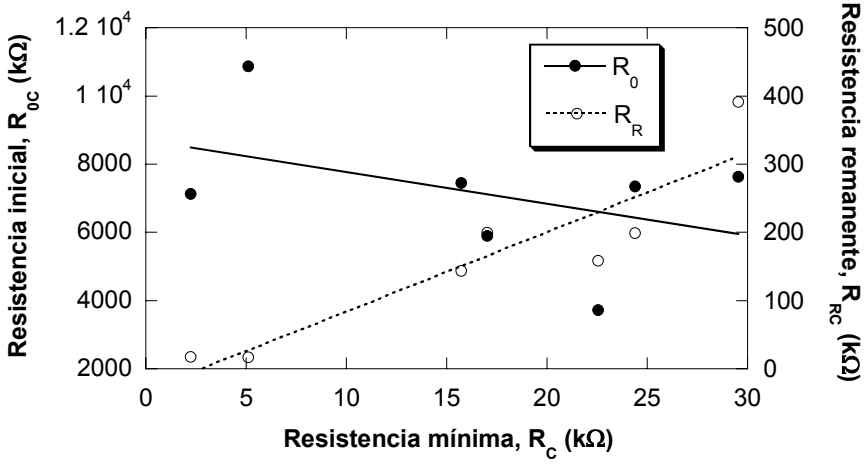


Fig. 3. Relación entre las resistencias mínima, inicial y remanente

En el gráfico de la Fig. 4 se representa la relación existente entre la resistencia eléctrica mínima del conjunto frente a la porosidad del hormigón de la traviesa y la densidad aparente del mismo, así como un ajuste lineal de los datos.

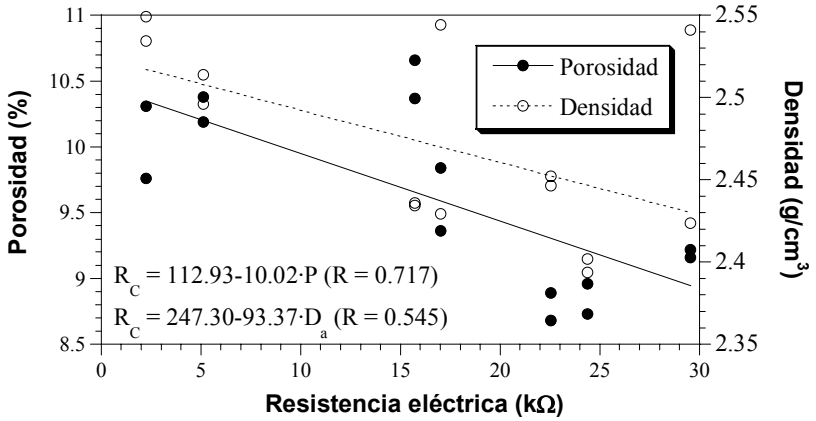


Fig. 4. Relación entre la resistencia eléctrica, la porosidad y densidad aparente

En ninguno de los dos ajustes se puede hablar de una buena correlación, observándose una tendencia a incrementarse la resistencia eléctrica a medida que decrecen tanto la porosidad como la densidad.

En la Fig. 5 se representa la relación existente entre las profundidad de penetración media y máxima y la resistencia eléctrica mínima del sistema de sujeción para los diferentes tipos de traviesa. De la misma forma, en la Fig. 6 se muestra la evolución de la resistencia eléctrica mínima frente al coeficiente de permeabilidad K.

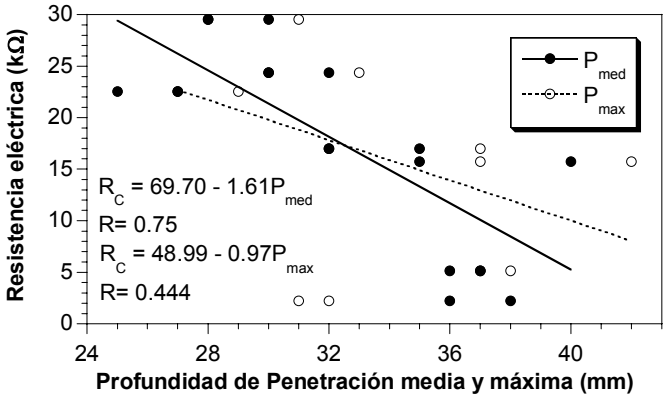


Fig. 5. Relación entre la resistencia eléctrica y la porosidad y densidad aparente

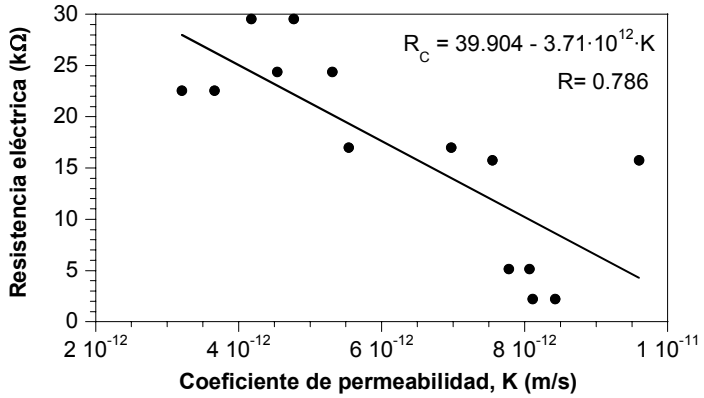


Fig. 6. Relación entre la resistencia eléctrica y el coeficiente de permeabilidad

En el caso de la penetración máxima se muestra una ligera tendencia a disminuir para conseguir un aumento en la resistencia eléctrica, pero el ajuste lineal realizado presenta una correlación muy baja, no superando el valor de 0.45. En el caso de la penetración media, la correlación entre las dos variable mejora sustancialmente, manteniendo la misma tendencia y alcanzando el valor de 0.75 y todavía mejora más para el caso del coeficiente de permeabilidad, en el que se consigue una correlación cercana al 0.79, convirtiéndose en el parámetro físico del hormigón que mejor se relaciona con la resistencia eléctrica del conjunto de la sujeción, disminuyendo la resistencia a medida que se incrementa el valor del coeficiente de permeabilidad del hormigón de la traviesa.

Para comprobar la posible relación entre los parámetros constructivos o geométricos de las traviesas, como es la distancia existente entre la chapa externa del anclaje y la armadura, se representan los valores de resistencia eléctrica del conjunto frente a la distancia mínima entre el anclaje y la armadura, tal como se muestra en el gráfico de la Fig. 7. Se vuelve a constatar, al igual que ocurría en el caso de las propiedades físicas del hormigón, una cierta tendencia, que de alguna forma confirma un aumento de la resistencia eléctrica mínima del conjunto con el aumento de la distancia entre anclaje y armadura.

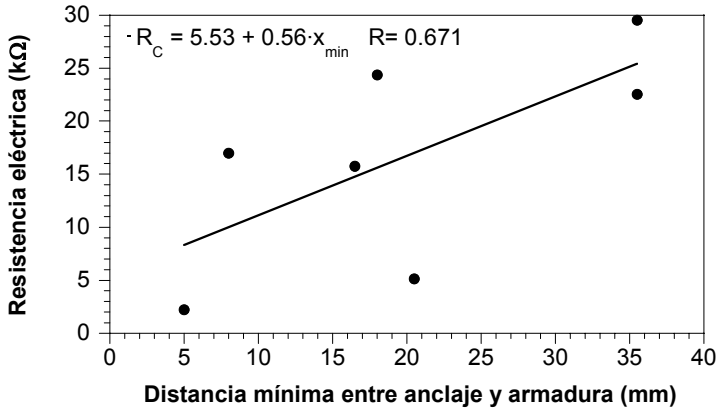


Fig. 7. Relación entre R_C y la distancia mínima entre el anclaje y la armadura

5. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo permiten concluir que la traviesa tiene una enorme importancia en el comportamiento eléctrico de la superestructura de vía. Por un lado, sin cambiar los componentes de la sujeción e intercambiando solamente la traviesa se obtiene resultados que varían entre 2.3 y 30 kΩ, siendo, el límite establecido por la especificación española de 5 kΩ. Y, por otro lado, se ha encontrado correlación entre la naturaleza del hormigón que conforma la traviesa y la disposición de sus armaduras con la resistencia eléctrica del conjunto. La resistencia eléctrica del conjunto disminuye a medida que se incrementa la porosidad y permeabilidad del hormigón de la traviesa, así como, cuando se reduce la mínima distancia existente entre el anclaje y la armadura de la traviesa.

REFERENCIAS

[1] ALIAS, J, VALDES, A. La vía de ferrocarril. Ed. Bellisco. Madrid. 1990
[2] CARRASCAL, I. CASADO, J.A., POLANCO, J.A. y GUTIÉRREZ-SOLANA, F. Optimización y control de comportamiento de sujeciones para vías de ferrocarril de alta velocidad. Informe Técnico. Universidad de Cantabria, Octubre 2004.
[3] CARRASCAL, I. CASADO, J.A., POLANCO, J.A. y GUTIÉRREZ-SOLANA, F. Absorption and difusión of humidity in fiber-glass reinforced polyamide. Polymer Composites. Aceptado y pendiente de publicación.
[4] UNE-EN 13146-5. Aplicaciones ferroviarias. Vía. Métodos de ensayo de los sistemas de fijación. Parte 5: Determinación de la resistencia eléctrica. 2003.
[5] GIF. Pliego de bases para el suministro de sujeciones. 1999.
[6] GIF. Pliego de bases para el suministro de traviesas. 1999.
[7] UNE EN 12504-1. Ensayos de hormigón en estructuras. Parte 1: Testigos. Extracción, examen y ensayos a compression. 2001.
[8] UNE 83309 EX. Determinación de la prof. de penetración de agua bajo presión. 1990
[9] UNE 83-306. Ensayo de hormigón. Rotura por tracción indirecta. 1995.
[10] VALENTA, O. The permeability and the durability of concrete in aggressive conditions. Commission Internat. des Grands Barrages. Q 39 R 6. Montreal. 1970

Influencia de la sílice y la alúmina sobre las propiedades mecánicas y la fiabilidad de materiales compuestos base clinker Pórtland

N. Antón
Departamento de Construcción y Agronomía. Área de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. E.P.S. de Zamora. Universidad de Salamanca.

F. Velasco, J.M. Torralba
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica.
Universidad Carlos III de Madrid.

RESUMEN

En este trabajo se evalúa el comportamiento mecánico de dos tipos de clinkeres (blanco y gris) reforzados con distintos óxidos, como la sílice y la alúmina (3, 6 y 9% de adición en peso). El procesado de estos materiales compuestos incluyó la mezcla en molino de bolas, la compactación isostática en frío (en bolsa húmeda) a 180 MPa y la sinterización a 1400ºC en aire. En todos los casos, se determinaron como propiedades mecánicas, la dureza y la resistencia a flexión en tres puntos. Para poder explicar el comportamiento de estos materiales, se llevaron a cabo medidas de densidad, porosidad y fiabilidad. Se emplearon tanto la microscopía óptica como la electrónica para interpretar las posibles reacciones entre las adiciones empleadas y las matrices cementicias.

1. INTRODUCCIÓN

En todos los materiales, pero especialmente en los cerámicos, existe una relación estrecha entre las materias primas, el procesado, la microestructura (O´Donnell et al. 1995) y su comportamiento mecánico. Para el empleo de un elemento cerámico, se hace necesario caracterizar perfectamente el material y conocer su resistencia. Las cerámicas poseen un típico comportamiento frágil (Miranzo et al. 1984, Anderson 1989). Esta fragilidad y su baja fiabilidad, comparada con los materiales metálicos, elevan los costes de producción. Su empleo queda restringido por su fiabilidad, siendo esencial la simulación de su comportamiento en servicio. La aparición de materiales compuestos de matriz cerámica menos frágiles y más fiables, amplia los campos de utilización de estos materiales.

La aplicación óptima del material vendrá determinada por sus valores mecánicos y su fiabilidad. La dureza y la resistencia a flexión son los parámetros más usados para la selección de materiales cerámicos, dadas su simplicidad, información suministrada y sus correlaciones con el resto de propiedades (McColm 1990). La resistencia depende del tamaño de grano, la porosidad y los defectos estructurales, que se ven influidos por el procesado. Las grietas actúan como zonas de concentración de esfuerzos, mientras que la influencia de los poros dependerá de la forma, distribución, cantidad y cercanía a

otros defectos (grietas, límites de grano). Los resultados mecánicos de un material perfectamente caracterizado presentan una cierta dispersión, no totalmente imputable al procedimiento de ensayo normalizado (Pintado 1995), sino debidas a un comportamiento estadístico y aleatorio. La fiabilidad estudia este comportamiento estadístico, para lo cual se emplea, entre otras, la ley de distribución de Weibull (Lamon 1990). Los poros, inclusiones y defectos (de rugosidad y superficiales) influyen sobre la fiabilidad y la resistencia del material. La falta de detección de algunos defectos superficiales y de volumen, responsables del fallo del componente, dificulta la evaluación de la fiabilidad.

Los valores típicos de módulo de Weibull para materiales compuestos reforzados con fibras oscilan entre 2 y 15 y para cerámicos policristalinos se amplía el intervalo hasta 25. Existen estudios que relacionan la resistencia a flexión y fiabilidad de distintos materiales compuestos de matriz cerámica de SiC (Danzer et al. 1990), Al_2O_3/ZrO_2 (Duan 1995), etc. Existen estudios de fiabilidad sobre materiales base clínker Pórtland reforzados con Al_2O_3 y SiC (Torralba et al. 1996), encontrando que se ajustaba a una distribución de Weibull con valores del módulo que oscilaban entre 8 y 15.

El clínker Pórtland está básicamente compuesto por dos terceras partes de silicatos de calcio (70% en peso), y el resto son combinaciones de óxidos de aluminio, hierro y otros elementos. Se obtiene mediante un proceso denominado clinkerización (Gaspar-Tebar 1989) y su carácter cerámico permite procesarlo mediante la tecnología de polvos (Antón et al. 2000).

El objetivo de este trabajo se centra en la determinación de la fiabilidad de este tipo de materiales, así como valorar la influencia de otras propiedades sobre el comportamiento fiable. Estos materiales podrían emplearse para refractarios, económicos y de baja temperatura, basándonos en su respuesta resistente y fiable.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La mezcla de los dos clínkeres Pórtland puros (gris y blanco) y los dos tipos de adiciones (alúmina y sílice en cantidades del 3, 6 y 9% en peso) para conseguir las diferentes composiciones, se realizó por vía seca en un molino de bolas durante 30 minutos,. Se emplearon como mezcladores bolas de acero inoxidable de 10 mm de diámetro, la relación en peso entre el material y las bolas fue de 1/5. El grado de homogeneidad de las distintas mezclas se inspeccionó mediante microscopía óptica. En la Tabla 1 quedan reflejadas las composiciones de los materiales base y las características de las adiciones.

Las mezclas cerámicas se encapsularon en moldes de poliuretano y se eliminó el aire. Posteriormente, las muestras fueron conformadas mediante un proceso de compactación isostática en frío (CIP) en bolsa húmeda a 180 MPa. Las distintas composiciones se sinterizaron 1400ºC durante 20 minutos. Las muestras se mecanizaron hasta unas dimensiones de 3mmx3mmx25mm para realizar los ensayos de flexión en tres puntos. Con el objeto de ver la influencia del tipo de procesado sobre los materiales, se realizaron muestras de control (únicamente de clinker gris puro) mediante moldeo y un ciclo de sinterización hasta 1400ºC, para determinar la resistencia a flexión y la fiabilidad.

La densidad de sinterizado se determinó con una balanza de 0,0001g de precisión, mediante el método de Arquímedes (MPIF Standard 42-86), empleando un sellante de densidad conocida para evitar el contacto con el medio de inmersión. La porosidad de los materiales estudiados se midió mediante un programa de análisis de imagen, intentando conseguir el máximo contraste entre el material y la porosidad. La dureza evaluada fue la Vickers (1 kg). Para evaluar la resistencia a flexión se empleó la ecuación de Navier (MPIF Standard 41-91). Se realizaron al menos 25 ensayos sobre cada material para determinar un valor medio de la resistencia a flexión y fiabilidad. Para la determinación de ésta última se emplearon cuatro estimadores de probabilidad de fallo: Fj = j/ (n + 1), Fj=(j-0,3)/(n+0,4), Fj=(j-0,5)/(n) y Fj=(j-3/8)/(n+0.25).

Composición	**Clínker Portland blanco** (Valenciana de Cementos)	**Clínker Portland gris** (Portland Valderrivas)
Por óxidos	$\%SiO_2$ 22,90 $\%Al_2O_3$ 6,60 $\%Fe_2O_3$ 0,30 %MgO 0,94 $\%SO_3$ 0,92 %CaO 67,70 %CaO libre 0,70 $\%K_2O$ 0,10 %Pérd. al fuego 0,58	$\%SiO_2$ 20,24 $\%Al_2O_3$ 6,09 $\%Fe_2O_3$ 3,51 %MgO 1,11 % Sulfatos 1,34 %CaO 65,72 %CaO libre 1,21 %Pérd. al fuego 0,14
Mineralógica	$\%C_3S$ 53,87 $\%C_2S$ 25,10 $\%C_3A$ 16,98 $\%C_4AF$ 0,912	$\%C_3S$ 63,18 $\%C_2S$ 12,13 $\%C_3A$ 10,20 $\%C_4AF$ 10,68
Aditivos	**Al_2O_3**	**SiO_2**
	Calidad APC (99,9%) 2011-325< 2µm, densidad: 3,9 g/cm^3. Alcoa (Brasil)	Amorfa. HP 240, densidad: Ø<15µm, 20 2,65 g/cm^3. Crosfield Chemicals (UK)

Tabla 1. Composiciones de los clínkeres utilizados y características de los aditivos empleados.

Se emplearon microscopía óptica convencional y electrónica de barrido, con objeto de determinar los fenómenos producidos durante la sinterización de los materiales y el cambio microestructural y evaluar la posible influencia de estos sobre el comportamiento resistente y fiable de los materiales.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La densidad y la porosidad de los materiales estudiados quedan reflejadas en la Tabla 2. En la Figura 1 se muestran los resultados de dureza para los materiales a la temperatura de sinterización. Los resultados obtenidos para la resistencia a flexión quedan reflejados en la Figura 2. En los casos estudiados se muestra una mejora con respecto a los

materiales base. En la Figura 3 se representan los módulos de Weibull obtenidos para los ensayos de resistencia flexión en tres puntos. En los materiales base clínker blanco se produce una mejora con respecto al módulo de Weibull obtenido para el material base, contrariamente a lo que ocurre en los base clínker gris, aunque sus valores son buenos.

Material	Clinker Portland gris		Clinker Portland blanco	
	$D_{sint.}(g/cm^3)$	Porosidad (%)	$D_{sint.}(g/cm^3)$	Porosidad (%)
Clinker puro	3,08	2,52	2,90	2,74
+3% Al_2O_3	3,09	3,90	3,25	3,26
+6% Al_2O_3	3,11	3,27	3,09	3,92
+9% Al_2O_3	3,12	2,57	3,20	3,27
+3% SiO_2	3,13	1,09	3,24	0,46
+6% SiO_2	3,16	0,62	3,28	0,57
+9% SiO_2	3,38	1,03	3,32	0,38

Tabla 2. Densidad y porosidad de los materiales estudiados.

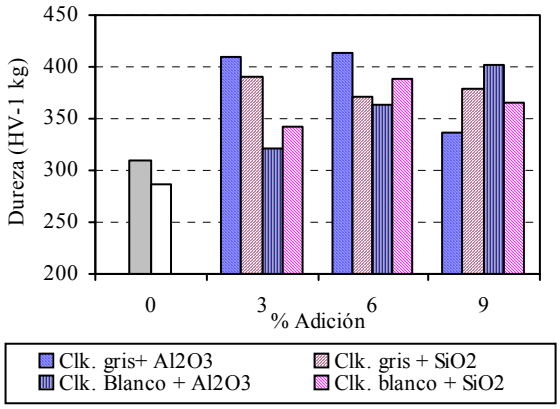


Figura 1. Dureza de los materiales con adiciones de sílice y alúmina.

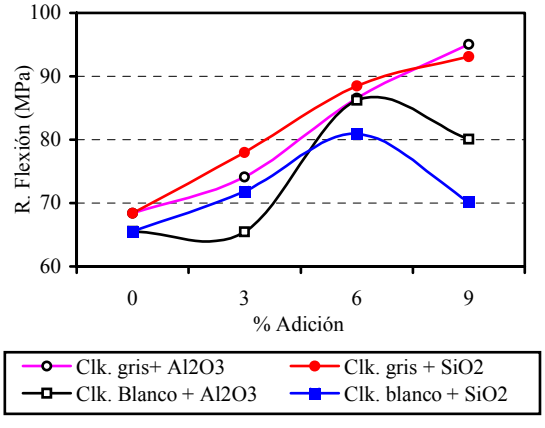


Figura 2. Influencia de la cantidad de aditivos sobre la resistencia a flexión para las dos series.

En general, se observa un aumento en la dureza de los materiales con respecto a los materiales base (Figura 1). El incremento en la cantidad de alúmina en el clínker gris produce un aumento en la dureza del material obtenido, alcanzando un máximo para el 6% de alúmina y la disminución para el 9%. El efecto es similar sobre la matriz de clínker blanco. El aumento de dureza de estos materiales se debe al aumento en la cantidad relativa de fases más ricas en alúmina como puede ser el C_3A (McColm 1990), que se integran dentro de la estructura. Parece producirse, la formación de una mayor cantidad de fases ricas en sílice (Figuras 4), de menor tamaño (Figuras 4c y 4d) que las originales (Figuras 4a y 4b). Esto podría suponer una disminución en la dureza, pero la fases ricas en alúmina son más duras (McColm, 1990) y se produce un aumento global en la dureza. La sílice también produce un

endurecimiento con respecto a los materiales base, no tanto por la formación de más fases ricas en sílice (Figuras 5 y 6a) como por un aumento en la densidad y una notable disminución de la porosidad (Tabla 2). Este hecho se ve favorecido por la presencia de sinterización con fase líquida (Antón et al. 2000).

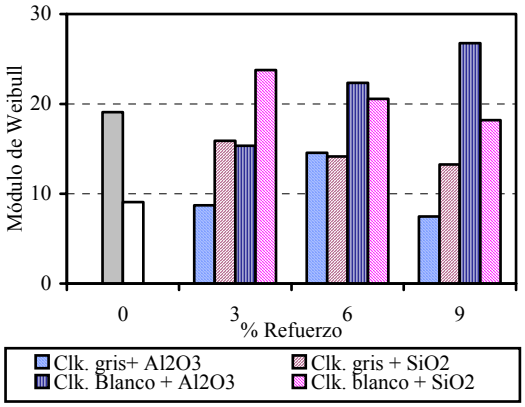


Figura 3. Influencia de la cantidad de refuerzo sobre el módulo de Weibull para las dos series

La mayor cantidad relativa de fases ricas en sílice (Figura 5) tiene más importancia a la hora de evaluar la resistencia a flexión en tres puntos. Se produce un incremento en la resistencia a flexión dentro de intervalo estudiado (Figura 2). Este incremento está relacionado con el aumento en la densidad de los materiales (Tabla 2), además de la influencia de la porosidad y el redondeo de la misma, debida a la sinterización con fase líquida que se produce en todas las muestras. La importancia de la composición del material base queda patente: el comportamiento no depende tanto del material adicionado como del material base. Para los materiales base clínker gris, se produce un incremento en la resistencia a la flexión hasta (95 MPa aprox.) para ambas adiciones.

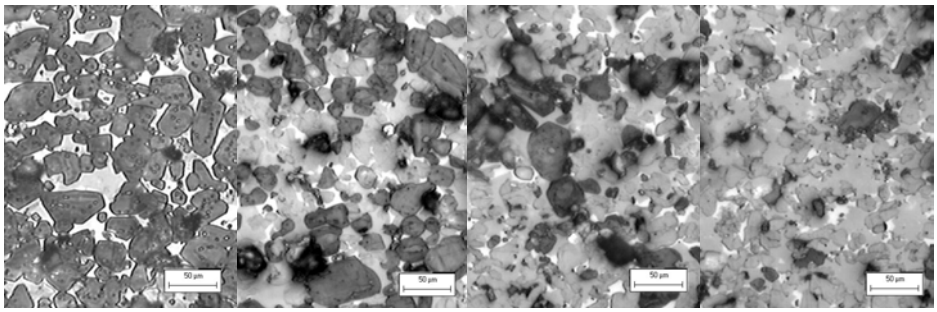


Figura 4. Microestructuras de los materiales base clínker gris con alúmina: a) clínker puro, b) con un 3%, c) con un 6% y d) con un 9% de adición. Ataque Acético/Etanol.

Los módulos de Weibull relativos a los materiales base clínker gris disminuyen, mientras que se produce el efecto contrario para los materiales base clínker blanco (Figura 3). Aún así, el material con el 6 % de alúmina conjuga unos buenos valores de resistencia a flexión y fiabilidad. Este óxido se integra dentro de la estructura dando lugar a mayor cantidad de fases ricas en alúmina, de carácter intersticial (Figura 4), aumentando su resistencia pero a la vez creando una mayor cantidad de zonas de propagación de grietas en conjugación con la porosidad. Para los materiales base clínker blanco con alúmina se produce un aumento tanto de la resistencia a flexión

como del módulo de Weibull. Los materiales con un 6 y un 9% de alúmina muestran unas buenas propiedades combinadas de resistencia a flexión (Figura 2) y fiabilidad (Figura 3). Los elevados valores de fiabilidad muestran que las microestructuras obtenidas son homogéneas y bien distribuidas, acompañadas de una baja porosidad (Figura 6). En este caso queda plenamente demostrada la influencia positiva de la alúmina sobre el clínker blanco, presentando los materiales con adición un aspecto más compacto y homogéneo (Figuras 6b y 6d). Esto se produce por el efecto de la alúmina al reaccionar por difusión con la matriz de clínker blanco y formar mayor cantidad de fase intersticial, al igual que para la otra serie de materiales (Figura 4).

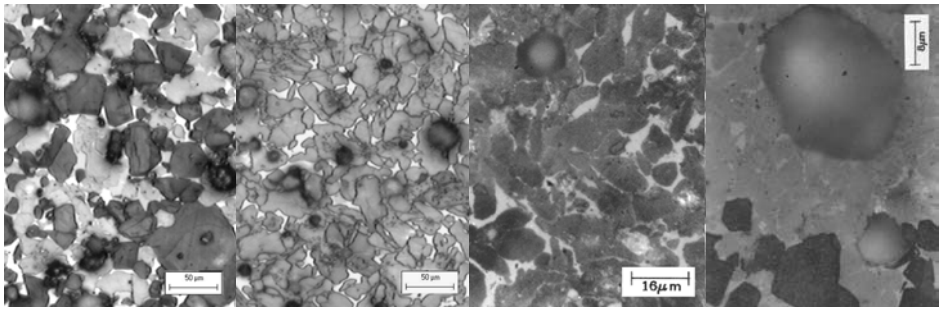


Figura 5. Microestructuras de los materiales base clínker gris con sílice: a) con 3%, b) con un 9%, c) detalle del material con un 9% de sílice donde se observa el cambio a una morfología de fase más alargada y d) detalle de la porosidad asociada a la difusión producida durante la sinterización. Ataque Acético/Etanol.

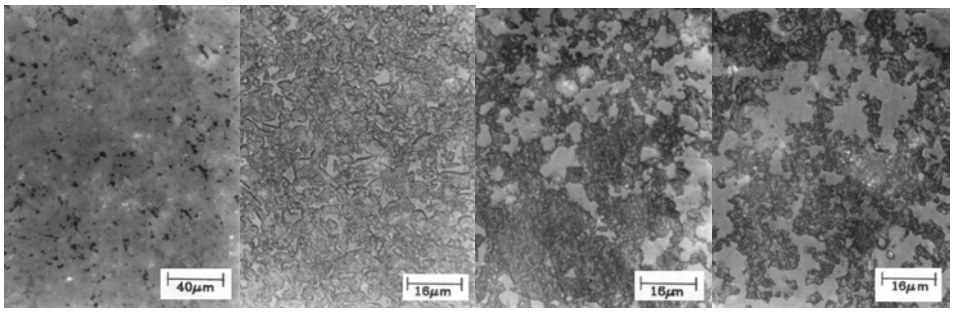


Figura 6. Microestructuras de los materiales base clínker blanco con adición de sílice y alúmina: a) clínker puro (sin ataque), b) con un 9% de sílice, c) con un 6% de alúmina y d) con 9% de alúmina. Se produce una disminución en el tamaño de las fases más ricas en sílice (oscuras). Ataque Acético/Etanol.

El módulo de Weibull disminuye con respecto al clínker gris puro según aumenta el contenido en refuerzo. La introducción de sílice en la estructura hace que existan más puntos susceptibles de posible ruptura, haciendo que cambie la morfología de las fases a formas más alargadas (Figura 5) lo que parece provocar una disminución en su fiabilidad. Aunque la fiabilidad disminuye al aumentar el contenido en sílice, los valores que se obtienen son buenos comparados con un material cerámico convencional (Danzer et al. 1990). Esto es síntoma de que la forma de las fases y la porosidad (Figura 5) influyen más sobre la fiabilidad que sobre la resistencia a la flexión.

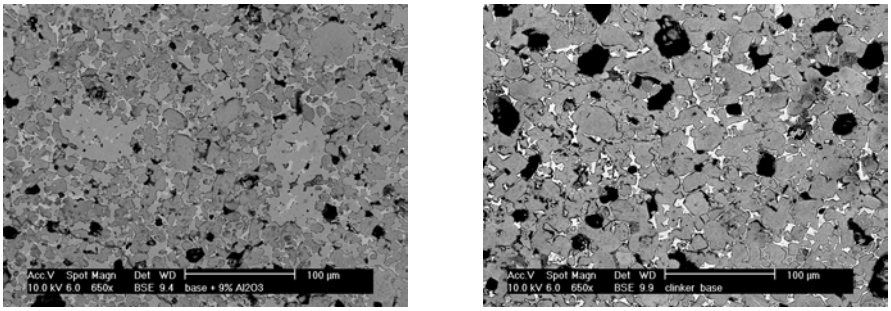


Figura 7. Microscopía electrónica de alguno de los materiales estudiados: a) clínker gris con un 9% de alúmina y b) clinker puro. Ataque Acético/Etanol.

Lo más destacable de estos materiales compuestos de matriz cerámica es su alto módulo de Weibull y su elevada resistencia a flexión, como puede verse en los resultados finales (Figuras 3 y 4). Incluso se llegan a conseguir módulos cercanos a 30 (clinker blanco con 9% de alúmina), muy altos comparados con los cerámicos convencionales (entre 5 y 15) y con coeficientes de correlación superiores al 90%. El resto de los materiales, como el clínker gris con 3% de sílice, clínker blanco con 6% de alúmina y 3, 6 y 9% de sílice, presentan valores del módulo por encima de 18. El estimador de fallo más adecuado resultó ser el Fj=(j-0,5)/(n), para la mayoría de los casos. En cuanto a la resistencia a flexión, los valores obtenidos superan a los materiales cementicios convencionales como pavimentos de cemento (55 MPa), cemento sin reforzar y reforzado con distintas fibras poliméricas y cerámicas (Nieto et al.1990).

T=1400ºC	Porosidad (%)	Rf (MPa)	Módulo de Weibull	
Clk +0,35w/c	3,50	32,12	**Fj = j/ (n + 1)**	3,80
			Fj=(j-0,3)/(n+0,4)	4,09
			Fj=(j-0,5)/(n)	4,34
			Fj=(j-3/8)/(n+0.25)	4,18
Clk +0,4w/c	4,29	33,55	**Fj = j/ (n + 1)**	4,00
			Fj=(j-0,3)/(n+0,4)	4,29
			Fj=(j-0,5)/(n)	4,52
			Fj=(j-3/8)/(n+0.25)	4,37
Clk +0,45w/c	4,49	33,14	**Fj = j/ (n + 1)**	5,89
			Fj=(j-0,3)/(n+0,4)	6,31
			Fj=(j-0,5)/(n)	6,68
			Fj=(j-3/8)/(n+0.25)	6,44

Tabla 3. Propiedades de los materiales moldeados y sinterizados.

Para comprobar la influencia de la porosidad, se moldearon y sinterizaron pastas de cemento con cuatro relaciones agua/clinker (0,35, 0,4 y 0,45) con objeto de comprobar su resistencia y fiabilidad (Tabla 3), manteniendo las dimensiones citadas. Se comprobó que los valores resistentes y fiables disminuían con la porosidad frente a las muestras sinterizadas. También en este caso el estimador de probabilidad más adecuado resultó ser el Fj=(j-0,5)/(n). Luego este estimador se adapta perfectamente a este tipo de materiales al margen del procesado y la composición.

4. CONCLUSIONES

El clínker Pórtland puede ser una buena materia prima para la fabricación de refractarios de bajo coste, tanto por sus propiedades mecánicas como de su fiabilidad.
La alúmina y la sílice reaccionan con ambas matrices, mediante un fenómeno de sinterización con fase líquida y difusión, con una disminución general de la porosidad.
La resistencia a flexión y la dureza de la mayoría de los materiales aumentan con la cantidad de aditivo respecto a los materiales base. La porosidad y la morfología de las fases son dos de las variables que más influyen sobre la fiabilidad. Ambas son consecuencia de la sinterización reactiva y con fase líquida que se produce.
A excepción del material moldeado, el resto de los materiales estudiados presentan módulos de Weibull superiores a los de los materiales cerámicos convencionales. El estimador de probabilidad más adecuado para estos materiales fue el Fj=(j-0,5)/(n).

REFERENCIAS

ANDERSON, R.M (1989) Testing Advanced ceramics. Advanced Materials & Processes, 3 pp. 31-36

ANTÓN, N. GAMBOA, R. AMIGÓ, V. Y TORRALBA. J.M. (2000) Liquid phase sintering of CMCs based on clinker Portland. J. Europ. Ceram. Soc.20, 12, pp. 2215-2224.

ANTÓN, N., VELASCO, F. GORDO, E. Y TORRALBA, J.M. (2001) Statistical approach to mechanical behaviour of ceramic matrix composites based on portland clinker. Ceram. Intern., 27, pp. 391-399.

DANZER, R., PROB, J., SCHUBERT, H. Y PETZOW G. (1990) Statistical treatment of brittle fracture and tensile testing of ceramics en Proceedings de International Conference en Powder Metallurgy (PM´90). pp.118-123.

DUAN, K., MAI, Y.W. Y COTTERELL, B. (1995) R curve effect on strength and reliability of toughtened ceramic materials J. Mater. Sci., 30 pp. 1405 - 1408.

GASPAR-TEBAR, D. (1989) Cementos: Situación actual y tendencias futuras en Seminario sobre nuevos materiales. Madrid.

LAMON, J. (1990) Ceramics reliability: Statitical analysis of multixial faillure using the Weibull aproach and the multiaxial elemental strength model. J. Am. Ceram. Soc. 73 (8) pp. 2204-2212.

MCCOLM, I.J. (1990) Ceramics Hardness. Ed. Plenum Press. New York.

MIRANZO, P. Y MOYA, J.S. (1984) Elastic/Plastic indentation in ceramics: a fracture toughness determination method. Ceram. Intern.10 pp. 147-152.

NIETO, M.I. Y MARI, E.A. (1990) Situación actual y perspectivas del uso de fibras de vidrio para el refuerzo de materiales cementicios. Bol. Soc. Esp.Cerámica y Vidrio, 29, pp. 331-337.

O´DONNELL, H.L, READEY, M.J. Y KOVAR, D. (1995) Effect of glass additions on the indentation strength behaviour of alumina. J. Am. Ceram. Soc. pp. 849-856.

PINTADO, J.M. (1995) Dos aspectos fundamentales en la utilización de materiales compuestos: caracterización mecánica y fallo. Jornadas Técnicas sobre Materiales Estructurales para la Defensa. Madrid.

TORRALBA, J.M, VELASCO, F., RUIZ-ROMÁN, J.M., CAMBRONERO, L.E.G. Y RUIZ-PRIETO, J.M. (1996) Mechanical behaviour and reliability of sintered portland clinker reinforced with Al_2O_3 and SiC. Intern. Ceram. Rev. Interceram 45 pp.315-318.

Comportamiento frente a durabilidad de cementos belíticos, obtenidos a partir de cenizas de centrales térmicas.

A. Moragues, M. F. Tallafigo.
E.T.S. I. Caminos, Canales y Puertos. Dep. Ingeniería Civil: Construcción. UPM.

I. Segura.
Dep. Sistemas. Instituto de Automática Industrial – CSIC. Madrid.

S. Goñi, A. Guerrero.
Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja – CSIC. Madrid.

J. S. Dolado.
Centro Tecnológico LABEIN. Bilbao.

RESUMEN

El presente trabajo trata de evaluar el comportamiento frente a durabilidad de cementos belíticos obtenidos a partir de cenizas de centrales térmicas. Para establecer dicho comportamiento se ha estudiado su estructura porosa y su influencia en la capacidad de transporte a través del material de iones agresivos. Se ha elegido el ensayo de migración frente a iones cloruros para determinar el coeficiente de difusión del material. Para establecer la influencia que en dicho parámetro pudiera tener la presencia de otros iones se han utilizado como medios agresivos disoluciones de iones cloruro y disoluciones con iones cloruro y sulfato conjuntamente. Se ha evaluado los cambios que en la estructura porosa tiene el paso del agresivo. Los resultados obtenidos muestran un buen comportamiento del nuevo material frente a los iones cloruros. Los parámetros de difusión obtenidos son similares a los de los morteros preparados con el cemento seleccionado como blanco de referencia, a pesar de que estos últimos presentan valores de porosidad significativamente menores.

1. INTRODUCCIÓN

El proceso de fabricación del cemento es uno de los procesos industriales que más cantidad de emisiones de CO_2 produce. La industria global del cemento Pórtland produce alrededor de 1.4 billones de toneladas de CO_2 por año lo que representa el 6% del total de emisiones (27 billones de toneladas/año, en la actualidad). Según la directiva de emisiones de gases con efecto invernadero, de la Unión Europea, a partir del año 2005 se va a establecer un Mercado de Emisiones de CO_2 por el que los países que excedan los límites establecidos en el protocolo de Kyoto, deberán pagar unas tasas. En el caso de Europa, entre los años 2008-2012 hay que reducir un 8% las emisiones respecto a las emitidas en el año 1990. A España se le ha permitido un aumento del 15% respecto a 1990, sin embargo, debido al crecimiento industrial español, actualmente las emisiones han crecido un 32% durante el año 2000,

esperándose un crecimiento del 38% en el año 2010. El coste de la tasa de emisiones que supondrá para la industria del cemento español, pondrá al sector al borde de una crisis económica de gran magnitud.

Del total de CO_2 emitido durante la fabricación de clínker Pórtland, la calcinación de la calcita ($CaCO_3$) para formar CaO es la responsable del 54%, siendo el resto de emisiones debidas a la combustión de fuel (34%) y la electricidad (12%). Se estima que por cada tonelada de cemento Pórtland (considerando una sustitución de 20% de clínker Pórtland por adiciones) se emiten 0.83 toneladas de CO_2. En este sentido, la formación de la fase alita (C_3S) principal componente del clínker Pórtland produce mas emisiones de CO_2 en comparación con la fase belita (C_2S). Pero además las emisiones se pueden reducir aún mas o incluso se puede llegar a emisión 0, si como materia prima se emplean residuos que contengan CaO en su composición, como es el caso de las cenizas volantes de la combustión del carbón de alto contenido en cal.

El grupo de investigación ha puesto a punto un procedimiento de síntesis de un cemento belítico a partir de cenizas volantes de alto contenido en cal y que ha sido objeto de una patente. .Las cenizas han sido obtenidas de muestras efectuadas en la Central Térmica de CERCS (Cataluña) en un período de tiempo de un año. Los datos sobre la composición de la ceniza y del cemento obtenido pueden ser encontrados en las publicaciones del grupo (Guerrero 2000,2004), junto con la caracterización microestructural y mecánica. (Goñi 2004) El comportamiento mecánico del material resultante mejora sensiblemente con el aumento de la temperatura de curado y la utilización de aditivos, hasta el punto de plantear un posible campo de aplicación dentro del marco de los morteros de reparación de base cemento (Mosquera 2002). Este tipo de aplicación implica materiales porosos que permiten el transporte de agua que sube por capilaridad de los niveles freáticos inferiores, y que en caso de no encontrar mecanismos para su salida al exterior determina una pérdida de adherencia entre los dos sustratos. La posibilidad de que algunos iones disueltos determinen patologías bien en el material o en los recubrimientos pude llegar limitar el uso de los mismos. En lo últimos años son muchos los autores que han propuesto métodos para evaluar la capacidad de difusión de distintos iones a través de materiales de base cemento (AASHTO 1986), pero la lentitud del ensayo a determinado la utilización de una fuente de potencial para acelerar el paso de corriente, es decir tratar de medir el coeficiente de difusión a través de un ensayo de migración (Andrade 1993, Andrade 1994, Castellote 1997, Friedman 2004).

En el presente trabajo se ha evaluado el coeficiente de difusión de cloruros en los morteros de cementos belíticos, considerando tanto la presencia exclusiva como agente agresivo de cloruro sódico, como la presencia conjunta de cloruro sódico y sulfato sódico. Se han analizado también los cambios en la porosidad del material después de someterse al ensayo de migración.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales utilizados.

Se ha utilizado el cemento belítico sintetizado por tratamiento hidrotermal en dos pasos, en un primer paso la muestra de ceniza volante de alto contenido en cal se mezcla con agua desionizada y se somete a un pretratamiento hidrotermal en un reactor a una

temperatura de 200º C durante cuatro horas. Posteriormente la fase sólida así obtenida se somete aun calentamiento controlada hasta los 800º C. Más detalles del procedimiento y de la caracterización de la ceniza y el producto obtenido, se pueden encontrar en la bibliografía del grupo investigador.

Con este cemento se han preparado probetas de mortero de 15x30cm. La relación c/ar utilizada ha sido 1/3 y la relación a/c 0,86. Se ha adicionado un 2% en peso de cemento de aditivo comercial reductor de agua (Rehobuilt-1000). Se han seguido, respecto a los tiempos y velocidades de amasado, los referidos en la norma de fabricación de morteros UNE-En 196-1. El procedimiento de compactación ha sido mediante vibración en dos capas, con 30 sg. de vibración por capas, en una mesa de vibración. Las probetas de referencia han sido preparadas con un cemento IV/A (V) y con arena normalizada. Las dosificaciones utilizadas han sido c/ar 1/3 y a/c 0.5, con proceso de fabricación idéntico al anterior. Las probetas se guardaron durante 24 horas en cámara de curado a 25º C y 98% de humedad, para posteriormente curarlas en inmersión a 20º y 40º C.

2.2 Ensayos realizados

Las medidas de porosidad por intrusión de mercurio de mercurio se han realizado en un porosímetro comercial de la casa ThermoQuest, modelo Porosimeter 2000. Se han utilizado muestras aproximadamente de 2 gr. de la parte interior de la probeta, obtenidas por cizallamiento. Las muestras han sido sometidas a un tratamiento previo de no menos de 48h de secado en estufa a 40º C y desgasificación durante 10 minutos a vacío.

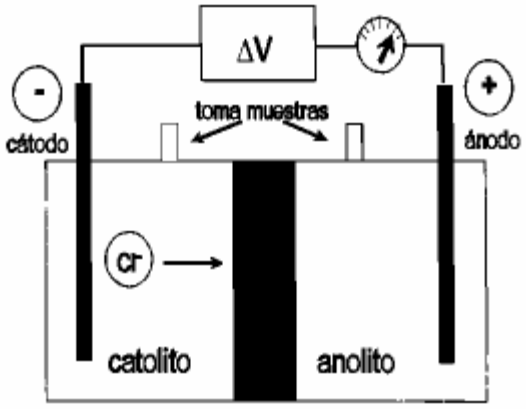


Fig. 1 - Esquema de la célula de migración

Los ensayos de difusión han utilizado el esquema descrito en la Figura 1. La celda esta construida en metacrilato. El volumen del compartimiento del catolito es 1,5 litros, a fin de mantener la concentración prácticamente invariable durante el tiempo del ensayo. El compartimiento del anolito tiene una capacidad de 0,7 litros, a fin de poder determinar pequeñas cantidades del anión. La estanqueidad del conjunto de la célula se consigue mediante la utilización de juntas tóricas y tuercas de presión. La diferencia de potencial se ha obtenido mediante una fuente de corriente Agilent E3612A con control de intensidad y electrodos de acero. La diferencia de potencial utilizado ha sido durante

todo el ensayo de 12V. Se ha controlado la diferencia de potencial real en la disolución mediante un multímetro comercial.

Para la realización de los ensayos, las probetas han sido cortadas en espesores aproximados de 2 cm., mediante una cortadora de disco de diamante, refrigerada con agua. Se han despreciado siempre los 2 cm. superiores de la probeta. La disolución de catolito ha estado formada por disoluciones de ClNa 0,5M y disoluciones de ClNa y SO_4Na 0,5M simultáneamente. El anolito ha sido siempre disoluciones saturadas de $Ca(OH)_2$. Las probetas han estado conservadas en disoluciones saturadas de $Ca(OH)_2$ hasta el momento del ensayo para evitar los procesos de absorción capilar.

Las valoraciones de cloruros se han llevado a cabo mediante un valorador automático Metller DL50, con electrodo Ag/NO_3Ag. La valoración de sulfatos se ha realizado mediante sonda óptica, en el mismo valorador. La valoración se lleva acabo utilizando Thorin como indicador en medio ácido (ph=4).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 Resultados de difusión.

Para calcular los coeficientes de difusión a partir de los ensayos de migración se ha utilizado la ecuación propuesta por Andrade (Andrade, 1993) a partir de la ecuación de Nerst - Plank en estado estacionario:

$$Def = \frac{J_j \cdot RT_1}{z_j \cdot FC_j \cdot a_j \cdot \Delta\Phi} \quad (1)$$

J_i = Flujo de la especie j (mol/cm^2*s).
D_j = Coeficiente de difusión de la especie j (cm^2/s).
C_j = Concentración de la especie j (mol/cm^3).
z_j = Carga eléctrica de la especie j.
R = Constante de los gases (cal/mol*K).
T = Temperatura absoluta (K).
$\Delta\Phi$ = Diferencia de potencial electrostático (V).
a_j = Coeficiente de actividad del ión j.

La variación de los valores de concentración encontrados tanto en la disolución de anolito como de catolito sigue curvas similares a las descritas por otros investigadores, en las que se observan claramente las tres etapas de la difusión:

1 - Etapa inicial, en la que el incremento de concentración es prácticamente despreciable. Se produce la saturación de la probeta y la combinación del ión cloruro.
2 - Aumenta la cantidad de cloruros en el compartimiento anódico y se mantiene prácticamente constante el flujo de cloruros durante un tiempo, por lo que se cumple la hipótesis de estado estacionario.
3 - Disminuye significativamente el aumento de concentración de cloruros y llega a estabilizarse el flujo.

En la figura 2 se ilustran las variaciones encontradas en los ensayos realizados.

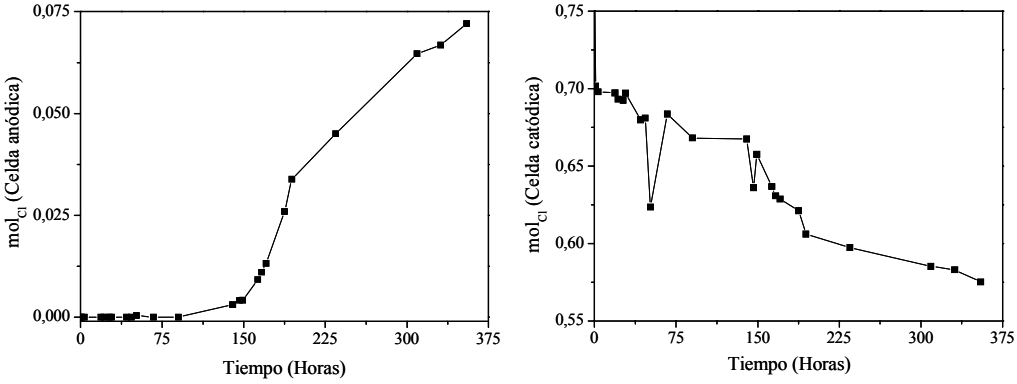


Fig. 2 – Variación de la concentración de cloruros.

Los valores promedios encontrados para el coeficiente de difusión de cloruros en condiciones de flujo estacionario para las distintas temperaturas de curado, se encuentran en la tabla 1

Tabla 1 – Flujo de aniones cloruro y coeficiente de difusión efectivo para los distintos morteros ensayados.

	Belítico 20º C	Belítico 40º C	Blanco 40º C	Blanco 20º C
J_{Cl} (mol/ sg*cm^2)	4,1*10^{-9}	2,9*10^{-9}	7,46*10^{-10}	4,8*10^{-10}
D_{eff} (cm^2/sg)	6,08*10^{-8}	3,46*10^{-8}	1,03*10^{-8}	5,99*10^{-9}

Como puede observarse, los distintos morteros no tienen diferencias significativas, aunque se aprecia una tendencia a presentar una menor difusión en los morteros belíticos curados a mayor temperatura que en los curados a temperatura estándar. Estas diferencias no se manifiestan en los morteros de referencia. Lo más destacado de los resultados encontrados es la escasa diferencia existente entre los valores medidos para los coeficientes de difusión de los morteros preparados con cemento belítico y los morteros de referencia, obteniéndose para ambos, valores dentro del rango habitual encontrado en la bibliografía. Cuando en la disolución están presentes simultáneamente los iones cloruro y sulfatos, los valores tanto de flujo estacionario como de coeficiente de difusión no sufren cambios significativos. Los cambios más representativos lo sufre la intensidad de corriente en la célula, que en las primeras horas del ensayo puede llegar a multiplicarse por cuatro. El aumento de iones en la disolución determina la bajada de resistividad del conjunto del sistema. El que al final se alcancen los mismos valores de flujo estacionario permite afirmar que este parámetro no es determinante para el valor del coeficiente de difusión. .

3.2 Resultados de los ensayos de porosidad.

Los morteros analizados poseen valores de porosidad elevados, superiores al 25% en volumen en todos los morteros estudiados. Las diferencias de porosidad con respecto a

la temperatura no son significativas, pero se aprecia claramente una disminución del tamaño medio de poro cuando aumenta la temperatura, como se aprecia en la figura 3.

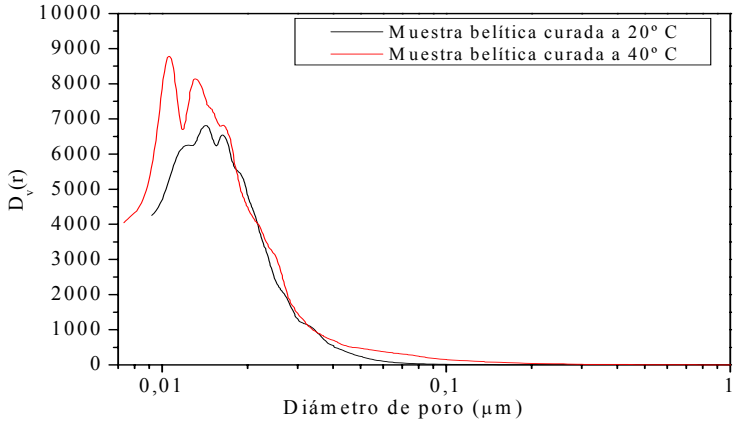


Fig. 3 – Función de distribución de volumen, para dos muestras de mortero belítico curados a diferente temperatura.

Este comportamiento no se observa en los morteros de referencia. Los cambios que se producen en el material son también singulares en el caso de los morteros belíticos cuando se produce la migración de cloruros. Para las dos temperaturas de curado utilizadas se produce siempre un aumento de porosidad y un desplazamiento del radio medio hacia valores más pequeños cuando pasa el ión cloruro, como se aprecia en la figura 4.

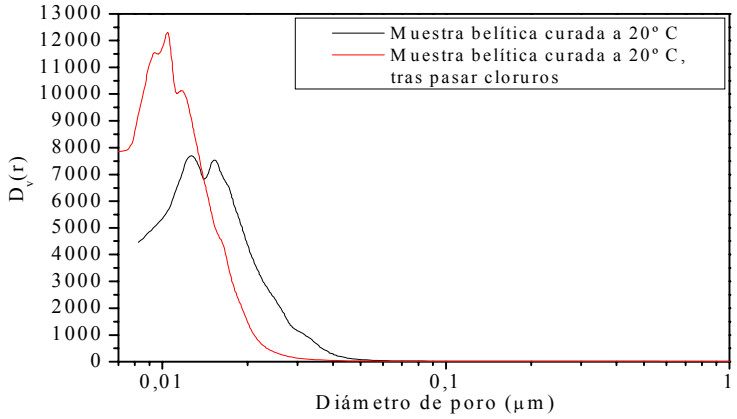


Fig. 4 – Función de distribución de volumen, para dos muestras de mortero belítico antes y después del ensayo de migración de cloruros.

Los cambios en la matriz de los morteros de referencia por el paso de aniones cloruro, son significativamente distintos, como puede verse en la figura 5.

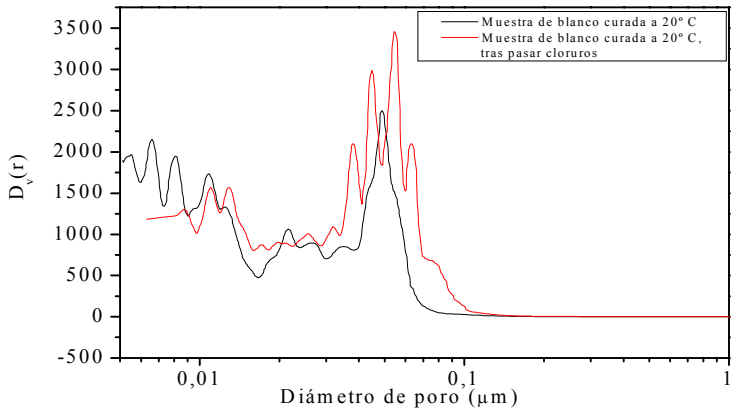


Fig. 5 – Función de distribución de volumen, para dos muestras de mortero de referencia, antes y después del ensayo de migración de cloruros.

El estudio detallado de los cambios en la microestructura porosa por el paso de cloruros, para los distintos diámetros de poro, muestra que son los poros comprendidos en el intervalo de 1 a 0,1 µm, los que sufren una mayor reducción, lo que induce a pensar que son los poros en los que tiene lugar de modo preferente el proceso de migración y que en ellos se produce la precipitación de la sal de Friedel. El volumen de porosidad del material en este rango de tamaños es determinante para su comportamiento frente a difusión. Si se compara el volumen relativo de poros de ese rango, entre los morteros belíticos y los morteros de referencia, se observa que el porcentaje de volumen que representa es similar para los distintos cementos y en ambos casos es poco representativo respecto al valor total

CONCLUSIONES

Los resultados de migración obtenidos nos permiten afirmar que los morteros preparados con cementos belíticos sintetizados a partir de cenizas de centrales térmicas de alto contenido en cal, presentan coeficientes de difusión aceptables y sensiblemente mejores de lo que cabría esperar para los valores de porosidad obtenidos.

La presencia conjunta de cloruros y sulfatos no modifica el coeficiente de difusión frente a cloruros del material, aunque sí modifica la resistividad y el potencial de la celda, lo que podría ser determinante para la velocidad del proceso.

El paso del anión cloruro determina un aumento de porosidad en el material y un desplazamiento hacia un diámetro medio de poro menor, debido a la precipitación de sales en los poros. Los poros que parecen tener más influencia en los procesos de migración, son los que tienen un diámetro comprendido entre 1 y 0,1 µm.

AGRADECIMIENTOS.

El equipo de trabajo quiere dar las gracias a la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología por haber financiado la investigación.

REFERENCIAS

AASHTO T 277-83 (1986). Standard method of test for rapid determination of the chloride permeability of concrete. *American Association of State Highway and Transportation Officials,* 14 edition, pp 1229-1235.

ANDRADE, C. (1993) Calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements. *Cem. Concr. Res.*, 23, pp. 724-742.

ANDRADE, C. et al (1994). Calculation of chloride diffusivity in concrete from migration experiments, in non steady-state conditions. *Cem. Concr. Res.,* 24, pp. 1214-1228.

CASTELLOTE, M. (1997). Aplicación de campos eléctricos para la caracterización de hormigones en relación al transporte de cloruros. *Tesis Doctoral.* Universidad de Zaragoza.

FRIEDMANN, H. et al (2004). A direct meted for determining chloride diffusion coefficient by using migration test. *Cem. Concr. Res.,* 34, pp. 1967-1973.

MOSQUERA, M. J. et al (2002). Pore structure in mortars applied on restoration. . *Cem. Concr. Res.,* 32, pp. 1883-1888.

GOÑI, S. et al (2004). High calcium coal fly ash raw material for synthesizing new low-energy cements. *Proceedings of 8th CAMET/ACI International Conference on Fly ash, Silica fume, Slag and Natural Pozzolans in concrete,* pp 381-94.

GOÑI, S. et al (2000). Dehydratation of pozzolanic products hydro-thermally synthesized from fly ashes. Microstructure evolution. *Mat. Res. Bull.,* 35, pp. 1333-1344.

GUERRERO, A. et al (2004). Belite cement clinker from coal fly ash of high calcium content. Optimization of synthesis parameters. *Env. Sci. Tech.,* 38, pp. 3209-3213.

Study of Compressive Strength of High Performance Concrete Added with Tire Rubber

I.R.F. Martins, J.L. Akasaki
Department of Civil Engineering, São Paulo State University – UNESP, Ilha Solteira – SP, Brazil.

ABSTRACT

With intention to minimize impacts to the environment if it makes constant, in the world-wide scene, the elaboration of studies for the recycling of diverse harmful materials to the sustainable development.
In this focus it is had rubber come from waste tires, which has been object of study of innumerable researches that they aim at, among others applications, to use to advantage part of this enormous potential in the production of concrete.
In diverse countries the High Performance Concrete (HPC) comes more being each used time which had its innumerable advantages, proportionate for the raised values of compressive strength and also which had to the high indices of durability. This work aims at to study and to evaluate the tire rubber addition in the compressive strength of the HPC.
The materials used in the compositions had been: CP II F cement, superplasticizer of finishes generation, active silica, coarse aggregate of basaltic origin, natural sand as fine aggregate and rubber fiber of tires. In the analysis of the obtained results a reduction of the value of compressive strength of the HPC with the rubber tire addition was observed, however the reached platforms reveal satisfactory for its application and still interesting to the preservation of the environment.

1. INTRODUCTION

The quality life of the world-wide population will depend, to the long of the time, each time more the efficiency of the processes of reuse discarded materials, becoming them more efficient in energy aspect and less pollutant, and also of the rational use of the virgin materials, thus contributing with the reduction of the accumulation "garbage" in the globe.

Through the study of the inter-relations, inside one or more productive chains, possibilities improve processes and many times are defined the start of applied research how much to the reuse of deriving materials of a process, in principle had as used, at another process of the same productive chain or not, contributing to the universal sustainable development.

Of this form, with intention to minimize impacts to the environment if it makes constant, in the worldwide scene, the elaboration of studies for the recycling of diverse harmful materials to the sustainable development.

Inside of this approach the discarding of used tires is had, cited amongst others for PAINE, MORONEY and DHIR (2004), which are a great world-wide problem and in forceful way it devastates the environment, mainly due its delayed degradation and to the colossal number of used tires tons that annually are discarded around the world.

However diverse competent agencies have approved laws specify with intention to soften this ambient impact the measure that fight the disordered disposal of the used tires many times creating measured repressive the proper manufacturers of these tires, being able themselves to cite of example the resolution 258 of the National Advice of the Environment (CONAMA) – MINISTÉRIO do MEIO AMBIENTE (1999) and the directive 99/31/CE - CONSIGLIO DELL UNIONE EUROPEA (1999).

Thus the rubber come from used tires has been object of study of innumerable research inside of the most different areas of interest, which aim at to secure advantages of part this enormous potential. In this line, inside of the including field of civil engineering, diverse researchers study the addition of these scraps in the production of concrete.

The studies of the addition of rubber scraps of used tires, inside of engineering, had been developed first for the asphalt cement, later for the concrete ones of Portland cement and more recently to the high performance concretes.

OLIVARES and BARLUENGA (2004) had studied the tire rubber fibers addition in the behavior of the High Performance Concrete (HPC) how much its performance to the fire and had evidenced an advance in the capacity of resistance to the fire of the HPC with the rubber addition.

The HPC is that one that have high mechanics resistance; above 40 MPa according to METHA and MONTEIRO (1994); which must be enough to receive the requests imposed in the project, and definitively it must reveal durable to the long of the time, characterizing itself also for the excellent election of constituent materials and rigorous controls of production.

The increasing use of the high performance concrete is linked with the advantages to its structural behavior, amongst them its superiority in relation the compressive strength, and the incorporation of high indices of durability to the projects. This work aims at to study and to evaluate the tire rubber fibers addition in the compressive strength of the high performance concrete.

2. MATERIALS

For the production of the high performance concrete a Portland cement was used (CP II F - NBR 11578), with specific mass of 3,15 g/cm³ and specific area Blaine of 4567 cm²/g. The silica fume that has specific mass of 2,18 g/cm³ was added in all the compositions, in the percentage of 8 % of the agglomerative total material.

The tire rubber fibers applied in this research is from the tires wheels band that are submitted to the recapping process. Because the cylindrical format of these fibers ("scraps") it is difficult to determine its granulometria as a time occurs for those trivial aggregates, one time these particles are elongated ("cylindrical"). But for uniformity

effect one worked with the grains sized band of scraps that had passed in the bolter of opening 2,38 mm and had been restrained in the bolter of opening 1,19 mm. The specific mass of the used rubber scrap, presented in Figure 1, is 1,15 g/cm³.

Figure 1 - Tire rubber fiber

A natural sand was used which presented 4,76 mm maximum particle size and fineness modulus equal 2,40. The used coarse aggregate was a crushed stone of basaltic origin with 19 mm maximum particle size and fineness modulus of 6,99. The superplasticizer employed was one type of policarboxilate that have specific mass of 1,08 g/cm³ and a 35% solid content.

3. EXPERIMENTAL PROGRAM

3.1 Dosage

The used way of dosage was the Aïtcin method, presented in AÏTCIN (2000), which was developed especially for HPC and possess a simple methodology. After that to the determination of the composition of HPC, presented in Table 1, then the composition of HPC with tire rubber addition, visualized in Table 2, was elaborated which is differentiating only for the volumetric substitution of part the sand for the tire rubber fiber.

With intention to facilitate the comparison of different studies about concretes with add rubber scraps of used tires it is coherent to measure the amount of rubber implemented in relation to the cubical meter of concrete, as well as OLIVARES and BARLUENGA (2004), and not in relation to other changeable parameters as percentages of sand and/or coarse aggregate, therefore thus when analyzed diverse concretes ones becomes boring

the multiple auxiliary calculations for comparison of the amount it accomplishes of rubber added in each study.

Thus in this study the amount of rubber fiber introduced in a cubical meter of concrete was equal 3% of this volume.

Mere aiming at to simplify the mention to the HPC with tire rubber fiber addition, in the sequence of this paper, we will also go to call it of HPC with rubber.

Table 1 – HPC composition

Materials	Amount
Water	130,0 kg/m³
Water-Agglomerative Ratio	0,25
Cement	478,4 kg/m³
Silica Fume	41,6 kg/m³
Sand	780,1 kg/m³
Crushed Stone	1125,0 kg/m³
Superplasticizer	4,305 kg/m³

Table 1 – HPC with Rubber composition

Materials	Amount
Water	130,0 kg/m³
Water-Agglomerative Ratio	0,25
Cement	478,4 kg/m³
Silica Fume	41,6 kg/m³
Sand	700,5 kg/m³
Tire Rubber Fibers	34,50 kg/m³
Crushed Stone	1125,0 kg/m³
Superplasticizer	4,305 kg/m³

3.2 Concrete Production and Discussion

3.2.1 Mixing and molding

The concrete had been produced, in agreement with the NBR 12821 - ABNT (1993), in horizontal axis mixer with capacity for 360 liters being that after the determination of

the slump and the incorporated air test had been molded cylindrical specimens (10 cm X 20 cm) with aid of a vibrate table.

In the production of the HPC with tire rubber fiber addition it was adopted to following a sequence rank to put the constituent materials in the horizontal axis mixer: first its had been introduced the coarse aggregate together with the water, the silica fume and the tire rubber fibers, which had been mixed per 1 minute, where the direct contact of the "cream" of silica fume with the rubber contributed for its adhesion to the matrix of the cement paste; later the cement was introduced and the sand, being that after 2 minutes of stroke the superplasticizer was introduced and then after all the materials introduced in the horizontal axis mixer the last cycle of mixing resulted in more 5 minutes.

3.2.2 Fresh State Concrete

Through visual evaluation, in agreement with the methodology presented for HELENE and TERZIAN (1993), the concrete ones produced had presented a good proportionality how much to proportion of mortar and coarse aggregate.

The consistency of the concrete ones was determined by the slump tests, which was 14cm for the HPC and 5 cm for the HPC with rubber.

GÜNEYISI, GESOGLU and ÖZTURAN (2004) also had observed the reduction of the slump values with the tire rubber fibers in concretes with and without silica fume addition.

For the determination of the incorporated air in the concrete ones a measuring device of the pressure type was used, where the found incorporated values of air, as much for the HPC how much for the HPC with tire rubber fibers addition, had been equal 1,5 %.

3.2.3 Hardened Concrete

After the specimens were desmolded they had been directed to the humid room, with humidity and temperature controlled, until the ages of 3, 7 and 28 days for the accomplishment of the compressive strength tests, being used three specimens in each evaluated age.

Previously to the compressive strength test the specimens had been caps with sulfur mortar to except them of possible eccentricity when the application of shipment.

4. PRESENTATIONS and ANALYSIS of the COMPRESSIVE STRENGTH RESULTS

The evolution of the compressive strength of the HPC and the HPC with rubber is presented in Figure 2, where each pointed value is resulted of the average of three specimens.

The percentage of reduction observed in the compressive strength, comparing itself the HPC with the HPC with rubber was around 20 % in all the evaluated ages. This percentile value can be considered low in relation to the found one in normal concretes where the tire rubber fiber addition occurred.

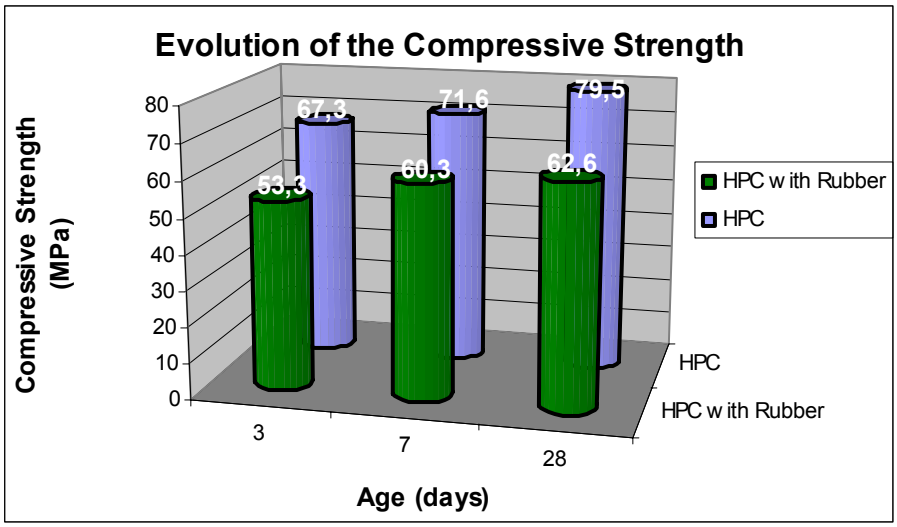


Figure 2 - Evolution of the compressive strength

In Figure 3, respectively, the specimens of HPC and HPC with rubber, after to be submitted to rupture for axial compression with 3 days of age, are presented.

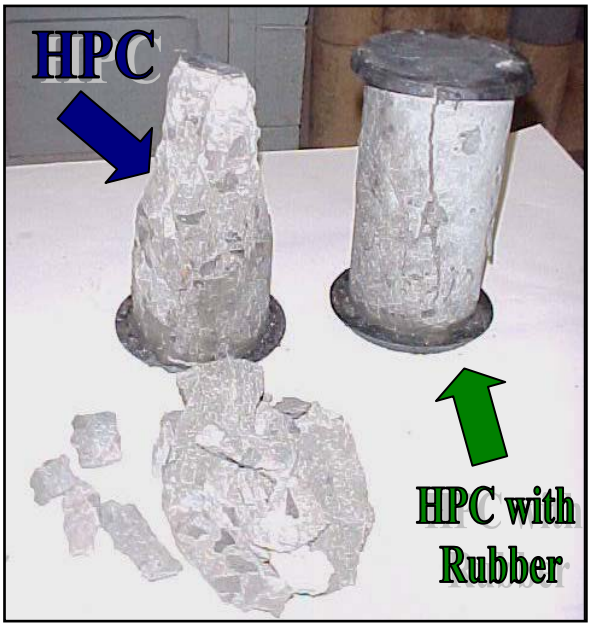


Figure 3 - Specimens breached after compression test (3 days)

In Figure 4 a specimen of each produced composition is showed, after the rupture for axial compression with 28 days.

Figure 4 – Specimens breached after compression test (28 days)

Observing the Figures 3 and 4, it is verified that the HPC with rubber presents a differentiated behavior, how much to the type of rupture, in comparison to the HPC.

5. CONCLUSIONS

It was evidenced that the tire rubber fibers applied in this study reduce the slump values of the HPC and that they do not influence the incorporation air of the high performance concrete.

The values of gotten compressive strength for the HPC with used tire rubber scraps addition had inside reached platforms inside compressive strength band of high performance concrete, thus proving the possibility of the use these residues in the HPC production.

The evolution of the compressive strength of the HPC and the HPC with rubber is remained in one same order of ratio to the long one of the evaluated ages.

The HPC with tire rubber fibers addition has a distinct behavior how much to the type of rupture, in comparison to the HPC.

The drastic differentiation of the concrete ones rupture, evidenced only visually, suggests to have occurred an increase in the ductility of the HPC with rubber in comparison to the HPC.

ACKNOWLEDGEMENTS
The authors desire to thank the companies who had donated the materials used in this research: Votorantim Cimentos, Camargo Corrêa/CAUÊ, Sika do Brasil, Porto de Areia São Judas, Mineração Noroeste Paulista, ARAÇÁ – Recuperadora de Pneus and to Laboratório CESP de Engenharia Civil.

REFERENCES

PAINE, K. A.; MORONEY, R. C.; DHIR, R. K. (2004) Application of granulated rubber to improve thermal efficiency of concrete. In: *International Conference Sustainable Waste Management and Recycling: Challenges and Opportunities*, England. Anais… England: Kingston 2004.

OLIVARES, F.H.; BARLUENGA, G. (2004) Fire performance of recycled rubber-filled high-strength concrete. *Cement and Concrete Research*. V. 34, p. 109-117.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (1999), *Resolution CONAMA Nº 258*, August 26 of 1999. (Available in the address http://www.mma.gov.br/port/conama . Had access in February 2nd of 2005).

CONSIGLIO DELL UNIONE EUROPEA (1999) *Direttiva del Consiglio 99/31/CE*, del 26 aprile 1999, relativa alle discariche di rifiuti.

METHA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. (1994) *Concreto: estrutura, propriedades e materiais*. 1°ed. São Paulo: PINI, 573 p.

AÏTCIN, P. C. (2000) *Concreto de alto desempenho*. 1°ed. São Paulo: PINI. 667p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT (1993). Preparação de concreto em laboratório; especificação – NBR 12821. Rio de Janeiro.

HELENE, P.; TERZIAN, P. (1993) *Manual de Dosagem e Controle do Concreto*.1°ed. São Paulo: PINI, 349 p.

GÜNEYISI, E.; GESOGLU, M.; ÖZTURAN, T. (2004) Properties of rubberized concretes containing silica fume. *Cement and Concrete Research*. v 34, p 2309-2317.

Refuerzo de pilares de hormigón de sección cuadrada con FRP. Estudio experimental.

A. de Diego, A. Recuero, A. Arteaga, C. López
Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja. CSIC.
C/ Serrano Galvache nº 4, 28033 Madrid

RESUMEN

Los materiales compuestos de matriz polimérica y fibras de carbono, vidrio o aramida han comenzado a utilizarse en la industria de la construcción debido sobre todo a su ligereza, elevadas rigidez y resistencia específicas y resistencia a la corrosión. Estas características hacen que su uso esté especialmente indicado en refuerzo y rehabilitación de estructuras. En este trabajo se presentan los primeros resultados de un estudio experimental en curso sobre el comportamiento a compresión de pilares de hormigón armado de sección cuadrada reforzados externamente con camisas de fibra de vidrio o de carbono. Los resultados muestran que el confinamiento externo con FRP puede mejorar significativamente la resistencia última y la ductilidad de los pilares.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años los polímeros reforzados con fibras (FRP) están ganando aceptación como materiales de construcción por sus ventajosas propiedades respecto a los materiales tradicionales en ciertas aplicaciones. Las principales aportaciones de estos materiales son su resistencia a la corrosión y al ataque de agentes ambientales y su ligereza, que se traduce en economía y facilidad en el transporte y puesta en obra así como en reducción de cargas muertas en la estructura. Además poseen elevadas rigidez y resistencia específicas y buen comportamiento a fatiga, y pueden adoptar prácticamente cualquier forma y diseño.

Pese a estas excelentes propiedades, puede considerarse que su introducción en la construcción se está produciendo lentamente debido a varias razones: la inercia del sector, el coste aún elevado y, fundamentalmente, que para que un nuevo material estructural sea aceptado es necesario que existan guías de proyecto y construcción adecuadas, elaboradas sobre una base experimental firme, y realizaciones con éxito.

El refuerzo y rehabilitación de estructuras es el campo de la construcción donde más se está extendiendo el uso de estos nuevos materiales (ACI 440R-96 1996, FIB Bulletin 14 2001). Su bajo peso permite aplicar los refuerzos con gran facilidad y rapidez, con pocos operarios y sin necesidad de medios auxiliares pesados, reduciendo las molestias ocasionadas a los usuarios y permitiendo en algunos casos mantener la estructura en servicio mientras se repara.

Los FRP normalmente se adhieren externamente a la estructura en refuerzos a flexión,

cortante y confinamiento. En el apartado 2 se describe su uso en el refuerzo de pilares de hormigón, y en el apartado 3 se presentan los primeros resultados de un programa experimental en curso sobre confinamiento de pilares de hormigón armado de sección cuadrada.

2. REFUERZO DE PILARES CON FRP

Los FRP comienzan a utilizarse en el refuerzo de pilares de hormigón en sustitución de los métodos de refuerzo tradicionales: recrecido con hormigón o instalación de camisas de acero. El encamisado con acero es más efectivo que el recrecido con hormigón ya que éste último incrementa notablemente la sección y el peso propio de la estructura. Sin embargo los dos métodos requieren mucha mano de obra y en ocasiones son difíciles de ejecutar, y las camisas de acero, además de ser pesadas, resisten mal los ataques climatológicos.

Las primeras aplicaciones significativas de FRP se hicieron en zonas sísmicas, ya que un confinamiento adecuado incrementa la ductilidad (Seible et al. 1997, Manfredi y Prota 2001). Pero el confinamiento es también efectivo en zonas no sísmicas donde se requiera aumentar la capacidad de carga axial de los pilares (por ejemplo en pilares deteriorados o en los que la resistencia del hormigón sea baja, o en puentes o estructuras que vayan a ensancharse o a incrementar las cargas de servicio).

2.1 Tipos de refuerzo

Se han desarrollado diferentes métodos de refuerzo de pilares con FRP, pudiendo clasificarse en tres grupos:

a) Aplicación manual de fibras unidireccionales o tejidos impregnados en resina envolviendo el pilar. Las fibras se orientan principalmente en la dirección perpendicular al eje del pilar, y pueden envolverlo total o parcialmente en forma de bandas horizontales. Éste es el método más comúnmente utilizado debido a su flexibilidad para adaptarse a distintas formas y facilidad de aplicación in situ.

b) Aplicación mediante una máquina que impregna las fibras continuas en un baño de resina y las enrolla alrededor del pilar formando una camisa de espesor, porcentaje de fibras y orientación de las mismas controlados automáticamente. Esta técnica es similar a la anterior pero menos flexible y requiere una inversión importante en la máquina. Consigue sin embargo un refuerzo de mayor calidad.

c) Utilización de camisas prefabricadas, formadas por una sola pieza con una abertura longitudinal o por varias piezas que se adaptan a la geometría del pilar. Para conseguir un confinamiento efectivo es esencial que la camisa esté en contacto con el pilar. Esto se consigue bien pegando la camisa al pilar con adhesivos o bien inyectando lechada de cemento o mortero en el hueco entre el pilar y la camisa. A veces las camisas prefabricadas se utilizan en refuerzos en los que además se quiere modificar la forma del pilar (de cuadrada o rectangular a circular o elíptica) actuando en este caso el FRP como encofrado perdido para el nuevo hormigón y como refuerzo exterior.

Por otra parte, las camisas de FRP pueden aplicar el confinamiento activa o

pasivamente. En los refuerzos activos las fibras se ponen en tensión desde el momento inicial, bien al ser enrolladas alrededor del pilar o bien por la presión que se ejerce inyectando resina o mortero entre el núcleo de hormigón y la camisa. En los refuerzos activos la fibra no entra en tensión hasta que no se produce la expansión del hormigón.

2.2 Comportamiento de pilares confinados con FRP frente a compresión axial. Influencia de la forma de la sección

Cuando un pilar de hormigón reforzado con una camisa exterior se somete a compresión axial, el hormigón se expande lateralmente y esta expansión es confinada por la camisa. Esta acción de confinamiento cuando la camisa es de acero es diferente a cuando es de FRP, debido al comportamiento elástico hasta rotura de estos materiales (Mirmiran et al. 1998, Spoelstra y Monti 1999, Saafi et al. 1999). El acero, al plastificar, ejerce sobre el hormigón una presión de confinamiento constante mientras que la acción de confinamiento del FRP se incrementa continuamente.

Para conseguir un diseño y aplicación efectivos de los refuerzos es indispensable contar con predicciones analíticas fiables de su comportamiento. Los modelos y formulaciones desarrollados para el confinamiento con acero (Mander et al.1988, Chai et al. 1994) se muestran inadecuados cuando se aplican a camisas de FRP, por lo que en los últimos años se están proponiendo diversos modelos que tienen en cuenta el comportamiento específico del FRP, bien con modificaciones o extensiones de los modelos anteriores, bien con formulaciones directamente desarrolladas para el caso del FRP. Estos modelos se verifican y calibran a través de estudios experimentales, en la mayoría de los casos llevados a cabo sobre probetas de sección circular.

Los estudios sobre sección cuadrada o rectangular son escasos y muestran que, aunque se redondeen las esquinas para evitar la rotura de las fibras, el confinamiento es mucho menos efectivo. La presión de confinamiento no se transmite uniformemente como en las secciones circulares sino que es máxima en las esquinas y va disminuyendo en los lados con la distancia a la esquina resultando que sólo una parte del núcleo de hormigón es efectivamente confinado (Mirmiran et al. 1998, Chaallal y Shahawy 2000, Perera et al. 2005). Además la concentración de tensiones en las esquinas puede provocar la rotura prematura de las fibras en estas zonas.

3. PROGRAMA DE ENSAYOS

3.1 Descripción de las probetas de hormigón

Las probetas están formadas por un tramo central de sección cuadrada de 150 x 150 mm y 600 mm de longitud, y dos capiteles en los extremos de 400x400x140 mm hormigonados simultáneamente en el mismo molde. La sección correspondiente al pilar tiene las esquinas redondeadas con un radio de curvatura de 15 mm. Las resistencias del hormigón se han variado para incluir los casos usuales de utilización entre 10 y 20 MPa. La armadura longitudinal está formada por cuatro barras de acero de 6 mm de diámetro y los cercos, de 6 mm de diámetro, se han dispuesto cada 100 mm. Los capiteles simulan la conexión del pilar con las losas superior e inferior o la cimentación, y sirven para prevenir en el ensayo roturas prematuras en los extremos.

3.2 Método de refuerzo

Se ha empleado el método de refuerzo consistente en aplicar in situ fibras y resina epoxi envolviendo la sección, con una longitud de solape de 10 cm. Toda la fibra se orienta en dirección perpendicular al eje del pilar, en lo que se denomina orientación a 0º. Cinco probetas se han reforzado con dos capas de fibra de vidrio (500+500 g/m^2) y otras cinco con una capa de fibras de carbono (600 gr/m^2). Las propiedades mecánicas de las fibras, suministradas por el fabricante, se indican en la tabla 1.

Tabla 1. Propiedades mecánicas de las fibras.

Fibra	Resistencia a tracción [MPa]	Módulo de elasticidad [GPa]	Deformación última
Carbono	3800	242	0.015
Vidrio	2600	70	0.037

3.3 Procedimiento de ensayo

Las probetas se ensayan a compresión axial simple hasta rotura en una prensa INSTRON de 1000 kN de capacidad con control en desplazamiento. La carga se aplica sobre una placa de acero de 150 x 150 x 20 mm centrada en la cabeza de la probeta coincidiendo con la sección del pilar.

Fig. 1 - Disposición del ensayo.

Durante el ensayo se registran la carga aplicada y las deformaciones axial y transversal de la probeta. La deformación axial se mide con cuatro transductores de desplazamiento colocados entre los capiteles, a 160 mm del eje del pilar, centrados con cada cara. Las deformaciones transversales se miden con bandas extensométricas pegadas en la mitad de la altura de la probeta sobre la camisa de FRP en dirección perpendicular al eje del pilar, es decir, en el sentido longitudinal de las fibras.

3.4 Resultados

En la tabla 2 se resumen los resultados de las probetas ensayadas hasta el momento. Éstos muestran que el confinamiento con FRP mejora significativamente la capacidad de carga axial y la ductilidad de las probetas. El incremento de resistencia conseguido es mayor cuanto menor es la resistencia del hormigón del pilar y es mayor también con el refuerzo de fibras de carbono (probetas designadas como C) que con el de vidrio (probetas G).

Tabla 2. Resultados experimentales.

Probeta	f_{ck28} [MPa]	Carga de rotura [kN]	$Q_{rotura}/Q_{teórica\ sin\ confinar}$	ε_{axial} [mm/m]	$\varepsilon_{lateral}$ [mm/m]
C1	8.8	542.3	2,26	-	-
G1	8.8	479.4	1,99	-	-
C2	13	582.7	1,75	42.17	- 4.90
G2	13	476.3	1,43	37.53	- 4.98
C3	16.5	674.7	1,64	-	-
G3	16.5	600.5	1,46	-	-
C4	16.7	691.6	1,66	16.64	- 2.95
G4	16.7	567.7	1,37	23.68	- 10.37
C5	17.5	620	1,43	29.35	- 4.39
G5	17.5	592	1,37	28.42	- 7.47

NOTA: En las probetas C1, G1, C3 y G3 no se midieron las deformaciones.

En la figura 2 se muestran las curvas tensión deformación obtenidas para dos probetas fabricadas con el mismo hormigón y reforzadas una con vidrio y otra con carbono. Las curvas obtenidas, que caracterizan el hormigón confinado, son bilineales. En el primer tramo la pendiente es similar a la que tendrían las probetas sin confinar. En este tramo, con la tensión axial inferior a la resistencia del hormigón sin confinar, la expansión lateral del núcleo de hormigón es muy pequeña y por tanto el efecto del confinamiento en el comportamiento de la probeta es inapreciable. En el segundo tramo de las curvas, cuando se supera la resistencia del hormigón sin confinar, es cuando el confinamiento de las camisas de FRP afecta significativamente a su comportamiento.

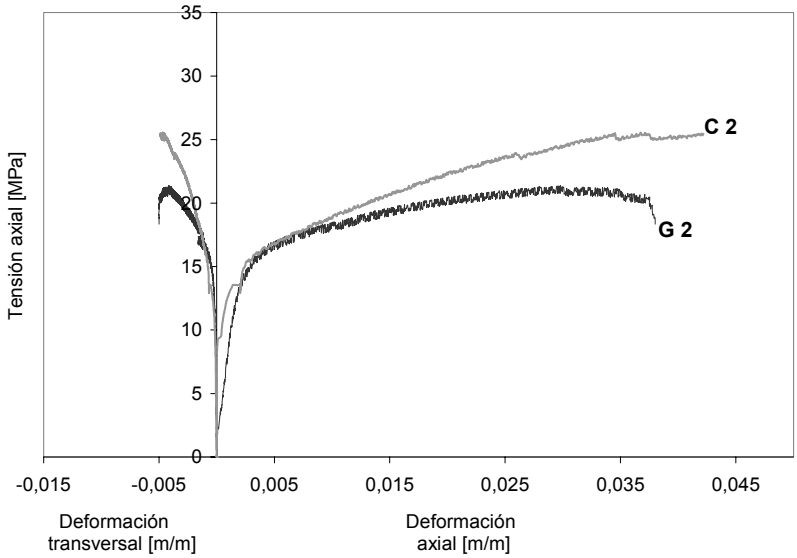


Fig. 2 - Curvas tensión-deformación experimentales.

El fallo de las probetas ha sido provocado en todos los casos por la rotura de la camisa a tracción, normalmente cerca de una esquina (figura 3). En la rotura se observa el núcleo de hormigón muy dañado. No se ha producido ningún fallo por despegue en el solape de las camisas.

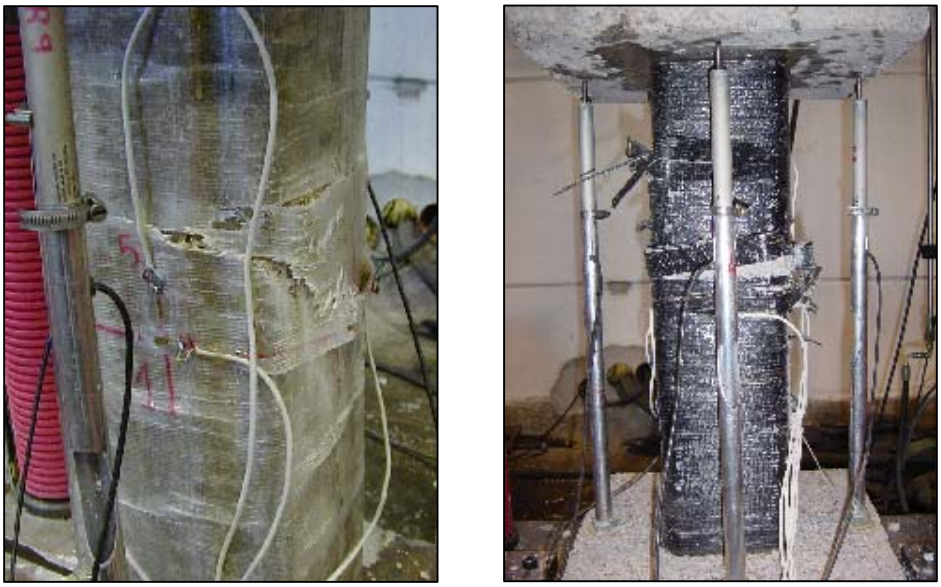


Fig. 3 - Rotura de las probetas G4 y C2.

Las deformaciones medidas en las fibras en el momento de la rotura son muy inferiores

a las deformaciones últimas dadas por el fabricante, del orden del 25 % de estos valores. Este hecho, que se refleja en la mayoría de los estudios experimentales publicados, puede tener relación con la curvatura de las fibras en la camisa y también con daños locales en las fibras provocados por el hormigón fisurado.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se han presentado únicamente los primeros resultados de un programa experimental en curso. De ellos se derivan las siguientes conclusiones de carácter provisional.

El confinamiento externo con FRP puede mejorar significativamente la resistencia última y la ductilidad de pilares de hormigón armado de sección cuadrada. Se trata de un método de refuerzo de fácil y rápida aplicación que prácticamente no modifica las dimensiones del pilar ni añade carga muerta.

La respuesta tensión-deformación del hormigón confinado es bilineal. En la primera zona el comportamiento de las probetas confinadas es similar al de probetas sin confinar, mientras que en la segunda zona, depende fundamentalmente de las propiedades mecánicas de la camisa de refuerzo.

AGRADECIMIENTOS

Estos trabajos se enmarcan dentro del proyecto de investigación “Refuerzo de pilares cuadrados de hormigón con polímeros reforzados con fibras (FRP)” (FOM-738), subvencionado por el Ministerio de Fomento.

Los autores quieren expresar también su agradecimiento al Departamento de I+D de NECSO por su colaboración en la investigación y por el suministro de las probetas y la ejecución de los refuerzos.

REFERENCIAS

ACI 440R-96 (1996). State-of-the-Art Report on Fiber Reinforced plastic (FRP) reinforcement for Concrete Structures, American Concrete Institute (ACI) Committee 440, Farmington Hills, Michigan, USA.

CHAALLAL, O.; SHAHAWY, M. (2000). Performance of fibre-reinforced polymer wrapped reinforced concrete column under combined axial-flexural loading. *ACI Structural Journal,* 97(4), pp. 226-241.

CHAI, Y. H.; PRIESTLEY, M. J.; SEIBLE, F. (1994). Analytical model for steel-jacketed RC circular bridge columns. *Journal of Structural Engineering* ASCE 120(8), pp. 2358-2376.

FIB BULLETIN 14 (2001) Externally bonded FRP reinforcement for RC structures, Lausanne, Switzerland. 130 pp.

MANDER, J:B:; PRIETSLEY, M.J.; PARK, R. (1988). Theoretical stress-strain model for confined concrete. *Journal of Structural Engineering* ASCE, 114(8), pp. 1804-1826.

MANFREDI, G.; PROTA, A. (2001). Seismic strengthening with FRP: Opportunities and Limitations. En: E. Cosenza, G. Manfredi, A. Nanni (eds.) Composites in construction: a reality. Proceedings of the International Workshop Capri, Italy. ASCE pp. 231-240.

MIRMIRAN, A.; SHAHAWY, M.; SAMAAN, M.; EL ECHARY, H.; MASTRAPA, J.C.; PICO, O. (1998). Effect of column parameters on FRP-confined concrete. *Journal of Composites for Construction* ASCE, 2(4), pp. 175-185.

PERERA, R.; RECUERO, A.; DE DIEGO, A.; LÓPEZ, C. (2005). Confinamiento de pilares cuadrados de hormigón armado con encamisado prefabricado de material compuesto. *Hormigón y Acero nº 235,* pp. 43-52.

SAAFI, M.; TOUTANJI, H.A.; LI, Z. (1999). Behavior of concrete columns confined with fiber reinforced polymer tubes. *ACI Materials Journal,* 96(4), pp. 500-509.

SEIBLE, F.; PRIETSLEY, J.N.; HEGEMIER, G.A.; INNAMORATO, D. (1997). Seismic retrofit of RC columns with continuous carbon fiber jackets. *Journal of Composites for Construction* ASCE, 1(2), pp. 52-62.

SPOELSTRA, M.R.; MONTI, G. (1999). FRP-confined concrete model. *Journal of Composites for Construction* ASCE, 3(3), pp. 143-150.

Estudio de las propiedades físicas y mecánicas de dos morteros de reparación del hormigón estructural

M. J. Pelufo Carbonell
Departamento de Ingeniería de la Construcción, Universidad Politécnica de Valencia, España.

L. García Andión , P. Garcés Terradillos
Departamento de Ingeniería de la Construcción, Universidad deAlicante, España.

RESUMEN

El hormigón es un material compuesto por cemento, arena, árido grueso y agua. Es el material estructural más empleado en la industria de la construcción cualquiera que sea la función de la estructura, su tipología y el medio ambiente en el que se encuentre.
Los inconvenientes derivados de su baja resistencia a tracción se han ido solucionando introduciendo en su masa acero en distintas formas (armado, pretensado, fibras…). Sin embargo, su baja resistencia a tracción y su sensibilidad a los cambios térmicos y la retracción lo hacen fácilmente fisurable; ello unido a su naturaleza porosa provoca que sea permeable a los agentes agresivos que le rodean, produciéndose no sólo el deterioro del hormigón sino también la corrosión de las armaduras.
El paso del tiempo y las exigencias resistentes, cada vez mayores, hacen que existan en la actualidad gran número de estructuras de hormigón necesitadas de reparación.
La reparación del hormigón se ha realizado, tradicionalmente, con morteros de cemento Pórtland; sin embargo, hoy en día, existen a disposición de los técnicos múltiples productos, destinados a la reparación del hormigón estructural, con composición y propiedades que pueden ser muy distintas de unos otros.(Cabrera et al ,1997)
En la mayoría de los casos, los técnicos dedicados a la reparación se basan, para la selección del producto, en los datos proporcionados por los fabricantes. la elección de un material no adecuado para el propósito deseado puede ser causa del fracaso de la reparación . (Robery et al. 1997)
En este trabajo se analizan las propiedades mecánicas, que habitualmente proporcionan los fabricantes, de dos morteros de reparación y su comparación con las de un mortero tradicional.
Se estudia la validez o no de la normativa existente, aplicable al análisis de los morteros tradicional de cemento portland, para caracterizar los morteros de reparación comerciales.

1. INTRODUCCIÓN

En las reparaciones estructurales es necesario asegurar la transferencia de esfuerzos y deformaciones entre el hormigón de base y el material de reparación y viceversa, lo que implica, necesariamente, la compatibilidad de propiedades entre ellos.

La diferencia de propiedades entre el hormigón de base y el material de reparación puede, y de hecho lo hace, inducir efectos no deseados sobre la reparación provocando la fisuración de la misma y por lo tanto disminuyendo su durabilidad.

2. OBJETIVOS

Estas premisas nos llevaron a plantear los objetivos de este trabajo:
1º El estudio de las propiedades físicas y mecánicas de dos morteros comerciales de reparación del hormigón estructural y de un mortero tradicional de cemento portland y,
2º La posible generalización de la normativa existente para la caracterización de estos últimos.
Se considera como variable la relación agua/sólidos.

3. PROGRAMA EXPERIMENTAL

3.1 Materiales empleados

Un mortero de cemento portland (MP) y dos morteros de reparación de fabricación nacional, uno de ellos contiene pequeñas fibras sintéticas (M1) y otro sin fibras (M2); ambos tiene como base cemento portland.
El MP se fabrica de acuerdo a lo indicado en la norma EN-196, es decir:
Agua/ Material sólido (arena + cemento) de 0,125 y Arena/Cemento = 3/1
Para los morteros M1 y M2 se fabrican con la relación agua/sólidos indicada por los fabricantes y con la correspondiente a una variación del ± 10% sobre la recomendada.
En la tabla nº 1 se aprecian los valores de las relaciones agua/sólidos empleadas

Tipo de Mortero	Agua / Sólidos
Cemento Portland MP	0,125
Mortero de reparación M1	0,126 (-10% I)
	0,140 (I)
	0,156 (+10% I)
Mortero de reparación M2	0,108 (-10% I)
	0,120 (I)
	0,132 (+10% I)

Tabla 1. Valores de la relación agua/sólidos empleada

3.2. Propiedades físicas y mecánicas

Para analizar las propiedades físicas y mecánicas de los morteros se realizaron los siguientes ensayos:

a. Análisis granulométrico UNE 7139
b. Consistencia por el método de la mesa de sacudidas UNE 83-811-92
c. Determinación de la densidad y porosidad UNE 12-390-7/2001
d. Determinación de la resistencia a compresión y flexión UNE 196-1
e. Módulo de elasticidad a compresión y coeficiente de Poisson según UNE 83316:1996
f. Determinación de la retracción por secado UNE 80-113

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Granulometrías

En este apartado se obtuvieron las granulometrías de los áridos contenidos en los morteros de reparación; separando por lavado los áridos del conglomerante y otros componentes que poseen.

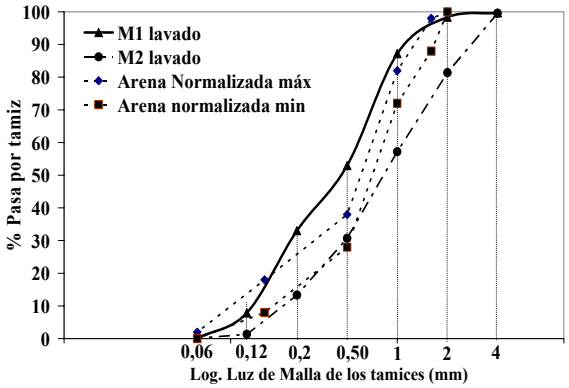


Fig. 1. Curvas granulométricas

En el gráfico 1 se presentan los resultados obtenidos y la granulometría de la arena normalizada utilizada para la fabricación de morteros de cemento portland, de acuerdo con la norma EN-196.

Se observa que el árido que contiene el mortero M2 es más grueso que el del mortero M1 y que la arena normalizada y ésta es más gruesa que el árido del mortero M1

3.2. Medida de la consistencia

La inaccesibilidad de las reparaciones, la geometría de las mismas, la posición de hormigonado, la existencia de armaduras, etc. dificultan, con frecuencia, la puesta en obra de los morteros de reparación. Esto es lo que nos lleva a estudiar esta propiedad de los morteros en estado fresco

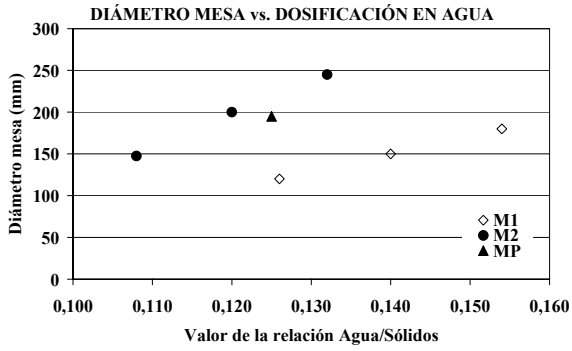


Fig. 2. Valores de consistencia medida en la mesa de sacudidas

El mortero M2 es más fluido que el M1 para la misma dosificación en agua y también más sensible a las variaciones en el contenido en agua. A su vez el mortero normalizado de cemento portland es, para igual relación agua/sólidos, más fluido que el mortero M1 y de consistencia similar a la del mortero M2 con el agua indicada por el fabricante.

3.3. Densidad, porosidad y absorción

Es conocido que la densidad y la porosidad son dos propiedades relacionadas entre sí y, en el caso de los conglomerantes hidráulicos, afectan a las resistencias mecánicas y a la durabilidad de los mismos.

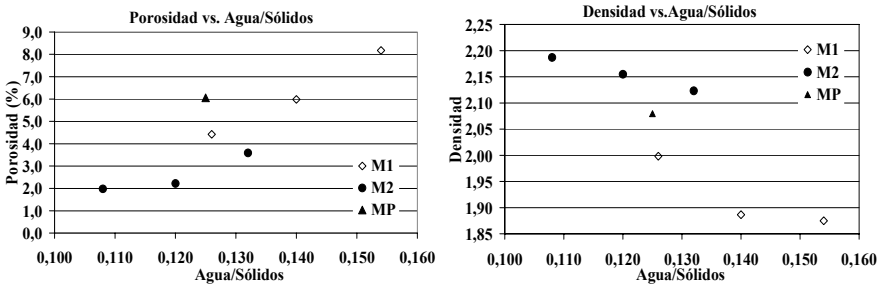


Fig. 3. Porosidad y Densidad vs. Relación Agua/sólidos

En la fig. 3 se observa que para ambos morteros la porosidad aumenta al aumentar la dosificación en agua, se aprecia una relación lineal entra ambos; quedando fuera de la misma el mortero de cemento portland.
En el caso de la densidad aumenta al disminuir la dosificación en agua de modo lineal para ambos morteros pero, independientemente entre ambos.

3.4. Resistencias mecánicas

La resistencia a compresión de los morteros es una de las características que los fabricantes aportan como dato significativo de los mismos, puesto que es, en general, la principal propiedad resistente que se le exige a los morteros empleados en reparaciones estructurales. Se estudia la resistencia a flexión porque es la propiedad fundamental para una de las aplicaciones básicas de estos productos, como son los pavimentos.

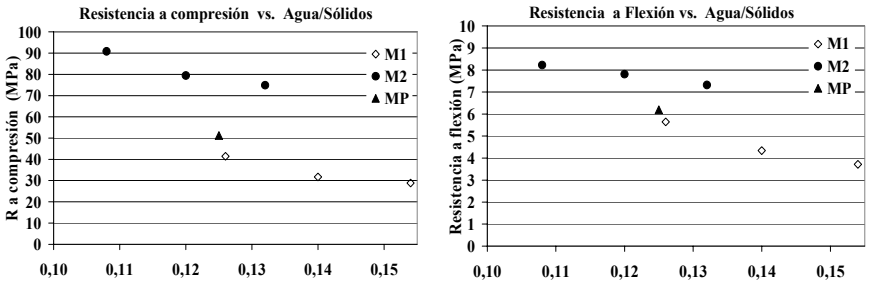


Fig. 4. Resistencias a compresión y flexión vs. Agua/Sólidos

Se observa que el mortero M2 con la máxima dosificación en agua estudiada da mayores resistencias que el MP y el M1 con menor dosificación en agua. Esto permite afirmar que el mortero M2 es intrínsecamente más resistente que el MP y el M1. Por otro lado, comparando los valores del MP y del M1 se observa que el primero da mayores resistencias que el segundo, teniendo un coste significativamente menor.

3.5. Módulo de elasticidad y coeficiente de Poisson

El módulo de elasticidad (E) del mortero es una característica esencial para que la reparación sea eficaz desde el punto de vista resistente. La acción de las cargas que se ejerzan sobre la estructura después de la reparación producirá tensiones tanto en el

hormigón de base como en el mortero de reparación aplicado. El reparto de tensiones entre uno y otro material dependerá de la rigidez relativa entre ambos, es decir, de sus respectivos módulos de elasticidad. Un mortero más rígido, con E mayor, asumirá más carga que uno con un módulo menor, para la misma deformación. (Pelufo, 2003)

MORTERO	f_c (MPa)	Módulo elasticidad, E (MPa)	Coef. Poisson n
M1	26,00	25500	0,17
M2	60,00	37500	0,18

Tabla 2. Valores de módulo de elasticidad y coeficiente de Poisson

Se aprecia que el módulo de deformación del mortero, M1, es un poco inferior al que puede considerarse en el hormigón de base (30.000 MPa), en tanto que el del mortero M2, es superior. Los valores del coeficiente de Poisson están dentro de los valores normales del hormigón.
Como se puede observar, este parámetro, fundamental para la compatibilidad mecánica entre el hormigón de base y el material de reparación, tiene variaciones importantes en los morteros comerciales.

3.6. Retracción por secado

Como consecuencia de la retracción que experimentan los morteros al endurecer se puede producir la fisuración de los mismos
La retracción del material de reparación está restringida por la oposición que genera la adherencia entre el hormigón reparado y el material de reparación. Esta restricción aumenta la complejidad de proyectos de reparación frente a los proyectos de obras nuevas. (Pelufo 2003)

	EDAD (días)	VALOR DE LA RETRACCIÓN (mm/m)		
		A/S= -10% I	A/S = I (0,140)	A/S = +10% I
MORTERO 1	3	-0,01515088	0,0129228	0,01760175
	7	0,02473157	0,0456754	0,05815263
	28	0,04255614	0,0793193	0,08622632
		A/S= -10% I	A/S = I (0,120)	A/S = +10% I
MORTERO 2	3	0,00958070	0,0262912	0,04990877
	7	0,02695964	0,0530281	0,07040702
	28	0,05592456	0,081993	0,09981754

Tabla 3. Valores de la retracción a distintas edades

De la tabla anterior se puede apreciar que la retracción aumenta con la edad y el contenido en agua.
Los morteros estudiados son, según los fabricantes, de retracción compensada y los datos obtenidos lo confirman porque el valor de la misma es muy pequeño a cualquier edad y dosificación en agua.
Estos valores de retracción son un aventaja para las reparaciones puesto que las tensiones serán muy pequeñas y no afectarán a la durabilidad de la reparación.

4. CONCLUSIONES

1. Los ensayos físicos y mecánicos propuestos por la normativa española y de ámbito europeo, para morteros convencionales son también adecuados para la caracterización de los morteros de reparación.

2. Los valores obtenidos para los morteros de reparación estudiados y su comparación con los obtenidos para un mortero portland justifican un estudio detallado de los primeros antes de decidir su empleo.

3. Como se puede comprobar con los resultados obtenidos se encuentran en el mercado productos recomendados para el mismo fin pero, con características que pueden llegar a ser muy dispares.

REFERENCIAS

Cabrera, J. G., Al-Hasan, A.S. (1997) "Performance properties of concrete repair materials" Construction and Building Materials. Vol 11. pp 283-290.

Decter, M.H., Keeley, C., (1997)"Durable concrete repair-Importance of compatibility and low shrinkage" Construction and Building Materials. Vol 11 . pp 267-273.

Pelufo Carbonell, María José: Caracterización del Comportamiento Mecánico y frente a la Corrosión de Morteros de Reparación del Hormigón Estructural. (Tesis Doctoral) Universidad Politécnica de Valencia. Valencia 2003

Robery, P., Shaw, J. (1997) "Materials for the repair and protection of concrete" Construction and Building Materials. Vol 11 pp 275-281.

COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN DE MORTEROS DE REPARACIÓN DEL HORMIGÓN ESTRUCTURAL

M. J. Pelufo Carbonell
Departamento de Ingeniería de la Construcción, Universidad Politécnica de Valencia, España.

L. García Andión, P. Garcés Terradillos
Departamento de Ingeniería de la Construcción, Universidad de Alicante, España.

RESUMEN
Los morteros de reparación del hormigón estructural deben presentar una buena protección frente a los agentes agresivos que provocan el deterioro del mortero y la corrosión de las armaduras.
Es conocido que dos de los principales agresivos para el hormigón son: la acción del dióxido de carbono (carbonatación) y el ataque de cloruros; en este trabajo se estudia el efecto que estos agresivos tienen sobre distintos morteros de reparación y su comparación con el comportamiento de un mortero de cemento pórtland y un mortero de cemento de aluminato cálcico.
Se analiza el efecto que la dosificación en agua tiene sobre la corrosión. Dado que la unión entre el hormigón de base y un mortero de reparación es una zona débil, desde el punto de vista de penetración de agresivos, se estudia la influencia de dicha junta sobre la corrosión de armaduras. Estudiándose en este caso la conveniencia del uso de un puente de unión.

1. INTRODUCCIÓN

Si bien el hormigón es un material conocido desde la época romana no es hasta mediado el s. XIX cuando su uso comienza a popularizarse y cuando, gracias a su carácter alcalino, aparece el hormigón armado evolucionando hasta los distintos hormigones que se conocen hoy día.
Desde el punto de vista estructural se han producido grandes avances en el conocimiento del hormigón y su estudio dio y da lugar a normativas que regulan su uso y su diseño. La mejora alcanzada en los métodos de análisis no se ha conseguido en los aspectos de durabilidad, Esta falta de interés normativo por la durabilidad del hormigón se debía a que con frecuencia se consideraba al hormigón armado como un material resistente a cualquier tipo de ataque a causa de la alta alcalinidad del mismo.
Como en muchas parcelas de la vida en el caso de las estructuras de hormigón es válida la máxima universal de "más vale prevenir que curar". Las consecuencias de no acordarnos de la misma son bien conocidas: fisuración del hormigón, corrosión de las

armaduras y, consecuentemente, elevados costes económicos y sociales en la rehabilitación.
La estructura del hormigón está constituida por dos fases macroscópicas: los áridos y la matriz de cemento con los poros distribuidos entre ellas. Según Metha la interfase entre los áridos y la pasta de cemento podría considerarse una tercera fase, a nivel microscópico. La pasta de cemento está constituida por elementos microestructurales: fase sólida, poros y agua.
Los poros de la matriz del hormigón son elementos de gran importancia. Su tamaño es muy variable. Son muy importantes los poros capilares, no ocupados por los productos de hidratación, cuyo volumen depende de la relación agua/cemento y los macroporos provenientes de una mala compactación o provocados por la adición de un aireante. Este tipo de poros son muy perjudiciales para la resistencia y durabilidad del hormigón
El otro elemento de la matriz del hormigón es el agua que juega un papel importante en la durabilidad. El agua necesaria para la hidratación del cemento es inferior a la empleada en el amasado del hormigón, es por ello que el agua sobrante que no se evapora queda distribuida dentro de los poros capilares de la matriz.
La zona de transición entre los áridos y la matriz de cemento es una fase de composición variable. En esta zona se localiza una mayor porosidad y con frecuencia es donde aparecen las microfisuras en el hormigón (Metha 1986, Uchikawa, 1988) de ahí su influencia sobre la resistencia y la durabilidad del hormigón.
En el caso del hormigón armado podría considerarse una nueva fase entre el acero y la pasta, que puede asimilarse a la del árido – pasta. (Nepomuceno, 1992)
No debemos olvidar la durabilidad de la reparación para lo cual el mortero debe ser lo más impermeable posible a la penetración y difusión de líquidos y de gases. Dado que, las principales causas de deterioro del hormigón son la carbonatación del mismo y la corrosión de las armaduras por la formación de pilas electroquímicas, favorecidas por la presencia de cloruros, se estudia el efecto que una atmósfera de CO_2 y una alta concentración de cloruros tienen sobre el mortero y sobre la junta entre el hormigón de base y el material de reparación.
Es importante tener en cuenta que la durabilidad de la reparación no es sólo función de la naturaleza de sus componentes básicos sino que depende, además, de la respuesta del sistema a las condiciones de exposición de la estructura. (Czarnecki et al., 2000)

2. OBJETIVOS

Los objetivos de este trabajo son:
1º. Caracterizar los materiales de reparación estudiados según su nivel de protección frente a la corrosión, comparándolos con un material patrón. Los distintos materiales han sido sometidos, por una parte, a un proceso de carbonatación acelerada y, por otra, a la acción de los iones cloruro, por inmersión en agua de mar.
2º.Además, como la junta de unión entre el hormigón antiguo y el material de reparación puede ser una zona débil desde el punto de vista de la durabilidad se estudia su efecto sobre la corrosión de las armaduras con o sin puente de unión , lo que constituye otro de los objetivos de esta tesis.
Con estos dos objetivos, lo que se ha planteado es contribuir en el establecimiento de una metodología de ensayo que permita caracterizar los materiales de reparación respecto a su nivel de protección de las armaduras.

3. PROGRAMA EXPERIMENTAL

3.1 Materiales empleados

En una primera fase se estudiaron:

Un mortero de cemento portland (MP), un mortero de cemento de aluminato cálcico (CA) y tres morteros de reparación de fabricación nacional, dos de ellos contiene pequeñas fibras sintéticas (M1 y M3) y otro sin fibras (M2); todos ellos tienen como base cemento portland.

El MP y el CA se fabrican de acuerdo a lo indicado en la norma EN-196, es decir:

Agua/ Material sólido (arena + cemento) de 0,125 y Arena/Cemento = 3/1

Para los morteros M1 y M2 se fabrican con la relación agua/sólidos indicada por los fabricantes y con la correspondiente a una variación del ± 10% sobre la recomendada.

Hormigón, para fabricar las probetas de base sobre las que se colocarán los morteros, con un asiento en el cono de Abrams de 6 cm y una resistencia a compresión, mínima, a los 28 días de 45 MPa.

3.2. Ensayos realizados

a) Medida de la velocidad de corrosión en probetas sometidas a carbonatación y cloruros.

b) Medida de la velocidad de corrosión en el sistema de reparación sometido a la acción de cloruros: Efecto de la junta hormigón de base- mortero de reparación.

3.3 Variables consideradas

Las variables consideradas fueron:

- tipo de ataque: cloruros o carbonatación
- variación en la dosificación de agua de amasado, del mismo modo que en los ensayos para estudiar el comportamiento mecánico de los morteros y la adherencia entre el hormigón de base y los morteros de reparación.
- el uso o no del puente de unión y su influencia sobre la penetración de cloruros.

3.4. Tipo de probetas

Para el ensayo de corrosión (tipo I) en el que se mide la evolución de la corrosión causada por la carbonatación y los cloruros se fabrican probetas de dimensiones 80x55x20 mm^3. Este ensayo se realizó sobre todos los morteros estudiados. Cada probeta llevaba embebidas dos barras de acero, como electrodos y una de grafito como contraelectrodo (fig 1). Las probetas se curan 7 días en cámara húmeda con humedad relativa del 100%. El área expuesta al ataque de los agresivos es de 6cm^2. Se preparan dos probetas por cada uno de los morteros ensayados, una se somete al ataque de carbonatación acelerada y la otra al ataque de cloruros (agua de mar).

Para el ensayo de corrosión tipo II (probetas grandes) se fabrican probetas (Nepomuceno, 1992), que llevan doce barras corrugadas de las empleadas como armadura pasiva en el hormigón armado, de 8 mm de diámetro nominal y categoría 400. Seis de ellas tienen una longitud de 29 cm. y las otros seis de 35 cm. De cada grupo de seis dos de las barras están embebidas en su totalidad en el hormigón de base, siendo su recubrimiento de 7 cm y están en un nivel inferior. Las restantes, cuatro barras

de cada uno de los grupos, están situadas en un nivel superior, siendo su recubrimiento de 4 cm.

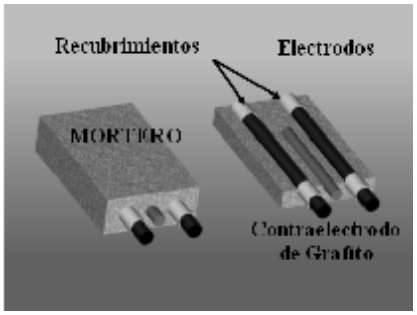


Fig 1.- Probeta ensayo corrosión tipo I

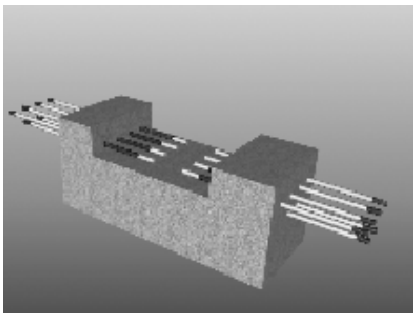
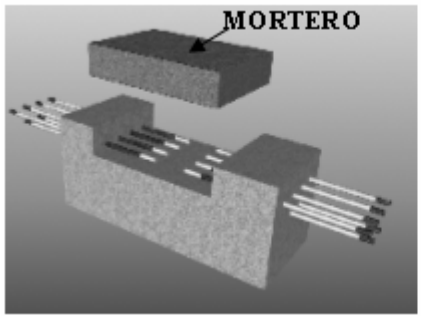


Fig 2. Probeta ensayo corrosión tipo II.

Estos dos grupos de cuatro barras están separados en dos secciones, tal como se muestra en la figura 2, permitiendo valorar si el ataque de los cloruros es a través de la interfase o del mortero de reparación. Las barras tienen parte de su longitud recubierta con cinta aislante, para conseguir que el agresivo actúe sobre un área de dimensiones conocidas, siendo el valor de esta última de 18 ó 19 cm^2. En los aceros de mayor longitud la zona de ataque está embebida en el mortero de reparación, mientras que en los aceros más cortos, la mitad de dicha zona se encuentra embebida en el hormigón y la otra mitad en el mortero de reparación; de este modo se puede medir la corrosión por la penetración de los cloruros por la junta entre el hormigón y el mortero de reparación. Para conseguir este propósito las probetas llevan dos pequeñas piscinas que contiene agua de mar para provocar el ataque de los cloruros sobre la armadura. Este ataque se producirá en un caso a través del mortero y en otro a través de la junta entre el hormigón y el mortero. Fig.3

Se prepararon dos probetas por cada uno de los morteros; una en la que se aplicó el mortero de reparación directamente sobre el hormigón de base y la otra en la que, previo a la colocación del mortero, se aplicó un puente de unión.

La técnica electroquímica empleada para medir la evolución de la corrosión es la de "Resistencia de Polarización "(R_p) de Stern and Geary (5). Las medidas se toman periódicamente. Los resultados se expresan como media de los obtenidos en los dos electrodos. Para valores de intensidad de corrosión comprendidos entre 0,1 y 0,2 $\mu A/cm^2$ los niveles de corrosión no influyen sobre la vida útil del hormigón.



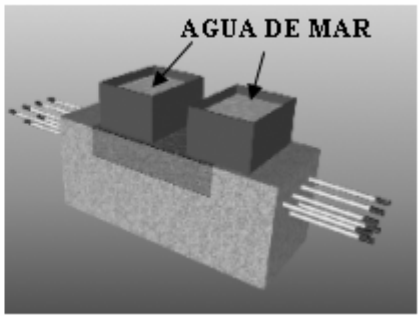


Figura 3. Probeta para el ensayo de corrosión tipo II

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Corrosión por penetración de cloruros para todos los morteros

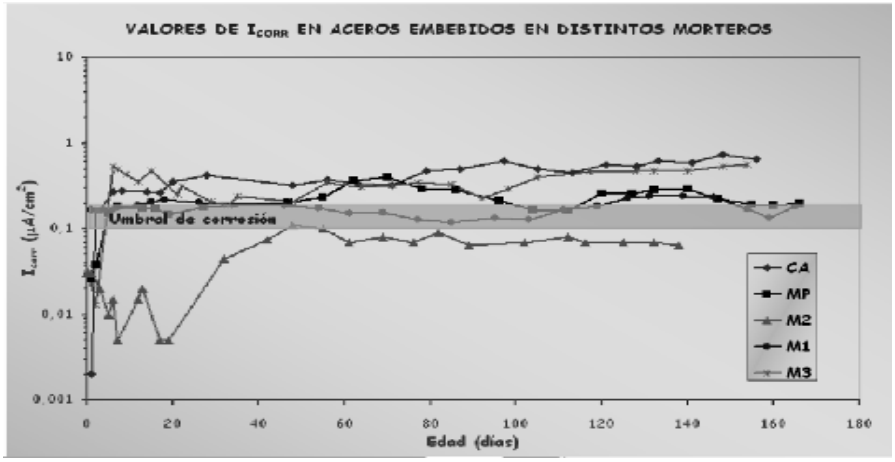


Gráfico 1. Valores de I_{corr} en aceros embebidos en morteros estudiados

En todos los morteros estudiados, el valor inicial de la I_{corr} comienza con un valor mínimo, por debajo de 0,01 μA/cm^2, propio del estado de pasivación que tiene un acero al ser embebido en un mortero u hormigón fresco. Valores de I_{corr} por debajo de la franja 0,1-0,2 μA/cm^2, representada por una zona rectangular , indican bajos niveles de corrosión que no afectan significativamente al tiempo de vida útil previsto para una estructura.

En el caso del mortero de reparación M1, la I_{corr} aumenta desde un valor inicial de 0,030 μA/cm^2 hasta estabilizarse en un valor alrededor de 0,2 μA/cm^2, similar a lo que ocurre en el mortero de cemento portland, MP. Peor evolución, desde el punto de vista de la corrosión, muestran los morteros M3 y el mortero de cemento de aluminato de calcio, CA que se sitúan por encima del umbral de la despasivación, alcanzando un valor estacionario entre 0,5 y 0,6 μA/cm^2.

El mortero M2 no alcanza, durante el desarrollo de la experiencia, el valor del umbral de corrosión. El material M3, se produce claramente la transición entre el periodo de iniciación y el período de propagación

3.1.1 Influencia de la dosificación en agua

Como se observa en el gráfico 2 los valores de corrosión que se alcanzan son muy bajos, incluso en el caso más desfavorable; es decir, cuando la dosificación en agua es superior a la recomendada por el fabricante. Estos valores de corrosión no afectan significativamente a la vida útil de la estructura.

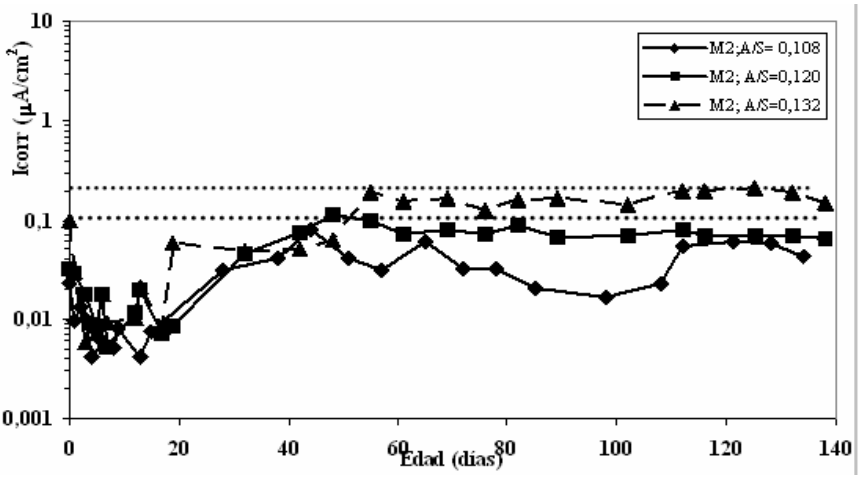


Gráfico 2. Influencia de la dosificación en agua en la Icorr en M2

3.2. Corrosión por carbonatación acelerada

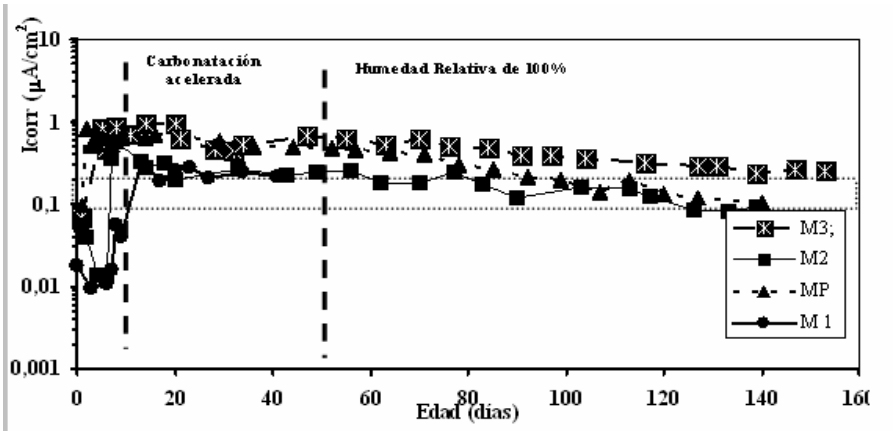


Gráfico 3. Evolución de la corrosión en probetas sometidas a carbonatación

Como era de esperar, en similitud con los resultados obtenidos en las probetas sometidas a la acción de los cloruros, el mortero M2 es el que tiene un mejor comportamiento en un proceso de corrosión por efecto de la carbonatación. (ver gráfico 3)

No obstante, en este caso, los valores medios de I_{corr} que se alcanzan son superiores a los que se obtuvieron por ataque con agua de mar y en ausencia de carbonatación. Por otra parte, el material M3 también registra el peor comportamiento, peor incluso que el mortero de cemento Pórtland, estabilizándose el valor de I_{corr} en niveles algo mayores que el umbral de corrosión.

3.2.1. Influencia de la dosificación en agua

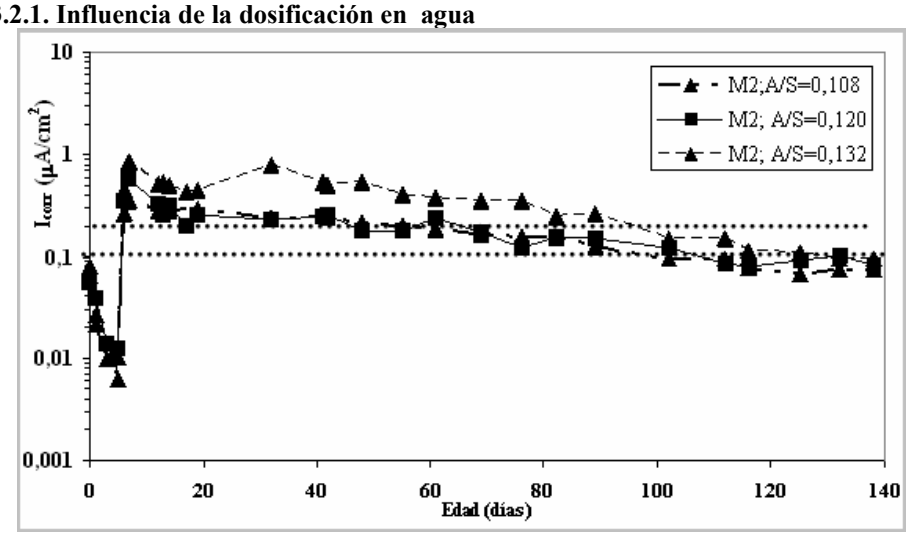


Gráfico 4. Influencia del contenido en agua en las probetas de M2 sometidas a carbonatación acelerada

Como se observa en el gráfico 4 no existe diferencia apreciable entre el mortero con una dosificación de agua igual a la recomendada por el fabricante y con un 10% menos de agua; por lo que, en este caso, no habrá consecuencias importantes al disminuir un 10% el contenido de agua de la mezcla.

3.3. Corrosión de armaduras en el entorno de la interfase mortero de reparación-hormigón base. Influencia de la aplicación de un puente de unión

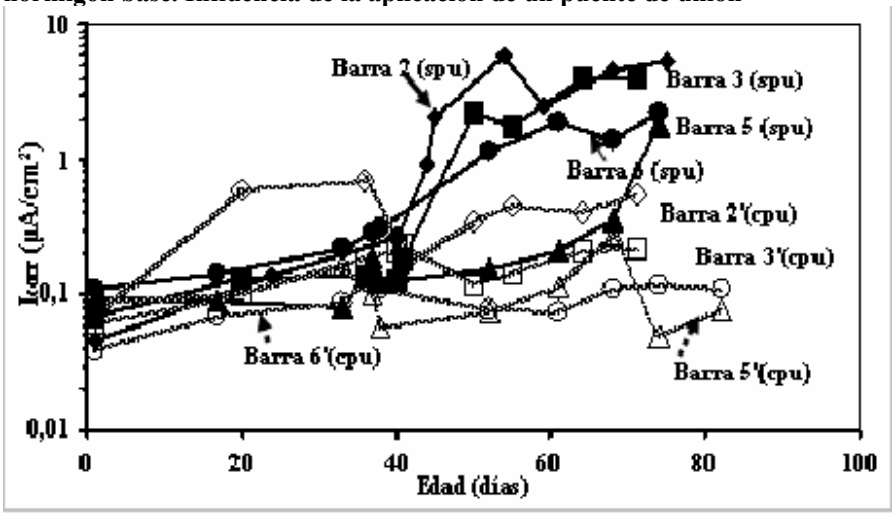


Gráfico 5. Efecto del puente de unión sobre la corrosión de barras superiores

En el gráfico 5 se observa que tanto en el caso de las barras embebidas en mortero, los mayores niveles de I_{corr} se registraron en las barras superiores centrales de la probeta, tanto

en las probetas con puente de unión, como en las probetas sin puente de unión. Esto responde a la lógica protección física que una mayor capa de recubrimiento ejerce sobre las armaduras y de ahí la importancia del recubrimiento. Los mayores niveles de I_{corr} registrados corresponden a las barras superiores de la probeta fabricada sin puente de unión, mientras que los niveles menores de I_{corr} se producen en las barras inferiores de la probeta con puente de unión

3. CONCLUSIONES

1. El ensayo de corrosión utilizado en este trabajo ha demostrado ser útil para caracterizar la protección de una reparación sobre la corrosión de las armaduras.
2. Desde el punto de vista de la corrosión la alteración de la dosificación en agua, respecto a la indicada por los fabricantes, no afecta del mismo modo a todos los morteros estudiados.
3. El nivel de protección frente a la corrosión de los morteros de reparación sometidos a distintos tipos de ataque varía según el tipo de mortero.
4. El uso de un puente de unión, entre el hormigón de base y el producto de reparación, resulta decisivo para obtener una adecuada protección frente a la corrosión de las armaduras de una estructura reparada.

REFERENCIAS

Metha, P. K., "Concrete:Structures, Properties and Materials" 1986, Prentice Hall, Inc. Englewood, Clifp, New York, pp 449.
Uchikawa, H., "Similarities and discrepancias of Hardened Cement Paste, Mortar and Concrete from Standpoints of Composition and Structure" 1988, Journal of Research of Onoda Cement Company, pp 1- 24
Nepomuceno, A.A., " Comportamiento de los Morteros de Reparación frente a la Carbonatación y a la Penetración de Cloruros en Estructuras de Hormigón Armado dañadas por Corrosión de Armaduras. Estudio mediante la Técnica de la Resistencia a la Polarización" 1992, Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Madrid
Czarnecki L., Vaysburd A.M., Mailvaganam N.P., Emmons P.H., McDonald J.E. "Repair and rehabilitation of structures –Some random thoughts**"** The Indian Concrete Journal, January 2000, Vol. 74, Nº 1, pp. 13-20
Stern, M., Geary, A.L; Electrochemical Soc. 104 (1957) pp.56-63

ANALISIS DEL COMPORTAMIENTO DE LA UNIÓN ENTRE LOS MORTEROS DE REPARACIÓN ESTRUCTURAL Y EL HORMIGÓN A REPARAR.

M. J. Pelufo Carbonell
Departamento de Ingeniería de la Construcción, Universidad Politécnica de Valencia, España.

L. García Andión, P. Garcés Terradillos
Departamento de Ingeniería de la Construcción, Universidad de Alicante, España.

RESUMEN
Una reparación de hormigón debe ser resistente mecánicamente y durable, para conseguirlo es necesario que exista no sólo compatibilidad dimensional entre el hormigón de base y el mortero de reparación, sino que además ambos deben trabajar de modo solidario, existiendo entre ellos una perfecta transmisión de esfuerzos. Para lograr lo anterior se necesita que la unión entre ambos componentes sea lo mejor posible.
En este trabajo analizamos el comportamiento de la unión entre el hormigón de base y el mortero de reparación cuando se la somete a distintos tipos de esfuerzo. Se realizan ensayos: tracción directa sobre probetas serradas y unidas por el producto de reparación, arrancamiento por tracción, flexión sobre prisma vaciado y reconstituido y resistencia al choque.
Se estudia la influencia que la dosificación en agua y el uso o no de un puente de unión tiene sobre dichas propiedades.
Se comprueba la validez o no de la normativa existente para caracterizar la unión.

1. INTRODUCCIÓN

Gran parte del éxito de la reparación de una estructura de hormigón se debe a la adherencia del hormigón de base (a reparar) y las armaduras con el hormigón o mortero de reparación. En el caso de que la reparación sea estructural el material de reparación debe trabajar solidariamente con el hormigón reparado con el fin de que la estructura sea capaz de soportar los esfuerzos a los que se le somete; por esta razón es imprescindible que la unión entre los dos materiales sea lo más perfecta posible.
Existen distintos ensayos que permiten evaluar la adherencia entre un hormigón antiguo y uno nuevo cuando se somete a distintos esfuerzos. En el momento de iniciarse este estudio no existía normativa española que desarrollase ensayos encaminados a comprobar la adherencia entre el hormigón reparado y el mortero de reparación. Los ensayos realizados se basaron en las indicaciones expresadas en la publicación del Grupo Español del hormigón: “Morteros de reparación” (GEHO, 1989).
En la adherencia entre el material de reparación y el hormigón reparado tiene influencia no solo las características físicas y dimensionales de los materiales de reparación sino también el estado de la superficie de adherencia y la preparación de la misma.

Conseguir una adherencia durable y resistente entre el material de reparación y el hormigón existente es un requisito crítico para lograr una reparación durable. Una alta adherencia inicial no es garantía de una adherencia durable. Asumiendo que las propiedades de los componentes es la adecuada, si se mejora la adherencia se consigue una mejora de las propiedades del sistema de reparación. (Vaysburd et al.2001)
La adherencia entre la reparación y el sustrato es un caso de adherencia entre sólidos, uno de ellos se forma como resultado del fraguado y endurecimiento de un semilíquido (material de reparación) colocado sobre la superficie de una segunda sustancia en estado sólido (el hormigón existente). (Vaysburd et al.2001)
Por todo ello los ensayos que se realizan en este caso tienen como variables, aquellas que afectan directamente al estado de la superficie de contacto:

- Relación Agua/Sólidos: la indicada por el fabricante, un – 10% y un + 10% de la primera.
- Superficie de aplicación lisa y rugosa.
- La superficie de aplicación: seca y húmeda para cada uno de los supuestos del punto anterior.
- La aplicación o no de elemento de unión.

2. OBJETIVOS

Los objetivos que se persiguen en este estudio son los que siguen:
1º Caracterizar la unión entre el hormigón antiguo y el mortero de reparación; comprobando la idoneidad de la normativa existente.
2º Analizar el efecto de la preparación de la superficie, de aplicación del mortero de reparación, sobre el comportamiento de la unión entre el mortero y el hormigón a reparar. Así mismo se estudia la influencia del estado de la superficie, húmeda o seca, sobre la adherencia entre el hormigón antiguo y el mortero de reparación.
3º Comprobar si el uso, o no, de "puentes de unión" mejora la unión entre el hormigón de base y el mortero de reparación.

3. PROGRAMA EXPERIMENTAL

3.1 Materiales empleados

Un mortero de cemento portland (MP) y dos morteros de reparación de fabricación nacional, uno de ellos contiene pequeñas fibras sintéticas (M1) y otro sin fibras (M2); ambos tiene como base cemento portland.
El MP se fabrica de acuerdo a lo indicado en la norma EN-196, es decir:
Agua/ Material sólido (arena + cemento) de 0,125 y Arena/Cemento = 3/1
Para los morteros M1 y M2 se fabrican con la relación agua/sólidos indicada por los fabricantes y con la correspondiente a una variación del ± 10% sobre la recomendada.
Hormigón, para fabricar las probetas de base sobre las que se colocarán los morteros, con un asiento en el cono de Abrams de 6 cm y una resistencia a compresión, mínima, a los 28 días de 45 MPa.

3.2. Ensayos realizados y normativa utilizada

a) Determinación de la resistencia de flexión con prisma vaciado y reconstituido según NF P 18-851.
b) Determinación de la adherencia por tracción directa: arrancamiento

b-1.- En condiciones normales. NF P 18-852.
b-2.- Bajo ciclos de hielo deshielo.

c) Determinación de la adherencia por tracción directa sobre losa de superficie rugosa. NF P 18-858.
d) Determinación de la adherencia sobre probetas sometidas a choques repetidos NF P18-854: 1987.
e) Determinación de la adherencia por tracción directa sobre probetas serradas y reconstituidas NF P 18-871.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Resistencia a flexión sobre prisma vaciado y reconstituido

Este ensayo valora la respuesta de la unión, entre el hormigón reparado el producto de reparación, sometida a esfuerzos tangenciales.

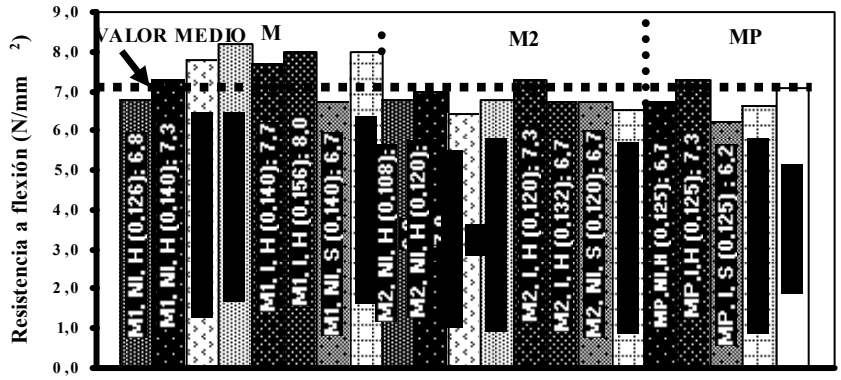


Gráfico 1. Resistencia a flexotracción s/probetas reconstituidas

Los resultados no son muy significativos ya que la dispersión respecto del valor medio es bastante reducida, no pudiendo por tanto deducirse con carácter concluyente, la influencia de las variables estudiadas.

3.2. Determinación de la adherencia por tracción directa

Este ensayo permite caracterizar el comportamiento del mortero y de la unión de éste con el hormigón de base al someter al elemento a un esfuerzo de tracción directa.
Este ensayo se realiza con la superficie de aplicación del mortero lisa, obtenida por serrado, o rugosa. También, en este caso, se analiza la influencia de ciclos de hielo deshielo sobre la unión.

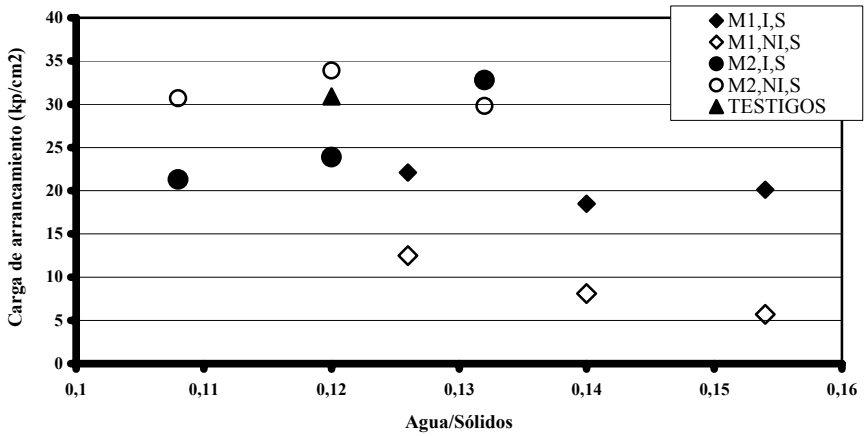


Gráfico 2.- Resistencia a tracción s/ superficie rugosa

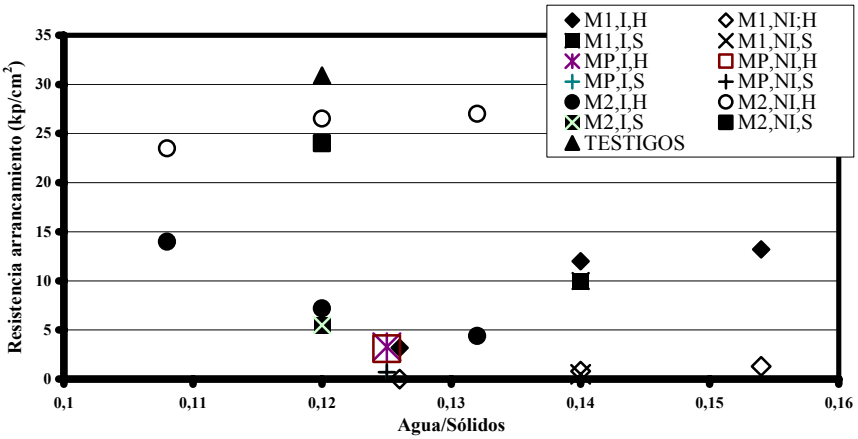


Gráfico 3. Resistencia al arrancamiento s/superficie lisa

De estos gráficos se comprueba que cuando la superficie de aplicación del mortero es rugosa el comportamiento es mejor que en el caso de superficie lisa. El mortero de reparación M1 la resistencia a tracción decrece al aumentar la relación agua/sólidos. Para el M2 y, cuando se usa puente de unión, la resistencia aumenta al aumentar la relación agua/sólidos. El mortero M2 presenta el mejor resultado cuando no se usa puente de unión y la relación agua/sólidos es la recomendada por el fabricante.

3.3. Resistencia a choques repetidos

El ensayo consiste en la evaluación del comportamiento de un producto o sistema de productos de reparación sometidos a choques repetidos

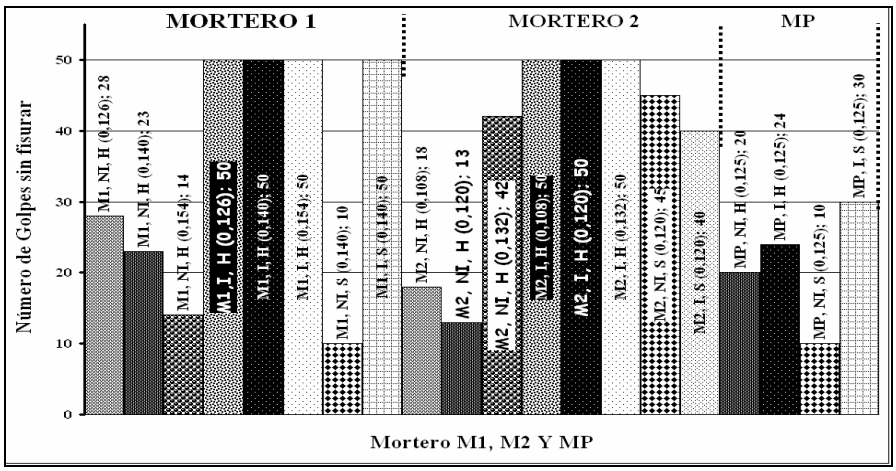


Gráfico 4. Resistencia de los morteros frente a choques repetidos

Como se observa en el gráfico nº 4, frente a esfuerzo de choques repetidos el comportamiento de la junta entre el mortero de reparación y el hormigón de base es mejor, en general, cuando se utiliza puente de unión y la superficie de aplicación está húmeda.

3.4. Ensayo de tracción directa sobre cilindros serrados y reconstituidos

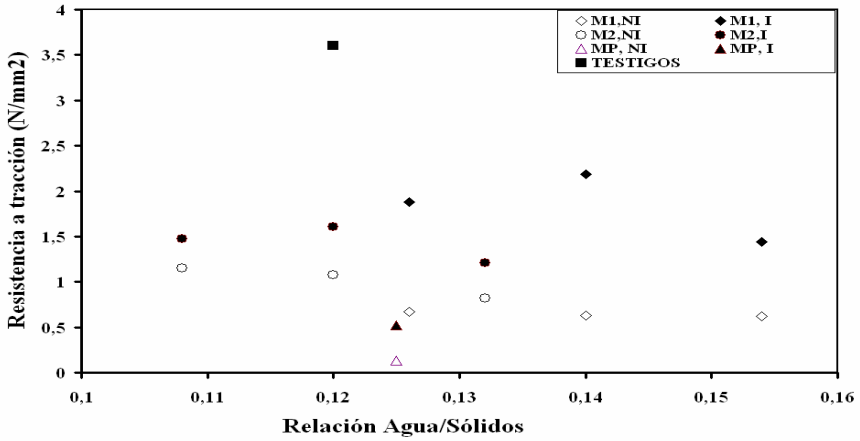


Gráfico 5. Resistencia a choques repetidos

Este ensayo tiene por objeto calcular la resistencia de la adherencia estructural entre dos elementos de hormigón endurecido o entre un elemento de hormigón fresco y otro de hormigón endurecido, cuando la superficie de pegado es horizontal.

Este ensayo presenta serias dificultades a la hora de garantizar la alineación de la carga con el eje de la probeta, debiendo aceptarse la relatividad de las conclusiones obtenidas.

3. CONCLUSIONES

1. El comportamiento de la unión, entre el hormigón de base y el mortero de reparación, queda bien caracterizado a través del ensayo de adherencia por tracción, según las normas francesas, teniendo en cuenta la influencia del tipo de producto, y las condiciones de la superficie en la que se aplica.
2. El ensayo de resistencia a choques repetidos permite definir el comportamiento del mortero de reparación frente a acciones dinámicas, siendo complementario con el de adherencia.
3. Otros ensayos, como el de flexión, por su poca definición, o el de tracción directa por la dificultad de su ejecución, no han demostrado su efectividad para caracterizar el comportamiento de la unión entre el hormigón de base y el producto de reparación.
4. Para los casos analizados los beneficios obtenidos al preparar la superficie, generando rugosidad, son evidentes y mucho más importantes que el estado de humedad de la superficie e incluso que el uso de puente de unión.
5. Desde el punto de vista de la adherencia, entre el hormigón de base y el mortero de reparación, la alteración de la dosificación en agua, respecto a la especificada por los fabricantes, no afecta del mismo modo a todos los morteros estudiados.
6. El uso del puente de unión mejora sensiblemente el comportamiento frente acciones dinámicas.

REFERENCIAS

(1) Grupo Español del Hormigón (GEHO). Comisión I; G.T. 1.4. Boletín nº4 : "Morteros de reparación" Diciembre 1989

(2) Vaysburd, A.M, Sabnis, G..M., Emmons, P.H, McDonald, J.E. Interfacial bond and surface preparation in concrete repair. India Concrete Journal, Vol, 75, Nº 1, pp 27-33.

NF P 18-851 " Produits ou systèmes de produits destinés aux applications superficielles sur béton durci : Essai de flexion sur prisme évidé et reconstitué »

NF P 18-852 – 1993 Produits ou systèmes de produits destinés aux applications superficielles sur béton durci. Essai d'adhérence par traction.

NF P 18-858 «Produits ou systèmes de produits à base de liants hydrauliques destinés aux réparations de surface du béton durci. Essai d'adhérence par traction sur dalle support à surface rugueuse. »

NF P 18-854:1986 "Produits ou systèmes de produits destinés aux applications superficielles sur béton durci. Essai de tenue aux chocs répétés sur éprouvette sciée″

Behavior of Tire Rubber Mortar after heating

A. P. M. Trigo, A. C. Marques, J. L. Akasaki
Unesp – São Paulo State University

ABSTRACT

The tire out of use is an abundant material that is not easily biodegradable. Trying to offer alternatives ways to use this material, some researchers had considered its use in the incorporation in concrete and mortars. The objective of this work is to evaluate the influence of the addition of rubber in mortar made with CP V ARI PLUS cement when submitted to high temperatures, by compressive strength test and to compare such results with a plain mortar. It was used cylindrical specimens of 10x5cm for the research that had been cast without rubber addition and added by 12% in volume of residue that passes in nº 20 sieve of the ABNT. The tests were carried out through the age of 30 days after submitted to the temperatures of 200º, 400º, 600º e 800ºC. After the tests it was observed the reduction of compressive strength's results in specimens submitted to heating, when compared with the resistance of those that had remained in environmental temperature, independent of the presence or not of the rubber residue.

1. INTRODUCCIÓN

The disposal of tire rubber out of use has become a problem in Brazil, since 100 millions of tires out of use are in landfills or in inappropriated places, according to ANIP (Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos).
Those tires provide breeding sites for insects which can spread diseases and often constitute fire hazards (Jang 1998). In 2001, there were produced 45 millions of tires, and almost one third of them were exported to 85 countries and the rest were used in national vehicles (CEMPRE 2003).
An alternative way to use the tire rubber residues is through its incorporation in civil construction's elements. Some authors that incorporated the tire rubber in concrete, mortars and cement paste, studied some properties of the mixture. The compressive strength is the property that were most studied.
According Bonnet (2003), the substitution of 30% of the natural aggregate by tire rubber provokes a decrease of 80% in mortars' compressive strength.
It is also observed that the size and shape of the rubber aggregate influences on the strength, because for thinner aggregates there is less decrease of resistance (Benazzouk et al. 2003).
It is also observed that the failure behavior o tire rubber concrete is different, because it is not brittle, since it presents more strain than plain concrete.
Güneyisi et al. (2004) that studied the development of tire rubber concrete containing silica fume, investigated some of the mechanical properties of the mixtures (compressive and splitting tensile strengths and static elastic modulus). In this study they concluded that the amount of rubber should not exceed 25% by volume substituting the natural aggregate by tire rubber because of the great decrease in the compressive strength. Although, the results of the tests shows that it was possible to

make a tire rubber concrete with a compressive strength of 40Mpa adding 15% by volume of rubber substituting the natural aggregate and water/cement ratio of 0.4.
According to Turatsinze et al. (2004), despite of the compressive strength could be considered poor, rubber aggregate substitution confer interesting mechanical properties on cement-based mortars. Rubber particles act as crack arresters and give rise to cementitious mortars exhibiting high strain capacity before macro cracking localization.
Thus, based on the above remarks, it can be concluded that when strength is not a high priority, rubber aggregate substitution is suitable for the design of cement-based materials with improved crack resistance.
The incorporation of tire rubber in concrete generates doubts about its behavior in fire, because its addition can change the performance of mortars when subjected to it.
When mortar is subjected to high temperatures may have changes in its characteristics such as: mass loss, adhesion between aggregate and cement paste and loss on mechanical properties. Although there is knowledge about regular concrete's behavior after heating, there are few researchers about tire rubber mortar's behavior.
According to Luccione et al. (2003) can distinguish the following effects when cement paste is exposed to heating: the expulsion of the free moisture (100ºC), disintegration of calcium silicate (180ºC), decomposition of calcium hydroxide (500ºC) and calcium silicate. Temperatures closet o 500ºC most of reactions occurred in concrete are irreversible and most of them occur in the first two hours of exposure to high temperatures.
For Georgali et al. (2004), the first sizable degradation in compressive strength is usually experienced between 200ºC and 250ºC. At 300ºC strength reduction would be in range of 15-40%. At 550ºC reduction in compressive strength would typically range from 55% to 70% of its original value.
Yüzer (2004), that compared the behavior of concrete subjected to cooling regime in water with the air cooling, concluded that the cooling water has more harmful effects compared to cooling in air, and the critical temperature for strength loss of mortars is 300ºC.
Finally, the use of rubber aggregates in cement-based materials is an alternative way to Project the environment by recycling the tire rubber from grinding tires out of use.

2. MATERIALS

The tire rubber residues, proceeding from automobile tire retreading, are shown on fig. 1. The residues used passed through 0.8mm sieve.

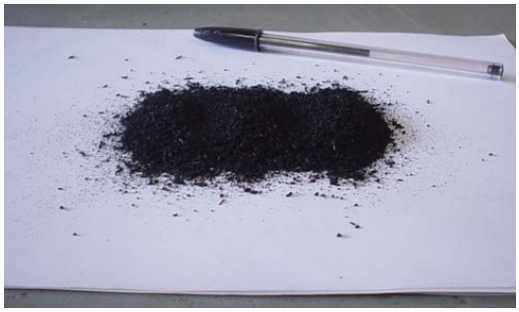


Fig. 1 - Tire rubber residue

Portland Cement CP V ARI PLUS, 3.05g/cm³ unit weight and fine aggregate, 2.65g/cm³, which properties according to ABNT specifications. The gradation curve of tire rubber residues and natural sand can be seen on Fig. 2.

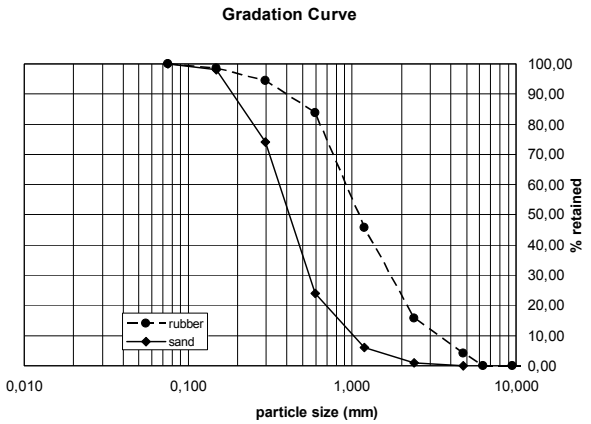


Fig. 2 - Gradation curve of aggregates

It was used to make the plain mortar the composition of 1:3:0,5 y weight of cement: sand: water. It is shown in Table 1 the materials used for 1m³ and its percentage in mass and volume.

Reference composition			
Materials	% weigth	Materials (Kg/m³)	% volume
Cement	22.22	510.60	27.37
Water	11.11	255.30	14.37
sand	66.67	1531.81	58.26
Water/cement ratio			0.50

Table 1. Composition of used materials for reference composition.

The same composition was used to prepare the tire rubber mortar but part of the sand was replaced by tire rubber (12% volume). In table 2 is showed the materials used to make 1m³ of the mix and also its weight and volume percentage.

Rubber composition			
Materials	% Weigth	Materials (Kg/m³)	% volume
Cement	22.94	510.60	25.51
Water	11.47	255.30	13.40
Sand	61.94	1378.63	48.87
Rubber	3.64	81.05	12.22
Water/cement ratio			0.50

Table 2. Composition of used materials for rubberized mortar composition.

3. METHODS

The materials were mixed mechanically in the following order: water, cement and sand. The difference in rubberized mortar was in the addition of the tire rubber that occurred with the sand.
The mixes were manually compacted and casted in (5x10)cm molds, according to NBR 5738 and cured in humid chamber in a temperature of 22.5ºC.
After cast, the specimens were kept in humid chamber until the test day. In order to become easy to understand the heating proceeding the specimens were divided in two groups:
- Group 1: mortars with and without rubber kept in environment temperature.
- Group 2: mortars with and without rubber exposed to high temperatures.

The specimens of Group 1 were used as reference. The behavior of the plain mortar and the rubberized one was evaluated through the comparison between the groups.
It was used a muffle with capacity to heat fifteen specimens and maximum temperature of 1200ºC. To evaluate the heating of the muffle it was monitored its temperature increase and the time. The result is showed on Fig. 3.

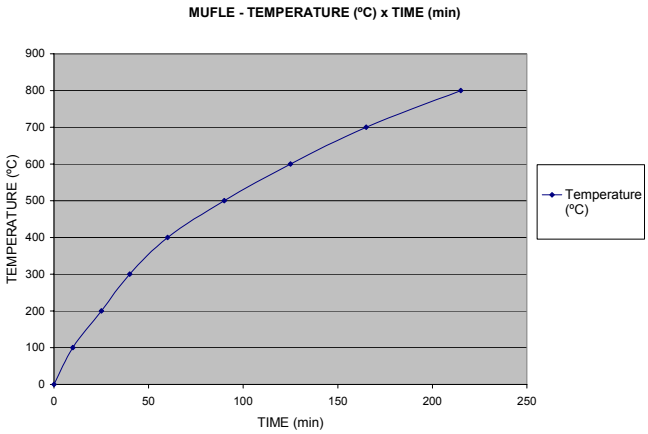


Fig. 3 - Heating of the muffle

Two days before the test, the specimens were withdraw of the humid chamber and heated to 100ºC for 24 hours to eliminate free moisture and let in lab environment for another 24 hours. Alter that, the specimens from Group 2 were heated for 2 hours in each temperature: 200ºC, 400ºC, 600ºC, and 800ºC. Alter heating, the specimens were cooled in water, in order to simulate a fire situation. Alter cooling it was made a compressive strength test of the specimens.
The compressive strength test was made according to NBR – 7215 from ABNT specifications. The tests were carried out through the ages of 30 days and i was used five specimens per each temperature.

4. RESULTS AND DISCUSSION

The compressive strength results of both specimens (heated and without heating) are showed on Table 3. In Fig. 4 it can be seen the comparisons between reference mortar

and rubberized mortar alter heating to 200ºC. Fig. 6 and 7 show the comparison of the compressive strength results for the temperatures of 400ºC and 600ºC respectively.
It was not possible to analyze the results from the temperature of 800ºC due to its disintegration alter the cooling process because of the thermal shock, remaining just small pieces of the specimen.

Compressive strength (MPa) for the age of 30 days		
Mixes		
Reference – Group 1	Reference – Group 2	
47.7	200°C	41.4
	400°C	30.0
	600°C	12.6
Rubber - Group 1	Rubber – Group 2	
28.7	200°C	24.6
	400°C	16.5
	600°C	6.0

Table. 3 – Compressive strength results.

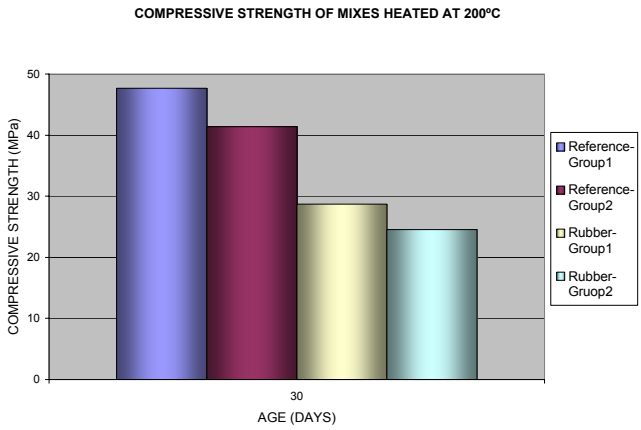


Fig. 4 – Compressive strength of mortar heated at 200ºC.

The results of Fig. 4 show that the difference of compressive strength between reference (from groups 1 and 2) and rubberized mortars (from groups 1 and 2) can be considered low, since it is not more than 1.1% i. e. the difference between reference–group 1 and reference-group 2 is of 13.21% and between Rubber-group 1 and rubber-group 2 it was of 14.29%. At this temperature, group 1 decreases 39.83% when it is compared the plain mortar and rubberized one. Group 2 has a decrease of 41.30% between plain and rubberized mortars.

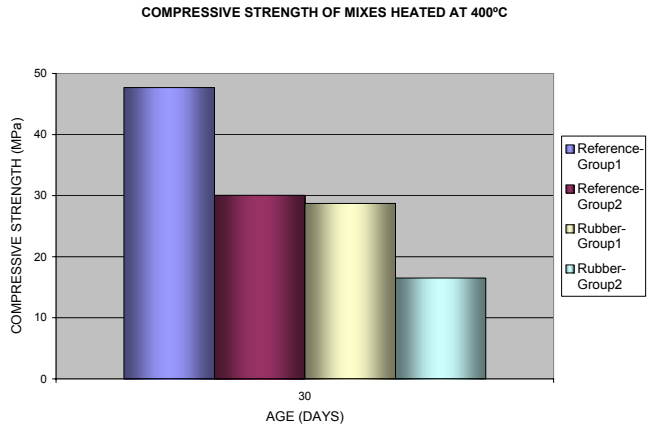


Fig. 5 – Compressive strength of mortar heated at 400ºC.

It can be seen from Fig. 5 that there is a significant decrease in compressive strength values for mortars heated at 400ºC in both mixes: the reference and rubberized ones.
The differences between plain mixes are 37.11% comparing the results before and heating, and 42.51% for the rubberized ones.

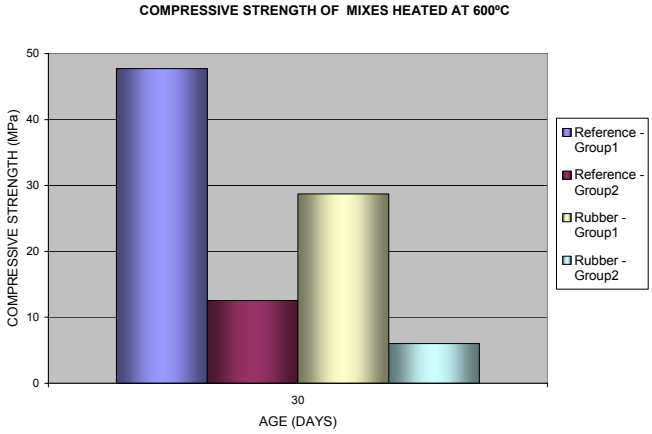


Fig. 6 – Compressive strength of mortar heated at 700ºC.

In the Fig. 6, it can be seen that the reference mix – group 1 i.e. without rubber is subjected to high temperatures, shows a better performance when compared to the reference mix of group 2 that was subjected to high temperature. This decrease can be about 73.6%.
The rubberized mortars from group 1 present better performance than those from group 2. There is a decrease of 79% in compressive strength values after heating to 600ºC. The difference between groups 1 and 2 of reference and rubber mixes are 39 and 52% respectively. Fig. 7 shows the color of specimens alter heating.

Tire rubber specimens	Reference specimens

Fig. 7 – Color of specimens alter heating.

It is noticed that for the temperature of 200ºC, both mixes present a gray color. Alter 400ºC this color is changed. The difference between the specimens added by rubber can be seen in the Fig. 7. The rubberized specimen presents grey color in the external part and a dark one (like a coal) inside. It can be seen that the references specimens have the same color in every part, and after heating that color also change.

5. CONCLUSION

The compressive strength results show the influence of high temperature in specimens with and without tire rubber, since alter heating it was decreased for both types.
This characteristic can be justified by the behavior of mortar's elements under water cooling, both specimens (heated and those on environmental temperature) since its strength decrease are similar.
The strength loss is associated with the temperature increase, since at 200ºC, 400 ºC, and 600 ºC the strength loss was about 14%, 42% and 79% respectively. At 800 ºC it was not possible to make the tests, since they do not resist to the thermal shock.
The change of color of the rubberized specimens can be justified because the residue that is closer to the external part are burnt and the lack of enough oxygen in the middle of the specimen does not allow its complete burn process, occurring its graphitization; i. e. the tire rubber particle were turned into graphite. This process is reduced by the crack opening in mortar because of the high temperatures, and the more the amount of pores in the specimens the more oxygen Hill have to provide a complete burn process of the tire rubber inside the specimen.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thanks Holcim Brasil that gave all the cement used, FAPESP for the financial support, CESP Civil Engineering Laboratory and Araçá – Recuperadora de Pneus Ltda, which gave us the tire rubber residue.

REFERENCES

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1996). *NBR 7215 – Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão.* Rio de Janeiro.
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1994). *NBR 5738 – Moldagem e cura de corpos-de-prova cilíndricos ou prismáticos de concreto.* Rio de Janeiro.

BENAZZOUK, A. MEZREB, K. DOYEN, G. GOULLIEUX, A. QUÉNEUDEC M. (2003) Effect of rubber aggregates on the physico-mechanical behaviour of cement–rubber composites-influence of the alveolar texture of rubber aggregates. *Cement and Concrete Composites,* 25, pp.711-720, 2003.

BONNET, S. (2003) Effet de l'incorporation des granulats caoutchouc sur la résistance à la fissuration des morties. *In proceedings of XXI^{EMES} Rencontres Universitaires de Genie Civil*, pp.59-70.

CEMPRE (2003) Pneus – O mercado para Reciclagem. *(Available on tjhe site http://www.cempre.org.br/fichas/ficha8.html.*

GEORGALI, B.; TSAKIRIDIS, P. E. (2004) Microestructure of fire-damaged concrete. A case study. Cement & Concrete Composites,

JANG, J. W. et al. (1998) Discarded tire recycling practices in the United States, Japan and Korea. *Resources, Conservation and Recycling*, 22, pp.1-14.

LUCCIONI, B. M.; FIGUEROA, M. I.; DANESI, R. F. (2003) Thermo-mechanic model for concrete exposed to elevated temperatures. Engineering Structures, v.25, pp. 729–742.

YÜZER, N.; AKÖZ, F.; ÖZTÜRK, L. D. (2004) Compressive strength–color change relation in mortars at high temperature. Cement and Concrete Research, 34, pp. 1803-1807.

Determinación de las propiedades mecánicas y caracterización de morteros históricos: aplicación a la restauración del Palau de la Generalitat de Valencia.

AM López-Buendía
AIDICO, Instituto Tecnológico de la Construcción, Unidad Técnica del Mármol.
Novelda, Alicante, España. angel.lopez@aidico.es

V Climent, JV Sabater, JV Fuente
AIDICO, Instituto Tecnológico de la Construcción. Paterna, Valencia

RESUMEN

Los sistemas de caracterización mecánica de materiales compuestos en construcción están basados principalmente en ensayos de rotura y deformación de muestras. Las proporciones de las muestras están condicionadas por el tamaño de grano de sus componentes, lo cual condiciona la aplicabilidad en materiales estructurados y en elementos de construcción de fábrica compuesta.
De esta forma, la determinación del comportamiento mecánico de los morteros de unión en fábricas de muros de carga o pilares es especialmente complicado. En estos morteros existen limitaciones para la toma de muestras con las dimensiones suficientes para ensayos mecánicos, además, habitualmente se encuentran estructurados en profundidad por efecto de carbonataciones superficiales o recubrimientos posteriores.
Para solucionar esta problemática, se ha aplicado el penetrómetro dinámico de rotación in situ en la caracterización mecánica de los morteros de unión de sillares. El método de ensayo consiste en el cálculo de la resistencia a la penetración y resistencia a la torsión de un taladro con velocidad de giro y avance constante. Las resistencias obtenidas son muy sensibles a las diferencias en profundidad y correlacionables con resistencias mecánicas a compresión y a flexión.
Este sistema, aplicable también a muestras de laboratorio y materiales compuestos de diferente naturaleza (morteros, hormigones, composites), se ha aplicado en la intervención de monumentos históricos para la caracterización mecánica de morteros de unión de sillares y a la carbonatación superficial de morteros y hormigones.
La aplicación en el Palau de la Generalitat de Valencia, del penetrómetro dinámico de rotación, en combinación con difracción de rayos-X, ha permitido la identificación de dos morteros de cal con componentes hidráulicos, muy afectados por carbonataciones superficiales asimétricas y otros tres de relleno y recubrimiento. Finalmente, se ha realizado la modelización del comportamiento mecánico del sillar y las recomendaciones básicas de restauración.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los problemas tradicionales en la modelización de las propiedades mecánicas de los muros de fábrica de los edificios es la dificultad de simular las propiedades de los

morteros de unión (Pande et al., 1994; Gambarotta y Lagomarsino, 1997). Por otra parte, para el cálculo de los esfuerzos en este tipo de construcciones es de práctica relativamente común el cálculo directo de la carga mediante el método del gato plano**.** El conjunto de métodos para la identificación de los distintos elementos que intervienen en la fábrica y de su grado de alteración son complejas (Binda, 2002), sin que se haya resuelto satisfactoriamente el cálculo de las propiedades mecánicas de los distintos elementos. Este hecho, es especialmente complejo cuando se trata de morteros históricos, en donde la imposibilidad de reproducir los morteros y su estado evolutivo es manifiesta. Por ello, con la aplicación de los métodos del penetrómetro dinámico de rotación (Tiano et al., 2000; Delgado-Rodrigues et al., 2002), el cual ha sido aplicado hasta habitualmente para la evaluación de rocas de construcción, de su estado de deterioro. Sin embargo, su aplicación en morteros históricos y en otros elementos de sillería, aporta, por comparativa, los parámetros de resistencia relativa obteniendo una mejor aproximación a los modelos ulteriores de elementos finitos. Este método es empleado también con éxito el campo de la madera, el cual se utiliza con el término de Resistógrafo (ver Ignoul et al, 2002).

En este estudio, se ha realizado un estudio comparativo de las resistencia mecánicas de los morteros y de la composición mineralógica, como base de identificación y caracterización.

El estudio se ha realizado en la Torre Vella del Palau de la Generalitat de Valencia. Esta edificación de los siglos XIV y XV tiene una base gótica, la cual sirve actualmente como sede del gobierno de la Comunidad Valenciana. La intervención se realizó en los años 2001 y 2002, llevándose a cabo una restauración de los interiores y una limpieza de las fachadas. La fábrica de los muros de carga son de sillería con morteros de unión, el cual forma un espesor típico de 75cm las platas superiores y de doble muro en la planta baja.

2. METODOLOGIA Y TECNICAS DE MUESTREO

Para el estudio de los morteros se realizó mediante una caracterización y cartografía *in situ*, localizando los distintos tipos según criterios texturales y de facies, apoyándose en lupa de mano e instrumentación básica. El estudio se aplicó a todo el edificio, tanto en exteriores como en interiores, utilizando los criterios de albañilería y de superposición para la identificación de las etapas de aplicación de los distintos morteros. El muestreo se realizó utilizando herramientas convencionales y taladro. Para el análisis del estado en el se encontraban los morteros estructurales en el edificio, se ha seleccionaron las las caras Norte y Este de la fachada exterior e interior del Palau de la Generalitat.

Para el comportamiento mecánico de los morteros, se empleó el penetrómetro dinámico de rotación, con el cual se obtiene la resistencia a la penetración (DRMS, drilling resistance measurement system). El microtaladro de Sint Technology tiene capacidad de variación de velocidad de penetración y de giro, con una capacidad de 40mm de penetración e inspección, empleándose brocas con punta de diamante de 5mm de diámetro. El equipo proporciona dos señales: Fuerza (F) una representa la fuerza realizada para vencer la resistencia al avance del taladro con la profundidad, y Par (T) la resistencia al giro. Los registros obtenidos fueron filtrados con procesado de señales para corregir los efectos de ruido debidos a macroporosidad y microconglomerados. El

uso del Par permite la corrección a la abrasión debida a la naturaleza distinta dureza de los áridos.

Para el análisis por difracción de rayos X, las muestras de morteros seleccionadas, fueron molidas y tamizadas a tamaño menor de 50 μm. Posteriormente se prepararon los portas con cada una de las muestras. Se utilizó un difractómetro Philips PW1830, con goniómetro vertical PW1820, con monocromador de grafito PW 1752 y ventana de divergencia automática. Las condiciones de medida de rutina, fueron las siguientes: radicación CuKα en condiciones de 40 kV y 30 mA con un intervalo de paso 2θ de 5 a 70º, tamaño de paso 2θ de 0.05, con un tiempo de 0.05s.

3. RESULTADOS

3.1 Estudio de morteros con Difracción de rayos-X

Los morteros muestreados ha permitido agruparlos en 7 tipos básicos, los cuales, por orden cronológicos son los siguientes: 1, Mortero de unión de sillares, 2, Mortero de fijación de vigas, 3, Mortero de recubrimiento, 4, Mortero rojo, 5, Mortero mixto, 6, morteros de relleno, y 7, Mortero de cemento Portland (restauración más reciente).
Los resultados de la difracción se muestran en la tabla 1.

Uso del mortero	Mineralogía	Tipo de mortero
unión de sillares	1:C, 2:Q, 3:Y+(SCH)	Cal (hidraulizada)
fijación de vigas	1:C+Q, 3:(SCH)	Cal hidráulica
Relleno	1:Y, 2:C+Q	Yeso y Cal
Reparación (rojo)	1:Q+C, 2:Y 3:(SCH, ACH)+(Fd)	Cal (hidraulizada) y yeso con árido cerámico
Restauración	1:C+Q+ 2:P+Y 3:(E)	Mortero mixto
Juntas de reparación	1:Y 3:(SCH,ACH)	Yeso
Reparación	1:Q+C, 2: P+ SCH+(ACH)	Cemento portland

Tabla 1. Composición de los morteros identificados en la construcción del Palau de la Generalitat. 1, mayoritarios, 2, minoritarios, 3, trazas, (presente); C, calcita, Q, cuarzo, Y, yeso, Fd, feldespatos, P, portlandita, SCH, silicatos cálcicos hidratados, ACH, aluminatos cálcicos hidratados.

3.2 Estudio del método en hormigones convencionales con patologías de carbonatación

En el estudio de los perfiles obtenidos en la aplicación del equipo DMRS en hormigón, se ha buscado esencialmente la posibilidad de detectar variaciones en la resistencia media que presenta el material y que pudieran ser indicativas de la existencia de patologías como podría ser por ejemplo la carbonatación de la zona de muestra. Como validación del método se presenta una gráfica perteneciente a una prueba realizada in situ en un muro del que luego se extrajo un testigo sobre el que se realizo un ensayo según norma UNE 112-011/94 determinación de la profundidad de carbonatación en hormigones endurecidos y puestos en obra (método de la feloftaleina)" para corroborar la información aportada por las gráficas (figura 1).

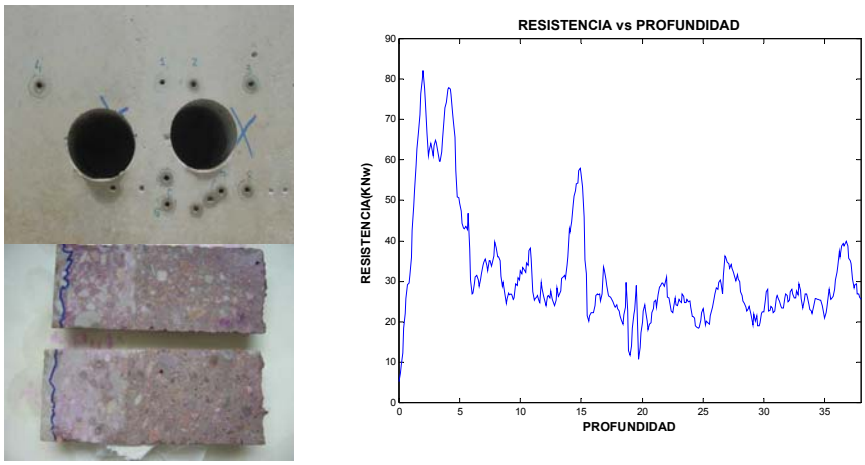


Figura 1. Resistencia DRMS al penetrómetro dinámico de rotación. la resistencia en los primeros milímetros del taladro se corresponde a la zona en que ha reaccionado al aplicarle la fenoftaleina y que en la imagen se ha delimitado por una línea azul.

3.3 Estudio mecánico de los morteros por penetrómetro de taladro (DRMS)

Los resultados de las determinaciones in situ (Figura 1), muestran un grado de alteración muy heterogéneo, dando lugar a un cálculo de resistencia mecánicas muy variables, dependiendo fundamentalmente de la orientación, aunque es significativo el tipo de restauraciones más recientes que se han llevado a cabo.

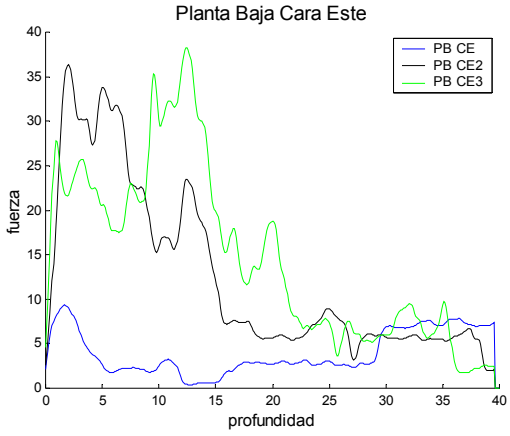


Figura 2. Resistencia DRMS al penetrómetro dinámico de rotación. Las resistencias corresponden al mortero de unión de sillares. Las resistencias altas de inicio se relacionan con una carboantación superficial del mortero. En profundidad el mortero se encuentra muy alterado, con resistencia residuales (<5Newton).

Los resultados de la difracción se muestran en la tabla 1.

Uso del mortero	**Grado de alteración**	**Tipo de alteración**	**Resistencia DRMS relativa**
unión de sillares	Muy alterada	Movilización intensa de los carbonatos	5(superficial)→0
fijación de vigas	Alterada	Movilización pequeña del yeso	3
Relleno	Alterada	Movilización superficial	1-2
Reparación (rojo)	poco alterada	Carbonatación superficial	2
Restauración	poco alterada	Despreciable	4
Juntas de reparación	Poco alterada	Disolución parcial	1
Reparación		No apreciable	-

Tabla 1. Grado de alteración de los morteros y resistencia mecánica obtenida a partir del penetrómetro dinámico de rotación (DRMS). 0, por debajo de umbral de medida; 1 muy baja resistencia DRMS (deleznable); 5, muy resistente.

3. CONCLUSIONES

El penetrómetro dinámico de rotación permite la caracterización mecánica de los morteros de restauración, así como hormigones. Esto permite el poder usar los datos de resistencias dentro de los programas de elementos finitos para la modelización de comportamientos mecánicos de muros de fábrica compuestos.
Se evidencia que hay una alteración en el mortero de unión de sillares la roca que afecta de manera muy evidente a las propiedades mecánicas en los primeros centímetros. La distribución en las zonas de alteración es el siguiente:
- Carbonatación superficial, mecánicamente muy resistente, que afecta a los primeros milímetros.
- zona de transición, muy frecuentemente inapreciable.
- zona de disolución, mecánicamente muy débil, que evidencia una disolución muy fuerte.
- zona profunda de disolución, con resistencias mecánicas prácticamente nula. Esta zona suele estar más allá del máximo espesor explorado (40mm).

La consecuencia de la migración de carbonatos es que las resistencias mecánicas en el interior de la unión entre sillares está totalmente debilitado, evidenciándose que el apoyo del sillar se produce en las zonas externas del muro.
1. En la cara este interior, el nivel de carbonatación es muy delgada pero con altas prestaciones mecánicas. En la cara sur, por el contrario, no se observa la fuerte carbonatación, aunque sí el mortero debilitado.
2. En la cara este exterior la carbonatación superficial es muy evidente, con un espesor de unos 6mm.

AGRADECIMIENTOS
Este proyecto ha sido cofinanciado por la Generalitat Valenciana a través de acciones de la red IMPIVA, de referencia (IMIDT/2003/10, Métodos no destructivos en la evaluación de la alteración de rocas de construcción en monumentos histróricos).

REFERENCIAS

LÓPEZ-BUENDÍA, A.M., FUENTE, J.V., SABATER, J.V.,RODRÍGUEZ, M.J. Y URQUIOLA, M.M. (2004). Modelización de la migración de carbonatos en muros de carga de construcciones históricas. Palau de la Generalitat, Valencia, España. *Actas VII Congreso Internacional de Rehabilitación del Patrimonio Arquitectónico, Yaiza, Lanzarote, España*, 12-16 Julio 2004, pp. 251-253.

EXADAKTYLOS G., TIANO P. AND FILARETO C. (2000). Validation of a model of rotary drilling of rocks with the drilling force measurement system. Internationale Zeitschrift fur Bauinstandsetzen und Baudenkmalpflege, 6. Jahrgang, Aedificatio Publishers. Heft 3. 307-340.

DELGADO RODRIGUES, J.; FERREIRA PINTO, A; RODRIGUES COSTA, D. – (2002). Tracing of decay profiles and evaluation of stone treatments by means of microdrilling techniques. J. Cultural Heritage 3, (2002), pp. 117-125.

IGNOUL S., VAN GEMERT D., BROSENS K. (2002), "Houtonderzoek ('Zaphenschneider', 'Resistograph' en vochtonderzoek)", Handboek Onderhoud, Renovatie, Restauratie. Deel II Bouwkundige en historische aspecten, Afl. 12, art. 6.5. Ed. Kluwer, pp. 111-118.

BINDA, L. Y SAISI, A., TIRABOSHI, A. (2002). Investigation procedures for the diagnosis of historic masonries. Construction and Building Materials, 14 (4), pp. 199-233.

Aplicación de Algoritmos Genéticos a la Optimización Multiobjetivo en Aplicaciones de Presión

N. Tolosana, J. Cuartero, R. Guzmán de Villoria, M. Carrera, G. Vargas, A. Chiminelli, A. Miravete

Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón. Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad de Zaragoza. C/ María de Luna, Nº 3, 50018. Zaragoza, España

RESUMEN

Los materiales compuestos se utilizan hoy en día en diversas aplicaciones de presión: depósitos de gas a alta presión y líquidos, tuberías de agua potable, de canalización de residuos tóxicos, etc. Las distintas aplicaciones y las condiciones de operación determinan las características que deberá poseer el laminado que conforma la pared del sistema. Dado que hay multitud de variables de diseño y que varios requisitos deben cumplirse en términos de módulos axiales, circunferenciales y resistencias, además de la deseable reducción de costes de fabricación, se trata de un problema de optimización multiobjetivo.

En este artículo se describe la aplicación de algoritmos genéticos a la resolución de problemas de optimización de sistemas para aplicaciones de presión en los se persigue satisfacer diversos criterios. Se trata de un método general inspirado en la teoría de la evolución, y que debido a su potencia y a su rápida evaluación de multitud de diseños se emplea con éxito como técnica de optimización.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos se utilizan hoy en día cada vez más frecuentemente en diversas aplicaciones de presión: depósitos a alta presión de gas y líquidos, tuberías de agua potable o de canalización de residuos tóxicos, etc. Resultan muy adecuados por sus elevadas prestaciones mecánicas y por su reducido peso. Además, una vez tratada su superficie adecuadamente, presentan gran tolerancia medioambiental frente al desgaste y corrosión.

Todas estas propiedades, añadidas a la posibilidad de poder realizar diseños a medida para cada aplicación concreta, abren un campo de estudio en el que se encuentran implicadas multitud de variables de diseño. Esto hace difícil encontrar soluciones óptimas que cumplan los requisitos y sean de mínimo coste.

Los algoritmos genéticos son una herramienta de optimización potente que permite encontrar soluciones próximas a la óptima en intervalos de tiempo menores que otras técnicas de optimización, por lo que son cada vez más utilizados en aplicaciones con muchas variables de diseño. Están inspirados en la teoría de la evolución y toman las mejores características de los diseños iniciales para proponer diseños cada vez mejores.

En este artículo se describe el proceso de optimización de una tubería a fabricar mediante enrollamiento filamentario para que cumpla los criterios de diseño y las normas existentes referentes a resistencias a tracción axial, a tracción circunferencial así como de rigidez y de presión nominal con los coeficientes de seguridad exigidos.

2. ALGORITMOS GENÉTICOS

Los algoritmos genéticos simulan aquellos procesos esenciales para la evolución de poblaciones de seres vivos. Trabajan con una población de individuos en la que cada uno representa una posible solución a un problema dado. A cada individuo se le asigna una puntuación de idoneidad según lo óptima que sea la solución que represente. Los mejores individuos tienen más posibilidades de supervivencia y de reproducción, mientras que los más débiles producirán poca o ninguna descendencia. Esto produce nuevos individuos que comparten algunas características tomadas de cada uno de los padres.

Una nueva población de posibles soluciones se origina a partir de la selección de los mejores individuos y su emparejamiento. La nueva generación contiene una mayor proporción de las características deseables que poseían los mejores miembros de la generación anterior. Siguiendo este proceso, tras muchas generaciones las mejores características se han extendido a toda la población, mezclándose e intercambiándose con otras buenas características.

Los algoritmos genéticos no garantizan que se encuentre la solución óptima global, pero sí que resultan una buena técnica encontrando soluciones aceptables en un tiempo también aceptable.

2.1 Fases del algoritmo genético

Los distintos pasos a seguir en la optimización mediante algoritmos genéticos se hallan recogidos en el esquema de la Figura 1.

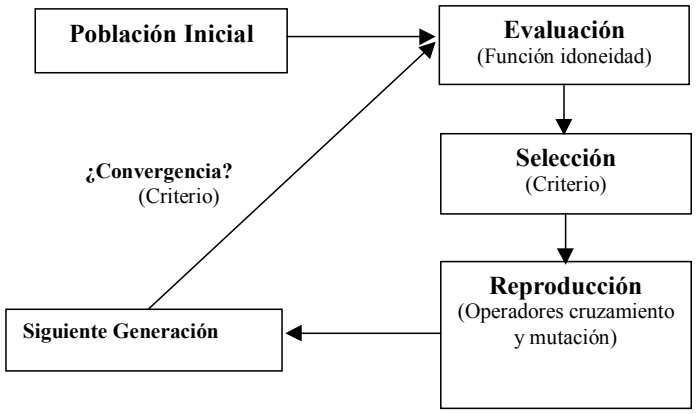


Fig. 1 – Fases del Algoritmo Genético.

Para utilizar algoritmos genéticos es necesario poder representar una solución de diseño a un problema como un conjunto de parámetros. Cada uno de los parámetros que constituyen la solución se denomina gen, y juntos constituyen un cromosoma.

En la formulación inicial, para codificar cada parámetro se emplea un alfabeto binario. De este modo, se tiene una representación binaria (debidamente escalada) con el número de dígitos necesario para representar cada variable por separado, y el aspecto del cromosoma es el de la Figura 2.

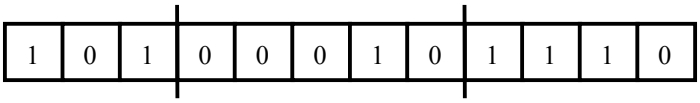


Fig. 2 - Ejemplo de cromosoma que consta de 3 genes.

2.2 Función de idoneidad

La función de idoneidad debe especificarse para cada problema que se desee resolver. Al aplicarse a un individuo determinado devuelve un valor de idoneidad, es decir, indica cómo de buena es la solución que se está evaluando en ese momento.

Idealmente, se busca que la función de idoneidad sea una función suave y regular, de modo que los individuos con buena puntuación estén cerca en el espacio de parámetros de los que tengan una puntuación un poco mejor. Para que la búsqueda funcione bien, deben construirse funciones de evaluación que no tengan demasiados máximos locales o que no tengan un máximo global muy aislado.

Otros posibles inconvenientes al abordar problemas de optimización, surgen de la posibilidad de que debido a restricciones del problema algunos de los individuos representen soluciones no válidas y deban tener puntuación nula. Una posible solución es usar una función de castigo, en el que la idoneidad es del tipo (constante - castigo), donde la penalización viene dada por el número de restricciones que incumple el cromosoma.

2.3 Reproducción

Durante esta fase los individuos son seleccionados y recombinados, dando lugar a la descendencia que constituirá la siguiente generación. Existen varias técnicas para seleccionar a los individuos y asignarles probabilidades de reproducción. El comportamiento del algoritmo genético depende muy fuertemente de cómo se seleccionan los individuos, dado que existen varias posibilidades: seleccionar solamente el mejor individuo, seleccionar unos pocos de entre los mejores, seleccionar todos con mayor probabilidad cuanto mejor sea su evaluación,…

Una vez escogidos dos individuos, sus representaciones se recombinan usando los operadores genéticos de cruzamiento y mutación. En su forma más sencilla, el operador de cruzamiento toma dos individuos, corta sus cromosomas en una posición aleatoria, y empalma sus mitades cruzándolas según se aprecia en la Figura 3. Se suele aplicar típicamente con una probabilidad entre 0.6 y 1.0. Por el contrario, el operador mutación se aplica con una probabilidad mucho menor (del orden de 0.001) a cada hijo, produciendo la alteración aleatoria de un gen por otro en la misma posición (Figura 4).

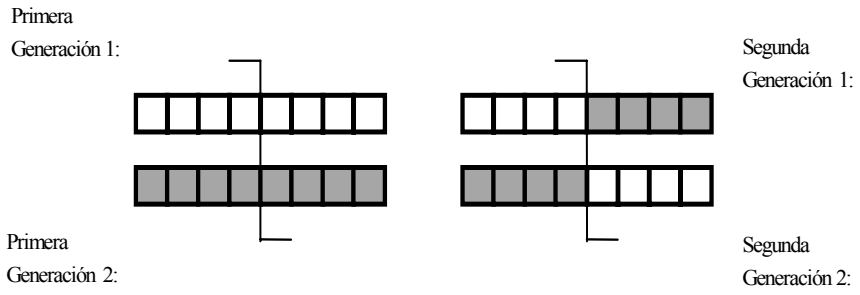


Fig. 3 - Esquema del operador de cruzamiento.

En la optimización por algoritmos genéticos se dan dos características muy importantes: la exploración y la explotación. La exploración se refiere a buscar soluciones óptimas por todo el espacio de variables de entrada, procurando no dejar ninguna región sin visitar, aunque sea vagamente. Esto se consigue en gran medida debido a la mutación. Por otro lado, la explotación se refiere a la búsqueda más exhaustiva que se produce en las zonas que resultan más prometedoras, debiéndose principalmente al cruzamiento entre los individuos más idóneos.

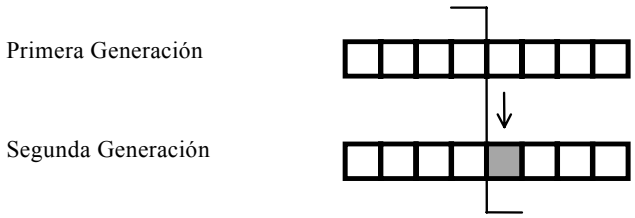


Fig. 4 - Esquema del operador de mutación.

2.4 Convergencia

Una vez obtenida la siguiente generación se vuelve a aplicar el proceso de evaluación de los individuos, selección y reproducción. Así se van creando sucesivas generaciones de mejores individuos hasta que se estabiliza la evolución y se tiene una población de soluciones que satisfacen las restricciones. Si el algoritmo genético se ha implementado correctamente, la población evolucionará a lo largo de las generaciones observándose que la puntuación del mejor individuo y la puntuación media se irán incrementando hacia el valor máximo global (Figura 5). Se dice que un gen ha convergido cuando el 95% de la población tiene el mismo valor para ese gen, y se dice que la población ha convergido cuando todos los genes han convergido.

3. APLICACIÓN AL DISEÑO DE UNA TUBERÍA

Se desea diseñar una tubería de 600 mm de diámetro con una rigidez nominal de 5000 N/m^2 y una presión nominal de 10 bares. El procedimiento de fabricación utilizado será el de enrollamiento filamentario. Dispondremos de capas de fibra de vidrio enrolladas a diferentes ángulos y capas de arena que aportan rigidez y permiten abaratar el coste de diseño. De este modo, cada solución propuesta estará formada por una secuencia de

apilamiento de capas caracterizadas por el material, el espesor de la capa y el ángulo de enrollamiento para las capas de vidrio.

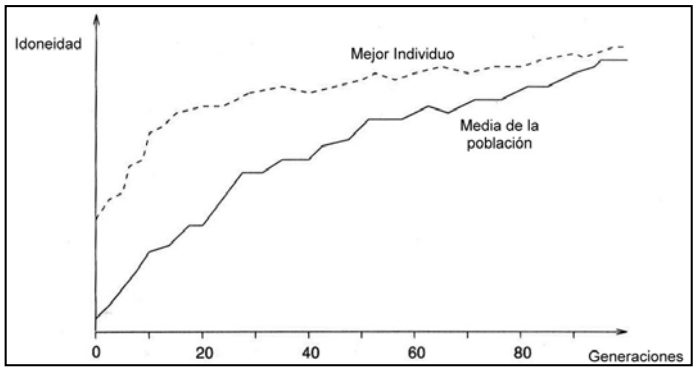


Fig. 5 - Evolución de la población a lo largo de las generaciones.

Las propiedades de los materiales utilizados se recogen en la tabla 1.

Material	E_x (GPa)	E_y (GPa)	G_{xy} (GPa)	ν_{12}	X (MPa)	Y (MPa)	S_{xy} (MPa)	Densidad (gr/cm^3)
Vidrio	36	7.5	4	0.3	1257	90	51.9	1894
Arena	9	9	4.5	0.3	22	22	12.7	1600

Tabla 1. Materiales utilizados en el diseño.

Un individuo vendrá representado pues por una cadena de longitud variable en la que cada gen representara una capa con las tres características que la definen: material, espesor y orientación (en el caso de tratarse de un capa de arena, la orientación no se considera por ser isótropa).

Como una consideración previa a la codificación de los individuos, se debe tener en cuenta que al fabricarse por el proceso de enrollamiento filamentario, las capas que contienen fibra a una determinada orientación α, van acompañadas de otra capa con orientación $-\alpha$, debido al movimiento del carro que enrolla la fibra sobre el molde. También debido a causas del proceso, las capas de arena deben de ir sobre capas de fibra de poco espesor y a elevado ángulo (entre 80 y 90 º).

Para evaluar un individuo deberemos conocer si el laminado que representa cumple las propiedades mecánicas con los coeficientes de seguridad exigidos. Estos se hallan recogidos en la tabla 2. La función de idoneidad vendrá dada por el coste del laminado, calculado a partir del coste de las materias primas, de los espesores y de los porcentajes en volumen de fibra. El valor para cada individuo será sancionado si incumple alguno de los criterios requeridos. La sanción será proporcional al grado de incumplimiento, de modo que se puedan ordenar también los diseños no validos en función de cuántos criterios incumplen, ayudando así a que el algoritmo genético pueda evolucionar hacia diseños válidos.

Se parte de una población inicial de 10 individuos generados al azar. El método de selección de padres para la próxima generación es el conocido como ruleta, en el que la probabilidad de seleccionar cada individuo para reproducirse es proporcional a la puntuación obtenida. De este modo, los mejores individuos siempre tienen más probabilidades de producir descendencia. El algoritmo incluye elitismo, que significa que el mejor individuo de cada generación es copiado a la siguiente. La probabilidad del operador cruzamiento utilizada es de 0.6, y la del operador mutación es de 0.05.

Propiedad	**Valor**	**Coeficiente de Seguridad**
Diámetro Nominal	600 mm	---
Rigidez Nominal	5000 N/m^2	1.02
Presión Nominal	10 bares	4
Resistencia Tracción Axial	220 N/mm	1.16
Resistencia Tracción Circunferencial	1200 N/mm	1.01

Tabla 2. Propiedades mecánicas de la tubería y coeficientes de seguridad.

La evolución del algoritmo genético en busca del máximo depende principalmente de la función objetivo. En este caso, se desea hallar la tubería que cumpla los criterios con el mínimo coste. Para ello, se debe introducir el precio de las materias primas: fibra de vidrio, resina de poliéster y arena. Una vez conocido el coste, se comprueba que cumpla los criterios, aplicando la teoría de placas laminadas y el criterio de Tsai-Wu. Para calcular la rigidez y la presión se utilizan las fórmulas (1) y (2) respectivamente.

$$RCE = \frac{1}{12}\frac{E_H d^3}{D^3} \tag{1}$$

$$P = 10\frac{2 \cdot RTC}{D} \tag{2}$$

donde,

RCE = Rigidez Circunferencial Específica (N/m^2)
E_H = Módulo Elástico a Flexión (Pa)

d = Espesor de la pared del tubo (mm)
D = Diámetro del tubo (mm)
P = Presión (bar)
RTC = Resistencia a Tracción Circunferencial (N/mm de circunferencia)

Se realizan varias optimizaciones y se deja evolucionar al algoritmo genético hasta un máximo de 500 iteraciones, aunque se observa que la convergencia se produce generalmente bastante antes. Las soluciones alcanzadas se recogen en la tabla 3.

En la tabla, el material 1 se refiere a las capa de vidrio/poliéster, y el 2 a las capa de arena. Las capas de vidrio van acompañadas de otra capa del mismo espesor pero con ángulo negativo, y las de arena van sobre una capa de vidrio de espesor 0.5 mm a 90º por motivos de fabricación.

	Mat/Ang/Esp	**Mat/Ang/Esp**	**Mat/Ang/Esp**	**Mat/Ang/Esp**	**Mat/Ang/Esp**
1	1/50/1.15	2/---/1.2	2/---/1.0	2/---/1.2	1/50/1.15
2	1/60/1.15	2/---/1.0	1/50/1.15	2/---/1.0	2/---/1.0
3	1/50/1.55	2/---/1.0	2/---/1.0	1/50/1.15	2/---/1.0
4	1/70/1.15	2/---/1.0	2/---/1.0	2/---/1.0	1/50/1.15
5	2/---/1.50	2/---/1.0	2/---/1.0	1/50/1.55	2/---/1.2

Tabla 3. Resultados de la optimización.

Se deduce de los resultados que las capas de arena reducen el coste del laminado, por lo que se intenta introducir el mayor espesor de las mismas, pero que son necesarias las capas de vidrio para conseguir satisfacer los criterios de rigidez y resistencia. De este modo, mayores espesores de las capas de vidrio sobredimensionan el tubo y permiten menores espesores en las capas de arena para un tubo concreto. Se observa también que la orientación preferida para las capas de vidrio es en torno a los ±50º, y que la inclusión de capas a mayor ángulo permite reducir los espesores de las capas de arena y el espesor del tubo.

4. CONCLUSIONES

En este artículo se ha descrito la técnica de los algoritmos genéticos como herramienta de optimización. Su aplicación resulta especialmente útil en problemas de alta dimensionalidad de variables de entrada debido a su método de búsqueda en paralelo. Se ha aplicado al problema de diseño de una tubería buscando satisfacer los criterios de diseño, las normativas y coeficientes de seguridad y minimizar el coste. Los diseños encontrados mediante este método dan idea de su validez y permiten profundizar en el conocimiento del problema, ofreciendo diversas alternativas. Esto permite extraer conclusiones y ordenar las distintas configuraciones propuestas de acuerdo a los objetivos establecidos.

REFERENCIAS

MIRAVETE, A. (2000), Materiales Compuestos, Tomos I y II.
ANTEQUERA, P., JIMENEZ, L. Y MIRAVETE, A. (1991) Los materiales compuestos de fibra de vidrio, *Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Zaragoza*.

TSAI, S., (1992) Theory of Composites Design, *Think Composites*.
AWWA MANUAL M45 (1999), Fiberglass Pipe Design, *American Water Works Association.*
AWWA STANDARD FOR FIBERGLASS PRESURE PIPE (2001) ANSI/AWWA C950-01, *American Water Works Association.*
JENSEN DW, y LAGLACE PA, (1998) Influence of Mechanical Couplings on the Buckling and Post Buckling of Anisotropic Plates, en *AIAA Journal. 26: 1269-1277*
HOLLAND, J. (1975) Adaptation in Natural and Artifitial Systems, *University of Michigan Press, Ann Arbor.*
DAVIS, L. (1991) Handbook of Genetic Algorithms, *Van Nostrand Reinhold, New York.*
DE JONG, K.A. (1975*)* An analysis of the behaviour of a class of genetic adaptive systems, *Tesis doctoral, University of Michigan.*
GOLDBERG, D. E. (1989). Genetic algorithms in search, optimization and machine learning. *Addison-Wesley.*

Análisis de las tensiones axiales en volantes de inercia de materiales compuestos

L. Ripoll
Departament d'Enginyeria Mecànica i de la Construcció Industrial, Universitat de Girona, España.

J. L. Pérez-Aparicio
Departamento de Mecánica de Estructuras, Universidad de Granada, España.

RESUMEN

En los estudios de cálculo y optimización de volantes de inercia de alta velocidad se tienen en cuenta las componentes tangencial y radial de la tensión pero pocas veces se incluye la componente axial. Sus valores son numéricamente menos importantes pero en rotores de materiales compuestos no son despreciables, especialmente en rotores híbridos multicapa.

En esta comunicación se analiza el cálculo de las tensiones axiales a través de la deformación axial generada por el resto de tensiones. Se deduce un método de cálculo que se incluye en el sistema global de tensiones, lo que permite el diseño y optimización realista del rotor usando un criterio de falla. La solución se compara con resultados obtenidos en MEF y se valora su influencia sobre la disminución de la resistencia del rotor mediante un ejemplo de rotor multicapa.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Volantes de materiales compuestos

La fabricación de rotores para acumuladores de energía con materiales compuestos ha supuesto un incremento importante de las prestaciones. Se ha mejorado sustancialmente la relación energía acumulada por unidad peso, de manera que los rotores de fibra de vidrio superan unas 6 veces la capacidad de los de acero y los de carbono entre 10 y 20 veces según la calidad de la fibra.

Estas ventajas son debidas a la favorable relación entre la resistencia a tracción y la densidad del material. La reducción de masa se suple incrementando la velocidad, dado que tanto el peso como la tensión son función cuadrática de la velocidad. Además presentan otras ventajas como la facilidad de fabricar rotores grandes mediante un simple bobinado o la mayor seguridad porque su rotura es menos catastrófica que la de los hechos de metal.

1.2 Tensiones de cálculo

Un rotor está formado básicamente por una llanta, un eje central y un buje de unión entre ambos. La llanta, donde está almacenada la energía, debe tener suficiente consistencia para resistir por sí misma la fuerza centrifuga. El buje, en cambio, tiene una función exclusivamente de sustentación y transmisión de momento de aceleración y debe tener cierta elasticidad radial para permitir la dilatación de la llanta y no cargarla en su zona interior.

En el cálculo de un rotor metálico es suficiente considerar la tensión tangencial, σ_θ. Pero en un rotor de material compuesto conformado por bobinado la tensión radial, σ_r, adquiere una importancia decisiva. La resistencia del material en la dirección transversal a las fibras es del orden de 20 veces inferior a la longitudinal.

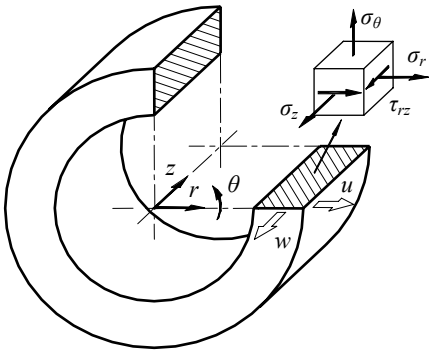


Fig. 1 - Rotor de un acumulador cinético.

La mayoría de estudios utilizan solamente estas dos tensiones, por ej. los artículos de Ha et al. (1998) y Gabrys et al. (1997). Pero en el reciente artículo de Ha et al. (2001) sobre cálculo y optimización de rotores se introduce la tensión axial σ_z. Para ello supone que el valor de la deformación axial es función sólo del radio, r, en la forma de (1), en donde los parámetros ε_0 y ε_1 se determinan mediante las condiciones de fuerza y momento igual a cero.

$$\varepsilon_z = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 r \quad ; \qquad F_z = \int \sigma_z \, \mathrm{d}A = 0 \quad ; \qquad M_z = \int \sigma_z r \, \mathrm{d}A = 0 \tag{1}$$

Este modelo considera que la deformación y la tensión axiales son constantes en z pero se puede demostrar que es una simplificación de la realidad, para conseguir un cálculo completo es necesario considerar la variación de las tensiones a lo largo de z.

2. ANÁLISIS DE TENSIONES

2.1 Leyes básicas

Un rotor de material compuesto sometido a una velocidad angular ω cumple la función de equilibrio de fuerzas en la dirección tangencial y radial

$$\frac{\partial \sigma_r}{\partial r} + \frac{1}{r}(\sigma_r - \sigma_\theta) = -\rho \omega^2 r \tag{2}$$

en donde ρ es la densidad. Debido a su configuración cilíndrica las deformaciones y los desplazamientos están relacionadas de la siguiente forma

$$\varepsilon_\theta = \frac{u}{r} \quad ; \qquad \varepsilon_r = \frac{\partial u}{\partial r} \quad ; \qquad \varepsilon_z = \frac{\partial w}{\partial z} \quad ; \qquad \gamma_{zr} = -\frac{\partial w}{\partial r} + \frac{\partial u}{\partial z} \tag{3}$$

El signo negativo en (3d) es debido al sentido de w en la figura 1, contrario a z. En la función constituyente del material se pueden omitir las tensiones $\tau_{\theta r}$ y $\tau_{\theta z}$, lo que es consecuencia de la simetría axial de la geometría del rotor y de las cargas. Se supone que las fuerzas de inercia generadas por la aceleración angular son despreciables. También se omiten aquí las tensiones residuales para abreviar las expresiones, aunque se pueden determinar fácilmente mediante un proceso de cálculo similar.

$$\begin{Bmatrix} \varepsilon_\theta \\ \varepsilon_r \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{rz} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_\theta} & -\frac{\nu_{\theta r}}{E_r} & -\frac{\nu_{\theta z}}{E_z} & 0 \\ -\frac{\nu_{r\theta}}{E_\theta} & \frac{1}{E_r} & -\frac{\nu_{rz}}{E_z} & 0 \\ -\frac{\nu_{z\theta}}{E_\theta} & -\frac{\nu_{zr}}{E_r} & \frac{1}{E_z} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{rz}} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \sigma_\theta \\ \sigma_r \\ \sigma_z \\ \tau_{rz} \end{Bmatrix} \tag{4}$$

Nótese que el cortante τ_{rz} está acoplado con el axil σ_θ a través de las ecuaciones de equilibrio, por lo que se incluirá en el análisis ya que puede tener cierta influencia.

2.2 Estudio de la tensión axial

De (4) se deduce que la deformación axial es

$$\varepsilon_z(r,z) = \frac{\nu_{z\theta}}{E_\theta}\sigma_\theta(r) + \frac{\nu_{zr}}{E_r}\sigma_r(r) + \frac{1}{E_z}\sigma_z(r,z) = \varepsilon_z^u + \varepsilon_z^v(r) + \frac{1}{E_z}\sigma_z(r,z) \tag{5}$$

en donde los términos se reorganizan según sus propiedades. La tensión σ_θ se genera directamente de la fuerza centrífuga, depende sólo de ella y sus valores son prácticamente constantes en z. La σ_r es consecuencia de la diferencia entre los desplazamientos u creados por σ_θ en distintos radios. La deformación axial que ambas tensiones generan, según (5), es constante en z y se divide en dos términos, uno uniforme, ε_z^u, y otro, ε_z^v, variable en r.

Si se aplica (5) a la sección longitudinal de un rotor suficientemente largo se distinguen tres zonas, una central, donde sólo existe el término uniforme, y dos laterales, en las que la deformación axial es transitoria. En ellas la deformación varía desde el valor propio de extremo libre, en z=0, hasta el valor uniforme en los

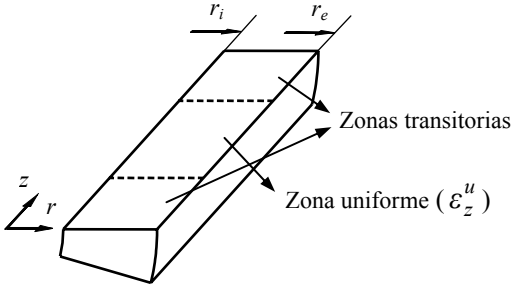


Fig. 2 Zonas de la deformación axial

puntos suficientemente alejados. En un punto cualquiera la deformación puede expresarse como suma del valor uniforme, ε_z^u, y un valor propiamente transitorio, ε_z^t, que depende de r y z y es nulo en la zona uniforme. Este incluye el término variable, ε_z^v, generado por las tensiones σ_θ y σ_r y la deformación creada por tensión axial, σ_z.

$$\varepsilon_z^t(r,z) = \varepsilon_z^v(r) + \frac{1}{E_z}\sigma_z(r,z) \tag{6}$$

Esta componente induce en la dirección z un desplazamiento axial w^t, según (3c),

$$\frac{\partial w^t}{\partial z} = \varepsilon_z^v + \frac{\sigma_z}{E_z} \tag{7}$$

Su valor es distinto para cada radio y genera una tensión cortante τ_{rz}, según la figura 1. A su vez crea una tensión axial σ_z que aumenta con z hasta compensar las diferencias de desplazamiento en la zona uniforme. Ambas tensiones cumplen la ecuación de equilibrio en z

$$\frac{\partial \sigma_z}{\partial z} + \frac{\partial \tau_{rz}}{\partial r} = 0 \tag{8}$$

La tensión axial es máxima en la zona uniforme, σ_z^u, y decrece en la zona transitoria hasta anularse en el borde $z = 0$. En un punto cualquiera se expresa como producto del valor uniforme y un coeficiente φ, con valores entre 0 y 1.

$$\sigma_z(r,z) = \sigma_z^u(r)\,\varphi(r,z) \tag{9}$$

La tensión uniforme se calcula con precisión, pero el coeficiente φ se halla de forma aproximada aplicando ciertas simplificaciones a las ecuaciones anteriores. Su valor varía principalmente con z y en r la variación muy pequeña, de forma que en algunos casos se puede aproximar a un valor constante. Se determina a partir de la ecuación de equilibrio (8), la constitutiva (4), el desplazamiento (7) y la ecuación cinética (3d). En esta última se supone que la variación del desplazamiento radial u a lo largo de z es despreciable por que mantiene la forma cilíndrica. De ellas se deduce que la deformación axial se relaciona con deformación variable de la siguiente forma

$$\sigma_{z,zz} - \frac{G_{rz}}{E_z}\sigma_{z,rr} = G_{rz}\varepsilon_{z,rr}^v \tag{10}$$

La doble derivada en r se puede sustituir por la doble derivada del valor uniforme, según (9), dado que se asume el valor constante de φ en r, y la ecuación queda de la siguiente forma

$$\sigma_{z,rr} = \sigma^u_{z,rr}\frac{\sigma_z}{\sigma^u_z} \qquad \Rightarrow \qquad \sigma_{z,zz} - \frac{G_{rz}}{E_z}\frac{\sigma^u_{z,rr}}{\sigma^u_z}\sigma_z = G_{rz}\varepsilon^v_{z,rr} \tag{11}$$

Como se ha dicho, las tensiones σ_θ y σ_r de (5) son prácticamente constantes en z lo que permite relacionar la tensión uniforme con la deformación variable. Es suficiente considerar que en $z = 0$ la tensión axial es nula y en la zona uniforme la deformación es constante. Con esta relación y agrupando factores en un coeficiente n

$$\varepsilon^v_{z,rr} = -\frac{\sigma^u_{z,rr}}{E_z} \qquad ; \qquad n = \frac{G_{rz}}{E_z}\frac{\sigma^u_{z,rr}}{\sigma^u_z} \tag{12}$$

La solución de la ecuación de la tensión axial tienen la forma de (9), y φ vale

$$\varphi = 1 - \frac{e^{n(z_0-z)} + e^{-n(z_0-z)}}{e^{nz_0} + e^{-nz_0}} \tag{13}$$

Para ello se han aplicado dos condiciones de contorno, una de borde libre, con $\sigma_z = 0$ en $z = 0$, y otra de simetría longitudinal, con $\sigma_{z,z} = 0$ en $z = z_0$, siendo z_0 la mitad de la longitud.

2.3 Tensiones totales

Para aplicar esta solución es necesario conocer las tensiones σ_θ y σ_r en todo el dominio y la tensión y la deformación en la zona uniforme, σ^u_z y ε^u_z. Sus valores están deducidos en Pérez-Aparicio et al. (2003) y considerando sólo la carga centrífuga son

$$\begin{aligned}
\sigma_\theta &= a^2 c_r\left[\left(1 - a\frac{q}{p}\right)\frac{1}{r^{a+1}}A + \left(1 + a\frac{q}{p}\right)r^{a-1}B + \frac{1+3\frac{q}{p}}{9-a^2}br^2 + \frac{1+3\frac{q^2}{p^2}}{1-a^2}(v_{\theta r} - v_{rz})\,\varphi\varepsilon^u_z\right] \\
\sigma_r &= c_r\left[\left(\frac{q}{s} - a\right)\frac{1}{r^{a+1}}A + \left(\frac{q}{s} + a\right)r^{a-1}B + \frac{\frac{q}{p}+3}{9-a^2}br^2 + \frac{a^2 - \frac{q^2}{p^2}}{1-a^2}(v_{\theta r} - v_{rz})\,\varphi\varepsilon^u_z\right]
\end{aligned} \tag{14}$$

$$p = \frac{1-v_{rz}v_{zr}}{E_r} \quad ; \quad q = \frac{v_{r\theta}}{E_\theta} + \frac{v_{rz}v_{z\theta}}{E_r} \quad ; \quad s = \frac{1-v_{\theta z}v_{z\theta}}{E_\theta} \quad ; \quad a = \sqrt{\frac{p}{s}} \quad ; \quad b = -\frac{ps-q^2}{s}\rho\omega^2 \tag{15}$$

La tensión y la deformación axiales en la zona uniforme se determinan en (4). Para ello se aplican las tensiones σ_θ y σ_r anteriores a las condiciones de deformación axial constante, o sea $\varphi = 1$. Su relación es

$$\sigma^u_z = v_{\theta r}\sigma_\theta + v_{rz}\sigma_r + E_z\varepsilon^u_z \tag{16}$$

Además el rotor debe cumple la condición de fuerza axial nula. Aplicada a una sección transversal de la zona de deformación axial uniforme es

$$F_z = \int \sigma_z^u \, \mathrm{d}A = 0 \tag{17}$$

en donde σ_z^u es una función de r y ε_z^u es un valor único.

3. APLICACIONES

3.1 Valoración de los resultados

Para valorar la solución propuesta se comparan sus resultados con los obtenidos mediante el MEF para un ejemplo simple: un cilindro de fibra de vidrio y resina epoxi, de diámetros 0.3 y 0.5 m y sometido a 10000 rpm. Los resultados del coeficiente φ se presentan en la figura 3, en donde valor de z se expresa normalizado con el espesor t de la pared del cilindro.

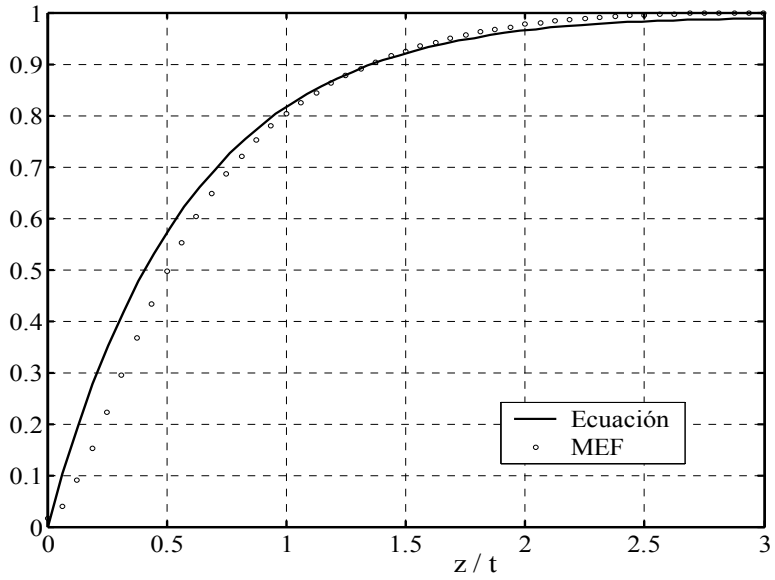


Fig. 3 - Comparación de valores de φ en z obtenidos por la ecuación (13) y mediante MEF para r constante

Se deduce que el resultado de la ecuación es aceptablemente correcto en este ejemplo. La única discrepancia está en la zona inicial, donde la curva real tiene una pendiente más suave. Ello es debido a los efectos de borde y no puede existir tensión cortante necesaria para que se genere tensión axial.

3.1 Influencia sobre la resistencia del rotor

La influencia de la tensión axial sobre la resistencia de rotores puede ser muy diversa, en la figura 4 se presenta un ejemplo con efectos perjudiciales. Se aplica a un rotor híbrido de dos capas, una de fibra de vidrio y otra de fibra de carbono, girando a 15000 rpm. Los radios interior y exterior son de 0.3 y 0.5 y el intermedio es un valor que optimiza el factor de seguridad. Si no se incluye la tensión axial el radio óptimo es de 0.46 porque se consigue que el factor de seguridad, calculado mediante el criterio falla de Christensen (1997), sea 0.8 simultáneamente en los dos puntos máximos.

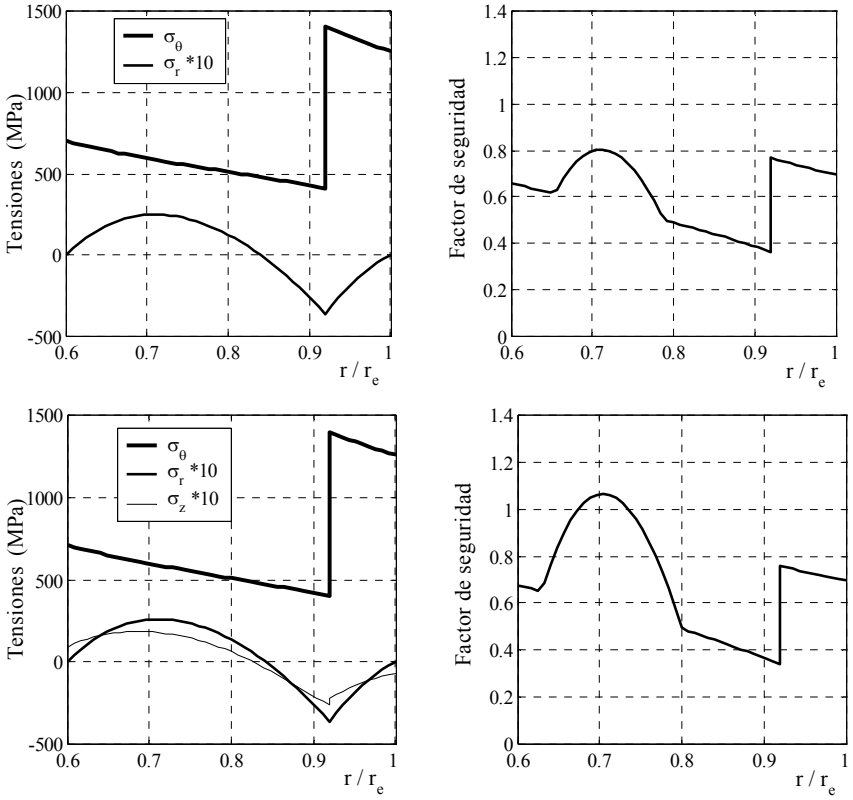


Fig. 4 Variación de tensiones y factor de seguridad con y sin tensión axial

El cálculo del factor de seguridad incluyendo la tensión axial es más completo y la predicción más real. En este ejemplo la tensión axial es similar a la tensión radial y su incorporación incrementa el factor por encima del valor unitario, de manera que se produce la rotura del rotor.

4. CONCLUSIONES

- La tensión axial de un rotor de material compuesto se puede determinar analíticamente mediante las ecuaciones elásticas del material.

- Los resultados son suficientemente precisos y se pueden aplicar al cálculo de resistencia del rotor.

- Su influencia sobre la resistencia final del rotor en algunos casos es importante y puede se decisiva en el cálculo de rotores híbridos multicapa.

REFERENCIAS

CHRISTENSEN, R.M. (1997). Stress based Yield/Failure criteria for fiber composites. *Int. J. Solids & Struc., 34, 529-543.*

GABRYS C. W., BAKIS C. E. (1997). Design and Testing of Composite Flywheel Rotors. *ASTM STP 1242 (1997) p1-226.*

HA S. K., JEONG H. M., CHO Y. S. (1998). Optimum Design of Thick-Walled Composite Ring for an Energy Storage System. *Journal of Composite Materials; 32(9):851-73*.

HA S. K., YANG H. .I, KIM D. J. (2001). Optimum Design of Multi-Ring Composite Flywheel Rotor Using a Modified Generalized Plane Strain Assumption. *International Journal of Mechanical Sciences 43, 2001; 993-1007*.

PEREZ-APARICIO J.L., RIPOLL L. (2003). *Solución Generalizada para Piezas Cilíndricas de Material Compuesto.* V Congreso AEMAC, 1-3 Julio 2003, Zaragoza.

Comparación de criterios de fallo en estados tensionales complejos

J.L. Pérez-Aparicio, R. Palma, R. Bravo
Departamento Mecánica de Estructuras, Universidad de Granada, España.

RESUMEN

En este trabajo se abordan comparaciones entre los criterios de fallo de Tsai-Wu, Hashin, Christensen y Puck, de uso común en materiales compuestos de matriz polimérica. Empezando por una breve descripción, se demuestra la similitud entre los tres primeros (criterios cuadráticos, que se reducen a Von Mises bajo isotropía).

Por otra parte, el cuarto (Puck) es fenomenológico, con tres modos de fallo de matriz y dos de fibra lo que permite un ajuste a la envolvente experimental de fractura de manera más precisa, con el coste de un mayor número de parámetros.

Un aspecto interesante y novedoso es la introducción de tensiones residuales en todos estos criterios. Para estados tensionales habituales y sencillos todos los criterios producen resultados similares, pero con la introducción de tensiones residuales (de fabricación por ejemplo) se aprecian diferencias significativas. Se termina la ponencia con un ejemplo para una pieza axisimétrica y unidireccional de gran espesor (20 *cm*), bajo tres tensiones mecánicas y otros tres residuales de proceso de bobinado a alta tensión. Esta pieza correspondería a volantes de inercia, centrifugadoras o a tuberías de gran espesor, cuyo análisis tensional ha sido descrito en anteriores publicaciones.

1. INTRODUCCIÓN

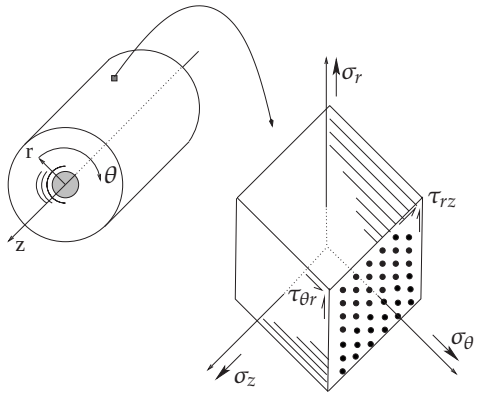


Fig. 1 - Geometría de la pieza y componentes de tensión presentes.

Es bien sabido que la aplicación de diferentes criterios de fallo a una pieza de material compuesto bajo un mismo estado tensional produce resultados diferentes, a veces contradictorios. El proyecto *World Wide Failure Exercise*, Soden et al. (2004) actualmente compara resultados experimentales y analíticos en configuraciones

sencillas, uni o biaxiales, sobre probetas planas y está generando un debate muy importante sobre el criterio más adecuado. Como suele ocurrir en desarrollos que combinan aspectos analíticos y empíricos, la respuesta depende de la situación.

En este trabajo se comparan varios criterios: Tsai-Wu, Hashin, Christensen y Puck en estados tensionales algo más complejos de lo habitual. Se analiza una pieza axisimétrica sometida a fuerzas exteriores radiales según Fig. 1, con tensiones resultantes en el plano σ_θ, σ_r y $\tau_{\theta r}$. Además se incluye un ejemplo con tensiones residuales procedentes de un proceso de bobinado con pretensión, con componentes σ_θ, σ_r y σ_z. Para estos casos no se dispone de resultados experimentales, por lo que el trabajo se centrará en el análisis.

2. DESCRIPCIÓN DE CRITERIOS

En esta sección se describen brevemente cuatro criterios usados para las situaciones que se describirán en posteriores apartados. En la Fig. 2 se dibujan las envolventes para un material T300/epoxi (CFRC) con propiedades obtenidas de Tsai (1992), para fallo matriz (Fig. 2a) y para fallo combinado matriz-fibra (Fig. 2b).

2.1 Tsai-Wu (TW)

Este criterio (Tsai y Wu 1971) es bastante conocido y usado. Es un criterio cuadrático en el que casi todos los coeficientes F_{ij}, $i,j = 1,2,3$ son experimentales (Tabla 1) y tiene una expresión muy compacta. Para un estado de rotura la ecuación es igual a 1 (superficie de fallo) y representa un elipsoide en n-dimensiones

$$\begin{aligned} &F_{11}\sigma_\theta^2 + F_{22}(\sigma_r^2 + \sigma_z^2) + F_{44}\tau_{rz}^2 + F_{55}\tau_{\theta r}^2 + \\ &2F_{12}(\sigma_\theta\sigma_r + \sigma_\theta\sigma_z) + 2F_{23}\sigma_r\sigma_z + F_1\sigma_\theta + F_2(\sigma_r + \sigma_z) = 1 \end{aligned} \tag{1}$$

Uno de los aspectos más criticados de TW es que no existe forma de deducir los términos de acoplamiento F_{12} y F_{23} por lo que la interacción (inclinación de las elipses en la Fig. 2) no está resuelta. Como solución de compromiso se usa el valor $-1/2$ ya que entonces este criterio se reduce a Von-Misses cuando los coeficientes son isótropos. TW intenta de una u otra forma incluir todos los modos de fallo en (1).

2.2 Hashin (Hs)

El criterio de Hs (Hashin 1980) es también cuadrático, pero a diferencia del anterior y como en los posteriores, distingue explícitamente entre fallo de la fibra y de la matriz:

$$\begin{aligned} &\sigma_\theta > 0 \quad \rightarrow \quad F_{11}\sigma_\theta^2 + F_{55}\tau_{\theta r}^2 = 1 \\ &\sigma_\theta < 0 \quad \rightarrow \quad F_1\sigma_\theta = 1 \\ &\sigma_r + \sigma_z > 0 \quad \rightarrow \quad F_{22}^T(\sigma_r^2 + \sigma_z^2) + F_{44}\tau_{rz}^2 + 2F_{23}^T\sigma_r\sigma_z + F_{55}\tau_{\theta r}^2 = 1 \\ &\sigma_r + \sigma_z < 0 \quad \rightarrow \quad F_2(\sigma_r + \sigma_z) + F_{22}^C(\sigma_r^2 + \sigma_z^2) + F_{44}\tau_{rz}^2 + 2F_{23}^C\sigma_r\sigma_z + F_{55}\tau_{\theta r}^2 = 1 \end{aligned} \tag{2}$$

correspondiendo a fallos de Fibra tracción y compresión y a Matriz tracción y compresión respectivamente. En este criterio sólo τ_T es difícil de medir (aunque se puede obtener una equivalencia de esta resistencia con otras más habituales, a través de deducciones micromecáncias) y se evita el uso incorrecto de las resistencias de compresión para fallo biaxial, como sucede en TW.

Coef.	Tsai-Wu	Hashin	Christensen
F_1	$\frac{1}{X}-\frac{1}{X'}$	$-\frac{1}{X'}$	$\frac{1}{X}-\frac{1}{X'}$
F_2	$\frac{1}{Y}-\frac{1}{Y'}$	$\frac{1}{Y'}\left[\left(\frac{Y'}{2\tau_T}\right)^2-1\right]$	$\frac{1}{Y}-\frac{1}{Y'}$
F_{11}	$\frac{1}{XX'}$	$\frac{1}{X^2}$	$\frac{1}{XX'}$
$F_{22}^C \equiv F_{22}$	$\frac{1}{YY'}$	$\frac{1}{4\tau_T^2}$	$\frac{1}{YY'}$
$F_{22}^T \equiv F_{22}$	$\frac{1}{YY'}$	$\frac{1}{Y^2}$	$\frac{1}{YY'}$
$F_{23}^C \equiv F_{23}$	$-\frac{1}{2}F_{22}$	$F_{22}^C-\frac{F_{44}}{2}$	$-F_{22}$
$F_{23}^T \equiv F_{23}$	$-\frac{1}{2}F_{22}$	$F_{22}^T-\frac{F_{44}}{2}$	$-F_{22}$
F_{55}	$\frac{1}{S^2}$	$\frac{1}{S^2}$	$\frac{1}{S^2}$
F_{44}	$2(F_{22}-F_{23})$	$\frac{1}{\tau_T^2}$	$2(F_{22}-F_{23})$
F_{12}	$-\frac{1}{2}\sqrt{F_{11}F_{22}}$	0	$-\frac{1}{8}\left(\frac{1}{X'}+\frac{1}{X}\right)^2$

Tabla 1. Parámetros de fallo para criterios cuadráticos

2.3 Christensen (Ch)

Este criterio (Christensen 1997) se basa en teorías macro y micromecánicas precisas y justificadas bastante similares a las del anterior, reduciendo el número de modos de fallo a dos: Matriz y fibra y el número de parámetros necesarios a sólo cinco (ver Tabla 2):

$$\begin{aligned} &F_2(\sigma_r+\sigma_z)+F_{22}(\sigma_r^2+\sigma_z^2)+2F_{23}\sigma_r\sigma_z+F_{44}\tau_{rz}^2+F_{55}\tau_{\theta r}^2=1 \\ &F_1\sigma_\theta+F_{11}\sigma_\theta^2+2F_{12}(\sigma_\theta\sigma_r+\sigma_\theta\sigma_z)=1 \end{aligned} \quad (3)$$

correspondiendo a fallos de Fibra y Matriz respectivamente. La ventaja de Ch es que, incluyendo prácticamente todos los aspectos de los dos anteriores, tiene un coste menor. Por otra parte no permite interacción entre la tensión longitudinal y los cortantes en el plano isótropo. Aunque menos usado que los anteriores, está siendo muy citado para cálculos de piezas gruesas en los que el modo matriz es dominante.

Criterio	Parámetros	Costosos de obtener
Tsai–Wu	7	2
Hashin	6	1
Christensen	5	0
Puck	8	2

Tabla 2. Número de parámetros de fallo

2.4 Puck (Pk)

Este es un criterio moderno (Puck et al. 1998) muy usado por la industria aeroespacial alemana. De observaciones experimentales (no analíticas) en láminas unidireccionales bajo estado plano de tensiones, Pk concluye la existencia de dos tipos de fallo:

$$\begin{aligned}
&\sigma_\theta > 0 \;\rightarrow\; \frac{\sigma_\theta}{X} - \nu_{12}\frac{\sigma_r}{X} + \nu_{f12}\frac{E_1}{E_{f1}} m_{f\sigma}\frac{\sigma_r}{X} = 1 \\
&\sigma_\theta < 0 \;\rightarrow\; \frac{\sigma_\theta}{X_C} - \nu_{12}\frac{\sigma_r}{X_C} + \nu_{f12}\frac{E_1}{E_{f1}} m_{f\sigma}\frac{\sigma_r}{X_C} = 1
\end{aligned} \tag{4}$$

$$\sigma_r > 0 \;\rightarrow\; \sqrt{\left(\frac{\tau_{\theta r}}{S}\right)^2 + \left(1 - p_{\perp\parallel}^{(+)}\frac{Y}{S}\right)^2 \left(\frac{\sigma_r}{Y}\right)^2} + p_{\perp\parallel}\left(\frac{\sigma_r}{S}\right) = 1$$

$$\left.\begin{aligned}
&\sigma_r \le 0 \\
&0 \le \left|\frac{\sigma_r}{\tau_{\theta r}}\right| \le \frac{\tau_T^A}{|\sigma_{6c}|}
\end{aligned}\right\} \;\longrightarrow\; \frac{1}{S}\left(\sqrt{\tau_{\theta r}^2 + \left(p_{\perp\parallel}^{(-)}\sigma_r\right)^2} + p_{\perp\parallel}^{(-)}\sigma_r\right) = 1$$

$$\left.\begin{aligned}
&\sigma_r < 0 \\
&0 \le \left|\frac{\tau_{\theta r}}{\sigma_r}\right| \le \frac{|\sigma_{6c}|}{\tau_T^A}
\end{aligned}\right\} \;\longrightarrow\; \left[\left(\frac{\tau_{\theta r}}{2\left(1 + p_{\perp\perp}^{(-)}\right)S}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_r}{Y'}\right)^2\right]\frac{Y'}{-\sigma_r} = 1 \tag{5}$$

correspondiendo los dos primeros a fallo de Fibra (FF) tracción y compresión y los demás a fallo de Matriz (IFF) a tracción, compresión y cortante combinado, es decir cinco modos en total. Aunque las tensiones consideradas son las de un estado plano, los mecanismos de fallo son tridimensional y la fractura se analiza de forma no lineal. Debido a la presencia de dos tensiones normales que actúan sobre el plano isótropo, en este trabajo se suman ambas: $\sigma_r \rightarrow \sigma_r + \sigma_z$.

Para mejor adaptar el criterio a los resultados experimentales, Pk introduce parámetros, sin significado físico claro, que controlan la inclinación de la envolvente en los puntos de encuentro entre diferentes modos IFF, aunque al precio de complicar la caracterización del material. Además usa términos de micromecánica, como un factor de intensificación de tensiones y el módulo de Poisson de la fibra.

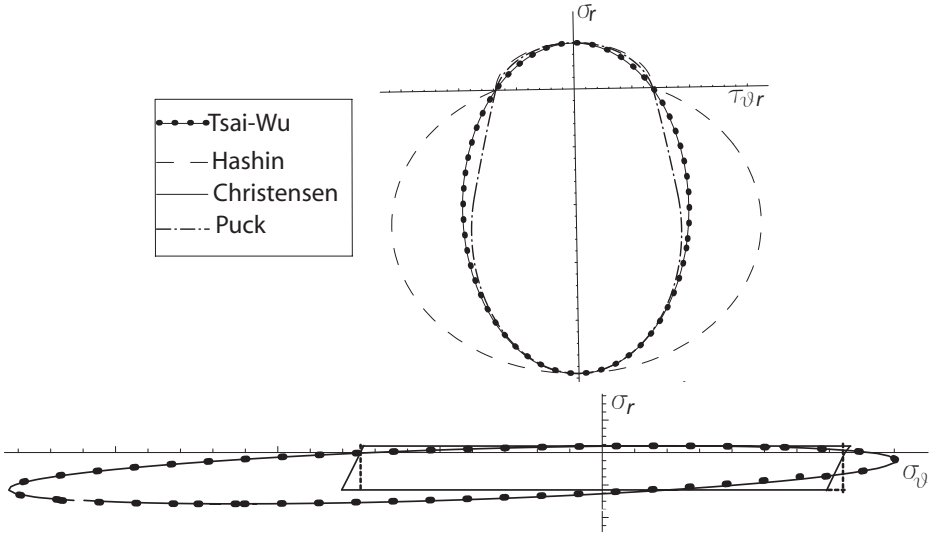


Fig. 2 - Envolventes de fallo para material CFRC.

La Fig. 2a muestra la diferencia de resistencia a tracción y compresión de la tensión radial y la igualdad del cortante en el plano anisótropo. A pesar de que los criterios son formalmente bastante diferentes, la igualdad de las envolventes es obvia, excepto para Hs, que en valores medios y negativos de σ_r es menos conservador que los demás, debido a que τ_T se ha obtenido a partir de otros parámetros experimentales e interviene en dos de los términos de (2d). Por otra parte se puede demostrar que la coincidencia es perfecta si se igualan las expresiones F_{22}^C de Hs y Ch en la Tabla 1.

En cuanto a la segunda, se observa la gran diferencia entre resistencias en la dirección de la fibra y de la matriz. Las envolventes de Pk y Hs coinciden en un rectángulo y la de Ch es bastante similar, con forma trapezoidal. Se observa por otra parte que TW es menos conservador en el tercer cuadrante por consideraciones sobre compresión hidrostática. Ch las limita por inestabilidades y Hs y Pk por resistencia a σ_θ negativa.

3. FORMULACIÓN PARA TENSIONES RESIDUALES

Las fórmulas anteriores son fácilmente transformables para cálculos de coeficientes de seguridad en estados "incrementales", en los que las componentes del tensor tensión aumentan proporcionalmente: basta multiplicar todas estas componentes en (1)-(5) por un coeficiente, $\sigma_i \rightarrow R\sigma_i$, y después despejarlo. Siendo las ecuaciones cuadráticas, se obtendrán dos soluciones, de las cuales la positiva es correcta.

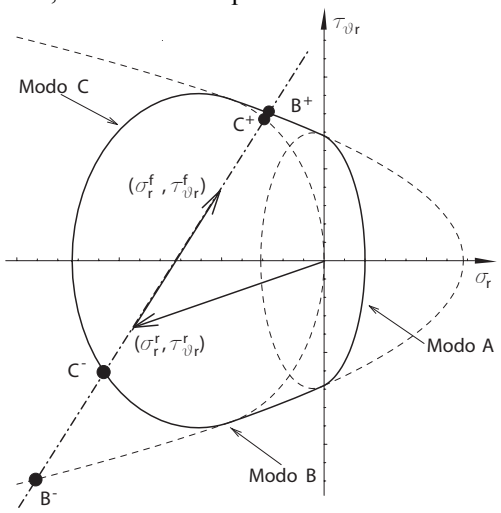


Fig. 3 - Soluciones del Coef. Seguridad para modos Matriz en Puck.

La situación se complica si existen tensiones residuales o de fabricación σ^r, ya que estas se mantienen constantes independientemente de la mayoración de las de funcionamiento σ^f. En este caso el coeficiente sólo afecta a las tensiones que pueden cambiar en función de las fuerzas exteriores: $\sigma_i \rightarrow \sigma^r{}_i + R\sigma^f{}_i$.

En un plano cualquiera el estado tensional está representado por una recta con origen en el punto de tensiones residuales y dirección dada por la unión de ese punto y el de las tensiones de funcionamiento, ver Fig. 3. El coeficiente de seguridad es entonces el

escalado $1 > R < \infty$ de la línea de tensiones para que éstas lleguen a la rotura. Si el estado ya está fuera de la envolvente de fallo, el coeficiente será menor que la unidad, $R < 1$, para que las tensiones "retrocedan" a la envolvente.

Los criterios Hs, Ch y Pk proponen varias fórmulas relacionadas con diferentes modos de fallo. Las dos soluciones de cada una de estas ecuaciones cuadráticas reflejan la intersección de la recta de tensiones con el elipsoide correspondiente, positiva en la dirección de la recta-tensión, negativa en la contraria e imaginaria si no hay intersección. Las dos últimas no tienen significado físico, y en cuanto a las positivas se puede hallar más de un valor. Nótese que entre estas soluciones positivas la adecuada no es necesariamente la menor. Para todos los valores de R es preciso calcular el estado tensional mediante $\sigma_i \rightarrow \sigma^r{}_i + R\sigma^f{}_i$ y comprobar cual de ellos (sólo uno) satisface la zona de fallo en cada criterio. Por ejemplo en la Fig. 3 el estado de tensiones residuales y de funcionamiento representado tendrá dos intersecciones negativas con el Modo B y C (puntos B^- y C^-), dos imaginarias, sin intersección, con el Modo A, todas desechables y dos positivas (puntos B^+ y C^+) de las que hay que averiguar la correcta B^+ mediante la evaluación del estado de tensiones descrito.

4. CASOS DE ESTUDIO

En esta sección se describen dos casos de estudio que sirven para diferenciar los resultados entre los criterios descritos anteriormente.

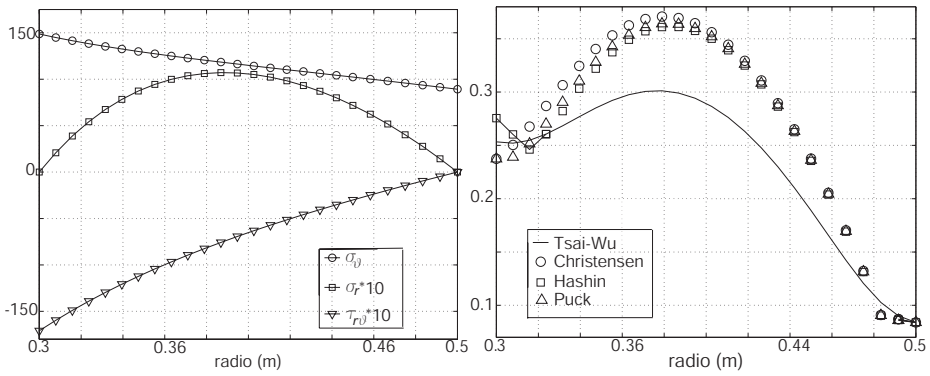


Fig. 4 - Tensiones y Coeficiente de Seguridad inverso en caso centrífugo.

4.1 Caso Tensiones de Funcionamiento (Funcionamiento)

Si la pieza de la Fig. 1, hecha de T300/epoxy unidireccional circunferencial se somete a fuerzas centrífugas por giro, se obtienen tensiones circunferenciales σ_θ y radiales σ_r. La última es nula en los radios interior y exterior (Fig. 4a). Se incluye también un cortante $\tau_{\theta r}$ producido, por ejemplo, por aceleraciones bruscas en el giro, según Pérez-Aparicio et al. (2003). Aunque un orden de magnitud menores, las dos últimas componentes son fundamentales en el fallo de la pieza, ya que actúan en una dirección en la que el composite es muy débil. Se tiene pues un estado biaxial en el radio interior, triaxial en el centro y uniaxial en el radio exterior.

En la Fig. 4b se representa el inverso (para normalizar su valor entre 0 y 1) del

coeficiente de seguridad, *1/R*. El valor es máximo en el centro, siguiendo la distribución de σ_r y más alto en el radio interior, donde $\tau_{\theta r}$ es máximo, que en el exterior. Ch, Hs y Pk coinciden en el centro debido a la prevalencia de la componente σ_r, convergiendo cuando el cortante tiende a cero hacia el radio exterior. Predicen fallo por matriz excepto en el radio exterior, donde sólo hay la tensión σ_θ (las zonas de fallo por fibra está representada por símbolos conectados por una línea continua). La excepción es para Hs que predice fallo por fibra también en el interior, debido a que en este criterio no sólo interviene $\tau_{\theta r}$ en el fallo matriz, ecuaciones (2c) y (2d) sino también en el de fibra, ver (2a). Esta componete está multiplicada por el factor F_{55}.

Por otra parte TW predice un coeficiente similar en los extremos pero bastante menor (20%) en el centro ya que como se puede observar en (1) y (3a) a diferencia de Ch incluye un término positivo σ_θ^2/ (X X´) relacionado con fallo de fibra y otro negativo de interacción (σ_θ σ_r) / sqrt(Y Y´X X´), que para este material es mayor que el primero.

4.2 Caso Tensiones de Fabricación (Residuales)

Aquí la naturaleza de las tensiones es completamente diferente. Durante el proceso de fabricación por enrollamiento continuo, la parte exterior del cilindro (a partir de radio 0,45 *cm*) está bobinada con tensión de capas a 200 *Mpa*. A pesar de cierta relajación durante el curado, tensiones radiales negativas permanecen en la pieza. También para que haya equilibrio global, las tensiones circunferenciales son negativas en la parte de la pieza que no ha sido bobinada con tensión. Todas las tensiones son de tipo residual y están diseñadas para que compensen a las de funcionamiento. Se calculará el coeficiente de seguridad, ya que un valor demasiado elevado de estas tensiones podría provocar la rotura de la pieza antes de que empezara a funcionar.

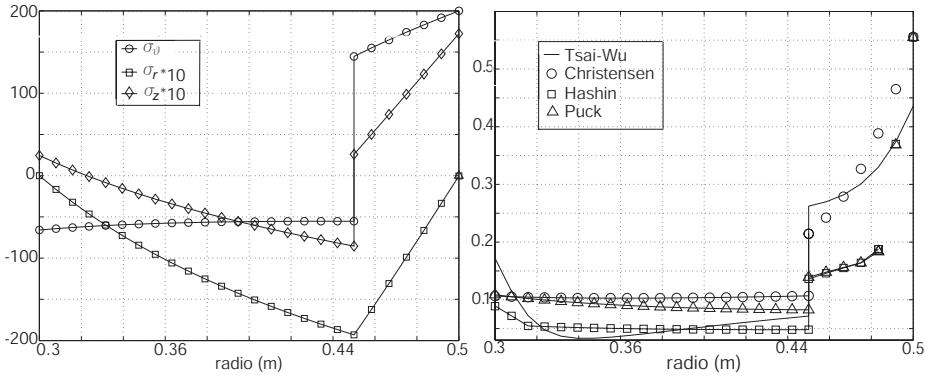


Fig. 5 - Tensiones y Coeficiente de Seguridad inverso en caso de bobinado.

En la Fig. 5a se dibujan las tensiones que provoca este proceso de fabricación. Como el cilindro es de longitud finita, no se encuentra ni en estado plano de tensión ni de deformación, por lo que se ha deducido una distribución de tensiones axiles en el centro del cilindro, (Ripoll et al. 2003).

Se observa en la Fig. 5b que en el radio interior Ch, Hs y Pk coinciden en modo fibra a compresión, ya que el estado es biaxial en el tercer cuadrante en Fig. 2b. Para radios superiores, σ_θ se mantiene casi constante pero σ_r aumenta casi linealmente, y en r =

0,32 la suma de esta con σ_z ya es claramente negativa. Por ello el coeficiente de TW otra vez por el efecto de compresión hidrostática decrece, hasta que σ_r es tan grande que aumenta. Hs predice más seguridad que los otros dos ya que para este modo de fallo, ecuación (2a), no se tiene en cuenta tensiones transversales.

A partir de $r = 0,45$ la situación de las tensiones cambia completamente: σ_θ es positiva y de valor aproximadamente el doble, mientras que la suma de σ_r y σ_z pasa de negativa a positiva en $r = 0,47$ por lo que el estado pasa del cuarto al primer cuadrante en la Fig. 2b. Ch cambia inmediatamente en $r = 0,45$ a modo matriz mientras que Hs y Pk lo hacen en $r = 0,49$, lo que supone una diferencia sustancial en las predicciones hasta las cercanías del radio exterior. TW se sitúa entre los demás criterios.

4. CONCLUSIONES

Se han estudiado cuatro criterios de fallo para una pieza unidireccional de gran espesor hecha de T300/epoxy bajo dos estados tensionales: uno con tensiones longitudinal y transversal y con cortante en el plano anisótropo y otro con una longitudinal y dos transversales. Al abordar situaciones no habituales, en concreto tensiones residuales, se ha tenido que redefinir el método de obtención del coeficiente de seguridad.

Del estudio detallado de las expresiones de estos criterios (sobre todo las diferencias entre modos de fallo y matriz) se infiere que en circunstancias particulares, por ejemplo con cambios bruscos de los signos de las tensiones, algunas de las predicciones difieren sustancialmente. Actualmente no se puede definir cual es el mejor criterio debido a la falta de datos experimentales, pero se considera importante entender su funcionamiento.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo del Ministerio de Ciencia y Tecnología a través del contrato Ramón y Cajal del primer autor y del proyecto DPI2002-04472-C02-02.

REFERENCIAS

CHRISTENSEN, R.M. (1997). Stress based Yield/Failure criteria for fiber composites. *Int. J. Solids & Struc., 34, pp. 529-543.*

HASHIN, Z. (1980). Failure criteria for unidirectional fiber composites. *J. Appl. Mech., 31, pp. 223-232.*

PUCK, A. Y SCHÜRMANN, H. (1998). Failure analysis of FRP laminates by means of physically based phenomenological models. *Compos. Sci. Technol. 58, pp. 1047-1067.*

PEREZ-APARICIO, J.L., RIPOLL, L. (2003). Solución generalizada para piezas cilíndricas de material compuesto, *en V Congreso AEMAC*, *Zaragoza,* pp 801-809.

RIPOLL, L., PÉREZ-APARICIO, J.L. (2003) Minimización de tensiones en cilindros bobinados mediante pretensado térmico, *en V Congreso AEMAC*, *Zaragoza,* pp 69-77.

SODEN, P. D., KADDOUR, S. Y HINTON M.J. (2004). Recommendations for designers and researchers resulting from the world-wide failure exercises. *Compos. Sci. Technol. 64, pp. 589-604.*

TSAI, S.W. Y WU, E.M. (1971). A general theory of strength for anisotropic materials. *J. Comp. Mat., 5, pp. 58-80.*

TSAI, S.W (1992). Theory of composites design. *Think Composites, Dayton, 1992.*

Mejora de la dinámica de cambiadores de herramienta para máquinas de mecanizado de alto rendimiento mediante estructuras multimaterial.

G. Aretxaga, G. Castillo, F. Cortés, M. Iragi, M. Mateos, I.Urrutibeascoa
Departamento de Mecánica. Mondragon Unibertsitatea. Loramendi, 4, Aptdo. 23, 20500 Mondragón, España.

RESUMEN

El sector de la máquina herramienta (M-H) no es ajeno al continuo aumento de las exigencias de aumento de productividad. La mejora del conocimiento de los procesos de mecanizado ha permitido importantes reducciones del tiempo de mecanizado y hoy en día podemos hablar del mecanizado a alta velocidad. Sin embargo, si se desea reducir aún más el tiempo global de mecanizado es necesario reducir los tiempos de no mecanizado. Entre estos tiempos, destacar el cambio de herramienta. La utilización de cambiadores automáticos de herramienta reducen considerablemente estos tiempos. La disminución de las inercias en este tipo de estructuras se convierte en una necesidad puesto que es necesario compatibilizar rapidez y precisión. A pesar de la utilización de técnicas de optimización, las soluciones existentes, realizadas en materiales tradicionales (acero principalmente) no permiten la suficiente reducción de inercias capaz de mejorar la dinámica del cambio de herramienta. Este trabajo muestra la concepción y fabricación de un intercambiador de herramientas multimaterial. La utilización de fibra de carbono permite reducir considerablemente las inercias lográndose un importante aumento de las velocidades y aceleraciones de cambio de herramienta con la correspondiente reducción de tiempo.

1. INTRODUCCIÓN

La función principal de una máquina herramienta es la producción de piezas con la forma, acabado y tolerancias deseadas, y con el máximo ratio de producción posible. Para poder competir en el mercado internacional es imprescindible reducir al máximo los tiempos de producción (Weck et al, 1998), (Schultz, 1998).
Dentro de los tiempos de producción es necesario tener en cuenta los tiempos de cambio de herramienta, que por otro lado, resultan tiempos improductivos ya que durante dicho tiempo la máquina no está mecanizando. Hoy en día los procesos de mecanizado están altamente optimizados por lo que las reducciones de tiempo global, deben venir principalmente de la reducción de tiempos improductivos. En función del tipo de operaciones de mecanizado a realizar, los tiempos de cambio de herramienta pueden resultar hasta un 50% del tiempo total.
En el caso particular de los centros de mecanizado el cambio de herramientas se realiza mediante un intercambiador de herramientas (figura 1). La acción combinada de un cilindro y un motor permite extraer la herramienta ya utilizada y colocar la nueva. Actualmente los cambiadores de herramientas se fabrican en acero. Resulta evidente

que una importante reducción de las inercias del conjunto intercambiador + pieza redundaría en la reducción de los tiempos de cambio de herramienta y por ende en un aumento de la productividad.

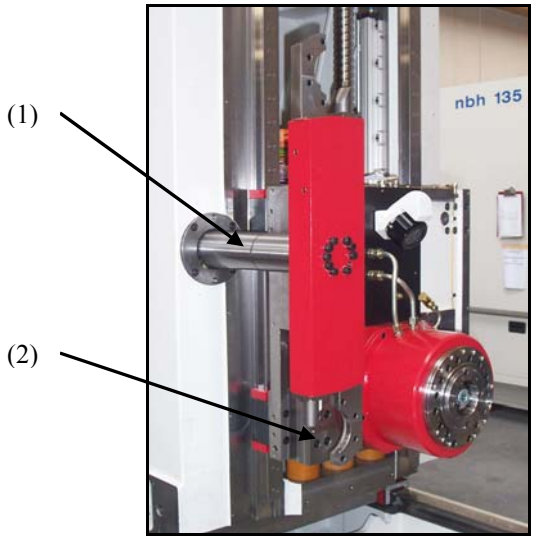


Fig. 1 - Cambiador de herramientas.

La utilización de herramientas de simulación, permite al diseñador optimizar la estructura. Ahora bien, los materiales tradicionales, como el acero, no permiten las reducciones de masa e inercia requeridas. Es necesario buscar soluciones con materiales de mayor rigidez específica, como los materiales compuestos (Castillo, 2004), (Olaskoaga, 2004).

2. DISEÑO DE UN CAMBIADOR DE HERRAMIENTAS MULTIMATERIAL

El cambiador de herramientas a diseñar debe ser intercambiable con respecto al actual. Este hecho impone las siguientes condiciones de contorno (figura 1):

- Debe permitir el ensamblado del motor de accionamiento rotativo (1).
- Debe permitir el ensamblado de los sistemas hidráulicos y neumáticos de fijación de la herramienta (2).
- Debe soportar el contacto con refrigerantes y lubricantes.

La inclusión de los sistemas anteriormente citados, exige la realización de operaciones de mecanizado incompatibles con la utilización de materiales compuestos. Por ello es necesario descomponer las funciones del intercambiador de manera que podamos resolver por separado las funciones del cambiador de herramientas. Por otro lado, y aunque la solución en material compuesto se prevé mas cara, es necesario acotar ese incremento de coste.

Por todo ello, la solución propuesta es una solución multimaterial. Las partes con requerimientos de mecanizado (tolerancias, calidad superficial, etc) serán realizadas en acero mientras que las partes estructurales se realizarán en material compuesto (figura 2). Mediante el uso de utillajes adecuados, es posible realizar el ensamblado de los

diferentes componentes sin necesidad de realizar posteriores operaciones de mecanizado de todo el conjunto.

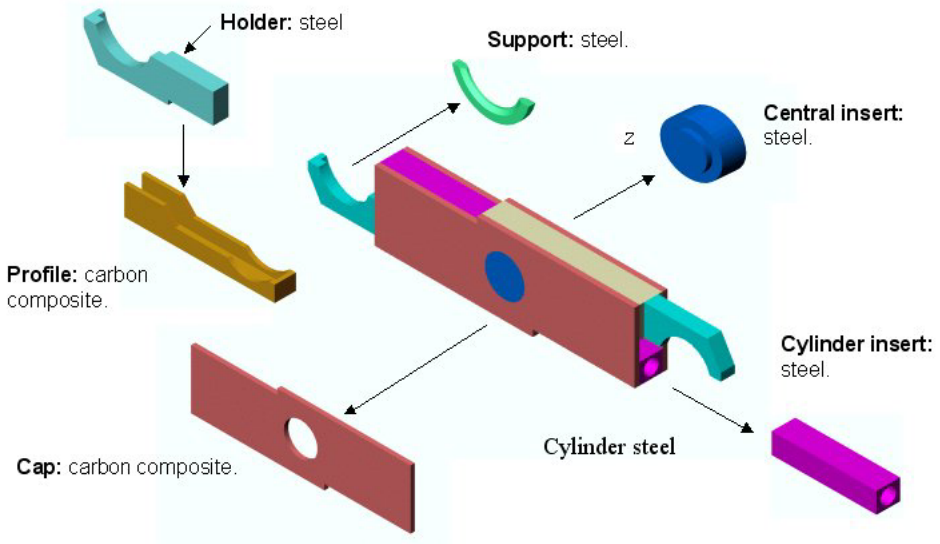


Fig. 2 - Diseño de cambiador de herramientas multimaterial.

2.1 Selección y caracterización de los materiales compuestos a utilizar.

El material compuesto seleccionado para la fabricación del cambiador es el siguiente:

- Fibra: Tenax STS 5631 (600 g/m^2),
- Sistema resina-endurecedor: L160/Hardener 160 (SCHEUFLER), 100/40, 1,18-1,2 g/cm^3.

El proceso de fabricación previsto es moldeo en bolsa de vacío y el ciclo de curado es de 8h a temperatura ambiente.
Las características del material elaborado en las citadas condiciones son las mostradas en la tabla 1.

Ex (GPa)	Ey (GPa)	Gxy (GPa)	Nuxy	%Vf
125	7,4	3,3	0,34	53

Tabla 1. Características del material compuesto utilizado.

Con el objeto de garantizar que los fluidos utilizados durante su utilización, no modifican las características mecánicas del material compuesto, se ha medido la masa y la resistencia a flexión de probetas de flexión tres puntos, antes y después de su inmersión en un baño de refrigerante comúnmente utilizado en máquina herramienta a 60ºC, durante tres semanas. Los resultados muestran que no se aprecia una variación de masa ni una degradación de las propiedades del material.

2.2 Modelización de las condiciones de trabajo del cambiador de herramientas.

Dos datos caracterizarán principalmente el comportamiento mecánico del cambiador:

- La rigidez a flexión,
- La rigidez a torsión.

Con el objetivo de evaluar dichas características, se han realizado modelos de elementos finitos mediante el programa COSMOSM (SRAC, 2004). En dichos modelos se han introducido dos piezas A (figura 3.a) que permiten evaluar el desplazamiento de la punta de la herramienta. La masa de dichas herramientas es de 5 kg para el caso de carga considerado.

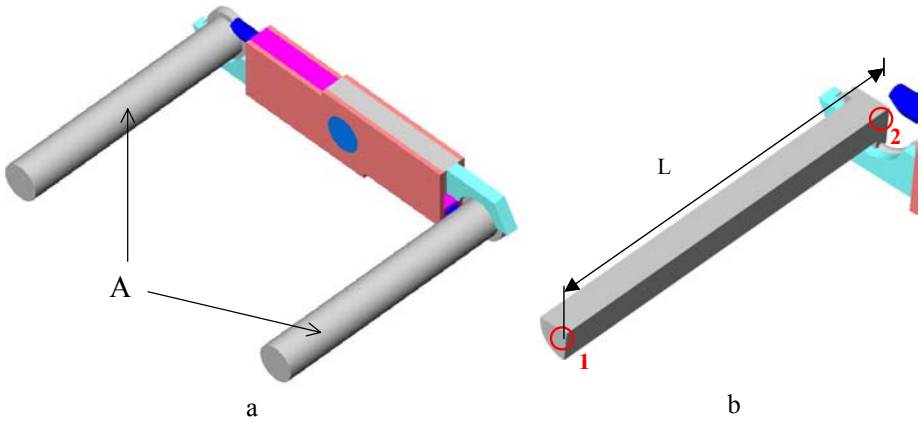


Fig. 3 - Modelización de la herramienta.

De esta forma se ha definido la rigidez a flexión como (figura 3.b):

$$Kf = \frac{Fuerza_Aplicada}{L}$$

y la rigidez a torsión como:

$$Kt = \frac{Fuerza_aplicada \times L}{\alpha}$$

siendo α el ángulo de torsión que induce al desplazamiento vertical de la punta de la herramienta.

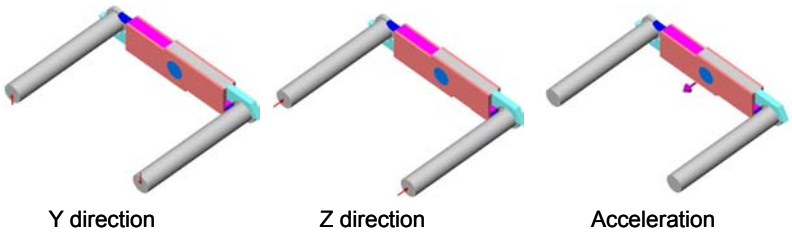


Fig. 4 - Casos de carga considerados.

Tres casos de carga han sido considerados (figura 4):

- Dos cargas verticales iguales y opuestas en la dirección Y.
- Dos cargas iguales en la dirección Z.
- Una aceleración angular de 82 rad/s^2 alrededor del eje Z.

2.3 Selección de las direcciones del laminado de carbono.

Las dos principales solicitaciones que sufre el cambiador son: flexión y torsión. Por ello, las direcciones de fibra a considerar deben ser 0, 45 y –45. La utilización de las hojas de cálculo Think Composites (Tsai) permite evaluar las características del laminado en los ejes de carga. Las figuras 5 y 6 muestran la evolución de E_1 y E_6 en función de los porcentajes de fibra de cada orientación. En este caso, el porcentaje de fibra a +45 y –45 se ha tomado igual. Se ha seleccionado como referencia las características del aluminio.

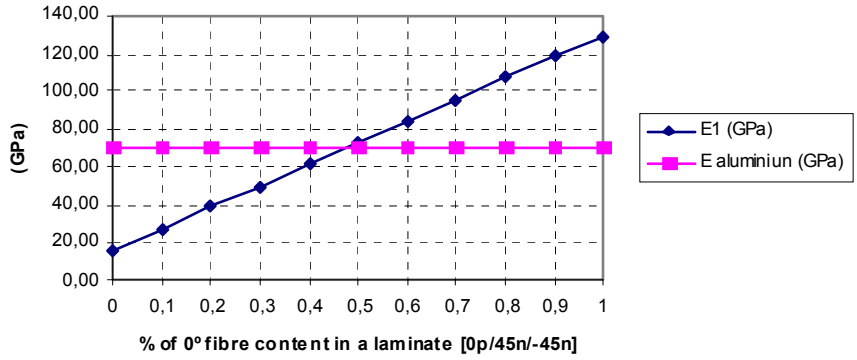


Fig. 5 - Evolución de E_1 en función del porcentaje de fibra a 0º.

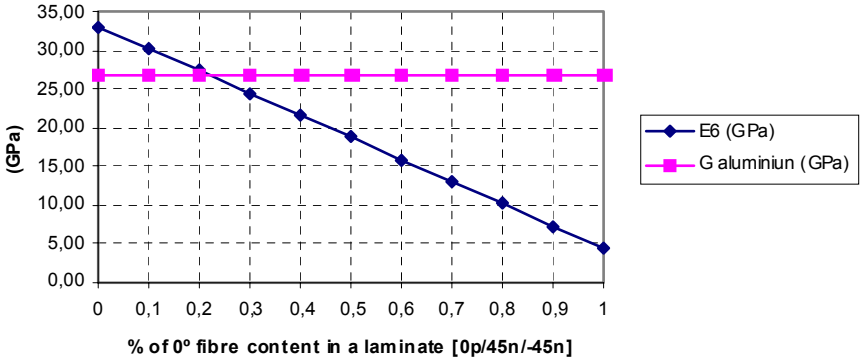


Fig. 6 - Evolución de E_6 en función del porcentaje de fibra a 0º.

En el caso de que la solicitación más importante provenga de la flexión, será necesario que más del 50% de la fibra esté colocada a 0º. En el caso de que la solicitación principal sea la torsión, el porcentaje de fibra a 0º no debe superar el 20%. Por ello, se han considerado dos casos a analizar:

- $[0_{6,6}/ 45_{1,66}/ -45_{1,66}]_n$
- $[45/ -45]_n$

En ambos casos, los espesores de las placas han sido fijados y se han comparado las rigideces aportadas por cada solución.

2.3 Resultados obtenidos.

La tabla 2, muestra las soluciones obtenidas. Si tomamos en cuenta el desplazamiento de la punta de la herramienta, el mejor resultado se obtiene con la solución $[45/ -45]_n$. En el caso de la aceleración, el desplazamiento del soporte de la herramienta para la solución $[45/ -45]_n$ es doble que para la solución $[0_{6,6}/ 45_{1,66}/ -45_{1,66}]_n$. Sin embargo, dicho desplazamiento resulta despreciable. En ambos casos la solución en material compuesto es ligeramente inferior a la solución completamente en aluminio, sin embargo su inercia es netamente inferior debido a que su densidad es inferior a la mitad.

Caso de carga	Aluminio	$[45/ -45]_n$	$[0_{6,6}/ 45_{1,66}/ -45_{1,66}]_n$
Aceleración			
UX(mm)	0.002644	0.00383	0.0051
UY(mm)	0.06324	0.0746	0.089
UZ(mm)	4.012e-4	3.158e-5	7.36e-4
Carga en Y			
Kf (N/µm)	42.33	14.89	35.97
Kt (N.m/rad)	313090	330077	243196
Carga en Z			
Kf (N/µm)	13.19	4.3	11.27

Tabla 2. Resultados obtenidos.

Por lo tanto, la solución retenida es $[0_{6,6}/ 45_{1,66}/ -45_{1,66}]_n$.

3. FABRICACIÓN DEL CAMBIADOR DE HERRAMIENTAS

Como se ha citado anteriormente, los insertos metálicos han sido realizados en acero con métodos convencionales. Las placas de material compuesto se han realizado mediante laminado a mano y bolsa de vacío. Finalmente, para la realización del profile (figura 2), se ha partido de un tubo. El prototipo realizado se puede ver en la figura 7.

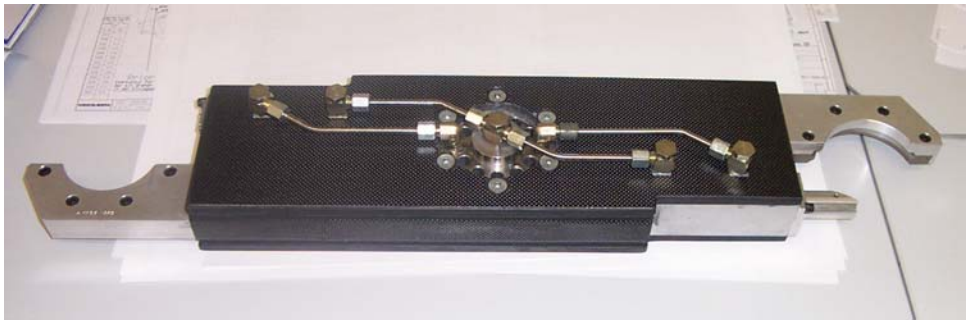


Fig. 7 – Prototipo ensamblado.

3. CONCLUSIONES

La tabla 3 muestra los principales resultados del re-diseño realizado.

	Masa total (kg)	Momento de inercia	
		sin herramientas (2x90º)	Con herramientas de 5kg (1x180º)
Cambiador actual en acero.	33.55	1.066	2.188
Cambiador multimaterial	12.93	0.55	1.67

Tabla 3. Mejoras obtenidas con el rediseño en multimaterial.

Con los datos obtenidos se ha calculado el tiempo de cambio de herramienta, siendo este un 20% inferior.
Los ensayos realizados en máquina, muestran que el cambiador diseñado se comporta según lo previsto, consiguiéndose una importante reducción de los tiempos de cambio de máquina.
Por otro lado, el mayor amortiguamiento estructural que introduce la utilización de materiales compuestos (Aretxaga, 2003), hace que la oscilación que se produce en la punta de la herramienta, debido a las paradas bruscas, se atenúa mucho antes que con cambiadores convencionales, permitiendo la introducción, de la herramienta en el cabezal en un tiempo inferior y sin temor a que se produzcan choques.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la colaboración de todos los partners que han participado en el desarrollo del proyecto PRIMA (Improving performance and life-cycle cost of machine tools through advanced materials), financiado por la CEE dentro del VFP.

REFERENCIAS

ARETXAGA G. (2003). Reducción de vibraciones de máquina herramienta mediante revestimiento de piezas estructurales con compuesto de fibra de carbono. Proceedings Materiales Compuestos 03, pp. 643-651

CASTILLO G. (2004), Contribution méthodologique à la conception des multimatériaux: Application à la définition d'un multimatériaux de bâti de machine outil. Thèse Mécanique. Université de Bordeaux I

OLASKOAGA P., ATXA I., CASTILLO G., CORTES F., IRAGI M., ARETXAGA G. (2004) Mejora del comportamiento dinámico de estructuras de máquina-herramienta mediante la utilización de estructuras multimaterial. Aplicación a una fresadora. XV Congreso de Máquinas-Herramientas y Tecnologías de Fabricación. Actas del congreso, pp.707-724.

SCHULTZ H. (1998). Proceedings of the international seminar on improving machine tools performance, Vol.I, pp.57-64

SRAC (2004). Structural Research & analysis Corporation, COSMOS 2.9 2004/260

TSAI S.W. Composites design, Think Composites, Dayton-Paris-Tokyo.

WECK M., SCHUMACHER A. (1998). Proceedings of the international seminar on improving machine tools performance, Vol.I, pp.27-41.

Activación del humo de sílice densificado para mejorar las prestaciones de los materiales compuestos con matriz cementicia.

D. Martínez-Velandia, J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero
Grupo de Investigación en Química de los Materiales de Construcción (GIQUIMA). Departamento de Ingeniería de la Construcción. Universidad Politécnica de Valencia Camino de Vera s/n 46071 Valencia, España.

RESUMEN

En la última década, el uso de puzolanas en el sector de la construcción se ha incrementado considerablemente; en particular, el uso del humo de sílice densificado para la fabricación de hormigones con elevadas prestaciones. Como parte del estudio de pastas, morteros y hormigones sustituidos y/o adicionados con materiales puzolánicos, y con el fin de fabricar estos nuevos materiales compuestos con mejores prestaciones, hemos venido realizando investigaciones en la preparación de estos materiales compuestos con matrices cementantes adicionadas con diversos tipos de humo de sílice. Estos materiales han sido fabricados bajo dos puntos de vista: el primero es la fabricación de los morteros con distintos tipos de humo de sílice (Densificado, Sin densificar, y con tratamiento de activación previo a su incorporación a la mezcla); el segundo es la sustitución del cemento por humo de sílice en porcentajes que varían del 5 al 20%.
Se ha observado que, como consecuencia del tratamiento físico realizado al humo de sílice densificado, se consigue mejorar algunas propiedades de los morteros fabricados, tales como su trabajabilidad, incremento en las resistencias mecánicas y aumento en su actividad puzolánica debido al incremento en la fijación de cal en los procesos de hidratación. Asimismo se consiguen muestras mas densas, compactas y menos permeables que las conseguidas habitualmente en materiales convencionales con humo de sílice, y superando, incluso, a los hormigones dosificados con humo de sílice sin densificar.

1. INTRODUCCIÓN

Debido a los avances tecnológicos que el hombre viene desarrollando a través de los años, el sector de la construcción se ha beneficiado de diversos y nuevos materiales diferentes a los tradicionales, que nos brindan la posibilidad de mejorar el comportamiento del hormigón en sus distintas fases de vida. A su vez, el uso de estos materiales se ha incrementado, ya que las construcciones actuales brindan mayores y mejores servicios al hombre y uno de los factores causantes de ello, es el uso de estos materiales (Malhotra et al, 1996; Roberts 1989) Dentro de ellos, podemos encontrar materiales compuestos basados en cemento Pórtland como matriz con adición de polímeros, fibras, puzolanas, plastificantes, etc. El presente trabajo tiene como base el estudio de la incorporación de humo de sílice (HS), en pastas, morteros y hormigones, que viene siendo de gran importancia para elevar las prestaciones de estos materiales,

consiguiendo mejoras sustanciales en la resistencia mecánica, incrementos en cohesividad, disminución de la porosidad, aumento en las fijaciones de cal, etc (Metha, 1984; Amahjour et al 1999; Amahjour, 2000; Amahjour et al, 2002)). Además, se esta incrementando la reutilización de un subproducto industrial, como el humo de sílice (HS), consiguiéndose así grandes beneficios ecológicos, debido a que no es necesario su tratamiento como desecho. De esta manera en este trabajo de investigación se analiza la incorporación del HS, a morteros de cemento y su efecto en la modificación de la matriz del material compuesto. Se utilizó humo de sílice en tres distintas presentaciones; la primera, el humo de sílice no densificado (HSN), que es el material recogido directamente de los hornos y sin ningún tratamiento posterior; la segunda, el humo de sílice densificado (HSD), que es el material anterior (HSN) sometido a diferentes procesos de densificación, para conseguir mayores densidades aparentes por aglomeración de partículas y facilitar los trabajos de transporte y manipulación; y por ultimo el humo de sílice sonicado (HSS), que es el humo de sílice densificado tradicional, pero tratado físicamente con una sonda de ultrasonidos, al objeto de incrementar la reactividad y así conseguir mejores prestaciones en conglomerantes basados en cemento Pórtland.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Activación del HS

Para la activación del humo de sílice densificado (HSD), se aplicó un tratamiento físico con una sonda de ultrasonidos, siguiendo unos parámetros de ensayo de tiempo y potencia de ultrasonidos determinados. La muestra se preparó en vasos de precipitados y fue suspendida en agua, bajo distintas relaciones HSD/agua, en función del porcentaje de sustitución de cemento por HS; después de realizar la sonicación , se obtuvo un humo de sílice sonicado (HSS), con una distribución de tamaños de partícula notablemente diferentes al HSD.

2.1 Preparación de morteros de cemento y fabricación de probetas prismáticas

Para la determinación de resistencias mecánicas a compresión de morteros, se procedió a la fabricación de éstos cumpliendo tanto en equipo como en procedimientos con la norma UNE-EN 196-1:1996 . La relación a/ mc fue de 0.35 o 0.5 (cm: material cementante) y la relación mc/árido fue de 1/1.75 o 1:3, respectivamente. Se utilizó cemento gris tipo CEM I 52.5R, además de los tres tipos de humo de sílice:HSN, HSD, y HSS. En la fabricación de morteros se usó un superplastificante comercial de la casa Bettor, S.L., Melmet -240, que se adicionó en distintas proporciones a fin de alcanzar trabajabilidades similares en los morteros fabricados.

Para el curado de las probetas se ha utilizado una cámara húmeda en la que se mantienen las condiciones de temperatura y humedad constantes (20 ± 1ºC y 100% de HR), donde las probetas permanecen hasta la edad de rotura a compresión siguiendo las indicaciones de la norma UNE-EN 196-1/1996

2.2 Estudios de termogravimetría (TGA)

Para la determinación de la fijación de cal, se tomaron muestras de cada mortero a su debido tiempo de curado, la muestra se molió en presencia de acetona para detener los procesos de hidratación y se secó en estufa durante 30 minutos a 60ºC. Posteriormente se guardó en desecador hasta alcanzar la temperatura ambiente, para luego ser

analizadas en un equipo TGA Mettler-Toledo 850, con determinación de TG y DTA simultaneo. .Se usaron crisoles de aluminio de 100 µL, sellados con microagujero, a fin de producir una atmósfera autogenerada. La muestra se somete a un intervalo de calentamiento entre 35-600°C, con velocidad de calentamiento de 10°C/min, bajo una atmósfera inerte de N_2 seco de 75 mL/min.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3..1 Estudio en morteros con distintos HS

Se prepararon probetas de mortero control y con sustitución del 10% de cemento por los humos de sílice descritos, y se analizó el efecto de la relación a/cm, preparando dos relaciones distintas, 0.35 y 0.50; se obtuvieron resultados a 2, 7, 28 y 90 días de curado. En la Tabla 1 se muestran los valores de resistencias mecánicas a compresión experimentales obtenidas para el mortero control y los morteros con 10% de sustitución de distintos humos de sílice.

a/mc	*Tipo de mortero*	*Rc (Compresión - MPa)*			
		2d	*7d*	*28d*	*90d*
0.35	Control	60.91	66.94	75.34	92.84
	HSD	60.23	75.54	80.75	90.29
	HSN	61.30	79.63	82.59	93.81
	HSS	59.26	79.98	88.10	99.38
0.50	Control	41.29	49.46	55.07	64.98
	HSD	38.89	50.94	59.96	68.5
	HSN	38.38	46.96	65.44	66.00
	HSS	40.37	54.97	71.05	78.09

Tabla 1. Resistencias experimentales a compresión, para morteros de cemento sustituidos con 10% de distintos humos de sílice

En cuanto a las resistencias mecánicas de los morteros fabricados bajo relación a/cm= 0.35, comentar:

- A 2 días, a pesar de la corta edad de curado, ya se observa la influencia del HS en los morteros sustituidos, puesto que todos los valores son similares al control, el cual presenta un 10% más de cemento y por tanto una relación agua/cemento inferior. En todo caso, no se advierten diferencias grandes entre los distintos tipos de HS, si bien el mortero con HSN es el que ofrece resistencias más elevadas y ligeramente superiores al control..

- A 7 días, la reactividad puzolánica del humo de sílice es evidente, dado que los morteros han incrementado sus resistencias superando al control. Además, es importante observar que el mayor incremento lo muestra el mortero con HSS y HSN.

- Tanto para 28 y 90 días, se observa que los morteros con HSS ofrecen los mejores valores, lo que requiere una mayor reactividad puzolánica de esta forma del HS, frente a las formas densificadas (HSD) y bno densificadas (HSN).

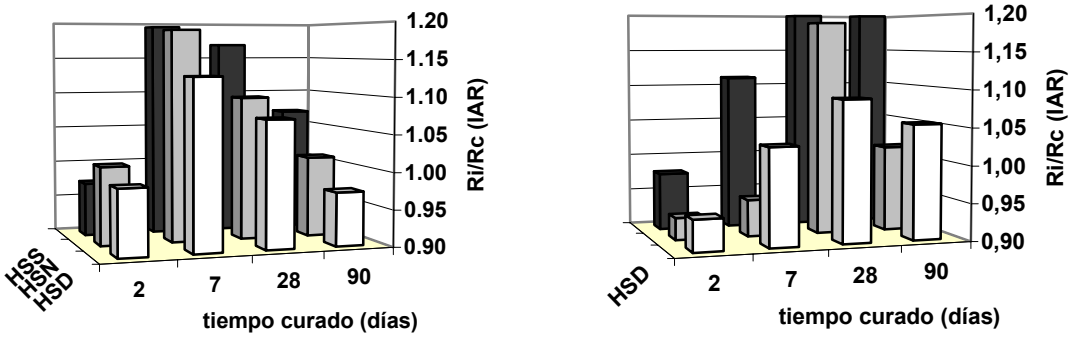
Para los morteros fabricados con relación a/cm= 0.50;

- En este caso y como cabía esperar, los valores de R_c de estos morteros son inferiores a los observados en la experiencia anterior, dado el incremento en la relación a/mc

- El comportamiento global es similar al encontrado para la relación 0.35, si bien en este caso se observa que a todas las edades los morteros con HSS ofrecen R_c superiores a sus homólogos con otros HS.

- Parece que cuando se incrementan las relaciones a/cm, la activación del humo de sílice es mas tardía, o al menos, su efecto sobre la R_c, dado que en el caso anterio a 7 días de curado los morteros con HS superaban en 9-13 MPA al mortero control, mientras que para relación a/mc 0.50, los valores son similares o en el caso con más efectividad, HSS, solamente supera en unos 5 MPa.

En la figura 1 se muestra gráficamente el comportamiento de las resistencias mecánicas de los morteros estudiados, representados el Índice de actividad resistente (cociente entre la resistencia del mortero con HS y el mortero control) en función del tiempo de curado.



(a) **(b)**

Figura 1. Índice de actividad resistente esperimentales en mortero de cemento sustituidos con 10% de distintos humos de sílice; a) relación a/mc= 0.35; b) relación a/mc= 0.50

De la grafica del IAR, se observa que la efectividad relativa del HSS es mayor cuando se incrementa la relación a/mc, lo que sugiere que la reacción puzolánica es más completa y contribuye más al desarrollo de una matriz adicional de productos de reacción, cuando la fase acuosa presente en la mezcla es más alta. Esta fase acuosa de mayor proporciones facilitaría la kkkkk de la portlandita, la cual podría alcanzar más fácilmente las partículas de HS. Este comportamiento no es tan notable para los otros HS, lo que está de acuerdo con la activación del HS por sonicación.

3.3 Estudio de morteros con distintos porcentajes de sustitución

Después de comprobado el efecto del HSS sobre los morteros de cemento gris y observando sus grandes incrementos con respecto a los morteros de comparación; se decidió realizar un estudio de resistencias mecánicas para observar el efecto de la cantidad de sustitución de cemento por HS, se fabricó una nueva serie de probetas de mortero con variaciones en la sustitución de cemento por HS en un intervalo del 0 a 20% de cada uno de los tres tipos de humo de sílice, con relación a/mc= 0.35, curadas a 28 días. En la Tabla 2 se muestran las resistencias mecánicas experimentales a compresión obtenidas.

a/cm	*Tipo de mortero*	*Rc (Compresión - MPa) - 28d*						
		% sustitución de HS						
		0	***2.5***	***5***	***7.5***	***10***	***15***	***20***
	HSD		77.38	81.97	80.8	87.84	95.09	92.44
	HSN	78.93	76.51	81.41	80.9	87.64	99.23	92.03
	HSS		***81.05***	***86.21***	***91.01***	***96.26***	***101.01***	***100.45***

Tabla 2. Resistencias mecánicas experimentales a compresión, para morteros de cemento sustituidos con distintos humos de sílice – Variación del porcentaje de sustitución

Varios son los comentarios a destacar en esta serie de experimentos:

- A 28 días de curado tiempo relativamente largo para que se produzca la reacción puzolánica en una importante extensión, prácticamente para todos los porcentajes de sustitución y todos los tipos de HS ensayados, se obtienen resistencias iguales o superiores al mortero control sisn sustitución. Solamente para el 2.5% de sustitución, se observa que el mortero control es ligeramente más resistenci a compresión que los morteros con HS, a excepción del mortero con HSS.

- No se observan diferencias muy importantes entre los morteros con HSD y HSN, lo que significa que, a pesar de la diferente granlometría que presentan, su efecto es prácticamente el mismo a la edad de 28/ días..

- El óptimo de sustitución para todos los HS se encuentra en el 15%; con la sustitución superior del 20%, no se consigue incrementar más la R_c, lo que sugiere que para esa proporción, la cantidad de portlandita es críticamente más baja, dejando una parte importante del HS sin reaccionar.

- La observación fundamental se centra en el hecho de que los morteros con HSS mostraron las mayores resistencias mecánicas, para todos los porcentajes de sustitución, indicando que la sonicación ha sido un proceos que activa de forma

espectacular la reactividad puzolánica del HS. De hecho, este tratamiento hace que se duplique la reactividad para porcentajes de sustitución bajos, de modo que las resistencias mecánicas obtenidas para morteros con HSD del 10 y 15% de sustitución se obtienen con sustitución del 5 y 2.5%, respectivamente con el HSS. Por otra parte, el hecho de que la resistencia alcanzada por los morteros con HSS a altos porcentajes de sustitución (15 y 20%) no pueda ser obtenida con los otros HS, sugiere que el HSS influye de forma notable no sólo en la cantidad de portlandita fijada, sino además en la distribución y textura de los productos de hidratación.

Para visualizar de manera mas clara los resultados antes comentados, se representa en la figura 2 el índice de actividad resistente de estos morteros, en función del porcentaje de sustitución.

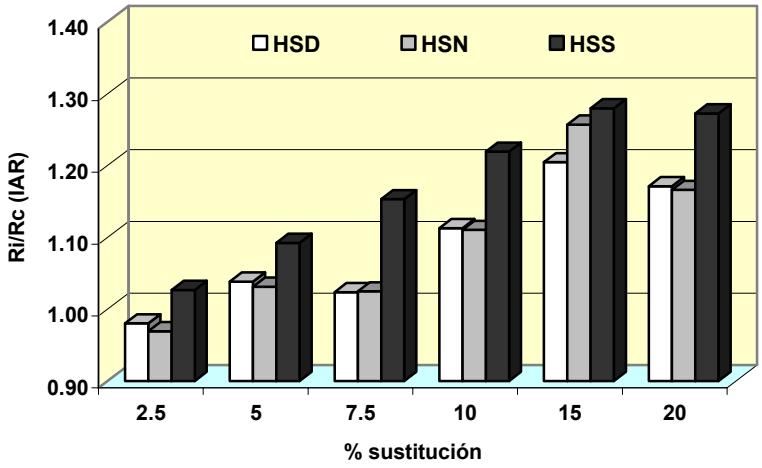


Figura 2. Comportamiento del IAR experimental para morteros de cemento sustituidos con distintos humos de sílice – variación del porcentaje de sustitución

3.2 Estudios de termogravimetría (TGA)

En las morteros de cemento sustituidos con puzolana, la cal fijada está en función del hidróxido cálcico (CH) del mortero que sólo contiene cemento (el que llamamos mortero control). En función a este valor, podremos determinar la cal que la puzolana en cuestión ha consumido en un tiempo dado, claro está, tomando en cuenta la disminución de la cantidad de cemento presente debido a la sustitución. La definición del porcentaje de cal fijada será:

$$\text{Cal Fijada (\%)} = \frac{[CH_C * C_{\%}] - CH_P}{[CH_C * C_{\%}]} 100 \qquad (1)$$

Donde CH_C es la cantidad de CH en la pasta control para un tiempo de curado dado, CH_P es la cantidad de CH en la pasta sustituida con un porcentaje de puzolana a la

misma edad y $C_{\%}$ es el porcentaje de cemento presente en la pasta, expresado en tanto por uno.

En la Tabla 3 se muestra los porcentajes de cal fijada para cada mortero fabricado, para una relación a/cm= 0.35, temperatura y tiempo de curado de 20ºC y 28 días respectivamente.

Mortero	% Cal Fijada (28 dias de curado)
HSD	29.43
HSS	57.26

Tabla 3. Fijaciones de cal para morteros de cemento gris sustituidos con el 10% de HSD y HSS.

Los valores obtenidos de fijación de cal demuestran el carácter puzolánico de ambos humos de sílice, observándose un valor superior al 50% para el mortero con HSS. Este hecho confirma que el tratamiento por sonicación de la puzolana y la consiguiente disminución de su tamaño de partícula, provocan un aumento espectacular en la reactividad del humo de sílice tratado, respecto del humo de sílice densificado.

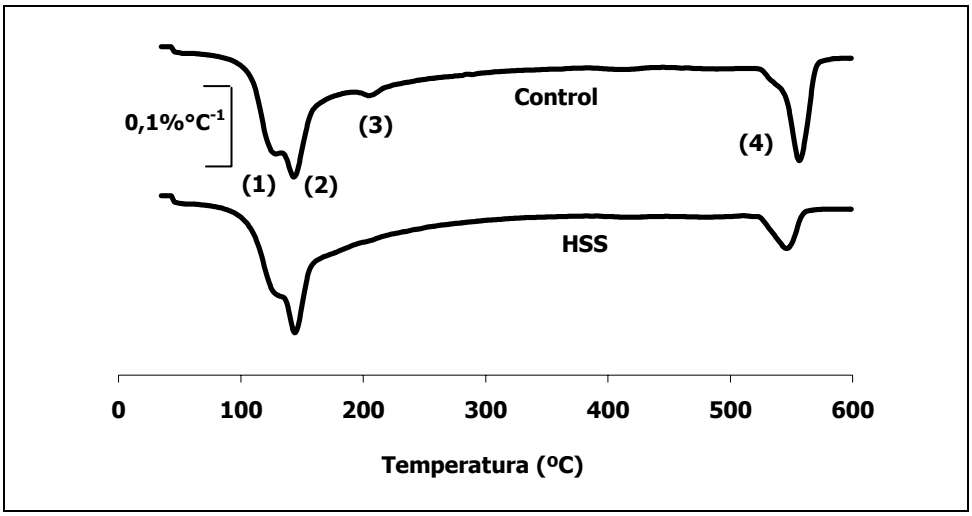


Figura 3. Análisis termogravimétrico de morteros de cemento gris sustituidos con 10% de HSD y HSS

En la Figura 3, se presentan las curvas DTG de los morteros control y con HSS. Las principales diferencias se observan en los picos (4), centrados a 558 y 552°C, respectivamente debido a la presencia de portlandita, donde el pico en el mortero control es claramente mayor que en el mortero con HSS. Además, se observa la no aparición del pico centrado a 210°C (3), que aparece en la curva DTG del mortero control, debido a la deshidratación de CAH y CSAH. La presencia en el mortero con HSS de una mayor cantidad de CSH, por reacción puzolánica del HSS, hace que disminuya globalmente la cantidad de los primeros en la matriz cementante.. Por último, la presencia ya comentada, en el mortero sustituido, de una mayor cantidad de

compuestos tipo SCH, por la reacción puzolánica produce una mayor resolución del pico centrado a 142°C (2) con la consiguiente disminución del hombro centrado a 131°C (1).

4. CONCLUSIONES

La activación del humo de sílice por medio de la sonicación del humo de sílice densificado, (HSD) permite obtener un material puzolánico muy reactivo, incluso más reactivo que el humo de sílice no densificado (HSN). Este proceso puede ser aprovechado para fabricar materiales compuestos de matriz cementante con dosificaciones menores de humo de sílice, o bien alcanzar resistencias mecánicas más elevadas para edades de curado entre 7 y 90 días.

El efecto del HSS sobre la matriz es aparentemente doble; por una parte, se incrementa la cantidad de hidratos cementantes, por combinación de la sílice del HS con la portlandita, y por otra pare, existe una modificación en la distribución de los productos de hidratación en la matriz. Ambos efectos producen incrementos notables de la resistencia mecánica en los morteros.

AGRADECIMIENTOS

Quisiéramos agradecer a Ferroatlántica S.L. la financiación del proyecto de investigación titulado “Influencia del grado de densificación sobre las propiedades de la microsílice” en el cual se enmarca la comunicación presentada

REFERENCIAS

AMAHJOUR F., PAYA J., MONZÓ J., BORRACHERO M.V. (1999) Materiales puzolánicos mixtos a base de ceniza volante de central termoeléctrica de carbón (CV y humo de sílice (HS): Aplicaciones para la fabricación de morteros. *Actas del III Congreso Nacional de Materiales Compuestos, Benalmádena, Malaga* pp 449-456

AMAHJOUR F. (2000)“Estudio de la Reactividad de las Puzolanas Artificiales: Cenizas Volantes y Humo de Sílice, y su Reutilización en Ingeniería Civil”. *Tesis Doctoral por la Universidad Politécnica de Valencia,* 2000

AMAHJOUR F, PAYÁ J, PARDO P., BORRACHERO M.V.; (2002) Propiedades de lechadas de cemetno fabricadas con cementos de tipo I y mezclas con cenizas volantes (CV y humo de sílice (HS). *Actas del VIII Congreso Nacional del Propiedades Mecánias de sólidos, Gandia, Valencia* pp 729-737

MALHOTRA V.M., METHA P.K. (1996) Pozzolanic and Cementitious Materials . *Advances in Concrete Technology, Vol.1. Gordon and Breach Publishers, Amsterdam*,

MEHTA, (1984) P.K. Condensed Silica Fume. *Concrete Technology and Design. Vol 3. Cement Replacement materials*

ROBERTS, L.R, (1989) Microsilica in concrete I Materials Science of concrete I”, ed. J.P. Skalny and Mindess, *The American Ceramic Society, Westerville, USA,* pp 197-222

Carbonatación y corrosión de materiales compuestos de matriz cementante: efecto de la dosificación y de la adición de residuo de catalizador de craqueo catalítico (FCC)

E. Zornoza, J. Payá, M.V. Borrachero, J. Monzó
Grupo de Investigación en Química de los Materiales de Construcción (GIQUIMA).
Departamento de Ingeniería de la Construcción. Universidad Politécnica de Valencia.
Camino de Vera s/n 46071 Valencia, España.

P. Garcés
Departamento de Ingeniería de la Construcción, Obras Públicas e Infr. Urbana.
Universidad de Alicante. Ap. Correos 99. 03080 Alicante, España.

RESUMEN

En este estudio se establece el nivel de corrosión para distintas sustituciones de cemento Pórtland por FCC en morteros con diferentes porcentajes de sustitución de cemento por FCC (0, 5, 10, 15 y 20%), para distintos niveles de humedad relativa y para un proceso de carbonatación acelerada. Para ello se midió la corrosión de acero embebidos en los diferentes morteros estudiados mediante la técnica de resistencia a la polarización. También se varió la relación a/mc para estudiar la influencia de este parámetro (0,3 y 0,4 con plastificante, y 0,5 y 0,7 sin plastificante). Las humedades relativas a las que se sometieron las probetas fueron del 40, 80 y 100%. El proceso de carbonatación acelerada se llevó a cabo en una cámara de carbonatación con una atmósfera del 100% de CO_2 y una humedad relativa del 65±5%. Se observó que la relación a/mc, y por tanto la porosidad, es el parámetro que más afecta a la velocidad de corrosión. Cuanto mayor sea este parámetro mayor nivel de corrosión se observa en cualquier caso. La sustitución creciente de cemento por FCC en relaciones a/mc superiores a 0,5 también influye en la velocidad corrosión produciendo un ligero aumento pero su influencia es inferior a la que ejerce la relación a/mc. Por ello la incorporación de FCC no supone un riesgo importante en un ataque por carbonatación, mientras que sí ofrece ventajas como la mejora de las propiedades mecánicas.carbonatación, mientras que sí ofrece ventajas como la mejora de las propiedades mecánicas.

1. INTRODUCCIÓN

El catalizador usado de craqueo catalítico (FCC) es una puzolana de base silicoaluminosa proveniente de las refinerías de petróleo. Cuando el catalizador pierde las propiedades que lo hacen útil en la planta de craqueo debe ser sustituido por nuevo catalizador, desechando el gastado.

Varios han sido los autores que en los últimos años han investigado las propiedades de este material residual como puzolana para la sustitución de cemento en morteros y hormigones. El FCC es susceptible de mejorar las propiedades mecánicas de morteros y hormigones debido a una densificación del material producida por la reacción

puzolánica (Payá et al. 2003, Cheng et al. 2004, Pacewska et al. 2002). En cambio no se ha estudiado cómo la incorporación de FCC afecta a la velocidad de corrosión de las armaduras. El hormigón armado es un material compuesto en varios sentidos, en tanto que supone la presencia de una fase orientada (acero) en una matriz pétrea, supone la presencia de una matriz cementante (pasta de cemento) reforzada con partículas, y supone, finalmente, a nivel microestructural, una pasta formada con diversos hidratos, algunos de los cuales pueden tener origen en reacciones de tipo puzolánico. Se ha podido comprobar que el FCC produce una densificación de la microestructura del material debido a la reacción puzolánica, pero al mismo tiempo sacrifica parte de la reserva alcalina del mortero u hormigón; y como es sabido, dicha reserva ofrece la protección química necesaria para la correcta pasivación de las armaduras. Además la reserva alcalina supone un obstáculo al avance del frente de carbonatación de los morteros y hormigones.

En este estudio se establece el nivel de corrosión de armaduras para distintas sustituciones de cemento Pórtland por FCC en morteros y para distintos niveles de humedad relativa y para un proceso acelarado de carbonatación.

2. EXPERIMENTAL

Materiales usados y elaboración de probetas. Para el estudio realizado se han fabricado distintas probetas de mortero de dimensiones 2x6x8 cm con barras de acero liso de 8 mm de diámetro embebidas en su interior. El cemento empleado en la fabricación es CEM I 52,5 R. La arena empleada es arena normalizada (EN 196-1) y el agua de amasado es agua potable. Se han aplicado las siguientes relaciones a/mc: 0,4, 0,5, 0,6 y 0,7 sin plastificante, y 0,3, 0,4 y 0,5 con plastificante. La relación arena/mc ha sido 3/1. Las dosificaciones de FC3R como sustitución de cemento han sido 0%, 5%, 10%, 15% y 20% con respecto al peso de cemento. Los morteros se han amasado siguiendo la norma (EN 1015-2). En los morteros se han embebido tres electrodos: dos de acero para monitorizar su corrosión y un tercero de grafito como contralelectrodo para poder realizar las medidas de velocidad de corrosión.

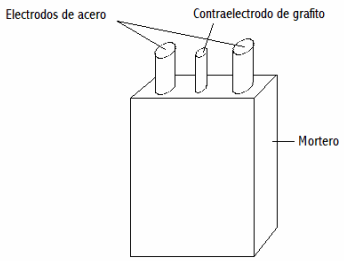


Fig. 1 - Probeta empleada en las medidas de corrosión.

Conservación de las probetas. Las probetas se han mantenido en los siguientes ambientes tras su amasado. En primer lugar se almacenaron en cámara húmeda (100% HR) para asegurar un correcto curado y se monitorizó su corrosión durante 190 días. Seguidamente fueron sometidas a distintas humedades relativas para estudiar cómo afectaba este parámetro a la velocidad de corrosión de los aceros. Para ello fueron almacenadas en los siguientes ambientes: 40% y 80% de HR durante 100 días y 85 días

respectivamente. El tiempo de permanencia en cada condición ambiental se estableció de forma que se alcanzara un nivel de corrosión estable en cada tipo de ambiente. Tras ello, se conservaron en un ambiente de 5% de CO_2 a una humedad relativa del 65±5% durante 71 días. Posteriormente se sometieron a una carbonatación más agresiva en un ambiente del 100% de CO_2 a una humedad relativa del 65±5% durante 40 días. La elección de la humedad relativa en el proceso de carbonatación se fijó de forma que la carbonatación fuera lo más rápida posible. Tras todo ello se volvieron a introducir las probetas en un ambiente del 100% de HR para observar si era posible una repasivación de los aceros en aquellos morteros que habían sufrido una corrosión activa durante el proceso de carbonatación.

Medida de la velocidad de corrosión. Los parámetros elegidos para evaluar la corrosión de los aceros embebidos han sido el potencial de corrosión (E_{corr}) y la velocidad de corrosión (I_{corr}). Los potenciales de corrosión han sido medidos frente a un electrodo de calomelanos saturado. La medida de I_{corr} se ha efectuado mediante la técnica de resistencia a la polarización (Stern et al. 1957) mediante un potenciostato EG&G modelo 362 de Princestone. Los barridos se potencial se han realizado desde -10 mV hasta +10 mV respecto del potencial de corrosión (E_{corr}) a una velocidad de 0,5 mV/s. Al finalizar todo el proceso de medida se extrajeron los electrodos de las probetas para su inspección visual y así poder comparar la pérdida de masa electroquímica calculada con la técnica de resistencia a la polarización con la pérdida de masa gravimétrica calculada mediante la diferencia de masa del electrodo antes y después del ataque.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Influencia de la relación a/mc

En la Figura 2 y Figura 3 se presenta la evolución de los potenciales y la velocidad de corrosión de los aceros embebidos en morteros con distintas relaciones a/mc para una sustitución de FCC del 0% y del 15%, respectivamente, y conservadas en una humedad relativa del 100%. En estas figuras y en la siguientes se observa una banda comprende el intervalo de velocidad de corrosión entre 0,1 y 0,2 $\mu A/cm^2$. Esta banda se corresponde con el umbral que separa lo que sería una corrosión importante (por encima de 0,2 $\mu A/cm^2$) de una corrosión despreciable (por debajo de 0,1 $\mu A/cm^2$) (Andrade et al. 1978).

Tanto en el caso de morteros con FCC como en el de morteros sin FCC se aprecia los valores de corrosión se han mantenido durante esta etapa del proceso en la zona de corrosión inactiva. Es decir, para estas condiciones no se aprecia que la relación a/mc influya en el nivel de corrosión de las armaduras. En cuanto a los potenciales de corrosión se pueden observar diferencias entre las distintas relaciones a/mc. No obstante, el potencial de corrosión es un parámetro termodinámico, no cinético, que indica la posibilidad de que se produzca un proceso, pero no informa de su velocidad. Por ello, aunque existan diferencias, tanto en los morteros con FCC como los que no lo incorporan, esto no ha afectado a las velocidades de corrosión. Por lo tanto, se puede afirmar que la incorporación de FCC en estas relaciones a/mc y a una humedad relativa del 100%, no afecta significativamente a la velocidad de corrosión. Cabe destacar que, aunque no se ha representado en estas gráficas, en la relación a/mc de 0,4 sin

plastificante sí que se observa un mayor nivel de corrosión debido a que la porosidad del mortero es muy superior. Esta mayor porosidad está originada por la falta de trabajabilidad de estos morteros que no permite una compactación adecuada con los medios mecánicos utilizados.

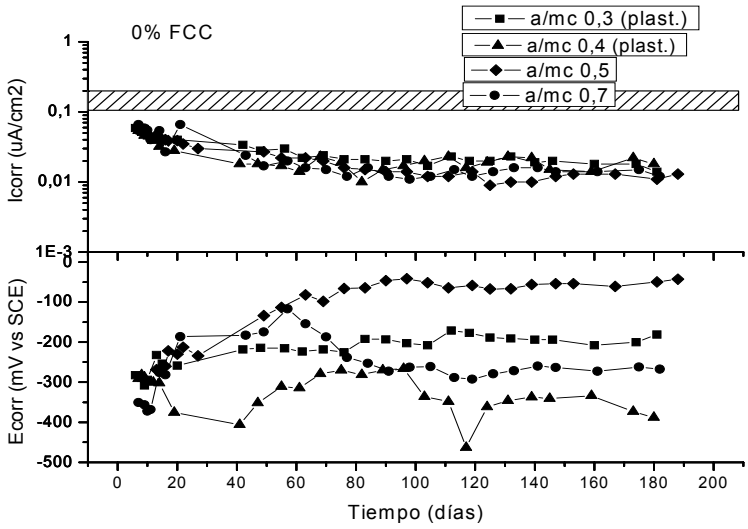


Fig. 2 - Velocidad de corrosión y potencial de corrosión de aceros para distintas relaciones a/mc en morteros con 0% de FCC. Conservación en 100% de HR.

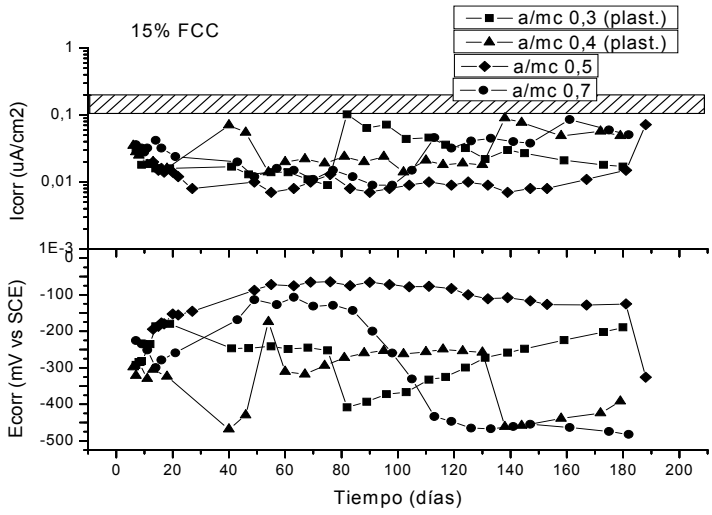


Fig. 3 - Velocidad de corrosión y potencial de corrosión de aceros para distintas relaciones a/mc en morteros con 15% de FCC. Conservación en 100% de HR.

3.2 Influencia del porcentaje de sustitución de FCC

En la figura 4 se representa los valores de velocidad de corrosión y de potencial de corrosión para los morteros con distintas sustituciones de FCC con una relación a/mc de 0,5 y usando como medio una humedad relativa del 100%. En este caso se observa que para todos los niveles de sustitución estudiados, la velocidad de corrosión se mantiene dentro de la zona inactiva, excepto para la sustitución superior del 20%. Para este mortero en particular el nivel de corrosión se sitúa en la zona de transición de corrosión. Este fenómeno se produce debido a la elevada demanda de agua del FCC (Hsu et al. 2001, Payá et al. 1999). Esto provoca que cuando se usa una sustitución tal alta, la porosidad del mortero aumente debido a la falta de trabajabilidad del mismo que conduce a una pobre compactación. Observando la parte correspondiente al potencial de corrosión se aprecia que existe una analogía clara entre ambas figuras, siendo el potencial del acero embebido en el mortero con un 20% de FCC el que registra potenciales más negativos.

3.3 Influencia de la humedad relativa del medio de conservación

En la figura 5 se presenta la velocidad de corrosión y el potencial de corrosión para los aceros embebidos en morteros con un 0% y un 15% de sustitución, y una relación a/mc de 0,5 sometidos a distintos niveles de humedad relativa. En ella se puede apreciar que en las tres humedades relativas (100%, 80% y 40%) las velocidades de corrosión se mantienen dentro de la zona de corrosión inactiva. Esto se observa tanto para el mortero control como para el mortero con un 15% de sustitución. Además no se aprecian diferencias entre ellos.

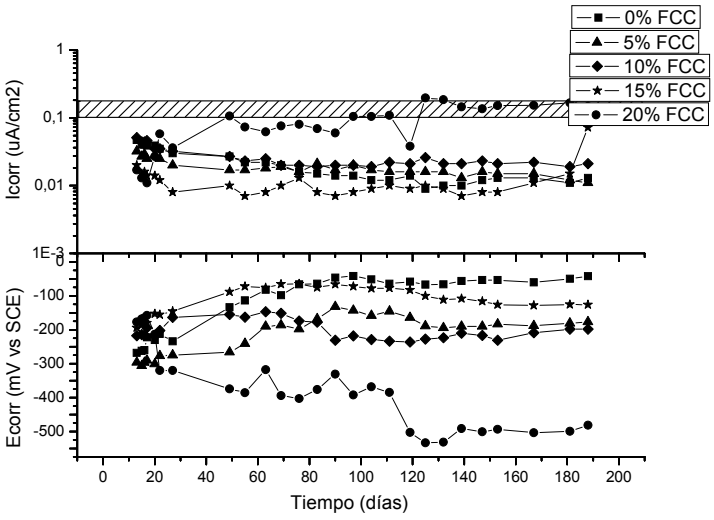


Fig. 4 - Velocidad de corrosión y potencial de corrosión de aceros para distintas sustituciones de FCC en morteros. Conservación en 100% de HR y relación a/mc 0,5.

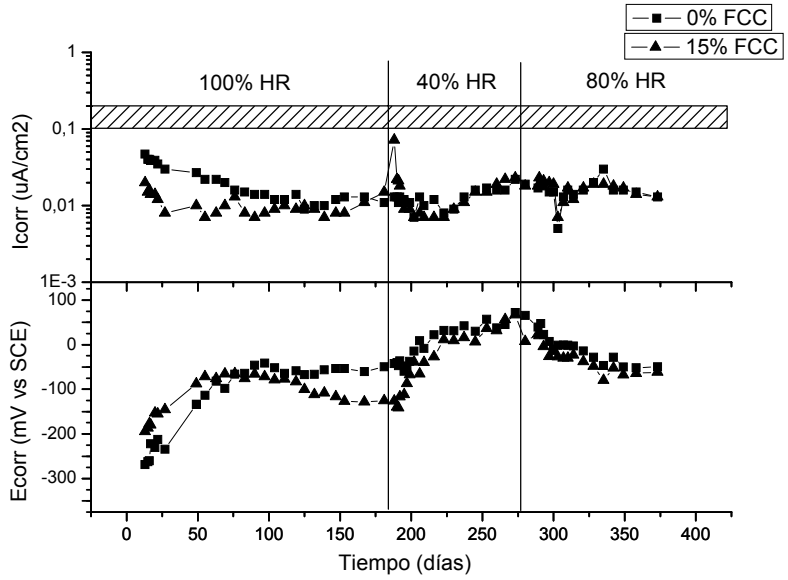


Fig. 5 - Velocidad de corrosión y potencial de corrosión de aceros en morteros con 0% y 15% de FCC en distintos ambientes de HR. Relación a/mc 0,5.

En cuanto a la parte correspondiente a los potenciales de corrosión se puede observar una influencia de la humedad relativa en este parámetro. Cuanto mayor es la humedad relativa del medio, menor es el potencial del acero. Estos cambios afectan por igual a morteros con y sin FCC, no apreciándose diferencias importantes entre el potencial de los electrodos en cada mortero. Al variar la humedad relativa, varía el coeficiente de difusión del O_2 a través de la pasta cementicia, y en consecuencia su presión parcial en la interfase. Este hecho condiciona las características de la capa pasivante, y por ende, del campo eléctrico de la interfase. Todo ello se refleja en el desplazamiento del potencial hacia valores positivos cuando la humedad relativa disminuye (aumento de la $[O_2]$). En cualquier caso estos cambios de potencial no afectan de forma significativa a la velocidad de corrosión de los electrodos.

3.4 Efecto de la carbonatación de los morteros

En la figura 6 se presentan los valores de velocidad de corrosión y potencial de corrosión en los aceros de los morteros con 0% y 15% de FCC y distintas relaciones a/mc sometidos a carbonatación. La carbonatación del mortero se dividió en dos etapas, una primera con una atmósfera menos agresiva del 5% de CO_2 y posteriormente una fase de ataque más agresivo con un 100% CO_2. Observando los niveles de velocidad de corrosión de los morteros se aprecia que en la primera etapa la carbonatación no llegó a consumir totalmente la reserva alcalina durante el periodo de tiempo que se mantuvo en esa atmósfera salvo en el mortero con relación a/mc de 0,7 y un 15% de FCC. En este mortero, la porosidad es bastante elevada debido a la alta relación a/mc y además la reserva alcalina se ha reducido considerablemente debido a la reacción puzolánica del

FCC. Se observa que el aumento de la velocidad de corrosión va acompañado de una disminución importante del potencial de corrosión.

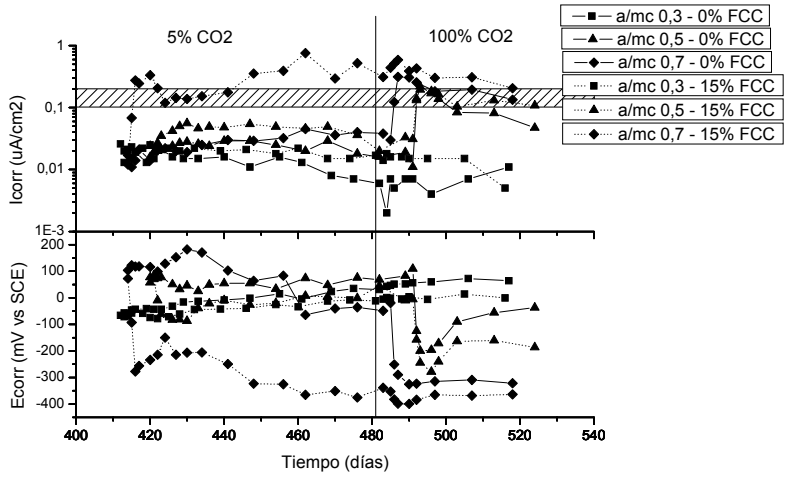


Fig. 6 - Velocidad de corrosión y potencial de corrosión de aceros en morteros con 0% y 15% de FCC para distintas relaciones a/mc, durante su carbonatación.

En la segunda fase de carbonatación en atmósfera de 100% de CO_2, se ha podido observar que para las relaciones a/mc de 0,5 y 0,7 se produce un aumento en la velocidad de corrosión como consecuencia de la penetración del frente de carbonatación hasta los aceros y la consecuente despasivación de los mismos. Esto se observa tanto para los morteros con FCC como para los morteros control. No obstante, los valores de velocidad de corrosión son algo superiores en los morteros con un 15% de FCC, pero la diferencia no es importante. En cambio, el mortero con una relación a/mc de 0,3 con plastificante no es afectado durante el proceso de carbonatación debido a que su porosidad es muy reducida, consecuencia de la baja relación a/mc. Por ello, tras la etapa de carbonatación, ni la velocidad de corrosión, ni el potencial de corrosión se ven afectados, dado que el frente de carbonatación no consigue penetrar en el mortero, o al menos de forma significativa.

Una vez finalizadas las medidas de corrosión de los aceros se procedió a la comprobación de las medidas electroquímicas mediante su comparación con las pérdidas de masa gravimétricas de los electrodos, observándose una buena concordancia entre ambos parámetros. Se calcularon dichos valores y se obtuvo que la media de las pérdidas de masa electroquímica era un 97±24% con respecto al valor de pérdida de masa gravimétrica, siendo el margen de error permitido en la técnica el intervalo [50,200] (Goñi et al. 1990).

4. CONCLUSIONES

Se pone así de manifiesto, que el parámetro de la relación a/mc influye de forma más importante en el acceso de CO_2, que el parámetro de sustitución de cemento por FCC.

Por ello se puede afirmar que el FCC no representa ningún riesgo adicional frente a un ataque de carbonatación, y por otro lado ofrece ventajas tecnológicas (mejora de las propiedades mecánicas de morteros y hormigones de forma significativa) y medioambientales (reutilización de un residuo industrial) importantes que no conviene despreciar. Es por ello que lo que se aconseja es utilizar relaciones a/mc bajas con plastificante para asegurar una correcta protección de las armaduras para prevenir la corrosión de las armaduras frente a una posible carbonatación del mortero u hormigón de recubrimiento.

AGRADECIMIENTOS

E. Zornoza agradece al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte la concesión de la beca FPU (AP2002-3421). Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia y Tecnología la concesión del proyecto (MAT 2001-2694) bajo el que se ha llevado a cabo esta investigación y a la cofinanciación FEDER.

REFERENCIAS

ANDRADE, C. Y GONZÁLEZ, J.A. (1978) Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements, *en Werkst. Korros., 29, p. 515*.

CHEN, H.L., TSENG, Y.S. Y HSU, K.C. (2004) Spent FCC catalyst as a pozzolanic material for high-performance mortars, *en Cem. & Concr. Composites, 26, pp. 657-664.*

GOÑI, S. Y ANDRADE, C. (1990) Synthetic concrete pore solution chemistry and rebar corrosion rate in the presence of chorides, *en Cement and concrete research, 20, pp. 525-539.*

HSU, K.C., TSENG, Y.S., KU, F.F. Y SU, N. (2001) Oil cracking waste catalyst as an active pozzolanic material for superplasticized mortars, *en Cement and Concrete Research, 31, pp. 1815-1820.*

PACEWSKA, B., WILINSKA, I, BUKOWSKA, M. Y NOCUN-WCZELIK, W. (2002) Effect of waste aluminosilicate material on cement hydration and properties of cement mortars, *en Cement and Concrete Research, 32, pp. 1823-1830.*

PAYÁ, J., MONZÓ, J. Y BORRACHERO, M.V. (1999) Fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). An excellent mineral by-product for improving early-strength development of cement mixtures, *en Cem. and Concr. Research, 29, pp. 1773-1779.*

PAYÁ, J., MONZÓ, J., BORRACHERO, M.V. Y VELÁZQUEZ, S. (2003) Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue (FCC). Thermogravimetric analysis studies on FCC-Portland cement pastes, *en Cement and Concrete Research, 33, pp. 603-609.*

STERN, M. Y GEARY, A.L. (1957) A theorical analysis of the shape of polarization curves, *en Journal of Electrochemical Society, 104, pp. 56.*

Extracción electroquímica de cloruros del hormigón armado utilizando como ánodo una pasta de cemento conductora

A. Pérez, M. A. Climent, P. Garcés
Dpto. Ing. de la Construcción, Obras Públicas e Infraestructura Urbana
Universidad de Alicante. Apdo. 99, E-03080, Alicante, España.

RESUMEN

Este artículo resume la investigación llevada a cabo sobre la aplicabilidad de una pasta de cemento conductora como ánodo en la ya clásica técnica de extracción electroquímica de cloruros (E. E. C.). La elección e investigación de este tipo de ánodo obedece a sus potenciales ventajas frente a otros más "tradicionales". Las experiencias de E. E. C. se realizaron en distintos tratamientos, analizando los contenidos inicial y residual totales de cloruros en el hormigón, la pasta y el electrolito. Los resultados demuestran claramente la aplicabilidad de este tipo de ánodo en la aplicación de la técnica de E.E.C. con claras ventajas potenciales frente a otro tipo de ánodos más tradicionales.

1. INTRODUCCIÓN

La E. E. C. es una técnica no destructiva de prevención de la corrosión de las armaduras de acero, principal patología del hormigón estructural. La bibliografía acerca de esta técnica es extensa desde el comienzo de su utilización a principios de los años setenta, como alternativa a la protección catódica. Básicamente consiste en aplicar una corriente continua entre las armaduras de acero (polo negativo o cátodo) y un electrodo dispuesto externamente sobre la superficie del hormigón (polo positivo o ánodo). Como los cloruros son iones cargados negativamente, migran por efecto del campo eléctrico establecido desde las armaduras de acero a través de los poros del hormigón hasta el electrodo externo (Andrade et al. 1998).

Por otra parte, la línea de investigación de los materiales cementicios empleados en obra civil y edificación ha estado orientada tradicionalmente al estudio de sus propiedades mecánicas debido a su principal función estructural. No obstante, últimamente ha surgido una nueva tendencia en esta línea; la integración de otras propiedades que le permitan tener funciones complementarias, convirtiéndose en materiales "multifuncionales" (Chung 2004). Existen diversas categorías dentro de los materiales cementicios "multifuncionales"; los materiales cementicios conductores. Las propiedades eléctricas se consiguen mediante adiciones conductoras como los materiales carbonosos (por ejemplo, polvo de grafito o fibras de carbono).

En esta investigación se ha buscado aplicar esta nueva tecnología de materiales cementicios conductores en la técnica de E. E. C. La idea surgió a partir de su aplicación experimental como ánodo en la Protección Catódica (P.C.) en una investigación llevada a cabo por la Dra. D.D.L. Chung de la Universidad Estatal de Nueva York en Búffalo (Chung et al. 1997).

El objetivo principal de esta investigación ha sido estudiar la viabilidad en la aplicación de una pasta de cemento conductora como ánodo en la técnica de E. E. C. por sus potenciales ventajas frente a otros ánodos más usuales, como son la posibilidad de ser proyectado en forma de fina capa, adaptarse a cualquier tipo de superficie o la posibilidad de reutilización; en resumen, su versatilidad. Como objetivos secundarios que fueron surgiendo a lo largo de la investigación se establecieron: comparar la eficiencia con la de otro tipo de ánodo utilizado en otras investigaciones anteriores del que se tengan resultados satisfactorios y analizar la influencia que puedan tener distintas variables como la densidad de carga, el espesor de la pasta y la calidad del hormigón, amén de otras que no aparecen comentadas en este artículo por limitación de extensión, como la posición del punto de toma de muestras, la redistribución a los dos meses o la disponibilidad del electrolito, y que sí serán comentadas en la presentación.

2. PROGRAMA EXPERIMENTAL

2.1 Fabricación de las probetas de hormigón y preparación de la pasta de cemento conductora

Se fabricó un hormigón tipo siguiendo un procedimiento estándar. Se realizaron dos dosificaciones distintas, que se diferencian fundamentalmente por la relación a/c y, en consecuencia, en la porosidad. La pasta de cemento también se preparó siguiendo un procedimiento estándar con la novedad de la adición de material carbonoso. La dosificación que se empleó tenía relación a/c = 0,5 con sustitución de polvo de grafito en un 50%, claramente por encima del umbral de percolación. Posee unas elevadas resistencia eléctrica y porosidad de 4Ω-50,4%. Esta dosificación fue el resultado de un estudio realizado con anterioridad por los autores sobre resistencias eléctricas electrónicas y electrolíticas de pastas de cemento conductoras.

La probeta tipo consistía en un cubo de hormigón con un mallazo metálico de acero embebido y un cubo hueco sin fondo de PVC hundido parcialmente en la superficie del hormigón a modo de piscina para alojar la pasta de cemento conductora y el electrolito (Figura 1). Fabricada la probeta se introducía en cámara de humedad. Pasados 28 días de curado del hormigón, se aplicaba la pasta de cemento conductora superficialmente como si de un enlucido se tratara. Se volvía a introducir la probeta en cámara de humedad. Pasados 7 días de curado de la pasta, se colocaba el agua empleada como electrolito y podía comenzar el tratamiento de E. E. C.

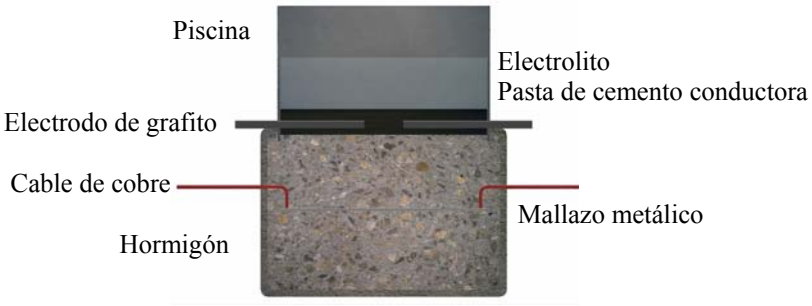


Fig. 1 - Sección transversal de una probeta.

Especificar que el agua empleada durante toda la investigación era agua destilada para no interferir en el 2% de cloruros respecto a masa de cemento introducido inicialmente mediante la disolución del cloruro sódico preciso.

2.2 Tratamiento de extracción electroquímica

El polo negativo de la fuente de alimentación analógica de corriente continua se conectaba al mallazo metálico (cátodo) mediante dos cables de cobre y el polo positivo se conectó a la pasta de cemento conductora (ánodo) mediante cuatro electrodos de grafito. Para controlar las condiciones experimentales se empleaban un columbímetro, un multímetro como amperímetro y como voltímetro y un temporizador. El nivel del electrolito (agua) se mantenía constante.

La E. E. C. se realizaba galvanostáticamente a intensidad de corriente de $2A/m^2$, empleando densidades de carga de $10^6C/m^2$ para un primer tratamiento y de $4 \cdot 10^6C/m^2$ para un segundo (en total, $5 \cdot 10^6C/m^2$). El tiempo transcurrido entre tratamientos era de siete días en cámara de humedad sin electrolito. Tanto la densidad de carga como la intensidad de corriente empleadas se calculaban en función de la superficie de hormigón expuesta (que coincide con la del cátodo y la del ánodo) y es igual a $16x16cm^2=0{,}0256m^2$, resultando 51,2mA, 25600C y 102400C, respectivamente. La duración de los tratamientos era de 139 y 556 horas aproximadamente.

2.3 Determinación de cloruros totales

La toma de muestras se realizó antes y después de los tratamientos de E. E. C. Para la extracción de las muestras se empleó un taladro. Esta se realizó siempre entre el ánodo y el cátodo de la probeta. Se taladró a intervalos de profundidad de 5mm de espesor aproximadamente. Extraídas las muestras se rellena el agujero con mortero de reparación recubierto con polietileno para evitar una consecuente sensible dilución. Así mismo se realizó toma de muestras del electrolito.

La determinación de cloruros totales en el caso de análisis de muestras sólidas se realizó por valoración potenciométrica de suspensiones de las mismas atacadas con ácido nítrico diluido. En el caso de muestras líquidas no era necesario (Climent et al. 1999). El porcentaje de cloruros se ha expresado referido a masa total y no a masa de cemento para hacer comparables los resultados de los análisis de muestras de la pasta de cemento y del hormigón, con diferente proporción de cemento. Representados gráficamente los resultados porcentaje de cloruros totales-profundidad se obtienen perfiles de distribución de cloruros. Integrando dichos perfiles mediante balances de masas se obtenía qué porcentaje de cloruros permanecían en el hormigón, en la pasta de cemento conductora, en el electrolito o se habían eliminado por electrolisis.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El origen de la investigación fue comprobar la eficiencia de la E. E. C. empleando una pasta de cemento conductora como ánodo y compararla con otro tipo de ánodo más tradicional a modo de patrón. Este ánodo fue la malla de titanio dióxido de rutenio ($TiRuO_2$) de uso comercial, utilizado con resultados satisfactorios en la elaboración de la Tesis Doctoral sobre E. E. C. de Dña. Mª José Sánchez de Rojas Noguera en el mismo laboratorio (Sánchez de Rojas 2004). Se siguió la dosificación de pasta de

cemento conductora comentada anteriormente, con relación a/c = 0,5 y sustitución de polvo de grafito en un 50% (PC PG 50% (Sust.)). Ésta se aplicó en un espesor de 2cm y se realizó un primer tratamiento de $10^6 C/m^2$ de densidad de carga.

Si se comparan los resultados obtenidos (Figuras 2 y 3), se comprueba que en ambos casos efectivamente se extraen cantidades considerables, 50,60% y 40,84%, siendo la eficiencia de la malla de $TiRuO_2$ un 10% menor que la de la pasta. En el caso concreto de esta última, destaca el elevado porcentaje de cloruros que se acumulan en la misma (32,08%), acumulación que lógicamente no se produce en la malla, eliminándose los cloruros por electrolisis en un 38,64% o permaneciendo en el electrolito en un pequeño porcentaje del 2,2%. Esto indica que la pasta ha actuado como filtro eliminándose por electrólisis en forma de cloro gas sólo un 18,52% siendo el contenido de cloruros presente en el electrolito despreciable.

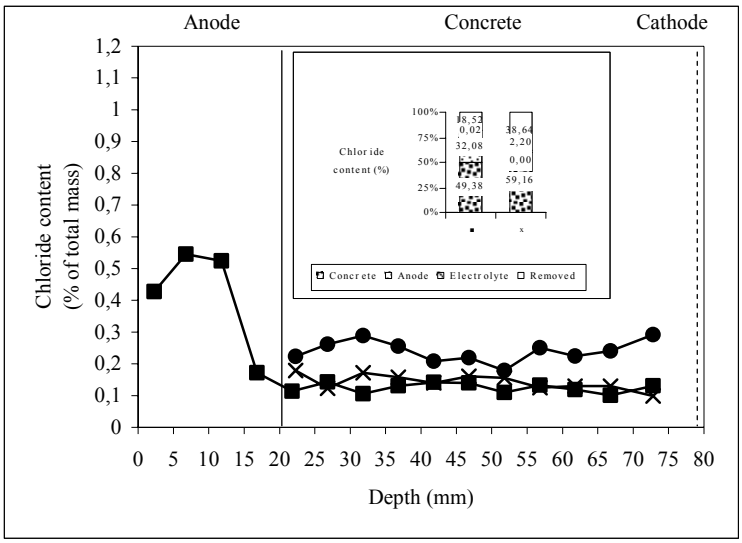


Fig. 2 y 3 - Contenido de cloruros (●: Hormigón poroso inicial, ■: Pasta de cemento conductora, relación a/c = 0,5, sustitución de polvo de grafito en un 50%, 2cm de espesor; X: Malla $TiRuO_2$. Carga pasada para ambos tipos de ánodo: $1 \cdot 10^6 C/m^2$).

Aclarar que estas eficiencias podrían considerarse mayores si tenemos en cuenta que no todos los cloruros son libres. En consecuencia, nunca se podrán extraer la totalidad de los cloruros.

Por tanto, se confirmó positivamente en una primera aproximación la posibilidad de aplicar una pasta de cemento conductora como ánodo en la E. E. C.

Un punto importante dada la significativa acumulación de cloruros en la pasta, fue el estudio de cómo evitar una más que probable redistribución de los mismos nuevamente hacia el hormigón tras el tratamiento de E. E. C. La redistribución de cloruros en el hormigón consiste en la igualación de las concentraciones en las distintas profundidades

por difusión, debido a un gradiente de concentración, fenómeno constatado por otros investigadores. Así se produce un efecto de regresión hacia la situación inicial.

Para evitar tal efecto negativo existían dos opciones:

- Eliminar la pasta una vez terminada la E. E. C. Esto se facilita dada alta porosidad de la misma. Esta opción no es deseable pues suponer renunciar a priori de la posibilidad de reutilizar la misma pasta en futuras y necesarias actuaciones de aplicación de la EEC. O bien

- Modificar algunos de los parámetros del experimento o de la pasta para intentar evitar que los cloruros se acumulen en ella, como la densidad de carga pasada o su espesor. Ambas variables se desarrollan a continuación.

Para analizar la influencia de la densidad de carga en la acumulación de cloruros que se produce en la pasta y en la eficiencia de la E. E. C., se volvió a utilizar la PC PG 50% (Sust.) e = 2cm sometiéndola a un segundo de $4{\cdot}10^6 C/m^2$, en total $5{\cdot}10^6 C/m^2$. Como en el caso de la redistribución, otros investigadores ya han comprobado que aumentando la densidad de carga dentro de unos límites aumenta la eficiencia de la de la E. E. C.

Cotejando los resultados obtenidos (Figuras 4 y 5) se observó un aumento de la eficiencia de la extracción en un 10% (pasando del 50,62% al 60,41%). Pero al igual que en la experiencia anterior, esta disminución de cloruros en el hormigón continua acumulándose en la pasta, volviendo a actuar ésta de filtro pasando de un 32,08% a un 60,93%. Puntualizar que los porcentajes para el caso de $5{\cdot}10^6 C/m^2$ suman más del 100%, lo que prueba la extracción de cloruros de zonas situadas por detrás del mallazo metálico.

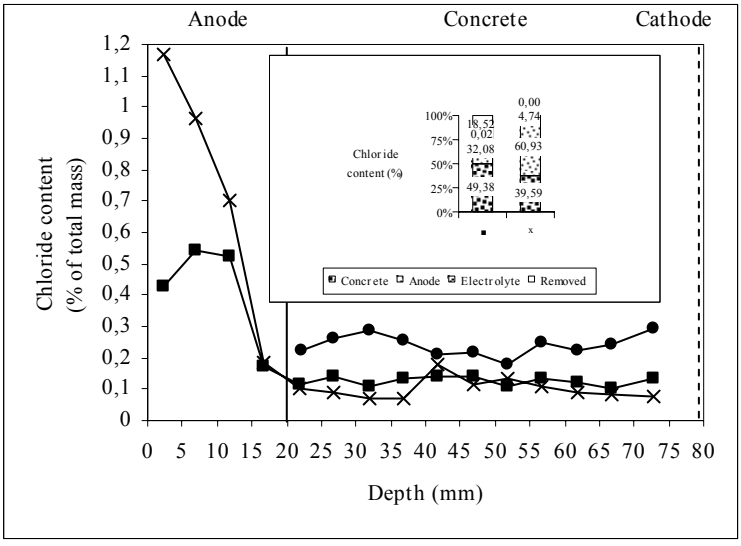


Fig. 4 y 5 - Contenido de cloruros (●: Hormigón poroso inicial, ■: Pasta de cemento conductora, relación a/c = 0,5, sustitución de polvo de grafito en un 50%, 2cm de espesor, Carga pasada : $1{\cdot}10^6 C/m^2$; X: Malla $TiRuO_2$. Carga pasada: $5{\cdot}10^6 C/m^2$)

El aumento de la densidad de carga hasta $5 \cdot 10^6 C/m^2$ aumenta la eficiencia de la E. E. C., por lo que se utilizó en experiencias posteriores, aunque aumente la acumulación de cloruros en la pasta para un espesor de 2cm.

El siguiente punto fue analizar la influencia del espesor de la pasta en la acumulación de cloruros que se produce en la misma y en la eficiencia de la E. E. C. Se redujo el espesor de la pasta de 2cm a 7mm (espesor mínimo para embeber los electrodos de grafito que tienen un diámetro de 6mm) y se realizó un tratamiento de $5 \cdot 10^6 C/m^2$.

Comparando los resultados obtenidos con la misma pasta de 2cm y 7mm de espesor e idéntica densidad de carga $5 \cdot 10^6 C/m^2$ (Figuras 6 y 7), se constata un aumento de la eficiencia en un 5% (pasa del 60,41% al 64,61%) y lo que es más importante, la acumulación de cloruros disminuye drásticamente del 60,93% al 5,42%, permitiendo que se eliminen un 33,13% y que un 26,06% permanezcan en el electrolito. Esto pudo ser debido a que disminuyendo el espesor de la pasta se redujo su capacidad de acumulación de cloruros a la vez que les resultó más fácil a los cloruros poder traspasarla correspondiendo ese porcentaje residual del 5% a cloruros en pleno movimiento.

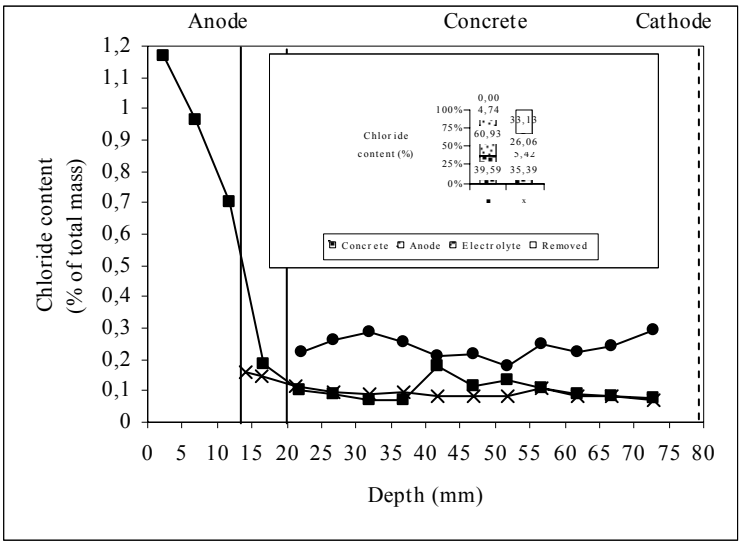


Fig. 6 y 7 - Contenido de cloruros(●: Hormigón poroso inicial, ■: Pasta de cemento conductora, relación a/c = 0,5, sustitución de polvo de grafito en un 50%, 2cm de espesor; X: Pasta de cemento conductora, relación a/c = 0,5, sustitución de polvo de grafito en un 50%, 7mm de espesor. Carga pasada en ambos casos: $5 \cdot 10^6 C/m^2$)

En este caso, para un espesor de 7mm, se evidenciaba la disolución de la pasta, más claramente alrededor de los electrodos de grafito. Esto podría explicarse por la acidificación de la pasta debida a las reacciones anódicas de electrólisis que tienen lugar en la misma y que tienden a debilitarla.

Como la reducción del espesor de la pasta mejora la eficiencia de la E. E. C. al mismo tiempo que evita la acumulación negativa de cloruros en la misma se adoptarán los

7mm de espesor de pasta en las últimas experiencias.

Hasta este momento la investigación se había llevado a cabo empleando un hormigón de alta relación a/c para simular un hormigón antiguo y poroso. Se quiso volver a realizar la experiencia pero sobre un hormigón de mejor calidad, de baja relación a/c simulando un hormigón de reciente puesta en obra y compacto.

Un primer tratamiento de $10^6 C/m^2$ empleando la PC PG 50% (Sust.) e = 7 mm se manifestó claramente insuficiente pues la eficiencia fue muy baja, presentando zonas donde el perfil después del primer tratamiento se encuentra por encima del inicial. Esto es debido a que los cloruros se encontraban en pleno movimiento en el momento de la toma de muestras. Comparando los resultados obtenidos entre las dos dosificaciones de hormigón para un segundo tratamiento de $5 \cdot 10^6 C/m^2$ (Figuras 8 y 9), aumenta claramente la eficiencia en el caso del hormigón compacto respecto a un primer tratamiento pero no llega al nivel del caso del hormigón poroso. La eficiencia disminuye casi un 25% (pasa del 64,61% al 40,89%). Pero hay que señalar que, si bien una mayor calidad del hormigón dificulta la E. E. C., también dificulta la contaminación por cloruros. Destacar que aun así se corrobora la conclusión de la experiencia anterior, pues se mantiene la baja acumulación de cloruros en la pasta con porcentajes semejantes.

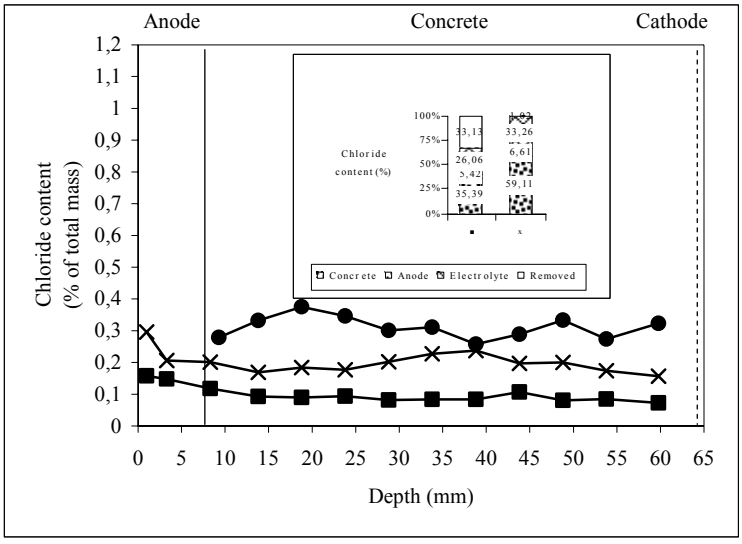


Fig. 8 y 9 - Contenido de cloruros (●:Hormigón poroso inicial, ■: Pasta de cemento conductora, relación a/c = 0,5, sustitución de polvo de grafito en un 50%, 7mm de espesor, inmersión; X: Pasta de cemento conductora, relación a/c = 0,5, sustitución de polvo de grafito en un 50%, 7mm de espesor, riego por goteo. Carga pasada en ambos casos: $5 \cdot 10^6 C/m^2$)

4. CONCLUSIONES

Basadas en los resultados obtenidos en esta investigación se pueden obtener las

siguientes conclusiones:

1.-Se confirma la viabilidad de la aplicación de una pasta de cemento conductora como ánodo en la técnica clásica de E. E. C. por su alta eficiencia, comparable a la de otro tipo de ánodos más "tradicionales" (siendo superior al caso concreto de la malla de titanio-dióxido de rutenio).

2-.Para evitar una acumulación de cloruros en la pasta que pudiera dar lugar a una redistribución de los mismos tras la E. E. C. tendente a la situación inicial, el aumento de la densidad de carga pasada de $10^6 C/m^2$ a $5 \cdot 10^6 C/m^2$ y la disminución del espesor de la pasta de 2cm a 7mm por separado aumentan la eficiencia pero no la evitan. Sin embargo, si se establecen ambas condiciones simultáneamente aumenta la eficiencia de la E. E. C. a la vez que se elude la acumulación perjudicial de cloruros.

3.-Una mejor calidad del hormigón al igual que una menor disponibilidad del electrolito disminuyen la eficiencia de la E. E. C. aunque se mantiene en niveles aceptables.

AGRADECIMIENTOS: Se agradece a la Generalitat Valenciana, (CTIDIB/2002/164), al Ministerio de Ciencia y Tecnología (MAT 2003-06863) y al Ministerio de Fomento las ayudas económicas concedidas.

REFERENCIAS

ANDRADE, C., CASTELLOTE, M. Y ALONSO, C. (1998). An overview of electrochemical realkalisation and chloride extraction, *en Proceedings of 2nd Int. RILEM/CSIRO/ACRA Conference on Rehabilitation of Structures'98, Melbourne, Australia, pp. 1-12.*

CHUNG, D.D.L. (2004) Electrically conductive cement-based materials, Multifunctional cement-based materials (Ed. Marcel Dekker, Inc.), The State University of New York, Buffalo, New York.

CLIMENT, M.A., VIQUEIRA, E., DE VERA, G. Y LÓPEZ-ATALAYA, M.M. (1999) Analysis of acid-soluble chloride in cement, mortar and concrete by potentiometric titration without filtration steps, *en Cement and Concrete Research, 29, pp. 893-898.*

HOU, J., Y CHUNG, D.D.L. (1997) Cathodic protection of steel reinforced concrete facilitated by using carbon fiber reinforced mortar or concrete*, en Cement and Concrete Research, 27, pp. 649-656.*

SÁNCHEZ DE ROJAS, MªJ. (2004) Extracción electroquímica de cloruros del hormigón armado: estudio de diferentes variables que influyen en la eficiencia del tratamiento, *en Tesis Doctoral presentada en el Departamento de Ingeniería de la Construcción, Obras Públicas e Infraestructura Urbana, Universidad de Alicante, España.*

Caracterización de hormigones de cemento Pórtland con adición de distintos materiales carbonosos

P. Garcés[(a)(*)], L. Gª Andión[(a)], G. Catalá[(a)] I. De la Varga[(a)] y E. Zornoza[(b)]
(a)Dpto. de Ing. de la Construcción, O.P. e I.U.Universidad de Alicante, España
(b) Departamento de Ingeniería de la Construcción. UPV. España.

RESUMEN

Se ha estudiado el efecto producido por la adición de distintos materiales carbonosos, polvo de grafito (PG), fibra de carbono corta (FCUG) y fibra de altas prestaciones (FCAP), en las resistencias mecánicas del hormigón y en los niveles de corrosión producidos en los aceros embebidos en él.

1. INTRODUCCIÓN

Los composites a base de fibras son nuevos materiales basados en carbón y otros tipos de materiales, con propiedades física y químicas excepcionales que los hacen adecuados para ser utilizados en productos avanzados tecnológicamente (Chung y col. 2000).

Hay un amplio rango de aplicaciones potenciales de las fibras de carbono de uso general (FCUG). Uno de los más importantes, en términos de cantidades implicadas, es su uso dentro de la industria de la construcción como refuerzo en el hormigón.

Aunque el uso de estos materiales implica un importante aumento del coste, los altamente prometedores beneficios de su uso, no sólo por la mejora de sus propiedades mecánicas sino también por la obtención de secciones de hormigón más pequeñas y más eficientes, los hacen interesantes. Adicionalmente, debido a la buena conductividad de las FC, su adición al hormigón produce un material conductor muy adecuado cuando esta propiedad es necesaria como por ejemplo de acción contra la helada, posible función como sensores de deformación y aplicaciones de protección frente a interferencias electromagnéticas (EMI) (Chung 2003).

La durabilidad tanto del hormigón como del refuerzo marca la vida útil residual de una estructura. A pesar de las ventajas potenciales de las FC, hay pocas referencias en la literatura sobre efecto comparado de la adicción de diferentes materiales carbonosos al hormigón en sus características resistentes en general, y en el nivel de corrosión de las armaduras embebidas en estos hormigones en particular (Hou y col. 2000) (Garcés y col. 2005). Este estudio trata de caracterizar las propiedades y la durabilidad de las estructuras construidas de hormigón con adición de PG, FCUG y FCAP.

2. PROGRAMA EXPERIMENTAL

Materiales utilizados y preparación de probetas. El cemento utilizado en la preparación de las probetas ha sido CEM I 52.5 R. Se utilizó una arena caliza de color blanco. La grava es un árido de pequeño tamaño y su coeficiente de forma es de 0,183 y

10mm de tamaño máximo. La relación agua /cemento era de 0,42. El contenido de los materiales carbonosos va siempre referido a la masa de cemento y son de tres tipos:

- Polvo de grafito (PG): Polvo sólido de color negro suministrado por 'Groupe Carbone Lorraine' (diámetro medio aproximado: 80μm).
- Fibra de carbono de uso general (FCUG): Pequeñas fibras de carbono suministradas por 'Ashland-Südchemie Group' (longitud aproximada de fibra: 130μm; diámetro de fibra: 13μm).
- Fibra de carbono de altas prestaciones (FCAP): Fibras largas de carbono suministradas por 'Hexcel Composites' (diámetro de fibra: 7μm).

El humo de sílice está suministrado por 'Sika', está parcialmente densificado (HSPD).

Resistencias mecánicas. Los ensayos de resistencias a flexión y compresión fueron realizados bajo condiciones ambientales de laboratorio con una prensa de 150 T de capacidad, modelo CMP-150 (Servosis). Para los ensayos de rotura a compresión se fabricaron probetas cilíndricas de ∅ 15cm y 30cm de altura. Para los ensayos de rotura a flexión se fabricaron probetas prismáticas de 10x10x40cm. Las edades de curado, en cámara húmeda, fueron: 7, 28 y 90 dias. Ambos ensayos (flexión y compresión) se desarrollaron de acuerdo con la normativa actualmente en vigor.

Test de corrosión. La probeta, fue similar a la utilizada en estudios previos (Andión y col 2001). En este estudio las probetas fueron cilíndricas de 10cm de diámetro y 10cm de altura. En la pasta de hormigón fueron embebidos, como electrodos de trabajo, dos barras de acero corrugado y, como contraelectrodo, una barra de acero inoxidable. El área activa de exposición fue de 28,26cm^2. La técnica electroquímica usada en la medida de la velocidad de corrosión fue la del método de la Resistencia de Polarización (Rp) (Stern y col. 1957) (Andrade y col 1996).

La Rp y el potencial de corrosión, E_{corr}, fueron medidos periódicamente durante el tiempo que duró cada experimento. Los resultados presentados en las gráficas fueron siempre el valor medio de las dos barras idénticas. A fin de validar los valores de I_{corr} electroquímicos obtenidos a partir de las medidas de las Rp, estos fueron comparados a partir de la ley de Faraday con las pérdidas gravimétricas, obtenidas en las mismas barras.

Porosímetría de mercurio. La caracterización del sistema poroso se realizó utilizando la técnica de porosimetría de intrusión de mercurio. Mediante la porosimetría de mercurio se ha determinado la porosidad así como la distribución de tamaños de poros del material en el intervalo de diámetro de poro de 0,007 – 400 μm. El equipo utilizado ha sido un porosímetro *Autopore IV 9500* de Micromeritics con un intervalo de presión para la intrusión del Hg entre 0,50 y 33.000 psi (0.015 – 250 MPa) .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Resultados de la porosimetría de mercurio realizada con muestras de las probetas estudiadas.

En las graficas de la figura 1 se representa los datos del volumen de intrusión de mercurio frente al diámetro medio de poro en cada intervalo o frente al diámetro de

poro. El volumen de Hg intruido es mayor a medida que aumenta el % de adición de ambos materiales carbonosos. Esta respuesta afecta, en términos generales, a todos los rangos de poros, tanto para la porosimetría realizada con PG, figura 1a, como, aunque en menor medida, en la realizada con FC, figura 1b.
En la tabla 1 se muestra los datos del % de porosidad total calculados para cada % de material carbonoso añadida. A la vista de los valores reflejados se puede concluir que en el caso de la adición de PG hay un claro aumento del % de porosidad total con el aumento del porcentaje de adición. En el caso de la FCUG esta tendencia es menos marcada, pero en ningún caso disminuye al aumentar el % de FCUG añadido.

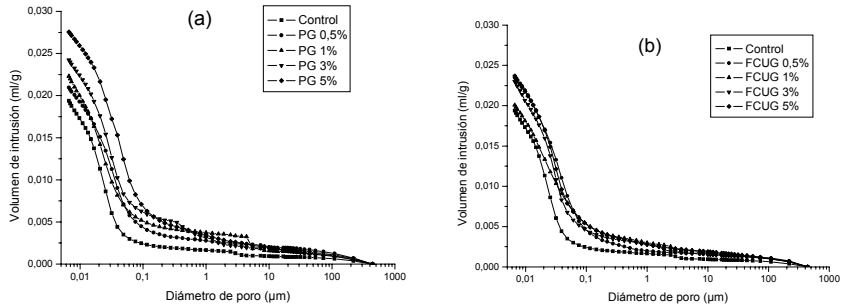


Fig. 1 - Volumen de intrusión de Hg frente al diámetro de poro para PG (a) y para FCUG (b).

Adición	0%	0,5%	1%	3%	5%
PG	4,68	4,98	5,21	5,77	6,53
FCUG	4,68	5,48	4,84	5,43	5,60

Tabla 1. Porcentajes de porosidad total

3.2 Resultados de los ensayos de resistencias mecánicas

En la Figura 2, se muestran los resultados comparados de las resistencias a compresión a 90 días de probetas fabricadas con adiciones de polvo de grafito, PG, del 0%, 0.5%, 1%, 3% y 5%. Puede observarse que al aumentar el porcentaje de adición disminuye el valor de la resistencia, excepto al 1%.

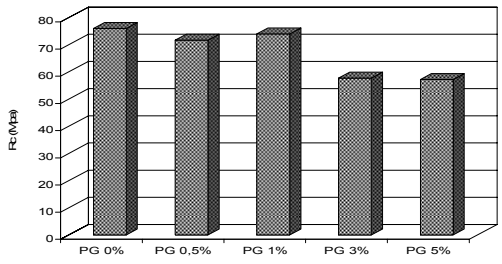


Fig. 2 - Resistencia a compresión PG a 90 días

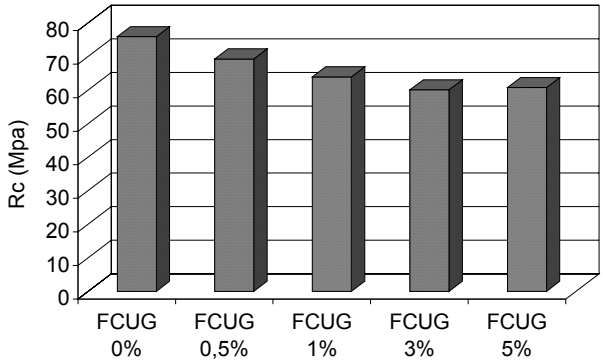


Fig. 3 - Resistencia a compresión FCUG a 90 días

En la Figura 3 se indican los resultados comparados de las resistencias a compresión a 90 días de probetas fabricadas con adiciones de fibra de carbono de uso general (FCUG) del 0%, 0,5%, 1%, 3% y 5%. Puede observarse que, análogamente a lo observado con el PG, al aumentar el porcentaje de adición disminuye el valor de la resistencia.

Estos resultados son coherentes con los datos de porosidad anteriormente descritos en la Tabla 1. A mayor porcentaje de adición corresponde una mayor porosidad y una menor resistencia a compresión.

Los resultados de resistencia a flexotracción a 90 días para distintas adiciones de fibra de carbono, FCUG, aparecen en la Figura 4.

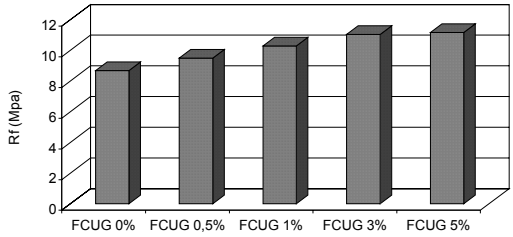


Fig. 4 - Resistencia a flexotracción FCUG a 90 días

A mayor proporción de adición aumenta la resistencia a flexotracción. La disminución del efecto filler , mayor porosidad, se ven compensadas por la contribución a tracción de las fibras de carbono en la zona de tracción de la probeta.

En la Figura 5 se muestran los resultados de resistencia a compresión a 28 días de probetas en las que se han adicionado fibras de carbono de altas prestaciones, FCAP, con diferentes aspectos (longitud/diámetro). Únicamente las cortadas a 3mm muestran un buen comportamiento debido a que, al no tener una orientación preferente, muchas de ellas se orientan de tal forma que producen un efecto de zunchado en el hormigón.

Las de 1 cm de longitud son muy esbeltas y se doblan, dejando huecos entre ellas , aumentando así la porosidad.

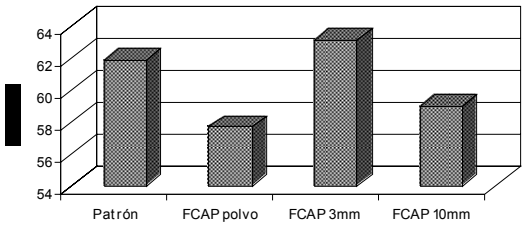


Fig. 5 - Resistencia a compresión con fibra de altas prestaciones a 28 días.

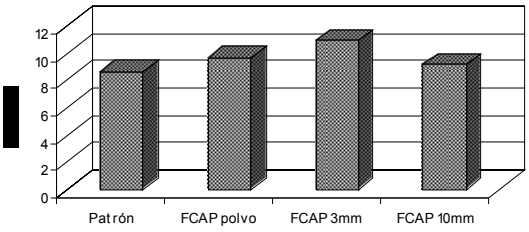


Fig. 6 - Resistencia a flexotracción con fibra de altas prestaciones a 28 días.

En la Figura 6 se indican los datos de resistencia a flexotracción a 28 días de probetas con adición de fibras de carbono de altas prestaciones, FCAP, con diferentes aspectos (longitud/diámetro). Se observa que para todos los valores de aspecto de las FCAP se produce una mejora de resistencia con relación al patrón. Gracias a su forma estas fibras trabajan muy bien ante este tipo de esfuerzos. Las de 3 mm son más eficaces debido a que tienen la longitud suficiente para anclarse en la matriz cementicia y suficiente rigidez para no doblarse.

La figura 7 contiene los datos de resistencia a compresión a 28 días de probetas con adiciones de FCUG y HS. La adición conjunta de HS y FCUG (0,5%) proporciona una disminución de la porosidad del hormigón, aumentando así la resistencia a compresión con respecto al hormigón patrón y al que contiene únicamente FCUG. Los mayores valores se obtienen con un 10% de HS referido a la masa de cemento.

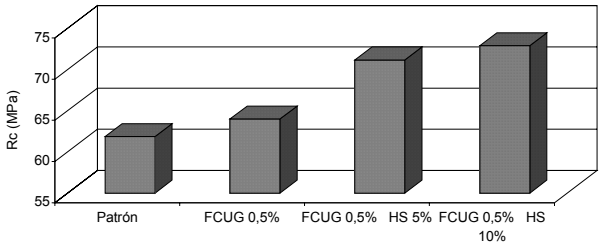


Fig. 7 - Resistencia a compresión con adición de FCUG y HS a 28 días.

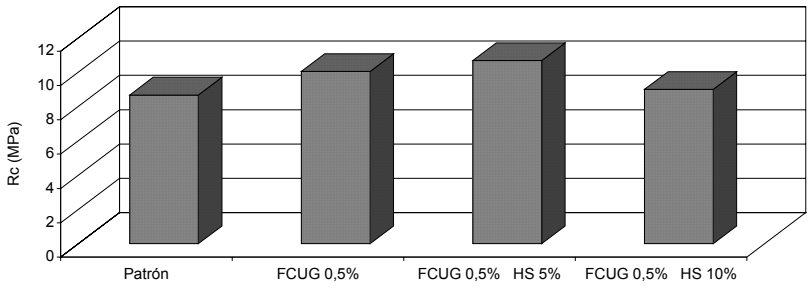


Fig. 8 - Resistencia a flexotracción con adición de FCUG y HS a 28 días.

La Figura 8 muestra los datos de flexotracción a 28 días. En este caso la adición de HS mejora el comportamiento respecto a la patrón pero los mejores resultados se obtienen con un 5% de adición de HS. La reducción de la porosidad no es tan determinante en este tipo de esfuerzos, ya que oscila en un intervalo de resistencias mucho menor que en el caso de compresión.

3.3 Datos de I_{corr} y E_{corr} registrados

La Figura 9 muestra la evolución de las I_{corr} instantáneas y Ecorr correspondientes a las barras de acero embebidas en las probetas de hormigón con adición de los diferentes % de polvo de grafito. La evolución de a las barras de acero embebidas en las probetas de hormigón con adición de los diferentes % de FCUG fue muy similar, por lo que no se incluyen.

En principio habría que considerar tres aspectos distintos a la hora de discutir, y explicar, el diferente comportamiento que han mostrados los aceros embebidos en hormigones con adición de diferentes porcentajes de los materiales carbonosos estudiados. Por una parte la adición de estos materiales conductores, en cantidades crecientes, implica un descenso progresivo de la resistividad del hormigón. Este hecho debería, en principio, contribuir al desarrollo de la pila de corrosión, es decir a un aumento de los valores de Icorr registrados.

Por otra parte hay que considerar el par galvánico que se establece entre el acero y el PG y FCUG conductores. La unión de 2 elementos conductores con un diferente nivel de nobleza, implica que el elemento menos noble desarrolle unos niveles de corrosión superiores a los que registraría en ese mismo ambiente estando aislado. En este caso, el elemento más noble es el carbono y el menos noble el hierro. Por lo tanto un incremento en el % de PG o FCUG añadido debería contribuir a un aumento de los niveles de Icorr registrados.

Por último cabría considerar el efecto filler, de relleno de huecos en la pasta cementicia, y que en principio debería ser mayor cuanto mayor fuesen las cantidades de material carbonoso añadido, con la consiguiente disminución de su permeabilidad. Los datos de porosimetría de mercurio desmienten esta hipótesis, y lo que ocurre es justamente lo contrario: se produce un aumento del % de porosidad total con el aumento del porcentaje de adición.

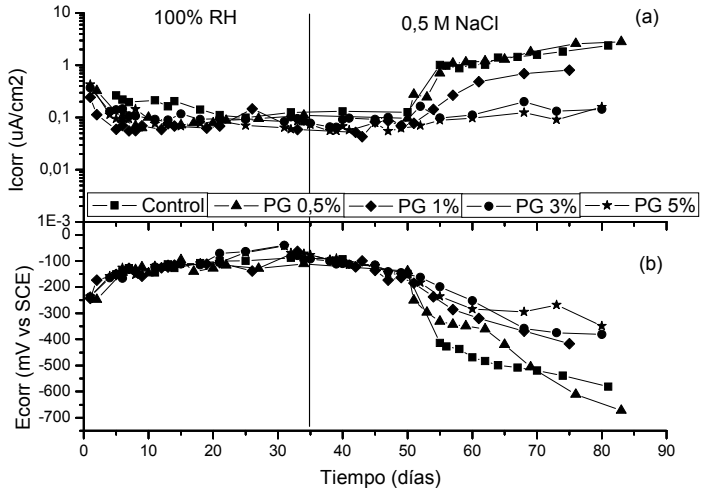


Fig. 9 - Evolución de las I_{corr} instantáneas (a) y E_{corr} (b) correspondientes a las barras de acero embebidas en las probetas de hormigón con adición de los diferentes % de polvo de grafito PG.

Concluyendo en esta fase de la discusión, de la contribución de estos tres factores cabria esperarse que: cuanto mayor es el % de material carbonoso añadido a la probeta de hormigón, mayor es el nivel de conductividad en la misma, mayor será el efecto de par galvánico que el PG o la FC ejercerá sobre el acero de refuerzo y menor es el efecto filler, relleno de huecos, en la pasta cementicia. Y que en consecuencia, y por una acción complementaria de estos tres factores, el nivel de corrosión medio debería aumentar.

Por el contrario la realidad es totalmente distinta a lo esperado. La acción conjunta de estos factores no ha implicado, en la realidad, que al aumentar la proporción de polvo de material carbonoso el nivel de Icorr registrado aumente (ver figura 9a) sino justamente, y sorprendentemente, lo contrario.

La respuesta a este inesperado comportamiento hay que buscarla pues en otros aspectos no considerados hasta este momento: a) por una parte, se establece una unión entre la armadura y las partículas de carbono o de grafito. En consecuencia, aparte de la resistencia de polarización, Rp, de la barra de corrugado, hay que considerar la Rp de cada fibra o partícula carbonácea, uniéndose las cinéticas de cada una de ellas, contribuyendo a la disminución de la Icorr registrada; b) En las Icorr del estado pasivo no influye la porosidad, pues no controla la cinética la difusión de oxígeno hasta la superficie catódica y quizás el efecto galvánico favorezca la formación más rápida de las capas pasivantes. Ahora bien, después de la inmersión, cuando ya existen áreas activas y puede controlar la reducción catódica del oxígeno, la posible adsorción preferente del oxígeno por las partículas carbonosas dificulta la difusión del mismo, contrarrestando y sobrepasando el efecto de la mayor porosidad. Como se deduce del razonamiento planteado, la contribución de estos efectos en la disminución de la Icorr

registrada será tanto mayor cuanto mayor sea el % añadido de polvo conductor a la pasta cementicia. Efectivamente es lo que se observa en las Figuras 2 y 3.

Por otra parte hay que considerar que al poner en contacto el acero con la fibra, se produce un desplazamiento del potencial hacia valores positivos, menos negativos, como consecuencia de que el C en medio básico, presenta un potencial más positivo que el del acero. Este desplazamiento será tanto mayor cuanto mayor sea la proporción de material carbonoso. Efectivamente es lo que se observa en la Figuras 2b y 3b, donde se muestra la evolución del potencial de corrosión. Este hecho a nivel de superficie del acero pasivado, implica la formación de una película pasivante más compacta. Por lo tanto se registraría una menor corriente faradaica, una menor Icorr, que es lo efectivamente se observa en dichas Figuras.

4. CONCLUSIÓN

La adición de materiales carbonosos en hormigón puede suponer mejoras en sus propiedades mecánicas sin perjudicar la resistencia a la corrosión.

AGRADECIMIENTOS: Se agradece a la Generalitat Valenciana, (CTIDIB/2002/164), al Ministerio de Ciencia y Tecnología (MAT 2003-06863) y al Ministerio de Fomento las ayudas económicas concedidas.

BIBLIOGRAFÍA

ANDION, L.G., GARCES, P. Y CASES, F. (2001) Metallic corrosion of steel embedded in calcium aluminate cement mortars, *en Cement and concrete research, 31, pp. 1263-1269*

ANDRADE, C. Y ALONSO, C. (1996) Corrosion rate monitoring in the laboratoty and on-site, *en Construction and Building Materials, 10, pp. 315-328*

CHUNG, D.D.L. (2000) Cement reinforced with short carbon fibers: A multifunctional material, *en Composites Part B: Engineering, 31, pp. 511-526*

CHUNG, D.D.L (2003) Multifunctional cement-based materials. (Ed. Michael Meyer editor. Marcel Deeker, Inc.). New York

GARCES, P., FRAILE, J. Y VILAPLANA-ORTEGO, E. (2005) Effect of carbon fibres on the mechanical properties and corrosion levels of reinforced portland cement mortars, *en Cement and Concrete Research, 35, pp.324-331.*

HOU, J. Y CHUNG, D.D.L. (2000). Effect of Admixture in concrete on the Corrosion Resistance of Steel Reinforced Concrete, *en Corrosion Science, 42, pp. 1489-1507.*

STERN, M. Y GEARY, A.L. (1957) A theorical analysis of the shape of polarization curves, *en Journal of Electrochemical Society, pp. 56.*

Materiales Compuestos Autocompactables de Matriz Cementicia: Efectividad de Aditivos para Hormigones Autocompactables (HAC)

J. Rigueira, M. Bonilla Salvador, E.G.Taengua, J. Paya, P. Serna Ros

Departamento de Ingeniería de la Construcción, Universidad Politécnica de Valencia, España.

RESUMEN

Los hormigones autocompactables son materiales compuestos que en estado fresco tienen la capacidad de ocupar de forma espontánea el recipiente que lo va a contener sin necesidad de aplicar procesos adicionales de compactación.
Los aditivos reductores de agua de última generación permiten la obtención de las elevadas trabajabilidades esperadas para este tipo de hormigón. No obstante, los HAC deben presentar no solo una trabajabilidad elevada sino también suficiente estabilidad para evitar que el hormigón segregue, al objeto de que el material compuesto final presente una distribución adecuada de partículas. Dicha estabilidad puede ser obtenida a través de la utilización de aditivos cohesionantes o mediante la adición de finos (f), que son materiales con granulometría inferior a 125μm y que pueden tener carácter activo o no.
Este trabajo pretende relacionar el comportamiento en fresco de las pastas y morteros con los resultados de los análisis de los aditivos, comprobando la utilidad de los distintos ensayos de caracterización para diferenciar los aditivos empleados.
Para ello se realizará un estudio físico-químico sobre siete aditivos, de diferentes procedencias, utilizados en la fabricación de los HAC. Se pondrá especial atención en la compatibilidad entre aditivos, cemento y adiciones no activas. Como adiciones se utilizaran un filler calizo de machaqueo y un filler silíceo con 99% de pureza. En los casos de incorporación de adiciones minerales, se obtendrá una matriz cementicea compuesta en la que se analizará la mayor o menor adsorción del aditivo sobre la misma.
Los aditivos serán caracterizados utilizando, además de los ensayos clásicos (densidad, residuo sólido…), otros entre los que destacamos: la espectrofotometría infrarroja (FTIR) sobre material previamente liofilizado y la termogravimetría.
Se analizará la efectividad de cada uno de los aditivos en pastas de cemento y de cemento+filler utilizando los métodos de cono de Marsh y viscosímetro.
Finalmente se realizarán ensayos sobre morteros con el fin de analizar posibles cambios de comportamiento cuando se pasa de pasta a mortero. Para ello se utilizara los ensayos de flujo de cono y del embudo en V.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, los aditivos son prácticamente indispensables en la fabricación de los hormigones. En el caso de los HAC se utilizan los llamados aditivos de 3ª generación,

basados en éteres policarboxilicos, capaces de reducir hasta un 40% el contenido en agua.
Asociados a una correcta dosificación, estos aditivos proporcionan la elevada fluidez y la suficiente cohesión demandada por la matriz cementicia compuesta de este tipo de hormigón.
Una mejor caracterización físico-química puede explicar los distintos comportamientos encontrados en aditivos del mismo grupo. (Uchikawa et al.1997)
El objetivo de este trabajo es analizar la efectividad y el comportamiento de aditivos, de distintas procedencias, normalmente utilizados en la fabricación de HAC.

2. PROGRAMA EXPERIMENTAL

En este trabajo se utilizaron siete reductores de agua de alto rango (policarboxílicos solubles en agua), dos tipos de filler, dos arenas y un tipo de cemento.
La fig 1 presenta la distribución granulométrica de los materiales utilizados. En este trabajo se consideraron como finos todas las partículas con dimensión inferior a 125 μm (Rigueira 2004). El filler silíceo se obtuvo a través del tamizado de la arena silícea por un tamiz de malla 125 μm.

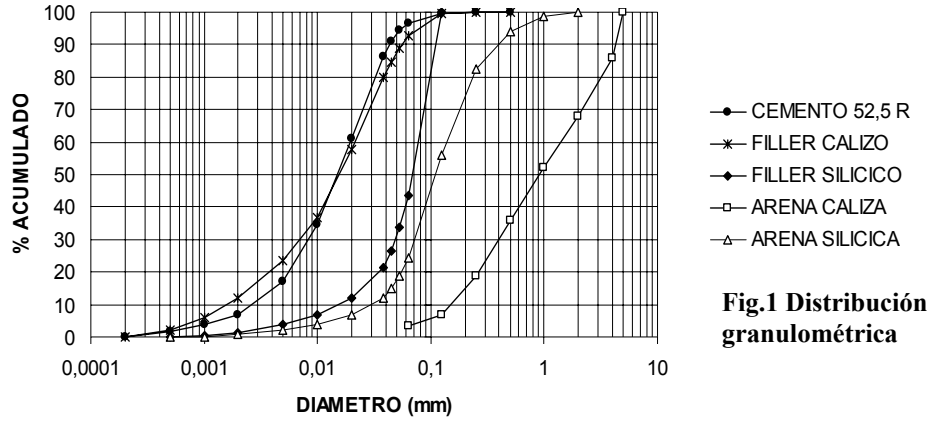


Fig.1 Distribución granulométrica

2.1. Caracterización de los aditivos (M.Palacios et al. 2003)
Para caracterizar los aditivos se realizaron los siguientes ensayos.

a. Determinación del residuo sólido de acuerdo con la norma UNE EN 480-8 (tabla 4)
b. Espectrometría FTIR (Genesis II) entre 400 y 4000 cm^{-1} en pastillas de KBr utilizando muestras liofilizadas.
c. Análisis termo gravimetrico (TGA 850 Mettler Toledo) con intervalo de temperatura entre 35 – 1000 ºC, utilizando atmósfera de aire y velocidad de calentamiento de 20ºC/min.

2.2. Efecto de los aditivos sobre las pastas de cemento y cemento + filler
Para evaluar la efectividad de cada uno de los aditivos se utilizó el ensayo del cono de Marsh de acuerdo con la norma UNE-EN 445.

En la tabla 1 se presentan las variables evaluadas. En todos los casos se fabricaron 1,5 litros de pasta que va a ser la matriz cementante del material compuesto final.
Inicialmente se ensayaron todos los aditivos sobre pastas de cemento. A continuación se seleccionaron los cuatro mas efectivos y se realizaron ensayos sobre pastas de cemento + filler. En estos casos se utilizaron las relaciones a/c = 0,43 y a/f = 0,28.
Además se analizó la viscosidad de estas pastas utilizando un viscosímetro (Visco 88) con cilindro de 25 mm de diámetro. Los procedimientos utilizados para la mezcla y para el desarrollo del ensayo se realizaron de acuerdo con lo descrito en (Velázquez 2002). En este caso se utilizaron relaciones a/c = 0,41 y filler / cemento = 0,28. (tabla 2)

Pasta de cemento			Pastas de Cemento + filler		
Aditivo	a/c	% de producto comercial respecto al peso de cemento	Aditivo	Tipo de filler	% de producto comercial respecto al peso de cemento
A2	0,35 0,40 0,43 0,45	0,5 1,0 1,5 2,0 2,5	A3 A6 A8 A9	Calizo Silícico	0,5 1,0 1,5 2,0 2,5 3,0
A3 A4 A6 A7 A8 A9			a/c = 0,43; filler/cemento = 0,28		

Tabla 1. Variables evaluadas con el cono de Marsh

Aditivo	Tipo de Filler	% de residuo sólido respecto al peso de cemento	% de residuo sólido respecto al peso total de finos	% de producto comercial respecto al peso de cemento
A3	Sin filler	0,160	0,160	---
A6	Calizo	0,206	0,160	
A8		0,308	0,240	
A9		---	---	0,5 – 1 – 1,5 – 2

Tabla 2. Pastas evaluadas utilizando el viscosímetro

2.3 Efecto de los aditivos sobre morteros compuestos
Antes de llevar a cabo las pruebas sobre mortero se realizaron ensayos para fijar la relación a/f de acuerdo con lo propuesto por EFNARC (2002). Este método permite evaluar la cantidad de agua absorbida por los finos (cemento + filler). Se recomiendan utilizar valores entre 0,8 y 0,9 βp, donde βp es la ordenada para la cual el flujo de cono relativo es igual a cero. (fig.2). Se encontraron valores de βp iguales a 1,09 y 0,98 para los filleres calizo y siliceo respectivamente. Finalmente se optó por utilizar una relación a/f de 0,85 para todos los ensayos de morteros.
La tabla 3 muestra las dosificaciones de los morteros utilizados en los ensayos de flujo de cono (morteros) y embudo de morteros.
El flujo de cono (Skarendahl et al.2000; Rigueira 2003) evalúa la trabajabilidad de los morteros a través de la medición del diámetro máximo alcanzado por la masa.

El embudo de mortero (Skarendahl et al.2000) consiste en medir el tiempo en que el embudo se vacía de mortero. El resultado es utilizado como un indicador de la viscosidad.

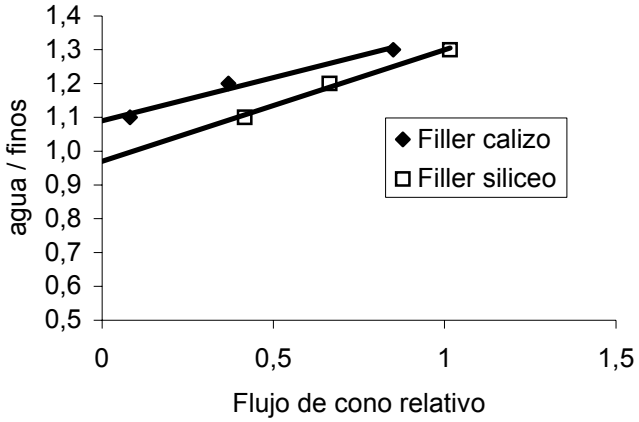


Fig. 2: Resultados del ensayo utilizado para ajustar la relación a/f (βp)

Aditivo	% respecto al peso de cemento*	Cemento (kg)	Filler calizo (kg)	Arena silícica (kg)	Arena caliza (kg)
A3	1,0	1,0	0,490	--	1,622
A6	1,5				
A8	2,0		--	0,980	1,133
A9	2,5				

Tabla 3: Dosificaciones de los morteros ***Producto comercial**
a/c = 0,43; a/p = 0,85

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización físico-química de los aditivos

Los resultados de la caracterización físico-química de los aditivos se muestran en las tablas 4 y 5.

Los resultados del ensayo de FTIR para los aditivos seleccionados muestran pequeñas diferencias entre ellos, sugiriendo que la técnica analítica no presenta suficiente selectividad para detectar diferencias entre aditivos del mismo grupo.

La fig 3 muestra los resultados de los ensayos de termogravimetria sobre muestras liofilizadas de los aditivos. Las curvas diferenciales (DGT) presentan comportamientos distintos para los aditivos A9, A8 y A3 mientras que el aditivo A6 tiene el comportamiento muy similar al del aditivo A8.

Aditivo	Residuo sólido %	Na^+ ppm	K^+ ppm	Termogravimetría perdida de peso en %	
				T^a <600ºC	600<T^a<1000
A3	36,2	2600	28	90,45	4,65
A6	28,5	5600	7,5	86,23	6,58
A8	20,5	3500	6,7	88,35	6,07
A9	30,6	3300	1140	85,87	4,98

Tabla 4. Caracterización físico-química de los aditivos

Aditivo	3450 3400	2886	1733 1725	1580	1410	1359 1344	1280 1241	1110	962 946	669	622 615
A3	+	++	+			+	+	+++	+		+
A6	+++	++		+	+	+	+	+++	+	+	
A8	+++	++		+	+	+	+	+++	+		
A9	++	++		+	+	+	+	+++	+		

Tabla 5. Señales Característicos de IR para los aditivos (cm^{-1})
+ débil ++ medio +++ fuerte

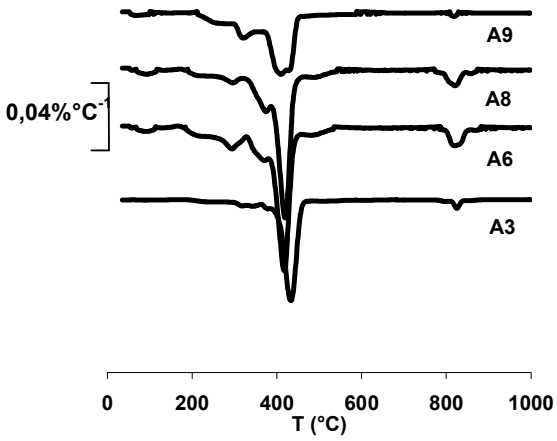


Fig.3. Curvas diferenciales (DGT) del ensayo termogravimétrico sobre muestras liofilizadas

3.2. Efectividad de los aditivos

3.2.1. Cono de Marsh

La fig 4 muestra el comportamiento para las pastas de cemento fabricadas con distintas relaciones a/c y utilizando únicamente el aditivo A8. En la fig 5 se presentan los resultados para las pastas fabricadas con relaciones a/c = 0,35, y un 0,5% de aditivo. Se

puede observar que los aditivos A2, A4 y A7 presentan menor efectividad, mientras que los aditivos A3, A6, A8 y A9 obtienen menores tiempos en el cono de Marsh.
Los resultados de cono de Marsh para las pastas de cemento + filler fabricadas con 1% de aditivo se presentan en la fig 6. Los tiempos para las pastas fabricadas con filler calizo son superiores a los tiempos encontrados para las pastas fabricadas con filler silicio.

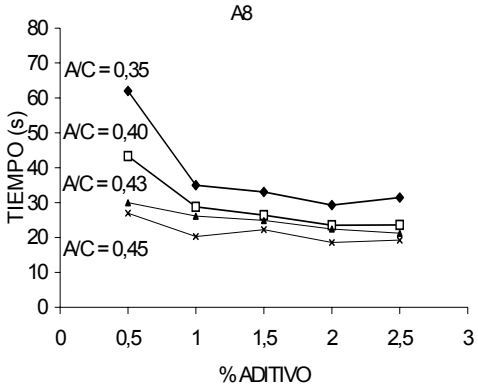


Fig. 4: Resultados del cono de Marsh para el aditivo A8 con diferentes relaciones a/c

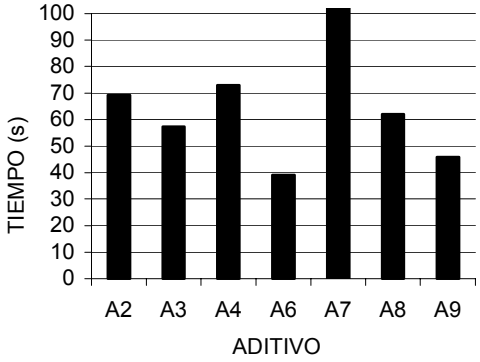


Fig. 5: Resultados del cono de Marsh. Pastas fabricadas únicamente con cemento. Relación a/c = 0, 35 y % de aditivo 0,5

3.2.2. Viscosímetro

La fig. 7 muestra la grafica de viscosidad frente a la velocidad de cizalla para las pastas fabricadas con 1% de aditivo. Se observa que el orden de los aditivos de mas a menos efectivo es A9 > A6 > A3 > A8.
La segunda serie fue fabricada considerando fijo el residuo sólido (materia activa) de los aditivos con respecto al contenido en cemento (0,308% en peso). Los resultados se presentan en la fig. 8. Se observa que la efectividad del aditivo A3 es bastante baja, mientras que el aditivo A9 presenta los mejores resultados en cuanto a viscosidad. Los aditivos A6 y A8 presentan exactamente el mismo comportamiento.

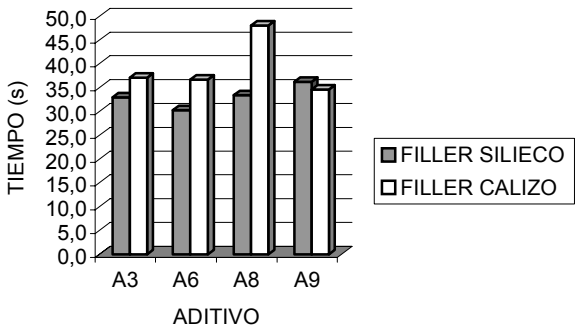


Fig. 6. Resultados del cono de Marsh. Pastas fabricadas con cemento + filler

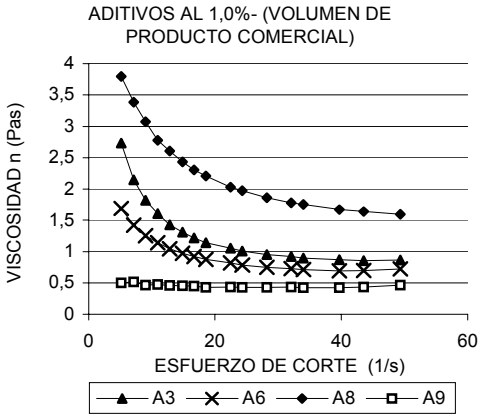


Fig. 7 Viscosidad de pastas cemento + filler calizo con 1% de aditivo comercial.

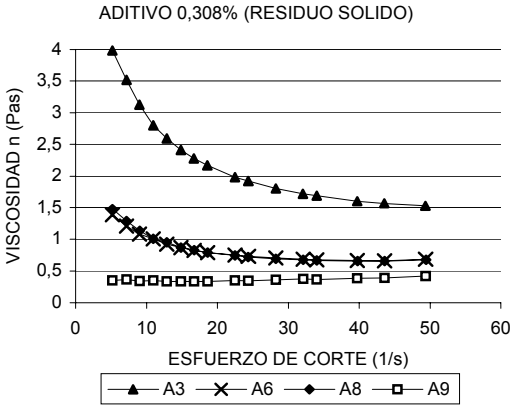


Fig. 8 Viscosidad vs velocidad de cizalla. Viscosidad de pastas cemento + filler calizo con 0,308 % de materia activa de aditivo

3.3 Ensayos sobre morteros

En las figuras 9 y 10 se presentan los resultados del flujo de cono para los morteros fabricados utilizando los dos tipos de filleres. Se observa que A9 es el aditivo que presenta mayor efectividad como superplastificante. Por otra parte el aditivo A8 presenta una efectividad inferior a la del aditivo A6, este comportamiento se debe al bajo contenido de residuo sólido y no a la naturaleza del principio activo. Los aditivos se muestran mas efectivos en las pastas fabricadas con filler silíceo.

Los resultados de los ensayos realizados con el embudo de morteros muestran las mismas tendencias.

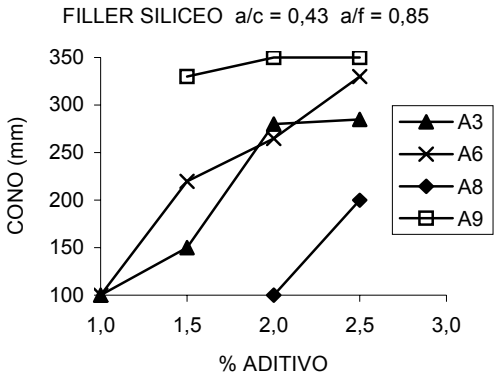


Fig.9 Resultados del flujo de cono para morteros fabricados con filler silíceo.

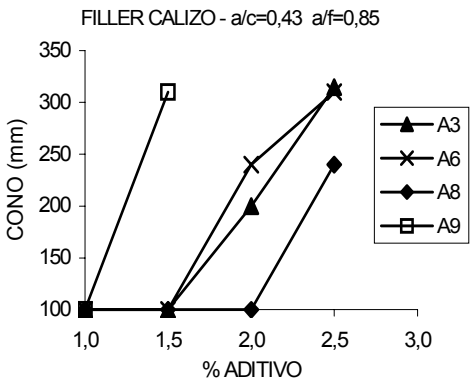


Fig.10 Resultados del flujo de cono para morteros fabricados con filler calizo.

4. CONCLUSIONES

- El método analítico FTIR no presenta suficiente resolución para detectar las diferencias existentes entre aditivos del mismo grupo. Por otro lado el análisis termo-gravimetrico ha sido capaz de encontrar algunas diferencias entre los aditivos A3, A6, A9. De acuerdo con este método los aditivos A6 y A8 tienen el comportamiento muy similar.
- Además los aditivos A6 y A8 presentan el mismo comportamiento cuando fueron dosificados utilizando el mismo peso de residuo sólido (materia activa). Este comportamiento sugiere que estos dos aditivos tienen la misma efectividad pero en el producto comercial poseen distintos contenidos en agua.
- Los aditivos que presentan distintos resultados en los ensayos de termogravimetría también presentan distintos comportamientos en los ensayos de pastas y morteros.
- El comportamiento de las pastas fabricadas con cemento + filler sugiere que en general la adsorción de los aditivos es mayor para el filler calizo con lo cual la efectividad se ve disminuida. La misma conclusión puede ser considerada para los ensayos de morteros, flujo de cono y embudo.
- En general, se demuestra que la efectividad encontrada en los productos comerciales para la preparación de estos materiales compuestos (HAC) es muy diversa, y que la obtención de HAC que presenten buenas propiedades mecánicas después del curado dependerá de la selección adecuada de tipo y cantidad de aditivo superfluidificante, entre otros parámetros.

REFERENCIAS

1. EFNARC; (2002) Specifiction And Guidelines for Self-Compacting Concrete: *HYPERLINK "http://www.enfrac.org" www.enfrac.org*

2. M.PALACIOS, C.SIERRA, F.PUERTAS(2003). Métodos y técnicas de caracterización de aditivos para el hormigón. *Materiales de Construcción, vol 53, Nº 269: pp. 89-105*

3. RIGUEIRA, J.W., ARBELAEZ, C.A., MARTÍ, J. R., SERNA, P. S., PINTO, M. (2003). Reduced Models Test For the Characterization of the Rheologic Properties of Self-Compacting Concrete. *3rd Internacional Symposium on Self-Compacting Concrete, pp.240 – 250, Iceland*

4.RIGUEIRA VICTOR, J.W.(2004) "Caracterización Reológica y Mecanica de Hormigones Autocompactables. Influencia de la Composición". *Diploma de Estudios Avanzados – Universidad Politécnica de Valencia – España*

5. SKARENDAHL, A., PETERSSON, O.(2000): *Self-Compacting Concrete: Satate of the Art repoirt of RILEM Techinical Committee 174 SCC. France: RILEM Publications S.A.R.L.*

6. UCHIKAWA, H., HANEHARA, S., SAWAKI, D. (1997) The role of steric repulsive force in the dispersión of cement particles in fresh paste prepared with orgnic admixture. *Cement and Concrete Research, Vol 27 No. 1, pp.37-50*

7. VELÁZQUEZ RODRÍGUEZ, SERGIO (2002) Aplicaciones del Catalizador de Craqueo Catalítico Usado (FCC) en la preparación de conglomerantes hidráulicos. Estudio de sus propiedades puzolanicas. *(Tesis Doctoral) Universidad Politécnica de Valencia. Valencia.*

Estudio del comportamiento de GRC con la adición puzolánica FCC frente procesos de envejecimiento controlado

C. León, J. Payá, M. Bonilla, L.F. Lalinde, M.V. Borrachero

Grupo de Investigación en Química de los Materiales de Construcción (GIQUIMA)
Dpto. Ingeniería de la Construcción y Proyectos de Ingeniería Civil
Universidad Politécnica de Valencia Camino de Vera s/n 46071 Valencia

RESUMEN

En este trabajo se presenta el estudio del comportamiento frente al envejecimiento acelerado por temperatura, de un material compuesto de matriz cementante, el GRC ("Glass Fibre Reinforced Cement"). El material presentado corresponde a probetas esbeltas de 1 cm. de espesor, fabricadas con cemento Pórtland blanco parcialmente sustituido con una puzolana muy reactiva, el FCC, y reforzadas con fibra de vidrio álcali-resistente. Estos especímenes fueron sometidos a una temperatura de 80º C, durante distintos tiempos para estudiar el efecto mecánico y químico del envejecimiento. Dichos materiales compuestos, de muy buen comportamiento frente a ensayos a flexión, pierden parte de sus propiedades con el tiempo, las cuales se manifiestan, fundamentalmente, con una disminución de las resistencias mecánicas, tanto a compresión como a flexión. El mecanismo de envejecimiento está siendo todavía estudiado. De los ensayos realizados para este trabajo se ha podido observar la evolución de los productos hidratados, el ataque químico de la fibra, así como la pérdida de tenacidad del material con la temperatura, parámetros que estarían directamente relacionados con la durabilidad del material compuesto. Por otro lado, se ha observado como la sustitución parcial del cemento por la puzolana FCC hace mejorar, en todos los casos, el comportamiento de los materiales frente al envejecimiento.

1. INTRODUCCIÓN

El hormigón reforzado con fibra de vidrio álcali-resistente (GRC) es un material compuesto que presenta una serie de propiedades físicas y mecánicas, que permite la elaboración de elementos constructivos de altas prestaciones (Comino 2003). Una de las mayores ventajas que presenta el GRC es su reducido peso, del orden de 1/3 a 1/10 del peso de elementos equivalentes en hormigón convencional, ofreciendo las mismas o superiores prestaciones. El GRC presenta unas elevadas resistencias mecánicas que se manifiestan después de 28 días de curado, tanto a compresión como a flexión, lo que permite fabricar elementos de apenas 1 cm de grosor; además, puede conseguirse una disminución de la retracción producida en estructuras de hormigón en masa o armado, evitando fenómenos de fisuración (Purnell et al. 2000).

No obstante, estos materiales presentan el inconveniente de la durabilidad, es decir, les afecta el paso de los años cuando están expuestos a condiciones ambientales de elevada humedad y cambios de temperatura. En la práctica, tiene lugar la reducción de resistencia y tenacidad del producto acortando su vida útil o al menos reduciendo las propiedades del GRC, lo cual pone de manifiesto que el problema de la edad o envejecimiento del material no está eliminado totalmente con las fibras AR.
Aunque el mecanismo de envejecimiento no se conoce con precisión, puede atribuirse por una parte a factores químicos relacionados con el medio fuertemente alcalino, que hagan que las fibras pierdan algo de su resistencia a tensión. Y por otro lado, a factores físicos como es la acumulación de portlandita y otros productos de hidratación que se producen sobre las fibras de vidrio, generando, probablemente, una unión excesiva entre la fibra y la matriz cementante (Bentur 1987) (Yilmaz 1992). Las propiedades abrasivas de la portlandita hacen que el material se torne quebradizo.
Cambios en la naturaleza de la matriz cementante pueden dar lugar a mejoras notables tanto en la resistencia a flexión, por mejora de la tenacidad del material compuesto, como del mantenimiento de la integridad de las fibras embebidas (Payá et al 2003). Por ello se ha sustituido parcialmente cemento Pórtland blanco por la puzolana FCC. El FCC es el residuo del catalizador utilizado en el craqueo catalítico de lecho fluido de naftas del petróleo, del cual se ha demostrado que es una puzolana muy activa a tiempos cortos y que por tanto posee una gran capacidad para fijar la portlandita liberada en el proceso de hidratación del cemento (Borrachero et al. 2002) (Payá et al. 1999). Además, el color blanco de la puzolana FCC hace que inclusive sea compatible con cementos blancos.

2. EXPERIMENTAL

El GRC utilizado en este trabajo consiste en especimenes de 50x225x10 mm., fabricados con cemento Pórtland blanco tipo CEM BL I-42.5-R parcialmente sustituido (un 10%) por la puzolana FCC (figura 1), suministrado por BP OIL España S.A. (Castellón). El refuerzo se realizó con fibras de vidrio álcali-resistentes suministradas por la empresa Vetrotex S.L (Madrid), conocidas como Cem-Fil® (figura 2) de 12 mm. de longitud, no dispersables en agua (un 3% sobre el peso total del mortero). El árido empleado es de carácter silíceo (AFA 80) con un módulo de finura de 3.1 y ha sido suministrado por la empresa Caolines Lapiedra (Lliria-Valencia). La puzolana previamente a su uso fue molida en un molino de bolas tipo Gabrielli Mill-2, para incrementar su reactividad. La composición química media de las fibras, el cemento y el catalizador, se muestra en la tabla 1.

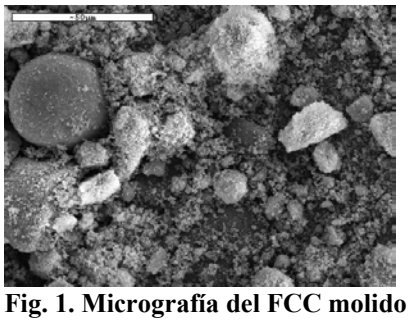


Fig. 1. Micrografía del FCC molido

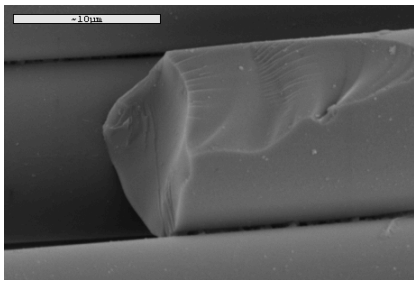


Fig. 2. Detalle de la fibra AR Cemfil®

Parámetro	FCC	CEM BL I 42.5-R	Fibra AR
SiO_2	48.20	18.96	55-75
Al_2O_3	46.00	2.33	0-5
Fe_2O_3	0.95	0.19	
CaO	<0.01	63.92	0-6
MgO	<0.01	0.36	
SO_3	n.d	3.62	
K_2O	<0.01	0.98	11-21
Na_2O	0.50	0.13	
TiO_2			0-3
ZrO_2			15-20
B_2O_3			0-2
Pérdida al fuego	1.50	8.63	

Tabla 1.- Composición química del FCC, cemento y fibras AR.

El proceso de preparación de las probetas se ha realizado siguiendo la normativa BS EN 1170: 1998 y recomendaciones de la empresa Vetrotex. En todos los morteros estudiados se ha mantenido constante: la relación agua/material cementante 0.35 (siendo el material cementante la suma de cemento y FCC), la relación árido/material cementante de 1 y la cantidad de fibra AR añadida (3% del peso total del mortero). El superfluidificante utilizado es incoloro de forma que no interfiere en el color del producto, se denomina comercialmente Sikament FF fabricado por la empresa Sika.
El proceso de curado se ha realizado en todos los casos en cámara húmeda (HR≥95%, Tª 20ºC) y siguiendo dos procedimientos, según la experiencia:
-placas desmoldeadas y guardadas en bolsa de plástico sin sumergir en agua; se curaron durante 28 días
-placas desmoldeadas y sumergidas en agua; se curaron durante 28 días

Para realizar el ensayo de flexión se sigue la norma británica BS EN 1170-50:1998, en la cual se especifica que 24 horas antes de realizar el ensayo se corta la placa en probetas más pequeñas, las dimensiones de las cuales están determinadas por el espesor de la placa. En el caso de 1 cm de espesor, las probetas serán de dimensiones 1x5x22.5 cm. Estas se sumergen en agua hasta media hora antes de realizar el ensayo.
Las probetas una vez curadas se someten al proceso de envejecimiento controlado, colocándose individualmente en una bolsa de plástico con un poco de agua en el interior para evitar la evaporación del agua de hidratación, y se sumergieron en un baño termostático a 80ºC durante un periodo variable de envejecimiento de 1 a 28 días. Posteriormente se ensayaron tal y como se señala en la norma antes indicada.

Paralelamente se realizaron ensayos de envejecimiento a 80º C sobre pastas, manteniendo las condiciones de relación a/c y los tiempos de curado y envejecimiento, para ensayos de Termogravimetría, Difracción de rayos X y Microscopía Electrónica de barrido. De esta forma se pudo estudiar más exhaustivamente, la reacción puzolánica, midiendo la cantidad de portlandita residual, y la identificación de los productos obtenidos. También se pudo observar la alteración superficial de la fibra por ataque químico.

3. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

3.1. Evolución de las resistencias a flexión de los morteros.

El estudio de estos morteros se realizó con la finalidad de ver como influye el tiempo de envejecimiento sobre las características mecánicas finales del producto. Para ello se curó el GRC previamente en la cámara húmeda durante 28 días y posteriormente se procedió al envejecimiento del mismo en un intervalo de tiempo comprendido entre 0 y 28 días.

En la tabla 2 se recogen los resultados obtenidos para flexión del GRC con 0 y 10% de FCC en función de la duración del envejecimiento expresado en días.

Días envejecimiento	**Resistencia a flexión en MPa**	
	0% FCC	**10% FCC**
0	8.68	8.74
3	7.43	8.65
7	7.26	8.00
10	6.61	8.04
15	7.20	8.23
21	6.81	8.60
28	6.87	10.48

Tabla 2. Resistencia a flexión para morteros con 0 y 10% FCC en función del tiempo de envejecimiento.

En la figura 3 adjunta, que grafica los datos anteriores, se puede observar que las probetas con FCC, en general, presentan una mejora notable en el comportamiento mecánico, mejora que es tanto más manifiesta cuanto mayor es la edad de envejecimiento. Este aumento de resistencia puede atribuirse a la propia reacción puzolánica. El FCC hace incrementar los productos de hidratación a edades tempranas (hasta aproximadamente los 7 días) lo cual hace al material menos poroso. Por otro lado, la disminución de portlandita que se observa en los morteros sustituidos por FCC (figura 6) hace que las fibras permanezcan durante más tiempo inalteradas, lo cual podría contribuir al mantenimiento de la tenacidad del material compuesto.

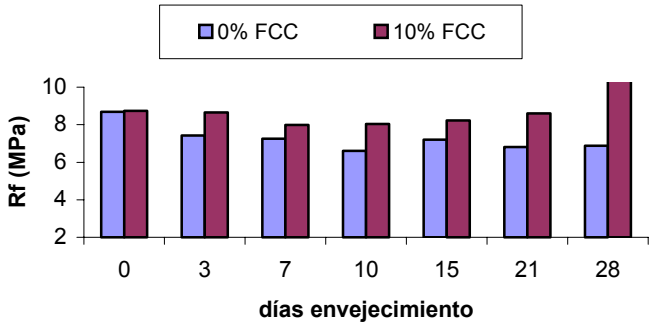


Fig. 3. Resistencia a flexión de morteros sin FCC y con 10% FCC en función del tiempo de envejecimiento a 80º C.

3.2. Estudio en pastas y morteros de la evolución de los productos de hidratación

En las figuras 4 y 5 se muestran dos micrografías de morteros envejecidos a 80ºC durante 7 días referidos a 0 y 15% de FCC. En la figura de la izquierda se muestra el ataque superficial de la fibra cuando el envejecimiento se produce en morteros control Este efecto es más acusado a mayores tiempos de envejecimiento. En la figura 5, en cambio, se observa a las fibras inalteradas; el efecto positivo del FCC se manifiesta también sobre morteros y pastas sometidos a envejecimiento durante 28 días a una temperatura de 80ºC.

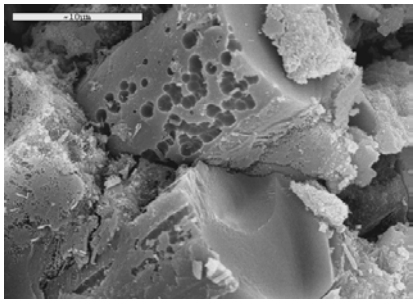


Fig. 4. Fibra en matriz cementante de mortero con el 0% FCC

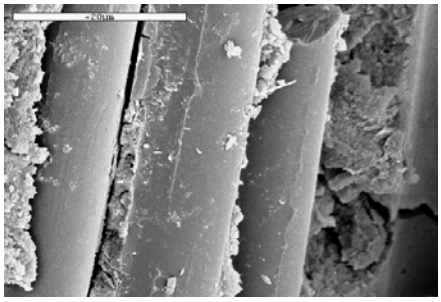


Fig. 5. Fibras en mortero con 15% FCC

Por otro lado, se realizó ensayos por termogravimetría para determinar el contenido en portlandita en pastas control y con distintos porcentajes de sustitución de cemento por FCC. Estas muestras fueron curadas en cámara húmeda durante 28 días y sometidas a envejecimiento a 80ºC desde 1 a 28 días. Con este ensayo se comprobó la evolución de la reacción puzolánica. En la figura 6 se representa el contenido en hidróxido cálcico de las pastas sometidas a distintos tiempos de envejecimiento a 80º C. Los tres primeros puntos corresponden a distintos tiempos de curado (7, 14 y 28 días, respectivamente), en cámara húmeda (H.R. 95%, Tª 20ºC). En dicha gráfica se observa cómo va disminuyendo progresivamente la portlandita presente en la pasta a medida que se incrementa la cantidad de FCC, hecho atribuido a la elevada reactividad puzolánica del producto. El tratamiento térmico de la pasta control hace que se vaya incrementando la cantidad de portlandita presente, comportamiento atribuido al hecho de que el cemento ha seguido hidratándose y liberando, consecuentemente, más hidróxido cálcico. Sin embargo, para pastas con porcentajes de 10 y 15% de sustitución de cemento por FCC, la presencia de puzolana hace que continúe disminuyendo el contenido en portlandita, demostrando que sigue existiendo FCC reactivo en la pasta, y minimizando el efecto agresivo del medio alcalino. Debemos destacar que la portlandita ha desaparecido prácticamente al cabo de 7 días de envejecimiento para sustituciones del 15% en FCC.

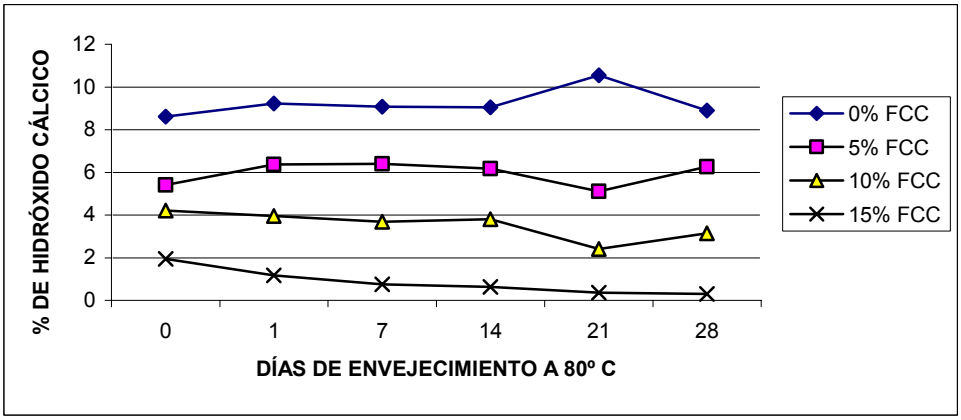


Fig. 6 Contenido en portlandita en función del tiempo de envejecimiento a 80º C en pastas con distinto porcentaje de sustitución de cemento por FCC.

3.3. Influencia del procedimiento de curado de los morteros en la resistencia a flexión.

La finalidad de esta experiencia es estudiar cómo afecta el proceso de curado en el desarrollo mecánico del GRC a diferentes edades de envejecimiento. Para ello se realizó el curado del material sin sumergir en agua y sumergiéndolo en agua durante 28 días en cámara húmeda y a una temperatura de 20ºC. Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 3.

Como tendencia general se puede observar que tanto para GRC sumergido como para el no sumergido, siempre resulta más resistente al envejecimiento el material en presencia de FCC.

	Resistencia a flexión en MPa			
Días	Control		10% FCC	
envejecimiento	Sin sumergir	sumergidas	Sin sumergir	sumergidas
0	8.68	7.63	8.74	9.27
3	7.43	7.89	8.65	8.17
7	7.26	7.71	8.00	7.18
10	6.61	7.85	8.04	8.44
15	7.20	7.62	8.23	8.83

Tabla 3. Resistencia a flexión para morteros con y sin FCC según el procedimiento curado y en función del tiempo de envejecimiento.

En cuanto al hecho de sumergir el material en agua durante el curado resulta beneficioso para los dos tipos de morteros, siendo más notable para el que tiene el 10% del cemento sustituido por FCC. Esto nos indica que al sumergir las probetas durante el curado se llevan a cabo mejor los procesos de hidratación del material dando lugar a productos más resistentes y con distribuciones más favorables de dichos productos de hidratación (figura 7).

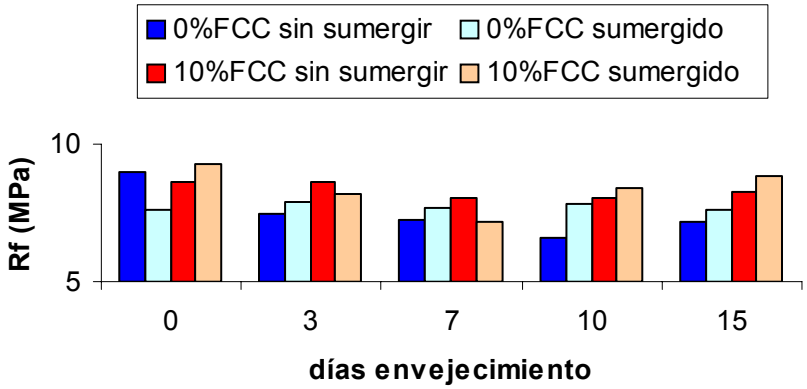


Fig. 7. Resistencia a flexión para morteros con y sin FCC, sumergidos y sin sumergir en agua durante curado, en función de la edad de envejecimiento.

4. CONCLUSIONES

La sustitución parcial de cemento por FCC es, en todos los casos, favorable frente al comportamiento mecánico a flexión del GRC ante el envejecimiento por aumento de la temperatura.

El GRC con un 10% de FCC mejora la inalterabilidad de la fibra frente al ataque químico del hidróxido cálcico.

El ataque químico superficial de la fibra en GRC control es evidente a partir de los 7 días de envejecimiento a una temperatura de 80ºC.

Durante el curado del material, en especial cuando se ha producido la sustitución puzolánica, se produce un aumento en la flexión del GRC al sumergirlo en agua.

En general, se puede afirmar que la sustitución parcial del 10-15% de cemento blanco por esta puzolana blanca, FCC, hace que la fijación de portlandita por transformación en productos de carácter cementante, minimice el efecto perjudicial de la presencia de hidróxido cálcico por envejecimiento del GRC.

Los materiales compuestos GRC adicionados con FCC no muestran empeoramiento de la flexión y la tenacidad con el envejecimiento.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Educación y Ciencia la concesión del proyecto (BIA 2004-00520) bajo el que se ha llevado a cabo esta investigación y a la cofinanciación FEDER.

6. REFERENCIAS

BENTUR, A. DIAMOND, S. (1987). Direct incorporation of silica fume into glass fibre strands as a means for developing GFRC composites of improved durability. *The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete. Vol. 9, 19, nº 3.*

BORRACHERO, M.V. MONZÓ, J. PERIS MORA, E. PAYÁ, J. SORIANO, L. VELÁZQUEZ, S. VUNDA, C. (2002). El catalizador de craqueo catalítico adicionado al cemento Pórtland: las primeras 48 h del curado y la evolución de la resistencia mecánica. *VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos, Gandía, pp. 579-589.*

COMINO, P.I. (2003). El GRC material compuesto de matriz de cemento reforzado con fibras de vidrio resistente a los álcalis. *Cemento y hormigón, pp. 52-70.*

PAYÁ, J. MONZÓ, J. BORRACHERO, M.V. (1999). Fluid catalyst residue (FC3R). An excellent mineral by- product for improving early strength development of cement mixtures. *Cement and Concrete Research, 29, pp. 1773-1779.*

PAYÁ, J. BORRACHERO, M.V. MONZÓ, J. BONILLA, M. LEÓN, C. SORIANO, L. (2003). Morteros de cemento compuestos con fibras AR y puzolana procedente de catalizadores FCC usados: resultados preliminares. *Congreso AEMAC, Zaragoza.*

PURNELL, P. SHORT, N.R. PAGE, C.L. MAJUMDAR, A.J. (2000). Microestructural observations in new matrix glass fibre reinforced cement. *Cement and Concrete Research, 30, pp. 1747-1753.*

YILMAZ, V.T. (1992). Chemical attack on alkali-resistant glass fibres in a hydrating cement matrix: characterization of corrosion products. *Journal of Non-Crystalline Solids 151, pp. 236-244.*

Inmovilización de metales pesados en materiales compuestos con matriz cementante: efecto de la adición de una puzolana muy reactiva.

A. M. Mellado, J. Payá, J. Monzó
Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (ICITECH),
Universidad Politécnica de Valencia, España.

A. Maquieira, I. Pérez
Departamento de Química, Universidad Politécnica de Valencia, España.

RESUMEN

En el presente trabajo se estudia la capacidad de inmovilización de metales pesados en materiales compuestos con una matriz cementante, así como la influencia en dicho poder de inmovilización de la adición de residuo de catalizador del craqueo catalítico del petróleo (FCC).
Los ensayos de lixiviado demuestran que estas matrices cementantes son capaces de retener concentraciones elevadas de metales pesados en forma iónica, tales como Ba^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+} y Zn^{2+}. Los resultados tanto de disponibilidad como de migración de los metales de acuerdo con la normativa holandesa (NEN 7341 y NEN 7345, respectivamente) indican que los niveles liberados son inferiores a los límites permitidos por la legislación, lo que hace idónea esta forma de inmovilización desde el punto de vista medioambiental.
La adición de FCC a los morteros ensayados muestra, en algunos casos, un aumento en el poder de retención de los metales, lo que, unido al hecho de que las propiedades mecánicas del mortero mejoran con esta adición activa, se obtiene un doble beneficio.

1. INTRODUCCIÓN

Los procesos de solidificación/estabilización son en la actualidad los más empleados para el tratamiento y eliminación de residuos, especialmente para aquellos considerados tóxicos o peligrosos. La estabilización puede definirse como el proceso mediante el cual los contaminantes de un residuo quedan total o parcialmente confinados por la adición de un medio soporte aglomerante u otros modificadores, con el fin de minimizar la velocidad de migración de estos contaminantes y reducir así su toxicidad. La solidificación es el proceso que mediante la utilización de aditivos modifica la naturaleza física del residuo, obteniéndose así una mejora de las propiedades técnicas del mismo. De esta forma, los procesos de solidificación/estabilización abarcan estos dos objetivos simultáneamente.

Habitualmente, para los residuos inorgánicos la toxicidad reside en su contenido en metales pesados (Nagataki et al. 2002). Los materiales compuestos de matriz cementante son idóneos para la solidificación/estabilización de este tipo de residuos, ya que la tecnología del cemento es bien conocida en cuanto al manejo, mezcla, fraguado y endurecimiento. El cemento es ampliamente utilizado en el campo de la construcción,

por lo que el coste del material es relativamente bajo y el equipo y personal están fácilmente disponibles. Otras ventajas son que no es necesario presecar el residuo, ya que se requiere agua para la hidratación del cemento, también que el sistema tiene capacidad para admitir variaciones en la composición química del residuo, y finalmente que la alcalinidad del cemento puede neutralizar los residuos ácidos. El principal inconveniente es la sensibilidad del cemento a la presencia de ciertos contaminantes que pueden retardar o inhibir la hidratación adecuada y, en consecuencia, el fraguado y endurecimiento del material.

Como resultado del elevado pH del cemento, los metales son retenidos mayoritariamente por precipitación de compuestos insolubles (hidróxidos o carbonatos). Los análisis de la microestructura de matrices cementantes conteniendo algunos iones metálicos (Halim et al. 2004) muestran por ejemplo que el Pb(II), entre otros, se dispersa homogéneamente en la matriz de silicato cálcico hidratado (C-S-H) alterando ligeramente su estructura y morfología. Incluso se ha determinado los sitios de enlace de metales como plomo, cinc y cromo en las distintas fases del cemento hidratado (Moulin et al. 2000).

La adición de ciertas puzolanas a los materiales compuestos de matriz cementante puede aumentar su capacidad de inmovilización de contaminantes. El residuo de catalizador del craqueo catalítico del petróleo (FCC), de características puzolánicas, ampliamente estudiadas por Payá et al. (1999, 2001), permite reducir la porosidad de la matriz, mejorar la interfase con el árido e incorporar estos elementos pesados en los hidratos formados.

Los ensayos de lixiviado normalizados nos van a permitir realizar una valoración ambiental del proceso de inmovilización, estableciendo el potencial contaminante de los residuos inmovilizados en la matriz cementante cuando ésta es sometida a la acción del entorno. En el presente trabajo se han seguido las directrices de las normas holandesas NEN 7341, ensayo de disponibilidad (1996) y NEN 7345, ensayo de migración (1995).

Indicar que el comportamiento frente a los procesos de lixiviado, tanto de disponibilidad como de migración, de los metales contenidos en el FCC ha sido estudiado en un trabajo previo (Velázquez et al. 2003).

El objetivo de este trabajo es comprobar la capacidad de inmovilización de metales pesados en materiales compuestos de matriz cementante, así como el efecto de la adición del FCC en dicho poder de inmovilización.

2. EXPERIMENTAL

Las probetas de mortero (4x4x16 cm) se prepararon de acuerdo con la norma UNE 80.101-84, mezclando 450 g de cemento Portland tipo I-42.5 R, 1350 g de árido y 225 ml de agua. Para aquellas con una sustitución del 15% de cemento por puzolana, se utilizó FCC procedente de la refinería de BP OIL España S.A. sita en Castellón, España. La actividad puzolánica de este material se incrementó tras molerlo durante 20 minutos (Payá et al. 1999). Se preparó asimismo una serie de probetas que incluían Ba^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+} y Zn^{2+}, los cuales eran incorporados en forma de disolución a

partir de sus nitratos. La cantidad de cada metal introducida en el mortero fue de 1620 mg/kg, excepto para el Ba^{2+} del que se introdujo una cantidad de 216 mg/kg, limitación establecida por la solubilidad de la sal empleada, y para el Zn^{2+} del que se introdujo una cantidad de 1794 mg/kg. En todos los casos la relación agua/material cementante fue igual a 0,5.

Una vez preparadas, las probetas se mantuvieron 24 horas en cámara húmeda a 20±1ºC, tras lo cual se desmoldearon y se curaron en cámara húmeda a la temperatura anterior. Transcurrido el tiempo de curado de las probetas (28 días) se procedió a realizar medidas de resistencia mecánica a flexión y a compresión para continuar con los ensayos de lixiviado, de acuerdo con las indicaciones de la normativa holandesa (NEN 7341 para la disponibilidad y NEN 7345 para la migración). Se utilizó un dosificador automático Dosimat, acoplado a un pH-metro para la adición controlada de ácido nítrico 1 M a la disolución del ensayo de disponibilidad y el mantenimiento del pH constante en cada etapa.

La concentración de metales en los lixiviados se determinó mediante un espectrómetro de emisión atómica de plasma inducido por radiofrecuencias ICP-AES Spectro, modelo Spectroflame Marks D, excepto para el Ni, que se determinó con fotómetro SQ 118 de Merck.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El examen visual de las probetas que incluían la disolución de los metales pesados permitió apreciar que estas eran más porosas que las equivalentes sin metales introducidos.

3.1. Resistencias mecánicas

La medida de resistencia mecánica de las probetas, a 28 días de curado, tanto de flexión como de compresión, se muestran en la tabla 1. Para las R_f los valores son el promedio de tres probetas, mientras que para las R_c se presenta el promedio de seis medidas.

Probetas	Características	R_f (MPa)	R_c (MPa)
C.	cemento+árido+agua	5.60	44.35
S.	cemento+FCC+árido+agua	5.35	55.56
C.M.	cemento+árido+disolución metales	5.52	27.37
S.M.	cemento+FCC+árido+disolución metales	5.11	43.91

Tabla 1. Resistencias mecánicas de las probetas de mortero.

Como se puede apreciar, los valores de resistencia a flexión apenas varían con la introducción de los metales pesados al mortero, tan solo se detecta una pequeña disminución (en ningún caso superior al 5%). Por otra parte, la resistencia a compresión se ve más afectada al introducir los metales (caídas del 38% en las probetas con cemento y del 21% para las probetas con FCC, respecto a las que no tienen metales), aunque la presencia de la puzolana contrarresta eficazmente este efecto, lo que se comprueba observando el valor de R_c para las probetas S.M., prácticamente igual a R_c de las probetas C. (la diferencia es del 1%).

Después de realizar el ensayo de lixiviado por migración en una serie de probetas de mortero que incorporaban a los metales pesados mencionados anteriormente, se llevó a cabo la medida de las resistencias mecánicas de las mismas, obteniéndose los valores que se muestran en la tabla 2.

Llama la atención que los valores de resistencia a flexión caen drásticamente tras el proceso de lixiviación, mientras que los de resistencia a compresión se mantienen para las probetas S.M. e incluso se incrementan para las probetas C.M. Esto último se podría explicar si tenemos en cuenta que la presencia de iones metálicos en las probetas retrasa las reacciones de hidratación del cemento, lo que se traduce en valores de resistencia más bajos de lo esperado. Sin embargo, el tiempo transcurrido durante el ensayo de lixiviado por migración (64 días) habría permitido que se desarrolle toda la potenciabilidad cementante, incrementándose por ello el valor de la resistencia a compresión. Hay autores (Islam et at. 2004) que apuntan a un efecto de remineralización tras el lixiviado, lo que también podría explicar este aumento en la R_c.

Probetas	Características	R_f (MPa)	R_c (MPa)
C.M.lix.	cemento+árido+disolución metales, tras el lixiviado	1.66	44.78
S.M.lix.	cemento+FCC+árido+disolución metales, tras el lixiviado	1.95	43.87

Tabla 2. Resistencias mecánicas de las probetas tras el ensayo de lixiviado por migración.

3.2. Ensayo de disponibilidad (NEN 7341)

El objetivo de este ensayo es indicar qué cantidad de un componente en particular puede lixiviarse de un material expuesto a condiciones extremas. Es un ensayo de carácter destructivo. La disponibilidad, U_{avail} (en mg del componente estudiado por kg de material ensayado seco) se determina mediante dos extracciones consecutivas, a partir del material finamente molido (tamaño de partícula <125μm), con agua acidulada a pH 7 y 4 respectivamente, en una relación líquido/sólido igual a 50 L/kg. Tras el ensayo, los lixiviados de las dos etapas se unen y se mide la concentración de metales en el volumen total.

En estas condiciones, se pierde la capacidad tamponadora del cemento hidratado debido a la parcial destrucción de la matriz de cemento. Además, la depolimerización del principal producto de la hidratación del cemento (SCH) favorece la liberación de los metales que se encontraban enlazados químicamente a los silicatos, por lo que el efecto estabilizador de la matriz cementante desaparece de forma, al menos, parcial.

En la tabla 3 se resumen los resultados del ensayo.

Probetas	Ba^{2+}	Co^{2+}	Cr^{3+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
C.	0.389	5.613	4.481	0.288	1.620	22.523
S.	0.294	5.488	5.488	0.201	1.640	20.117
C.M.	0.305	10.413	4.774	10.177	1.893	23.997
S.M.	0.304	8.900	5.880	7.883	1.720	26.197

Tabla 3. Disponibilidad, U_{avail} (mg/kg)

Para comprobar la eficacia de la matriz compuesta en la inmovilización de los metales introducidos, resulta interesante calcular el porcentaje de fijación, parámetro que nos indica la proporción de componente que no se lixivia y permanece retenido en la matriz tras el ataque, respecto a la cantidad total introducida (S_0, mg/kg) en la muestra de ensayo. Los resultados de este cálculo aparecen en la tabla 4. Para el cálculo de este parámetro en las probetas C. y C.M. se ha utilizado la ecuación (1); una ecuación equivalente se ha empleado para las probetas S. y S.M.

$$Fijación(\%) = (1 - \frac{U_{avail\,(C.M.)} - U_{avail\,(C.)}}{S_o}) \times 100 \quad (1)$$

Se puede comprobar, en primer lugar, que el grado de fijación de los metales por la matriz cementante es elevado (superior al 90% en todos los casos), lo que demuestra la eficacia del proceso de inmovilización. En segundo lugar, el Co^{2+} y el Cu^{2+} son los metales peor retenidos, pero la presencia del FCC favorece ligeramente su fijación en la matriz compuesta. En estos casos, a pesar de que el contenido de cemento en el mortero es un 15% menor, la capacidad de retención de los metales por el FCC es prácticamente la misma que la del cemento sustituido. Solamente el Zn^{2+} está ligeramente más disponible en el mortero con FCC.

Probetas	Ba^{2+}	Co^{2+}	Cr^{3+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
C.M.	100.08	95.2	99.7	90.1	99.7	98.5
S.M.	99.99	96.5	99.6	92.3	99.9	93.9

Tabla 4. Porcentaje de fijación de los metales (%)

3.2. Ensayo de migración (NEN 7345)

Este ensayo se utiliza para determinar la cantidad acumulada de componentes liberados a partir de un material sólido monolítico, tras su inmersión en un líquido lixiviante (agua acidulada a pH 4) tras un total de ocho extracciones consecutivas, realizadas a una serie de tiempos preestablecidos. Tras cada etapa, se analiza el líquido resultante obteniéndose la concentración de los metales liberados. El resultado final se puede expresar de dos formas distintas, a saber, miligramos de cada especie por unidad de área de sólido expuesta para cada etapa individual (E_i^*) o bien acumulada desde la etapa inicial hasta la etapa considerada (ε_n^*).

La legislación holandesa clasifica los materiales en tres categorías de acuerdo con ε_n^* (para n=8, que es la última de las extracciones, por lo tanto se refiere al lixiviado acumulado total del ensayo) ; en la categoría 1 se incluyen los materiales que presentan valores de ε_n^* por debajo de unos límites establecidos U_1, materiales que no presentan ninguna restricción medioambiental para su uso; en la categoría 2 se consideran los materiales cuyo ε_n^* se encuentra comprendido entre unos límites U_1 y U_2, por lo que se pueden usar sin ninguna restricción medioambiental aunque se obliga a la extracción del contaminante que supera los límites U_1 al acabar la vida útil del material; y finalmente, en la categoría 3 se incluyen aquellos materiales que presentan valores de ε_n^* por encima de unos límites establecidos U_2, caso que implica una utilización restringida de los materiales.

En la figura 1 aparecen los valores de lixiviado acumulado para los componentes estudiados y su comparación con los límites U_1 y U_2, lo que permite su rápida clasificación.

De acuerdo con los criterios de clasificación de la normativa holandesa, únicamente el cobalto corresponde a la categoría 2, siendo el resto de metales de la categoría 1, lo que permitiría su inmovilización en los materiales compuestos ensayados sin ninguna restricción medioambiental. Para el cobalto habría que tener las precauciones anteriormente indicadas.

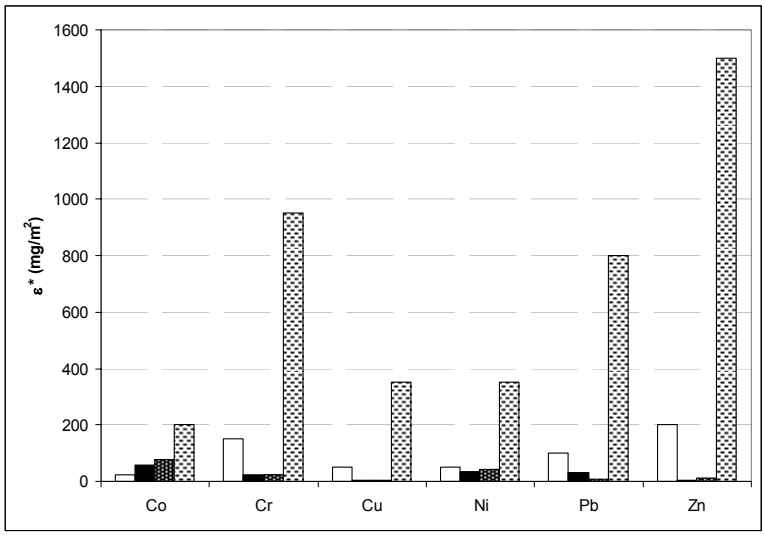


Figura 1. Comparación del lixiviado acumulado con la normativa.
(□ U_1, ■ ε_n^* (probetas C.M.), ▩ ε_n^* (probetas S.M.), ▨ U_2)

En la tabla 5 se recogen los valores de ε_8^* para los distintos metales y en la figura 2 se observa claramente la diferencia de comportamiento frente a la migración de las probetas C.M. y S.M.

Probetas	Co^{2+}	Cr^{3+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
C.M.	58.23	22.11	3.61	35.66	32.05	3.61
S.M.	78.54	23.47	3.61	42.43	7.22	9.93

Tabla 5. Lixiviado acumulado ε_8^* (mg/m²)

En este caso no podemos decir que la sustitución de cemento por puzolana tenga un efecto beneficioso en lo que se refiere a la fijación de los iones metálicos, más bien tiene el efecto contrario para el Co^{2+}, el Cr^{3+}, el Ni^{2+} y el Zn^{2+}, ya que la cantidad lixiviada en este ensayo es mayor para las probetas con FCC que para las probetas preparadas con cemento, con la excepción –eso si, muy destacable– del Pb^{2+}, en el que la presencia de la puzolana mejora considerablemente su retención en la matriz

cementante, y del Cu^{2+} , el cual no sufre modificación alguna entre los dos tipos de probetas.

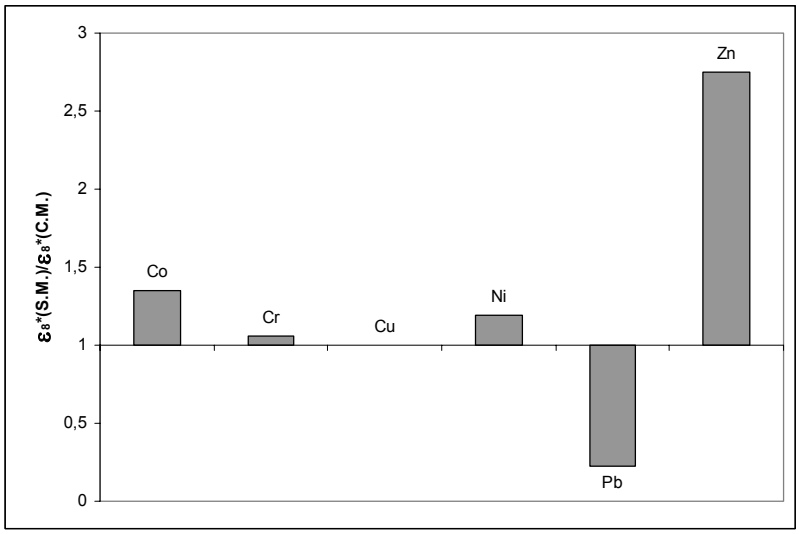


Figura 2. Relación ε_8*(S.M.)/ε_8*(C.M.)

4. CONCLUSIONES

De los estudios realizados se puede concluir que: 1) los materiales compuestos con matriz cementante son aptos para la inmovilización de iones de metales pesados, incluso en concentraciones elevadas –del orden de 1600 mg/kg–, consiguiéndose porcentajes de fijación superiores al 90% ; 2) la inclusión de metales en los morteros no afecta a los valores de resistencia a flexión, pero sí a los de resistencia a compresión, aunque este efecto se contrarresta eficazmente por la presencia de FCC sustituyendo al cemento en un 15% ; 3) en el ensayo de lixiviado por disponibilidad, la puzolana favorece la fijación de los iones metálicos (a excepción del Zn^{2+}), mientras que en el ensayo de lixiviado por migración únicamente se comprueba un efecto beneficioso de la sustitución de cemento por FCC para el Pb^{2+}, resultando indiferente para el Cu^{2+} y perjudicial para el resto de metales ensayados ; 4) los valores de concentraciones liberadas de los iones metálicos en el ensayo de migración nos indican que, con excepción del Co^{2+}, no hay ninguna restricción medioambiental para su inmovilización en este tipo de matrices, por lo que la valoración ambiental del proceso ha resultado positiva.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia y Tecnología la concesión del proyecto (MAT 2001-2694) bajo el que se ha llevado a cabo esta investigación y a la cofinanciación FEDER.

REFERENCIAS

HALIM, C.E., AMAL, R., BEYDOUN, D., SCOTT, J.A., LOW, G. (2004). Implications of the structure of cementitious wastes containing Pb(II), Cd (II), As(V) and Cr(VI) on the leaching of metals. *Cement and Concrete Research, 34, pp. 1093-1102.*

ISLAM, M.Z., CATALAN, L.J.J., YANFUL, E.K. (2004). Effect of remineralization on heavy-metal leaching from cement-stabilized/solidified waste. *Environmental Science & Technology, 38, pp. 1561-1568.*

MOULIN, I., ROSE, J., STONE, W., BOTTERO, J.Y., MOSNIER, F., HAEHNEL, C. (2000). Lead, zinc and chromium (III) and (VI) speciation in hydrated cement phases. *Waste Materials in Construction, WASCON 2000, Proceedings of the International Conference of the Science and Engineering of Recycling for Environmental Protection, Harrogate, England, pp. 269-280.*

NAGATAKI, S., YU, Q., HISADA, M. (2002). Effect of leaching conditions and curing time on the leaching of heavy metals in fly ash cement mortars. *Advances in Cement Research, 14, pp. 71-83.*

NETHERLANDS NORMALIZATION INSTITUTE (1996). NEN 7341, Leaching characteristics of solid (earthy and stony) building and waste materials. Leaching tests. Determination of the availability of inorganic components for leaching.

NETHERLANDS NORMALIZATION INSTITUTE (1995). NEN 7345, Leaching characteristics of soil and stony building and waste materials. Leaching tests. Determination of the leaching of inorganic components from building and monolithic waste materials with the diffusion test.

PAYÁ, J., MONZÓ, J., BORRACHERO, M.V. (1999). Fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R): An excellent mineral by-product for improving early-strength development of cement mixtures. *Cement and Concrete Research, 29, pp. 1773-1779.*

PAYÁ, J., MONZÓ, J., BORRACHERO, M.V. (2001). Physical, chemical and mechanical properties of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) blended cements. *Cement and Concrete Research, 31, pp. 57-61.*

VELÁZQUEZ, S., PAYÁ, J., MONZÓ, J., BORRACHERO, M.V., PERIS-MORA, E., MELLADO, A.M., MAQUIEIRA, A. (2003). Technological and environmental aspects of the reusing of spent fluid catalytic cracking catalyst (FCC) in hydraulic materials. *Proceedings of the Fifth International Conference on the Environmental and Technical Implications of Construction with Alternative Materials, WASCON 2003, San Sebastián, Spain, pp. 413-422.*

Influencia de las puzolanas en materiales compuestos de base cementítica frente al ataque químico.

I. Girbés
Departamento de Investigación y desarrollo Industrial, Instituto Tecnológico de la Construcción. AIDICO. Valencia, España.

J. Monzó, J. Payá, M.V. Borrachero
Departamento de Ingeniería de la Construcción y Proyectos de Ingeniería Civil, Universidad Politécnica de Valencia, España.

RESUMEN

La utilización de puzolanas en la preparación de materiales compuestos de base cementítica (morteros y hormigones) es un práctica muy extendida, que recientemente ha tomado más importancia por el carácter puzolánico que han demostrado algunos subproductos industriales, como el humo de sílice (HS), el catalizador de craqueo catalítico (FCC), la ceniza de cáscara de arroz (CCA) y las cenizas procedentes de la incineración de lodos de depuradora (CLD).

En el presente artículo se han evaluado los mecanismos de corrosión inorgánica que producen diversos agresivos químicos; H_2SO_4 0.1M, $MgSO_4$ al 5%, Na_2SO_4 al 10% y $(NH_4)_2SO_4$ al 6.6%, sobre morteros con sustitución parcial de cemento por puzolana (HS, FCC, CCA y CLD), comparando los resultados con los obtenidos en morteros control que no contenían puzolana.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la efectividad de las puzolanas evaluadas, excepto la CLD, frente a la acción química de los agresivos que se han detallado anteriormente**.** La sustitución parcial de cemento por ciertos subproductos industriales de características puzolánicas permite conjugar morteros y hormigones con matrices mixtas que presentan prestaciones mecánicas y durabilidad superiores.

1. INTRODUCCIÓN

El auge de la construcción en las últimas décadas ha generado un fuerte deterioro ambiental como consecuencia de la incesante necesidad de extracción de las materias primas. Con el fin de paliar dicho deterioro se ha propiciado el desarrollo de diversas líneas de investigación encaminadas a la utilización de diversos subproductos industriales y la búsqueda de materiales que confieran mejores prestaciones a los hormigones. La sustitución parcial de cemento por dichos materiales aporta a su vez ventajas de tipo ecológico y económico, puesto que, su incorporación en la mezcla cementante permite la disminución de cemento en el hormigón, cuya fabricación, como es sabido contribuye de forma notable a los niveles de emisión de gases con efecto invernadero. Además la sustitución parcial de cemento por un subproducto de características puzolánicas aumenta la resistencia mecánica de los hormigones,

disminuye su porosidad y simultáneamente permite la gestión del mismo con el beneficio medioambiental que conlleva su incorporación en materiales de construcción.

El objetivo fundamental de las investigaciones que se exponen a continuación consistirá, en la evaluación de la influencia de estos subproductos industriales de carácter puzolánico, sobre la durabilidad de los materiales en los que dichas puzolanas son adicionadas. En este estudio se pretende valorar la posibilidad de la utilización de dichos residuos de carácter puzolánico como sustituyente parcial de cemento Pórtland. Para ello se han preparado probetas de mortero con sustitución de cemento por el 15% en peso de cada una de las puzolanas objeto de estudio, con el fin de evaluar la influencia de éstas, sobre la durabilidad de estos materiales, al someterlos a la acción de diversos agresivos químicos tales como; H_2SO_4, $MgSO_4$, Na_2SO_4 y $(NH_4)_2SO_4$.

2. EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo el presente estudio se ha empleado cemento Pórtland (CP) de tipo I-52.5R distribuido por CEMEX, árido normalizado de tipo silíceo y los siguientes subproductos con características puzolánicas demostradas; humo de sílice (HSD) (Amahjour F et al. 1999), catalizador de craqueo catalítico (FCC) (Payá J. et al. 1999) , ceniza de cáscara de arroz (CCA) (Payá J. et al. 1999) y cenizas procedentes de la incineración de lodos de depuradora (CLD) (Monzó J. et al. 2003). La composición química de los materiales empleados para el estudio se detallan a continuación en la tabla 1.

	SiO_2	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**CaO**	**MgO**	**SO_3**	**K_2O**	**Na_2O**	**P.F.[1]**
CEM I-52.5R	19.9	5.38	3.62	63.69	2.14	3.66	1.17	0.10	2.02
HSD	91.1	0.23	0.14	0.48	0.19	0.14	0.5	.-*	6.69
FCC	48.2	46.0	0.95	<0.01	<0.01	.-*	<0.01	0.50	1.50
CCA	92	0.4	0.2	0.4	n.d	n.d.	.-*	.-*	.-*
CLD	20.8	14.9	7.4	31.3	2.6	12.4	.-*	.-*	5.10

Tabla 1. Composición química del cemento y de los subproductos industriales empleados (% en peso). [1]pérdida al fuego. .-* no determinado.

2.1 Preparación de las probetas de mortero para la determinación de las resistencias mecánicas.

Para la determinación de las propiedades mecánicas y de las variaciones en masa que se producen como consecuencia de la agresión química se realizaron probetas de mortero de 4x4x16cm conforme a la norma UNE-EN 196. La relación agua/ conglomerante utilizada ha sido 0.6 y la relación árido/conglomerante fue 4. El curado de los morteros se ha realizado en cámara húmeda a Tª=20ºC y H.R. del 100%. La composición de los morteros se detalla en la tabla 2.

	CONTROL	*15% HSD*	*15% FCC*	*15% CCA*	*15% CLD*
Cemento	337.5	286.9	286.9	286.9	286.9
Puzolana	-	50.6	50.6	50.6	50.6
árido	1350	1350	1350	1350	1350
Agua	202.5	202.5	202.5	202.5	202.5

Tabla 2. Composición en peso(g) de los morteros realizados.

2.2 Preparación de las probetas de mortero para la determinación de la variación de longitud.

Para la determinación de la influencia de las puzolanas sobre la variación de la longitud que pueden producir las agresiones químicas se fabricaron probetas prismáticas de mortero, 28.7x2.5x2.5cm, con la dosificación especificada en la tabla 2, según la norma UNE 80-113-86. Estos ensayos consistieron en la medición de la variación de la longitud de probetas de mortero con el tiempo de inmersión en agua potable y en las diversas disoluciones de ataque de morteros, H_2SO_4, $MgSO_4$, Na_2SO_4 y $(NH_4)_2SO_4$.

$$\text{Variación de longitud (mm/m)} = \frac{1}{3}\sum_{i=1}^{3}\left(\frac{\Delta L_i}{L_0}\right)*1000 \qquad (1)$$

Donde; ΔL_i, es la variación de la longitud de la probeta con relación a la longitud inicial, es decir, L_i-L_0 (longitud inicial de la probeta).

Las concentraciones de las disoluciones de los agresivos químicos empleadas se describen a continuación en la tabla 3.

Reactivo	**Grado**	**Pureza (%)**	**Suministrador**	**Concentración**
Ácido sulfúrico	P. A.	96	Panreac	0.05,0.1,0.5,1M
Sulfato Amónico *(tipo Cristal)*	Técnico	99.5	Guinama.S.L	0.5M
Sulfato sódico anhidro	Técnico	99	Guinama S.L.	10% en peso
Sulfato magnésico	Técnico	99.5	T3- Química	5% en peso

Tabla 3. Características de los reactivos utilizados.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Para estudiar el comportamiento de los morteros conteniendo CP, 15%HSD, 15%FCC, 15%CCA y 15%CLD, se sometieron todos ellos a un periodo de 220 días de inmersión en H_2SO_4 0.1M, $MgSO_4$ al 5%, Na_2SO_4 al 10% y $(NH_4)_2SO_4$ al 6.6%, evaluando de forma periódica tanto la variación de resistencias mecánicas como la variación de la longitud de los morteros analizados.

3.1. Ataque producido por sulfatos.

Los sulfatos son quizás los agentes agresivos químicos más perjudiciales para el hormigón, reaccionan con el aluminato tricálcico (C_3A) del cemento, formando

sulfoaluminato tricálcico que cristaliza con treinta y dos moléculas de agua, dando lugar a la sal de Candlot o Etringita secundaria (AF_t), según la ecuación 2, agente fuertemente expansivo, que presenta un volumen 2.5 veces superior al del aluminato de partida, produciendo la disgregación total del hormigón por la destrucción del material conglomerante según Fernández Cánovas M. (1994).

$$3Ca^{2+} + 3SO_4^{2-} + C_3A \xrightarrow{H_2O} 3CaSO_4 \cdot 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 32H_2O \quad (2)$$
(Etringita)

La expansión que produce dicha sal provoca grandes tensiones internas, que por lo general, no pueden ser absorbidas por el material y desencadenan una serie de fisuras y desprendimientos superficiales del material. Los principales parámetros que influyen en el ataque por sulfatos son: cantidad de C_3A del cemento, permeabilidad del hormigón, humedad, pH y también influye el tipo de catión (Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}...) unido al anión sulfato. En las siguientes figuras se comparan los resultados que ofrecieron dichas sales sobre cada uno de los morteros fabricados con puzolana.

En los gráficos siguientes, se observa que la acción de los distintos sulfatos en las concentraciones anteriores, Na_2SO_4 10%, $MgSO_4$ 5% y $(NH_4)_2SO_4$ 6.6% respectivamente, es bien diferenciada y por ello un mortero que incorpora una misma puzolana en su composición presenta distintos comportamientos dependiendo de la concentración y del tipo de catión que acompaña al anión sulfato.

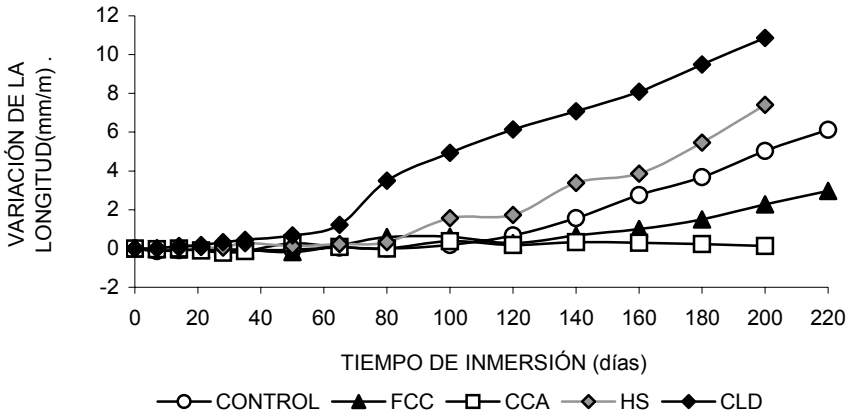


Fig. 1 - Evaluación de la longitud de las probetas en función del tiempo de inmersión en Na_2SO_4 al 10%.

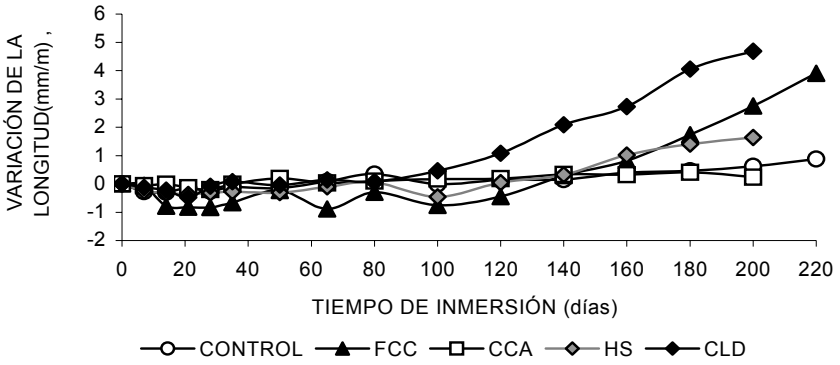


Fig. 2 - Evaluación de la longitud de las probetas en función del tiempo de inmersión en $MgSO_4$ al 5%.

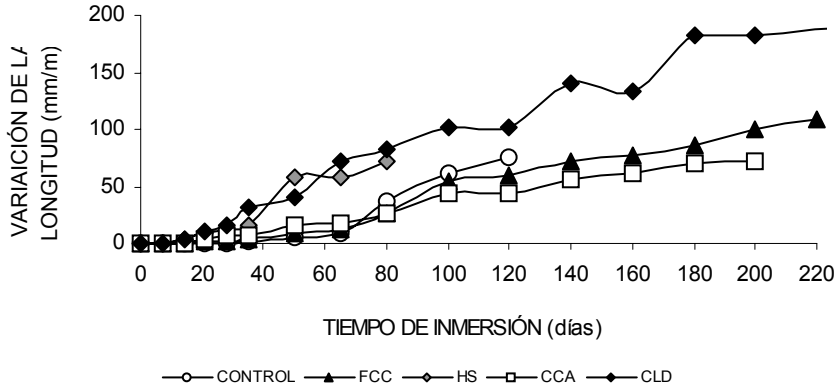


Fig. 3 - Evaluación de la longitud de las probetas en función del tiempo de inmersión en $(NH_4)_2SO_4$ al 6.6%.

En las figuras 1, 2 y 3 se observa que los incrementos de longitud más significativos corresponden a la muestra que contiene CLD. Se ponen de manifiesto tendencias similares para todas las puzolanas estudiadas en los ensayos realizados con Na_2SO_4 y $(NH_4)_2SO_4$. Aunque el orden de magnitud observado fue muy superior para los ensayos realizados con $(NH_4)_2SO_4$, probablemente debido al carácter ácido del anión NH_4^+ que acompaña al sulfato, el cual presenta gran avidez por los compuestos alcalinos del mortero, disolviendo parte de la matriz cementante y como consecuencia se favorece la formación de sales sulfatadas en el interior del mismo.

A partir de los resultados que se muestran en la figura 2, se puede concluir que el mecanismo que atañe a la acción del $MgSO_4$, es diferente al observado frente a los sulfatos anteriores, por la formación de brucita y el ataque a los productos de hidratación del cemento. En este caso, los morteros con las puzolanas que presentaron naturaleza silico-aluminosa, CLD y FCC, sufrieron mayores hinchamientos que el resto de los morteros, probablemente la rápida degradación que sufren los morteros

sometidos a la acción del $MgSO_4$ acontece también, sobre los nuevos aluminatos y silicoaluminatos cálcicos que se forman con la incorporación de las puzolanas.

En cuanto a la incorporación de puzolanas, parece ser que el uso de CLD no es recomendable frente a la acción de sulfatos, pues posiblemente la acción de dichos sulfatos activa en cierta manera los sulfatos presentes en su composición química, acelerando la formación de yeso y etringita secundaria y provocando como consecuencia la expansión del mismo y su pérdida de durabilidad. Finalmente se ha observado que la incorporación de la CCA, prolonga la vida útil de los morteros en los que son incorporadas, frente a la acción de los sulfatos evaluados.

3.2. Ataque producido por ácido sulfúrico.

En cuanto a la estabilidad de volumen de las probetas, frente a la acción del ácido sulfúrico, se puede comprobar en la figura 4, que mientras que todas las probetas presentaron hinchamientos que no superaron 1.5mm/m las probetas que contenían CLD alcanzaron valores de hinchamiento cercanos a 7mm/m, a la edad de 200 días de inmersión en dicho agresivo.

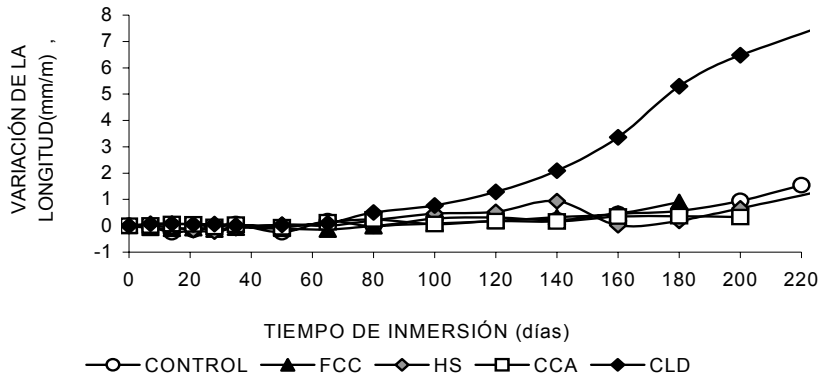


Fig. 4 - Evaluación de la longitud de las probetas en función del tiempo de inmersión en H_2SO_4 0.1M.

A continuación se presentan los índices de actividad resistente (IAR), definidos como el cociente entre la resistencia del mortero en el que se ha sustituido un 15% de cemento por puzolana y el mortero control, tanto para la resistencia a flexión (IARf) como para la resistencia a compresión (IARc). Los valores que superen 0.85 para la sustitución del 15% de cemento, indicarán actividad puzolánica resistente para dichos morteros frente a la acción del H_2SO_4 0.1M.

Los valores obtenidos reflejan que el ataque del H_2SO_4 0.1M, produce un aumento inicial de las resistencias mecánicas debido a la precipitación de productos insolubles y una posterior disminución de la misma por el ataque a los productos de hidratación.

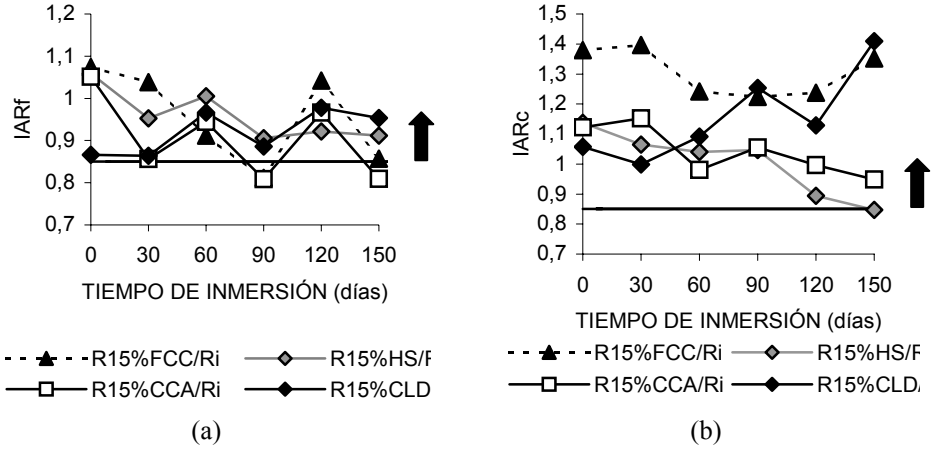


Fig. 5 - Evaluación de la resistencia mecánica de las probetas en función del tiempo de inmersión en H_2SO_4 0.1M.

Con todo, se puede concluir, que la puzolana que mejor se comporta frente a la acción del ácido sulfúrico 0.1M es el FCC y el HS y por último la CCA. Las CLD dado su comportamiento anómalo, no son recomendables frente a la acción del ácido sulfúrico 0.1M.

4. CONCLUSIONES

El comportamiento de los materiales a base de cemento portland frente al ataque por sulfatos, depende en gran medida del catión presente en la disolución de sulfatos. Si el catión es de naturaleza alcalina (Mg^{2+}, Na^{+}) el ataque del agresivo produce un aumento inicial de las resistencias mecánicas debido a la precipitación de productos insolubles y una posterior disminución de la misma por el ataque posterior a los productos de hidratación. Sin embargo, si el catión es de naturaleza ácida como el NH_4^{+} el ataque es más destructivo, produciéndose rápidamente el ataque y lixiviación de los productos de hidratación de la matriz cementante, en especial de la portlandita.

La acción destructiva de sales sulfatadas muy agresivas como el $MgSO_4$ al 5%, depende de la composición química de la puzolana utilizada en la fabricación del mortero. Se ha observado que las puzolanas de composición química silico-aluminosa FCC y CLD se comportaron peor que el resto de los morteros, ya que probablemente la rápida degradación que sufren los morteros y pastas de cemento sometidos a la acción del $MgSO_4$ se produce también sobre los nuevos aluminatos y silicoaluminatos cálcicos que se formen.

El hormigón, puede experimentar alteraciones como consecuencia de la acción de agentes agresivos internos o externos, las cuales se caracterizan por producir efectos nocivos, que se manifiestan en forma de erosiones, fisuras, expansiones, etc. La estructura final del hormigón va a depender principalmente de las características fisicoquímicas y de las dosificaciones de los componentes empleados en su elaboración (áridos, tipo de cemento, agua, aditivos, adiciones y acero, en el caso del hormigón armado, del procedimiento seguido para su puesta en obra y del tipo de curado. En

general, se puede afirmar que todas las puzolanas estudiadas excepto la CLD, ejercen un efecto beneficioso frente al ataque de todos los agresivos químicos estudiados, teniendo en cuenta que en los estudios realizados se ha sustituido parte del cemento por puzolana, incrementándose la relación agua/cemento, en la mayor parte de las experiencias, el comportamiento de los materiales cementantes con puzolana fue igual o mejor que los materiales análogos con sólo cemento.

AGRADECIMIENTOS
Los autores desean agradecer a la Universidad Politécnica de Valencia la concesión de una beca doctoral dentro del Programa de Becas FPI de Incentivo a la Investigación, así como el apoyo de Inmobiliaria Espacio S.L, en el que se enmarca el presente trabajo.

REFERENCIAS
AMAHJOUR F. 2000 "Estudio de la Reactividad de las Puzolanas Artificiales: Cenizas Volantes y Humo de Sílice y su Reutilización en Ingeniería Civil". *Tesis Doctoral por la Universidad Politécnica de Valencia,*.
AMAHJOUR F., PAYÁ J., MONZÓ J. AND BORRACHERO M.V. 1999. Materiales Puzolánicos Mixtos a Base de Ceniza Volante de Central Termoeléctrica de carbón (CV) y Humo de Sílice (HS): Aplicaciones para la fabricación de morteros" . *Libro de actas del III congreso Nacional de Materiales Compuestos Matcomp-99 pp. 449-456, Málaga (España)*.
BORRACHERO M.V., PAYÁ J., MONZÓ J., BONILLA M., AND GIRBÉS I. 2002. Evolución de las resistencias mecánicas de sistemas ternarios cemento/ceniza volante/ceniza de lodo de depuradora: Efectos puzolánicos complementarios. *Libro de actas del VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos pp 601-609, Gandía (España),*.
FERNÁNDEZ CÁNOVAS, M. 1994. Patología y terapéutica del Hormigón armado. *Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Servicio de publicaciones. 3ª Edición, actualizada.*
GIRBÉS I. 2004. Evaluación del uso de subproductos industriales de carácter puzolánico en conglomerantes de cemento Pórtland. Influencia de su utilización sobre la durabilidad de los materiales*. Tesis Doctoral por la Universidad Politécnica de Valencia.*
MONZÓ J., PAYÁ J., BORRACHERO M.V., GIRBÉS I. 2003. Reuse of sewage sludge ashes in cement mixtures. The effect of SSA on the workability of cement mortars. *Waste management. January .pp. 373-381.*
PAYÁ J., BORRACHERO M.V., MONZÓ J. Y GONZÁLEZ-LÓPEZ E. 1999. Propiedades de morteros y hormigones fabricados con cemento Tipo CEM II/A-Q a Base de Catalizador Gastado de Craqueo Catalítico (FCC). *Libro de actas del III congreso Nacional de Materiales Compuestos Matcomp-99 pp. 493-500, Málaga España.*
PAYÁ J., BORRACHERO M.V., MONZÓ J., ORDOÑEZ L.M., BONILLA M., MELLADO A. (1999).Cenizas de cáscara de arroz (CCA) obtenidas en combustión no controlada: Posibilidades de uso en hormigones. *Libro de actas del III congreso Nacional de Materiales Compuestos Matcomp-99 pp. 501-508, Málaga (España)*.
UNE-EN 196-1. (1996).Métodos de Ensayo de Cementos. Parte 1: Determinación de las resistencias mecánicas.
UNE 80-112-89. (1989). Métodos de Ensayo de Cementos. Ensayos físicos. Determinación de la retracción de secado y del hinchamiento en agua.

Un modelo de daño de la interfase para la simulación de la deslaminación bajo cargas cíclicas en materiales compuestos

A. Turon, J. Costa, J.A. Mayugo
Grupo de investigación AMADE, Escola Politècnica Superior, Universidad de Girona, España.

P.P. Camanho
Departamento de Engenharia Mecânica e Gestâo Industrial, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Portugal.

RESUMEN

En esta comunicación se presenta una metodología termodinámicamente consistente que permite simular el crecimiento de grietas interlaminares en una situación en la que la carga aplicada oscile en el tiempo. La metodología se basa en establecer una ley de degradación que permita simular la evolución del daño bajo cargas cíclicas e introducirla en la formulación existente del modelo de daño para cargas quasi-estáticas. Se presenta una metodología en la que la ley de degradación está basada en la información experimental de velocidad de crecimiento de grieta con el números de ciclos según los parámetros de la solicitación, da/dN (ΔG, R, etc.), con lo cual se asegura la reproducibilidad de los resultados experimentales sin requerir el ajuste de ningún parámetro adicional.

1. INTRODUCCIÓN

El fenómeno de la deslaminación en los materiales compuestos de matriz orgánica reforzados con fibras continuas es uno de los modos de daño más indeseados debido a su difícil predicción, especialmente bajo cargas cíclicas. Numerosos componentes estructurales presentan zonas locales particularmente proclives a su deslaminación (rigidizadores, refuerzos co-curados, "ply drop-offs", etc.).
Si bien existen numerosas técnicas para el estudio de la deslaminación para cargas estáticas o quasi-estáticas, no es así para cargas cíclicas.
Existen básicamente dos aproximaciones distintas para el estudio de la deslaminación bajo cargas cíclicas. La primera aproximación se realiza en el contexto de la Mecánica de la Fractura. Normalmente se estudian de manera independiente las tres etapas distintas que se suelen distinguir en un proceso de daño a fatiga: *Iniciación de la grieta*, debido a la acumulación del daño micro estructural se forma una grieta macroscópica; *crecimiento estable de la grieta,* cuando la grieta se propaga paulatinamente cada ciclo de carga hasta que la sección disminuye de manera que no es capaz de transferir la carga a otras secciones del componente; *fractura final,* cuando se produce una propagación dinámica de la grieta provocando el fallo del componente.

La segunda aproximación es a partir de la Mecánica del Daño. La Mecánica del Daño puede ser utilizada para describir tanto la iniciación como la propagación de la grieta, estableciendo una ley de evolución del daño en función del número de ciclos (Lemaitre 1996, Peerlings 2001). Los modelos formulados en el campo de la Mecánica del Daño pueden ser utilizados para estudiar el fenómeno de la deslaminación bajo cargas cíclicas del mismo modo que se realiza para cargas estáticas, utilizando los Modelos de Zona Cohesiva (Dugdale 1960, Barenblatt 1962). Estos modelos de zona cohesiva relacionan las tracciones con los desplazamientos relativos que aparecen en la interfase por donde la grieta puede crecer. La iniciación del daño se produce cuando las tracciones que aparecen en la interfase superan un umbral de daño y la evolución de este daño depende de la energía que se vaya liberando. En este contexto, para estudiar el fenómeno de la fatiga únicamente es necesario establecer una ley de evolución del daño.
En esta comunicación se formula una ley de evolución del daño debido a cargas cíclicas. Esta ley de evolución se formula estableciendo un nexo entre los conceptos de Mecánica de la Fractura y de la Mecánica del Daño.
Finalmente, la formulación presentada se introduce en un modelo de daño termodinámicamente consistente, desarrollado anteriormente por los autores (Turon et al. 2004, Turon et al. 2005) que permite simular mediante elementos de descohesión la deslaminación en modo mixto variable.

2. LEY DE EVOLUCIÓN DEL DAÑO BAJO CARGAS CÍCLICAS

La evolución del daño en un proceso de degradación que incluye la fatiga se suele expresar como la adición de la evolución debida a cargas estáticas y/o quasi estáticas y la debida a la fatiga que producen las cargas cíclicas. En el contexto de la Mecánica del Daño, la evolución del daño debido a la fatiga se formula en función del número de ciclos, normalmente en términos de tensiones (Roe et al. 2001) o en de deformaciones (o desplazamientos relativos), en menor medida (Peerlings et al.2000, Robinson et al. 2005). En todos estos modelos, se establece a priori una ley de evolución de la variable de daño en función del número de ciclos que depende de varios parámetros que deben ajustarse experimentalmente.
En este trabajo, sin embargo, se pone en relación la ley de evolución de la variable de daño con la descripción habitual del daño por fatiga en el marco de la Mecánica de la Fractura, basado en el ritmo de crecimiento de grieta con el número de ciclos. La evolución de la variable de daño, d, con el número de ciclos se puede relacionar con la evolución del área de grieta del siguiente modo:

$$\frac{\partial \mathrm{d}}{\partial N} = \frac{\partial \mathrm{d}}{\partial \Gamma}\frac{\partial \Gamma}{\partial A}\frac{\partial A}{\partial N} \qquad (1)$$

donde Γ es la energía disipada para la formación de una nueva superficie de grieta A:

$$\Gamma = A\Xi \qquad (2)$$

y Ξ es la energía disipada por unidad de superficie necesaria para el crecimiento de la grieta. En la figura Fig. 1 se muestra Ξ para una situación de carga en modo puro.

El segundo término del lado derecho de la igualdad de la ecuación (1) se corresponde con la tenacidad a la fractura G_c:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial A} = G_c \qquad (3)$$

Utilizando la ecuación anterior y reordenando algunos términos, la ecuación (1) se puede reescribir como:

$$\frac{\partial \mathrm{d}}{\partial N} = \frac{1}{\frac{\partial \Gamma}{\partial \mathrm{d}}} G_c \frac{\partial A}{\partial N} \qquad (4)$$

La variación de la energía disipada a medida que evoluciona la variable de daño se obtiene mediante la ecuación:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \mathrm{d}} = \frac{\partial \Gamma}{\partial \Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \mathrm{d}} \qquad (5)$$

donde,

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \Xi} = A \qquad (6)$$

Utilizando las ecuaciones (5) y (6), la ecuación (4) se puede reescribir como:

$$\frac{\partial \mathrm{d}}{\partial N} = \frac{1}{\frac{\partial \Xi}{\partial \mathrm{d}}} \frac{G_c}{A} \frac{\partial A}{\partial N} \qquad (7)$$

donde el término $\frac{\partial \Xi}{\partial \mathrm{d}}$ se obtiene según el modelo constitutivo utilizado y el término $\frac{\partial A}{\partial N}$ se obtiene a partir de la caracterización experimental del fenómeno de la fatiga, (crecimiento de la grieta en función del número de ciclos).

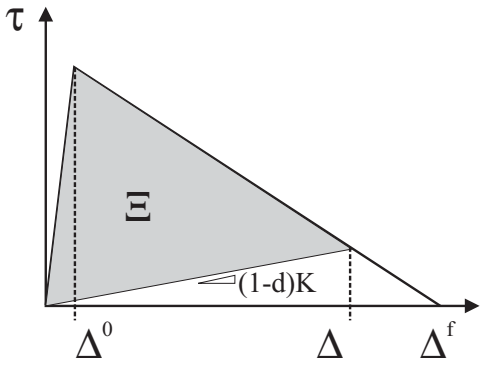


Fig. 1 Ecuación constitutiva para un estado de carga en modo puro

2.1 Evolución del daño utilizando una ley constitutiva bilienal

En esta comunicación se utiliza una ley constitutiva bilineal como la que se muestra en la Fig. 1 para una situación de modo puro. Para el caso de cargas cíclicas, para obtener la evolución de la variable de daño con el número de ciclos hay que obtener la expresión de la energía disipada a lo largo del proceso de daño Ξ:

$$\Xi = G_c \frac{\Delta^0}{\Delta^f (1-\mathrm{d}) + \mathrm{d}\Delta^0} \qquad (8)$$

donde Δ^0 es el desplazamiento relativo para la iniciación del daño y Δ^f es el desplazamiento relativo final que se obtiene a partir del criterio de propagación de la grieta. G_c es la tasa de liberación de energía crítica, o tenacidad a la fractura, y corresponde al área bajo la curva de la ley constitutiva.

La variación de la energía disipada con la variación del daño se obtiene derivando la ecuación anterior respecto la variable de daño:

$$\frac{\partial \Xi}{\partial \mathrm{d}} = G_c \frac{\Delta^f \Delta^0}{\left(\Delta^f (1-\mathrm{d}) + \mathrm{d}\Delta^0\right)^2} \qquad (9)$$

A partir de la ecuación anterior la evolución de la variable de daño en función del número de ciclos se obtiene reescribiendo la ecuación (7):

$$\frac{\partial \mathrm{d}}{\partial N} = \frac{\left(\Delta^f (1-\mathrm{d}) + \mathrm{d}\Delta^0\right)^2}{\Delta^f \Delta^0} \frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial N} \qquad (10)$$

Para definir completamente la evolución del a variable de daño para cargas cíclicas es necesario definir la evolución de la superficie de la grieta en función del número de ciclos. Tradicionalmente esta evolución se ha caracterizado utilizando la conocida ley de Paris:

$$\frac{\partial A}{\partial N} = C\left(\frac{\Delta G}{G_c}\right)^m \qquad (11)$$

donde C y m son propiedades del material, que se determinan experimentalmente y que en el caso de la deslaminación dependen del modo de carga. ΔG es la variación de la tasa de liberación de energía. ΔG es la diferencia entre la tasa de liberación de energía máxima i mínima, $\Delta G = G_{max} - G_{min}$, que se calculan a partir de la ecuación constitutiva utilizada (Camanho 2001):

$$G = \int_0^{\Delta} \tau(\Delta) d\Delta \qquad (12)$$

Considerando que el máximo desplazamiento relativo Δ^{max} y el mínimo desplazamiento relativo, Δ^{min}, se relación a partir del factor de reversibilidad, R:

$$\Delta^{min} = R\Delta^{max} \qquad (13)$$

la variación en la tasa de liberación de energía se puede expresar como:

$$\Delta G = \frac{K\Delta^0 \Delta^{max}\left(\Delta^f - \Delta^{max}\frac{1-R}{2}\right)}{\Delta^f - \Delta^0}(1-R) \qquad (14)$$

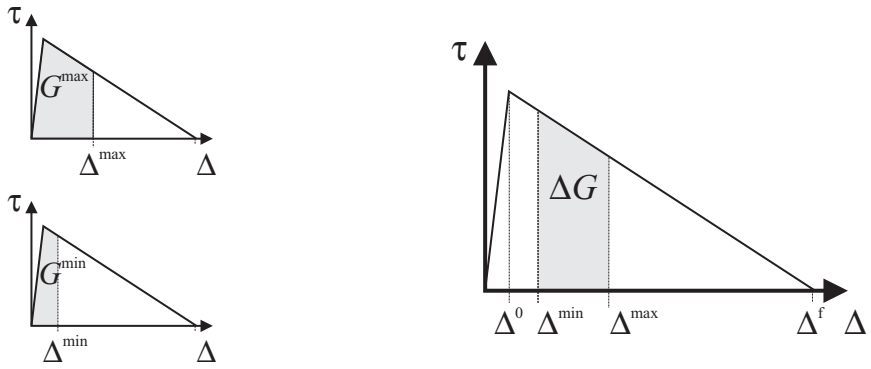


Fig. 2 Variación en la tasa de liberación de energía

3. IMPLEMENTACIÓN EN ELEMENTOS FINITOS

Para la implementación de la ley de evolución del daño presentada en esta comunicación se utiliza el modelo de daño formulado en el contexto de la Mecánica del Daño que se describe en detalle en las referencias (Turon et al. 2004 y Turon et al.

2005). El modelo constitutivo desarrollado previene la interpenetración de las caras de la grieta cuando esta se cierra y utiliza un criterio basado en Mecánica de la Fractura para la predicción del crecimiento de la grieta.

Energía libre	$\psi(\Delta,\mathrm{d}) = (1-\mathrm{d})\psi^0(\Delta_i) - \mathrm{d}\,\psi^0\left(\bar{\delta}_{3i}\langle\Delta_i\rangle\right)$	(15)
Ecuación constitutiva	$\tau_i = \frac{\partial\psi}{\partial\Delta_i} = (1-\mathrm{d})\bar{\delta}_{ij}K\Delta_j - \mathrm{d}\bar{\delta}_{ij}K\bar{\delta}_{3j}\langle\Delta_3\rangle$	(16)
Criterio daño	$\bar{F}(\lambda^t, r^t) := \mathrm{G}(\lambda^t) - \mathrm{G}(r^t) \le 0 \qquad \forall t \ge 0$	(17)
Ley de evolución	$\dot{\mathrm{d}} = \dot{\mu}\frac{\partial\bar{F}(\lambda,r)}{\partial\lambda} = \dot{\mu}\frac{\partial\mathrm{G}(\lambda)}{\partial\lambda}; \qquad \dot{r} = \dot{\mu}$	(18)
Condiciones de	$\dot{\mu} \ge 0 \;\; ; \;\; \bar{F}(\lambda^t, r^t) \le 0 \;\; ; \;\; \dot{\mu}\bar{F}(\lambda^t, r^t) = 0$	(19)
carga/descarga	$r^t = max\left\{r^0, \max_s \lambda_s\right\} \qquad 0 \le s \le t$	(20)

Tabla 1. Definición del modelo constitutivo

El modelo constitutivo se resume en la tabla 1, donde ψ and ψ^0 representan la energía por unidad de superficie de la interfase cuando ésta se encuentra dañada o no se ha inducido daño, respectivamente. δ_{ij} es la delta de Kronecker y d es un escalar que representa la variable de daño. El parámetro K representa la rigidez de la interfase cuando la grieta no existe y por lo tanto debe fijarse como un valor muy elevado para garantizar una unión suficientemente rígida entre las diferentes capas del laminado.

El parámetro λ es la norma del desplazamiento relativo en la interfase y se utiliza para comparar diferentes estadios del estado de desplazamiento relativo con el cual es posible definir los conceptos de 'carga', 'descarga' y 'carga neutra'. La norma del desplazamiento relativo se obtiene mediante la expresión:

$$\lambda = \sqrt{\langle\Delta_3\rangle^2 + (\Delta_{shear})^2} \qquad (21)$$

donde el operador $\langle\cdot\rangle$ es el paréntesis de MacAuley, definido como $\langle x\rangle = \frac{1}{2}(x + |x|)$. Δ_3 es el desplazamiento relativo en modo I, i.e., normal a la superfície media de la interfase y Δ_{shear} es la norma euclidea del desplazamiento en modo II y modo III:

$$\Delta_{shear} = \sqrt{(\Delta_1)^2 + (\Delta_2)^2} \qquad (22)$$

La evolución del daño se define a partir de la función $\mathrm{G}(\cdot)$ y de la evolución del parámetro de consistencia del daño, $\dot{\mu}$. $\mathrm{G}(\cdot)$ es una función escalar monotónica

creciente que varia entre 0 y 1. El parámetro de consistencia del daño se utiliza para definir las condiciones de carga-descarga de acuerdo con las relaciones de Kuhn-Tucker.

r^t es el umbral de daño para el instante t, mientras r^0 es el umbral de daño inicial y se corresponde con el desplazamiento relativo para la iniciación del daño Δ^0. Δ^f es el desplazamiento relativo final que se obtiene a partir del criterio de propagación de la grieta.

Utilizando la ecuación (10), el modelo de daño presentado es capaz de simular el comportamiento a fatiga de la deslaminación. Él único parámetro que cabe definir para la implementación en elementos finitos es el valor de la superficie A utilizada, que dependerá de la discretización realizada en el modelo de elementos finitos. Dado que cada punto de integración representa el comportamiento microscópico de toda una superficie asociada a éste, el valor de la superficie A que aparece en la ecuación (10) se establecerá en cada punto de integración como la superficie asociada a este punto.

4. CONCLUSIONES

En esta comunicación se presenta un modelo de daño termodinámicamente consistente para la simulación del daño progresivo por deslaminación bajo cargas cíclicas. La evolución del daño se establece partiendo de la modelización del crecimiento de grietas a partir de la Mecánica de la Fractura para introducirlo en un modelo de daño para cargas estáticas, previamente formulado por los autores en el campo de la Mecánica del Daño.
La ley de evolución del daño bajo cargas cíclicas se define a partir de la ecuación constitutiva utilizada y de la caracterización experimental del crecimiento de la grieta bajo cargas cíclicas, pudiendo así utilizar el trabajo desarrollado por otros autores en este campo.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha estado parcialmente financiado por el proyecto del Plan Nacional de Materiales MAT2003-09768-C03-01.

REFERENCIAS

BARENBLATT, G.I. (1962) The mathematical theor of equilibrium cracks in brittle fracture. Advances in Applied Mechanics, 7, 5-129.

CAMANHO, P.P., DÁVILA, C.G., AMBUR, D. R. (2001). Numerical Simulaion of Delamination Growth in Composite Materials. NASA/TP-2001-211041.

DUGDALE, D.S.. (1960). Yielding of steel sheets containi slits. Journal of Mechanics and Physics of Solids, 8,100-104.

LEMAITRE J.A., (1996). A Course on Damage Mechanics. Springer Verlag, Berlin, 228.

PEERLINGS, RH.H.J., BREDELMANS, W.A.M, DE BORST, R. GEERS, M.G.D. (2000). Gradient-enhaced damage modelling of high-cyclic fatigue. International Journal of Numerical Methods in Engineering, 9, 1547-1569.

ROE, K., SIEGMUND, T. (2001). Simulation of interface fatigue crqck growth via a fracture process zone model. Computational Fluid and Solid Mechanics, 1, 435-437.

ROBINSON, P., GALVANETTO, U., TUMINO, D., BELLUCCI, G. (2005) Numerical simualtiono f fatigue-driven delamination using interface elements. International Journal for Nuemrical Methods in Engineering, submitted.

TURON, A., CAMANHO, P.P., COSTA, J., DÁVILA, C.G. (2004). An interface damage model for the simulation of delamination under variable-mode ratio in composite materials. NASA/Technical Memorandum 213277.

TURON, A., CAMANHO, P.P., COSTA, J., DÁVILA, C.G. (2005). A damage model for the simulation of delamination in advanced composites under variable-mode loading. Mechanics of Materials, submitted.

Modelo de daño basado en el estudio micromecánico del agrietamiento transversal de una lámina

J. A. Mayugo, P. Maimí, A. Turon
Grupo de investigación AMADE, Escola Politècnica Superior, Universidad de Girona, España.

P.P. Camanho
Departamento de Engenharia Mecânica e Gestâo Industrial, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Portugal.

RESUMEN

El presente trabajo muestra un modelo constitutivo de daño para la predicción de la fisuración transversal de una lámina. El modelo se basa su formulación en la evolución de la densidad de grietas obtenida de un modelo micromecánico para estados de carga multiaxial: tensión transversal y cortante en el plano de la lámina. La activación del daño se obtiene por el criterio de fallo LaRC03.

1. INTRODUCCIÓN

Un análisis fiable de la integridad estructural de los materiales compuestos requiere una precisa descripción del comportamiento y de la respuesta del material cuando se le somete a un estado de carga que produzca daño. La mayor dificultad en el desarrollo de un procedimiento numérico suficientemente preciso para predecir la evolución del daño reside en analizar la interacción entre los cambios micro-estructurales del material y la respuesta del material.

El objetivo de la comunicación es presentar parte del desarrollo de un método de predicción del fallo de un laminado. Las nuevas teorías de fallo propuestas por los autores para predecir el inicio del daño en materiales compuestos (Dávila y Camanho, 2003) son usadas como funciones de activación del daño en el modelo constitutivo. El análisis micro-estructural de la aparición de grietas en la matriz por esfuerzos transversales a la fibra y cortantes en el plano del laminado permite definir las leyes de evolución de las variables macroscópicas de estado que definen un modelo de daño continuo. Con esta metodología será posible obtener, para estados de carga multiaxiales en el plano del laminado, los distintos niveles de degradación del laminado desde la aparición del primer fallo en el laminado (First Ply Failure, FPF) hasta el fallo total (Last Ply Failure, LPF).

2. BASES MICROMECÁNICAS DEL MODELO

El modelo de daño que se presenta permite representar el inicio y la acumulación del agrietamiento transversal de la matriz de una lámina sometida a tracción transversal y/o cortante en el plano del laminado.

El tratamiento micromecánico de un laminado simétrico balanceado, como por ejemplo del tipo $(\pm\theta/90_n)_s$, permite obtener la evolución del espaciado las grietas, l, (o de la densidad de grietas de la matriz, $\beta=1/2l$) en la lámina central sometida a tensión transversal o cortante en el plano (Dvorak et al. 1985 y 1987). Para ello es necesario definir una subdivisión del laminado, en una lámina central (sublaminado 1) y otro sublaminado formado por el resto de láminas exteriores (sublaminado 2), como se muestra de forma esquemática en la Figura 1. El sublaminado 1 formado por las capas centrales con el refuerzo a 90º podrá ser tratado como un material transversalmente isótropo. El sublaminado 2 formado por capas con distinta orientación de la fibra es un laminado ortótropo respecto al sistema de coordenadas del laminado (x, y, z). A partir de este momento los símbolos $()^{(1)}$ y $()^{(2)}$ corresponden a las propiedades del sublaminado 1 y 2 respectivamente.

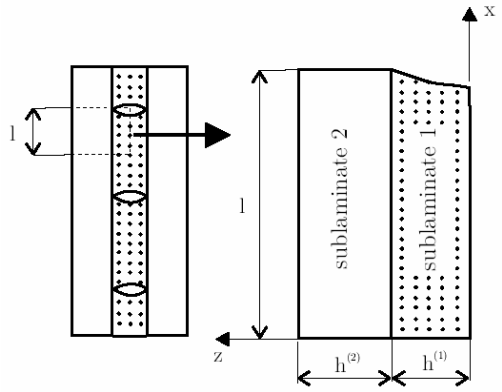


Fig. 1 - Sección del laminado y un cuarto de del laminado representativo.

Para medir la degradación por agrietamiento transversal del sublaminado 1 es aceptable utilizar como variable de estado de degradación la densidad de grietas de la matriz, β. Mientras que el módulo longitudinal de la lámina, $E_y^{(1)}$ o E_1, no varía por las grietas transversales en la matriz, otras propiedades elásticas del sublaminado 1 sí se ven afectadas por ellas: el módulo de elasticidad transversal, $E_x^{(1)}$, inicialmente para el material virgen E_2; el coeficiente de Poisson, $\nu_{xy}^{(1)}$, inicialmente ν_{21}; y el módulo de rigidez, $G_{xy}^{(1)}$), inicialmente G_{12}. Donde, por un lado, las propiedades elásticas el subíndice $()_1$ indica dirección del refuerzo, el subíndice $()_2$ indica dirección transversal al refuerzo y, por el otro lado, los subíndices $()_x$ y $()_y$ son las direcciones de la lámina según la figura 1.

Utilizando la formulación propuesta por Dvorak et al. (1985 y 1987) se observa que la degradación de $E_x^{(1)}$ y $\nu_{xy}^{(1)}$ evoluciona de forma idéntica, es decir:

$$\frac{\nu_{xy}^{(1)}(\beta)}{E_x^{(1)}(\beta)} = \frac{\nu_{21}^{(1)}(\beta)}{E_2^{(1)}(\beta)} = \frac{\nu_{21}}{E_2} \tag{1}$$

De acuerdo con otros modelos y observaciones experimentales, como el de Laws et al. (1983) o el de Matzenmiller (1995), la aparición de grietas transversales sólo afectan a dos términos del tensor de flexibilidad del material dañado, $H_{22}(\beta)$ y $H_{66}(\beta)$, por lo tanto este tensor se puede expresar como:

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_1} & -\frac{\nu_{21}}{E_2} & 0 \\ -\frac{\nu_{12}}{E_1} & H_{22}^{(1)}(\beta) & 0 \\ 0 & 0 & H_{66}^{(1)}(\beta) \end{bmatrix} \tag{2}$$

2.1 Inicio del agrietamiento de la matriz bajo carga multiaxial

El inicio del agrietamiento transversal de la matriz en una lámina bajo carga combinada de tensión transversal a tracción y cortante en el plano ($\varepsilon_{22} > 0$ y $\gamma_{12} \neq 0$) necesita ser predicho mediante un criterio de fallo apropiado. El criterio debe ser establecido en término de resistencias reales de una lámina cuando es embebida en un laminado multidireccional, es decir teniendo en cuenta la resistencia *in-situ.* Tanto la resistencia a tracción transversal como a cortante en una lámina en un laminado multidireccional son mayores que los correspondientes valores medidos en un laminado unidireccional.

Los modelos nombrados en el aparado anterior solamente son apropiados para predecir la resistencia de laminados delgados. Para un laminado delgado, se puede considerar que una 'grieta efectiva' representativa de los defectos aparece a lo largo de toda el grosor de la lámina. Sin embargo, para láminas gruesas la 'grieta efectiva' puede ser menor que el grosor de la lámina. En este trabajo son usadas las expresiones de resistencia *in-situ* a tracción transversal, Y_{is}^T, y de resistencia *in-situ* a cortante, S_{is}^L, desarrolladas por Camanho et al. (2005) que tienen en cuenta este efecto.

Bajo cargas multiaxiales es necesario utilizar el criterio de fallo para predecir el inicio del agrietamiento de la matriz. El criterio utilizado en esta comunicación es el LaRC03 previamente propuesto por Dávila y Camanho (2003) definido como:

$$(1-g)\frac{\sigma_{22}}{Y_{is}^T} + g\left(\frac{\sigma_{22}}{Y_{is}^T}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{12}}{S_{is}^L}\right)^2 \tag{3}$$

donde $g = G_{Ic} / G_{IIc}$.

2.2 Evolución del agrietamiento de la matriz bajo carga multiaxial

Para definir la evolución de la degradación es necesario relacionar la tensión aplicada o el estado de deformaciones con la densidad de grietas transversal en la matriz. Esta relación puede obtenerse a partir de la mecánica de fractura. Varios autores, como Tan y Nuismer (1988, 1989), han obtenido una expresión explícita para definir la evolución del agrietamiento transversal de la matriz para estados de tensión uniaxial.

Para parametrizar la carga multiaxial, es decir cuando la lámina es sometida simultáneamente a tracción transversal y a cortante, se define la relación entre deformación transversal y cortante sobre el laminado, ε_{xx} y γ_{xy} respectivamente, llamada *tasa de deformación multiaxial*

$$\kappa = \frac{\gamma_{xy}}{\varepsilon_{xx}} \tag{4}$$

A partir de las expresiones de evolución del agrietamiento para deformaciones uniaxiales de Nuismer y Tan (1988) y la ecuación (4) es posible obtener las relaciones entre la densidad de grietas y la tasa de deformación multiaxial con la deformación transversal y a cortante:

$$\varepsilon_{xx} = \sqrt{2\frac{h^{(1)}G_c\beta}{h}\frac{1}{\left[E_x(\beta)-E_x(2\beta)\right]+\kappa^2\left[G_{xy}(\beta)-G_{xy}(2\beta)\right]}} \tag{5}$$

$$\gamma_{xx} = \sqrt{2\frac{h^{(1)}G_c\beta}{h}\frac{\kappa^2}{\left[E_x(\beta)-E_x(2\beta)\right]+\kappa^2\left[G_{xy}(\beta)-G_{xy}(2\beta)\right]}} \tag{6}$$

donde h es la mitad del grosor del laminado, $h^{(1)}$ es la mitad del grosor del sublaminado 1 y G_c es la energía crítica de fractura en modo mixto.

A partir de (5) y con el caso particular de únicamente deformación transversal, $\kappa = 0$ y $G_c = G_I$, puede obtenerse la relación:

$$A_I = \frac{G_I}{G_c} = \frac{\left[E_x(\beta)-E_x(2\beta)\right]}{\left[E_x(\beta)-E_x(2\beta)\right]+\kappa^2\left[G_{xy}(\beta)-G_{xy}(2\beta)\right]} \tag{7}$$

Por otro lado, la energía crítica de fractura en modo mixto puede ser definida como una adición de la tasa de liberación de energía en modo I y en modo II

$$G_c = G_I + G_{II} \tag{8}$$

Para relacionar las energías en modo I y modo II con la energía crítica de fractura estados de carga multiaxial puede utilizarse el criterio propuesto por Hahn (1983):

$$(1-g)\sqrt{\frac{G_I}{G_{Ic}}} + g\frac{G_I}{G_{Ic}} + \frac{G_{II}}{G_{IIc}} = 1 \tag{9}$$

Operando con las expresiones (7), (8) y (9) se obtiene la energía crítica de fractura en modo mixto como

$$G_c = G_{IIc} + \frac{A_I}{2}\frac{\left(G_{Ic} - G_{IIc}\right)^2}{G_{Ic}}\left(1 - \sqrt{1 + \frac{4}{A_I}\frac{G_{Ic}G_{IIc}}{\left(G_{Ic} - G_{IIc}\right)^2}}\right) \tag{10}$$

donde A_1 es el parámetro que depende tanto de la densidad de grietas transversales como de la relación de deformación multiaxial.

3. MODELO DE DAÑO

3.1 Modelo constitutivo

El modelo constitutivo ha de permitir representar el inicio y la acumulación del daño debido al agrietamiento transversal de la matriz. Para obtener un tensor de flexibilidad parecido al obtenido por el análisis micromecánico, ecuación (2), se define la energía libre de Gibbs como:

$$\begin{aligned}\psi_G = \frac{1}{2}\left(\frac{\sigma_{11}^2}{E_1} + \frac{1}{1-d_2}\frac{\sigma_{22}^2}{E_2} + \frac{1}{1-d_6}\frac{\sigma_{12}^2}{G_{12}} - \left(\frac{\nu_{12}}{E_1} + \frac{\nu_{21}}{E_2}\right)\sigma_{11}\sigma_{22}\right) + \\ + \left(\alpha_{11}\sigma_{11} + \alpha_{22}\sigma_{22}\right)\Delta T\end{aligned} \tag{11}$$

donde d_2 y d_6 son las variables de daño asociadas con la fisuración transversal de la matriz y α_{11} y α_{22} son los coeficientes de expansión térmica en las direcciones longitudinal y transversal.

El modelo propuesto distingue entre daño activo (d_{2+}) y pasivo (d_{2-}), correspondientes a la abertura o el cierre de las grietas respectivamente. La determinación de la variable de daño se basa en la siguiente ecuación:

$$d_2 = d_{2+}\frac{\langle \sigma_{22} \rangle}{|\sigma_{22}|} + d_{2-}\frac{\langle -\sigma_{22} \rangle}{|\sigma_{22}|} \tag{12}$$

donde $\langle x \rangle$ es definido como $\langle x \rangle := \frac{1}{2}\left(x + |x|\right)$.

El modelo constitutivo se puede definir derivando la energía libre de Gibbs respecto al tensor de tensiones:

$$\varepsilon = \frac{\partial \psi_G}{\partial \sigma} = \mathbf{H} : \sigma + \alpha \Delta T \tag{13}$$

donde el tensor de flexibilidad se calcula como $\mathbf{H} = \partial^2 \psi_G / \partial \sigma^2$ y puede ser representado mediante la notación compacta de Voigt como muestra (14). Puede observarse que las variables de daño solo aparecen en los términos H_{22} y H_{66}, únicos términos que, según el modelo micromecánico previamente descrito, dependen de las grietas transversales en la matriz. Por lo tanto, dado que la tensión transversal y el cortante en el plano provocan grietas transversales en la matriz las variables de daño d_2 y d_6 pueden relacionarse con la densidad de grietas.

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \dfrac{1}{E_1} & -\dfrac{\nu_{21}}{E_2} & 0 \\ -\dfrac{\nu_{12}}{E_1} & \dfrac{1}{1-d_2}\dfrac{1}{E_2} & 0 \\ 0 & 0 & \dfrac{1}{1-d_6}\dfrac{1}{G_{12}} \end{bmatrix} \tag{14}$$

Utilizando (2) y (14) las variables de daño se pueden obtenerse como función de β:

$$d_{2+} = 1 - \frac{1}{E_2 H_{22}(\beta)} \qquad d_6 = 1 - \frac{1}{G_{12} H_{66}(\beta)} \tag{15}$$

En las expresiones anteriores puede observarse que cuando el espaciado entre grietas, l, tiende al infinito, o β tiende a cero, las variables de daño son cero.

3.2 Funciones de activación de daño

Los distintos mecanismos de daño pueden predecirse utilizando un conjunto de funciones escalares, F_k, establecidos en términos de las tensiones efectivas y el valor umbral de daño, r:

$$F_k\left[\Phi_k\left(\tilde{\sigma}^t, r^t\right)\right] \le 0 \qquad F_k := \Phi_k\left(\tilde{\sigma}^t\right) - r^t \tag{16}$$

donde el superíndice t índica el instante actual, y r^t es el umbral de daño en el instante t. El daño aparece cuando cualquiera de las funciones Φ_k supere el valor umbral. Se satisface $r^t \ge r^o$ donde r^o es el valor inicial de umbral de daño igual a 1.

Las funciones Φ_k utilizados para predecir el agrietamiento transversal de la matriz están basadas en el criterio de fallo LaRC03. La función de activación para tracción transversal ($\tilde{\sigma}_{22} > 0$) y cortante en el plano ($\gamma_{12} \ne 0$) se define como:

$$F_{T+} := \Phi_{T+}\left(\tilde{\sigma}^t\right) - r^t \le 0 \text{ donde } \Phi_{T+}\left(\tilde{\sigma}^t\right) = \sqrt{(1-g)\frac{\tilde{\sigma}_{22}^t}{Y_{is}^T} + g\left(\frac{\tilde{\sigma}_{22}^t}{Y_{is}^T}\right)^2 + \left(\frac{\tilde{\sigma}_{12}^t}{S_{is}^L}\right)^2} \tag{17}$$

La función de activación para grietas transversales cuando aparece compresión transversal ($\tilde{\sigma}_{22} < 0$) con cortante en el plano ($\gamma_{12} \ne 0$) se define como:

$$F_{T-} := \Phi_{T-}\left(\tilde{\sigma}^t\right) - r^t \le 0 \text{ donde } \Phi_{T-}\left(\tilde{\sigma}^t\right) = \frac{1}{S_{is}^L}\left\langle \left|\tilde{\sigma}_{12}^t\right| + \eta^L \tilde{\sigma}_{22}^t \right\rangle \tag{18}$$

siendo η^L una propiedad del material que depende del ángulo de fractura, α_0 típicamente 53º±3º, que se define como

$$\eta^L \approx -\frac{S_{is}^L \cos 2\alpha_0}{Y^C \cos^2 \alpha_0} \tag{19}$$

Las ecuaciones anteriores pueden predecir de forma precisa el agrietamiento de la matriz. La superficie de fractura, o límite inicial elástico, predicho utilizando las ecuaciones (17) y (18) es mostrado en la Figura 2 junto a datos experimentales.

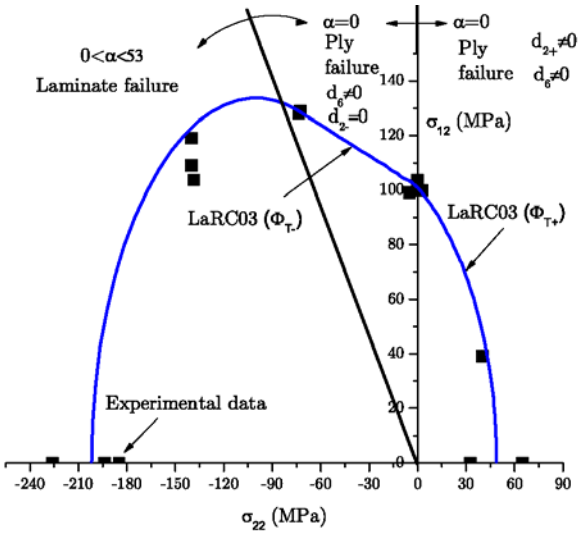


Fig. 2 - Comparación entre predicciones y datos experimentales.

3.3 Funciones de evolución de daño

Utilizando el principio de equivalencia de deformaciones, la tensión efectiva puede ser expresada como función de las deformaciones mediante el tensor de rigidez no dañado

$$\tilde{\sigma} = \mathbf{C}^0 : \varepsilon \tag{20}$$

Las deformaciones y las tensiones efectivas pueden ser establecidas, de acuerdo con las secciones anteriores, en función de la densidad de grietas, β, y de la tasa de deformación multiaxial, κ. Por lo tanto, las funciones de daño F_k pueden ser formuladas como una función de β y κ.

La tasa de deformación multiaxial es una variable dependiente de la deformación, por lo tanto su evolución es libre. Sin embargo la densidad de grietas transversales es una variable de estado y su ley evolución debe estar sujeta a las restricciones termodinámicas. Para satisfacer una disipación positiva la evolución de β debe ser definida como monotónica creciente y se deben de cumplir las condiciones de Kuhn-Tucker para definir el régimen de carga-descarga:

$$\dot{\beta} \geq 0, \qquad F_k\left(\tilde{\sigma}, \beta\right) \leq 0, \qquad \dot{\beta} F_k\left(\tilde{\sigma}, \beta\right) = 0 \tag{21}$$

Utilizando estas condiciones se obtiene una ley de evolución como:

$$\frac{\partial F_k}{\partial \tilde{\sigma}} : \mathbf{C}^0 : \dot{\varepsilon} - \left(\frac{\partial r}{\partial \beta} \dot{\beta} + \frac{\partial r}{\partial \kappa} \dot{\kappa} \right) = 0 \tag{22}$$

Para un determinado paso de carga donde la tasa de deformación multiaxial sea constante a partir de (22) se obtiene la evolución de la densidad de grietas como:

$$\dot{\beta} = \left(\frac{\partial r}{\partial \beta} \right)^{-1} \frac{\partial F_k}{\partial \tilde{\sigma}} : \mathbf{C}^0 : \dot{\varepsilon} \tag{23}$$

4. CONCLUSIONES

Se ha presentado un modelo constitutivo para la predicción de la fisuración transversal de una lámina basado en la evolución de la densidad de grietas. La activación del daño se obtiene por el criterio de fallo LaRC03. Su formulación permite una implementación explicita que puede ser utilizada para predecir el fallo progresivo de un laminado.

AGRADECIMIENTOS
Se agradece el financiamiento por el proyecto el Plan Nacional de I+D MAT2003-09768-C03-01 y por la beca de movilidad 2004BE 00166 de la Generalitat de Catalunya otorgada al primer autor.

REFERENCIAS

CAMANHO, P.P.; DÁVILA, C.G.; PINHO, S.C.; IANNUCCI L., ROBINSON P. ; (2005), Prediction of in-situ strengths and matrix cracking in composites under transverse tension and in-plane shear, *in press, Composites-Part A*.

DÁVILA, C.G. y CAMANHO, P.P. (2003) Failure Criteria for FRP Laminates in Plane Stress, NASA/TM-2003-212663 (NASA Langley Research Center)

DVORAK, G.J.; LAWS, N. y HEJAZI, M. (1985), Analysis of Progressive Matrix Cracking in Composite Laminates I. Thermoelastic Properties of a Ply with Cracks. *Journal of Composites Materials, Vol. 19, pp. 216-234.*

DVORAK, G.J. y LAWS, N. (1987), Analysis of Progressive Matrix Cracking in Composite Laminates II. First Ply Failure. *Journal of Composites Materials, Vol. 21, pp. 309-329.*

HAHN, H. T. (1983)A mixed-mode fracture criterion for composite materials, *Composites Technology Review, Vol. 5, N 1, pp. 26-29.*

LAWS, N., DVORAK, G.J. y HEJAZI, M. (1983), Stiffness changes in unidirectional composites caused by crack systems. *Mechanics of materials, Vol. 2, pp. 123-137.*

MATZENMILLER, A., LUBLINER y TAYLOR, R.L. (1995) A constitutive model for anisotropic damage in fiber-composites, *Mechanics of materials, Vol. 20, pp. 125-152.*

DVORAK, G.J. y LAWS, N. (1987), Analysis of Progressive Matrix Cracking in Composite Laminates II. First Ply Failure. *Journal of Composites Materials, Vol. 21, pp. 309-329.*

NUISMER, R. J. y TAN, S. C. (1988), Constitutive relations of a cracked composite lamina, *Journal of Composite Materials, Vol, 22, N 4, pp. 306-321.*

TAN, S. C. y NUISMER, R. J. (1989), A theory for progressive matrix cracking in composite laminates, *Journal of Composite Materials, Vol. 23, N 10, pp. 1029-1047.*

Tratamiento de imágenes y análisis estadístico de la distribución de fibras en un composite de matriz orgánica

D. Trias, J. Costa, A. Turon*, J. Renart*
AMADE, Universitat de Girona. Escola Politècnica Superior, España

J.E. Hurtado
Universidad Nacional de Colombia. Sede Manizales, Colombia.

R. García
Robótica y visión por computadora, Universitat de Girona. Escola Politècnica Superior, España

RESUMEN

En este trabajo se presenta el desarrollo de una herramienta de caracterización de la distribución de las fibras en un composite, mediante técnicas de estadística espacial. Ésta incluye la adquisición secuencial de imágenes en el microscopio óptico, la combinación (*mosaicking*) de éstas para obtener una imagen de una superficie estadísticamente representativa y su tratamiento digital para determinar las posiciones de las fibras y su forma (indicadora de su orientación con respecto a la superficie de análisis).

A partir de las posiciones de las fibras se obtienen las funciones estadísticas relevantes sobre la distancias entre fibras. Los modelos comúnmente empleados asumen una distribución uniformemente aleatoria, de Poisson, la cual se demuestra no ser completamente adecuada para este material

Como resultado de este análisis se dispone de una información cuantitativa que permite caracterizar el nivel de agrupamiento (posibles concentraciones locales) de las fibras. A su vez, permite construir modelos de tamaño arbitrario de distribución de fibras consecuentes con la información estadística y que pueden ser empleados, por ejemplo, para alimentar modelos micromecánicos en métodos de Monte Carlo para la determinación de las tensiones locales en la matriz.

1. INTRODUCCIÓN

Las dos características morfológicas más importantes de los materiales composites de matriz polimérica reforzados con fibras largas son su heterogeneidad y anisotropía a nivel microscópico. La existencia de dos constituyentes se ha modelado, a menudo, asumiendo una distribución periódica del refuerzo en la matriz. Esta hipótesis ha

permitido definir celdas unitarias del material de reducido tamaño a partir de los cuales se han determinado propiedades macroscópicas del material, tanto elásticas como el comportamiento no-lineal. Existen también modelos constitutivos de doble escala, métodos de homogenización, fundamentados en la hipótesis de periodicidad de la microestructura (Car et al., 2002).

Sin embargo, el análisis microscópico de la sección transversal de un composite muestra que la distribución de fibras no es periódica sino que presenta zonas de mayor concentración, clusters, bolsas de resina, etc. Estas heterogeneidades, a su vez, conllevan niveles de tensión local en la matriz mayores a las que se producirían en una distribución regular y, en consecuencia, son más proclives al daño de lo que se esperaría en una distribución periódica. Es de esperar, pues, que la aparición del daño local en una sección transversal del composite (principalmente: agrietamiento de la matriz, despegue de la interfase entre la fibra y la matriz y rotura longitudinal de la fibra de carbono, *splitting*) dependa en gran medida de la distribución aleatoria del refuerzo.
Este trabajo se enmarca en una línea de investigación que tiene por objetivo poner en relación las solicitaciones macroscópicas del compuesto (tensiones y deformaciones) con la aparición del daño microscópico, teniendo en cuenta la distribución aleatoria de las fibras. Así mismo, se pretende, a partir de la descripción cuantitativa de la naturaleza aleatoria de esta distribución, poder definir la fiabilidad estructural de un componente de manera probabilista, es decir, asignando una cierta probabilidad de fallo a unas solicitaciones determinadas.

Esta comunicación está organizada como sigue. En primer lugar, y a modo de motivación del trabajo, se presenta un resumen de la comparativa entre las concentraciones de tensiones en un elemento de volumen representativo aleatorio y una distribución periódica. Seguidamente, se introducen los métodos experimentales para la adquisición de imágenes microscópicas y su tratamiento con el fin de obtener los datos requeridos de la distribución de fibras. Los resultados se analizan mediante funciones de distribución para la descripción de distancias entre puntos de patrones aleatorios (función de intensidad de segundo orden, $K(h)$, y función de distribución de acoplamiento, $g(h)$). Del análisis se concluye que la distribución de fibras en un composite no se corresponde con una distribución espacial completamente aleatoria (*CSR: Complete Spatial Randomness*), se demuestra la potencialidad de esta técnica como control de calidad de la fabricación de laminados y se establece una correlación cualitativa entre los resultados de la descripción microestructural aleatoria y los del análisis mecánico mediante ensayos de tracción.

2. MOTIVACIÓN

Este apartado pretende responder a la cuestión ¿son las diferencias entre las tensiones que aparecen en una distribución periódica de fibras respecto a las que aparecen en una aleatoria suficientemente significativas como para justificar el estudio experimental de la distribución aleatoria en un composite?. Para contestarla, se ha realizado un estudio comparativo entre dos volúmenes representativos, periódico y aleatorio, con la misma fracción de fibra, $v_f = 0{,}5$, y las mismas propiedades de los constituyentes (para la fibra, E=23000 MPa y ν=0.22 y para la matriz, E=4000 MPa y ν=0.34). El tamaño necesario para que un volumen de material con refuerzo distribuido aleatoriamente sea

considerado como representativo, SRVE (*Statistical Representative Volume Element*), ha sido establecido en un trabajo previo (Trias, 2005), resultando ser de $\delta = 50$ donde $\delta = L/r$ (siendo L la longitud del lado del SRVE y r el radio de la fibra). En el caso de la distribución periódica, el volumen representativo se ha obtenido mediante la repetición en todo el dominio de una celda unitaria cuadrada. El SRVE de la distribución aleatoria se ha generado asumiendo una distribución espacial completamente aleatoria (*CSR*). En ambos casos se ha utilizado la metodología de celda embebida (*Embedded Cell Approach, ECA*) (Brockenborough, 1991) para aplicar las condiciones de contorno y resolver los modelos de elementos finitos (Trias, 2005). Éstos se han solucionado mediante el programa comercial MSC.MARC.

La Figura 1 muestra, a modo de ejemplo, la deformación ε_{22} en el modelo periódico y en el aleatorio. En esta figura ya se observa que el valor máximo de la deformación en el modelo aleatorio es 1.36 veces la del modelo periódico. Estas altas deformaciones aparecen entre las fibras más cercanas entre si y que están alineadas en la dirección del esfuerzo. El análisis cuantitativo de esta comparación se ha llevado a cabo calculando los histogramas correspondientes a ambos modelos para las deformaciones, tensiones, tensiones principales y también para criterios de fallo de la matriz como el criterio de Von Mises o el de densidad de energía dilatacional (Asp et al., 1996).

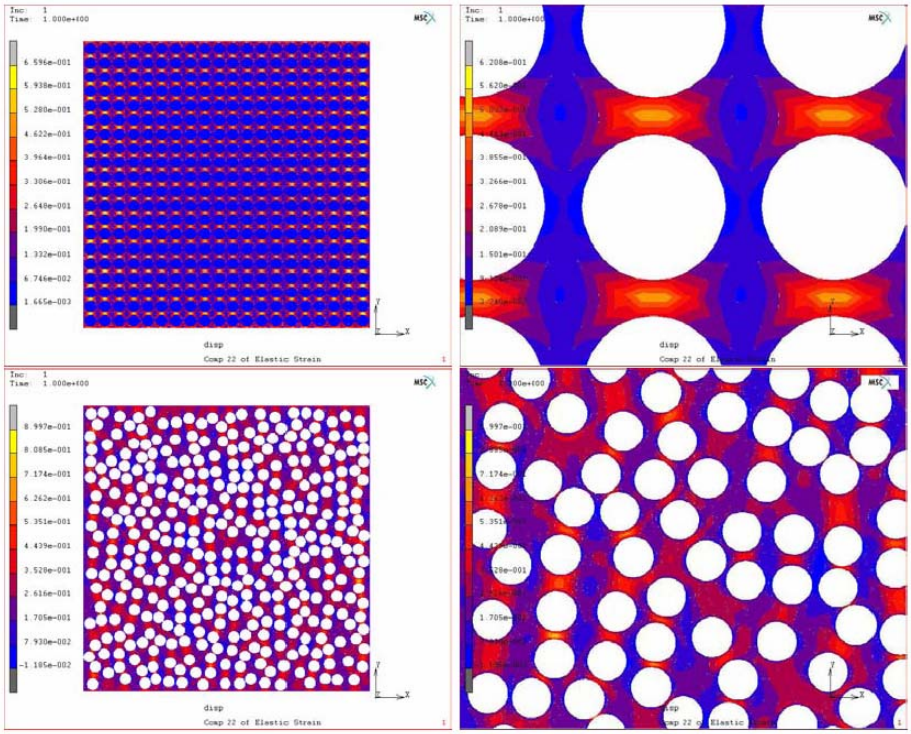


Fig 1 . Distribución de ε_{22} en el modelo periódico y el modelo aleatorio.

El resultado de esta comparación ha mostrado que los valores extremos de los histogramas de las distribuciones aleatorias con considerablemente más elevados que

los de la distribución periódica. A modo de ejemplo, se presenta en la Figura 2 el histograma correspondiente a la densidad de energía dilatacional para el material periódico y el aleatorio.
Como conclusión de este estudio se ha podido constatar que las diferencias más importantes entre uno y otro modelo son las siguientes. El valor máximo de ε_{22} es un 40% mayor en el caso de la distribución aleatoria (conclusión similar a la que se obtiene para σ_{22}). La primera y tercera componente de las tensiones principales son 2 y 1.7 veces mayores respectivamente en la distribución aleatoria que en la periódica. Así mismo el valor de la densidad de energía dilatacional, que puede tomarse como indicador de la posibilidad de fractura, es más del doble en el caso aleatorio que el periódico. Dichas conclusiones justifican, pues, la voluntad de abordar el estudio experimental de la distribución aleatoria de las fibras en un composite.

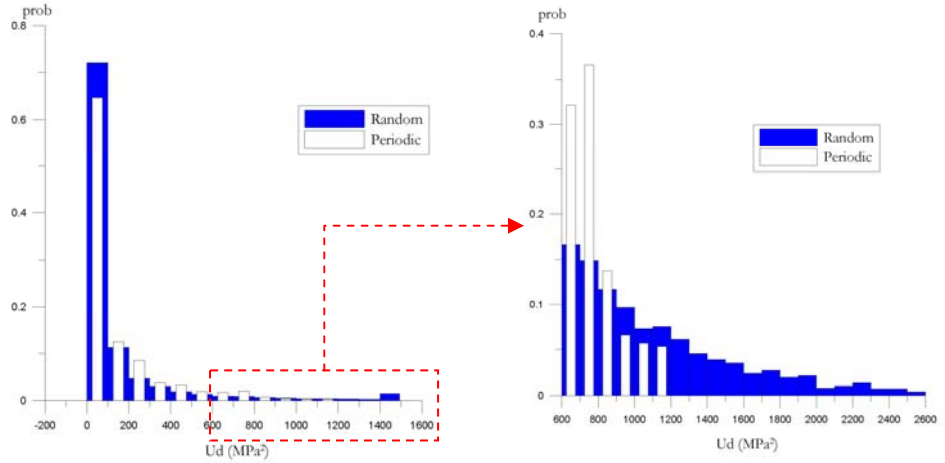


Fig 2. Histogramas de la densidad de energía dilatacional para el modelo periódico y el modelo aleatorio.

3. MÉTODO EXPERIMENTAL

En esta sección se aborda la descripción de las metodologías experimentales utilizadas para analizar la sección transversal de materiales composites de matriz de epoxy reforzada con fibra de carbono con el fin de obtener la información cuantitativa de la aleatoriedad de la distribución del refuerzo.

Los tres materiales investigados han sido proveídos por TUHH (Technische Universität Hamburg-Harburg de Alemania). Todos ellos están reforzados con las mismas fibras (HTA5131 400TEX 6K TO AERO de Tenax) y las matrices de epoxy son RTM-6 y 6376 de Hexcel y 977-2 de Cytec.

Se han preparado muestras para microscopia óptica de cada uno de estos materiales, siguiendo los métodos habituales (muestra embebida en resina, abrasión y pulido). La información sobre la distribución de fibras en el composite se obtendrá a partir de la identificación de los centros de las fibras en las imágenes digitales. Sin embargo, la

obtención de estos datos requiere un tratamiento particular de las imágenes. En primer lugar es necesario componer diversas imágenes para obtener una resultante con una mayor resolución (técnica denominada en inglés como *mosaicking*). La Figura 3 muestra un esquema de este proceso que, en el sistema empleado, se realiza en tiempo real a partir de la imagen adquirida en una cámara de video digital.

Con el fin de identificar cada una de las fibras será necesario binarizar la imagen para que las fibras aparezcan de un color y la matriz de su opuesto. Sin embargo, este proceso requiere que la iluminación de la imagen sea uniforme ya que si no se obtienen binarizaciones erróneas como las de la figura 4a. En cambio, en la figura 4b, la corrección de la iluminación conduce a una buena imagen binarizada.

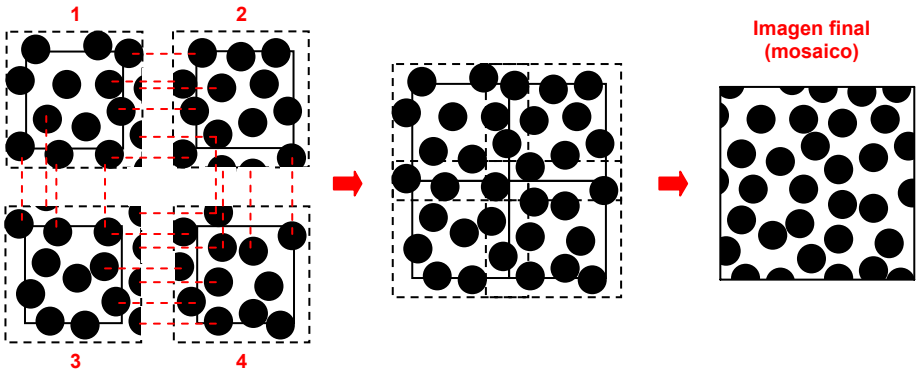


Fig 3. Esquema de la técnica de mosaicking

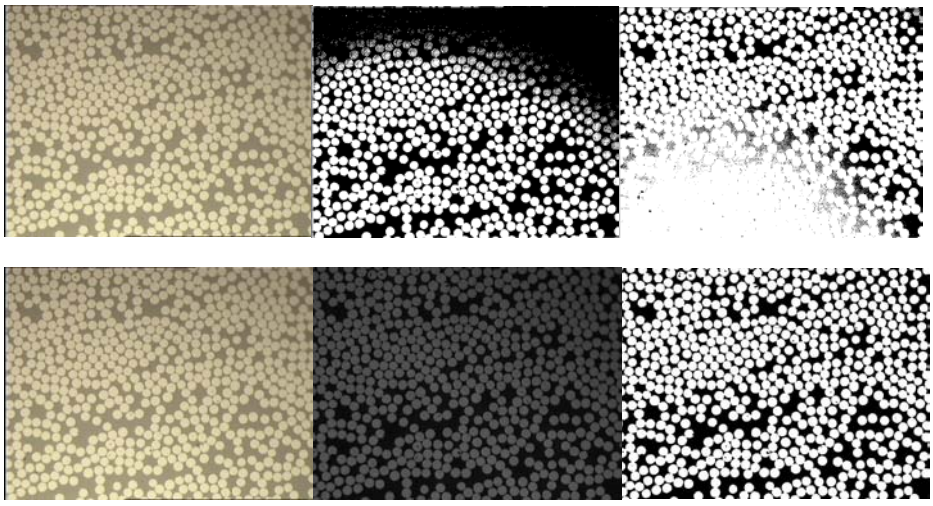


Fig 4. (a) Problemas en la binarización (arriba) y (b) corrección de una iluminación no uniforme (abajo).

Finalmente, para identificar la posición de cada una de las fibras se utiliza una ventana de búsqueda de dimensiones 2α +1. La imagen de la ventana, I_1, se compara con una imagen patrón I_2 (con una fibra de radio r) del mismo tamaño que la ventana. Este proceso se repite punto a punto y se computa el sumatorio de las diferencias al cuadrado (SDC):

$$SDC(x,y)=\sum_{i=-\alpha}^{\alpha}\sum_{j=-\alpha}^{\alpha}(I_1(x_1+i,y_1+j)-I_2(x_2+i,y_2+j))^2$$

donde x_i,y_i denotan las coordenadas del centro de la ventana. Este cómputo, que se realiza iterativamente para evitar, por ejemplo, que dos centros disten una distancia menor que el radio de la fibra, conduce al registro de todos los centros de las fibras.

Se han analizado 40 imágenes de cada uno de los materiales antes mencionados. La Tabla 1, recoge el resumen de los datos de contenido volumétrico en fibra.

	HTA5131/RTM-6	HTA5131/977-2	HTA5131/6376
$\mu(v_f)$	0.5455	0.5410	0.5761
$\sigma(v_f)$	0.2069	0.2105	0.0440

Tabla 1. Media y desviación estándar del contenido volumétrico en fibra para cada uno de los materiales analizados.

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La distribución de fibras se ha analizado mediante la función de distribución de segundo orden, *K(h)*, también denominada función K de Ripley (Ripley, 1976) y mediante la función de distribución de acoplamiento, *g(h)* (Pyrz, 1994):

$$K(h)=\frac{A}{N^2}\sum_{k=1}^{N}\omega_k^{-1}I_k(h)$$

$$g(h)=\frac{1}{2\pi h\rho dh}\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}n_i(h)$$

donde N es el número de puntos en el área observada, A, $I_k(h)$, es el número de puntos en el círculo con centro en uno de los puntos y radio *h,* ω_k es la proporción de dicha circunferencia contenida en el área A; ρ es la densidad de puntos por unidad de área y n_i es el número de puntos que caen dentro de un anillo de radio *h* y grosor *dh*.

Éstas son las funciones más informativas de una distribución aleatoria de puntos por lo que concierne a la interacción entre puntos a relativamente largas distancias. La función de intensidad de segundo orden indica el grado de agregación de una distribución de puntos. Si existen agregados o *clusters* de puntos, la función *K(h)* tiende a estar por encima de la curva correspondiente a una distribución de Poisson. En cambio, una distribución completamente regular estaría por debajo de ella. Por otro lado, la función de distribución de acoplamiento, *g(h)*, describe la intensidad de la ocurrencia de

encontrar inclusiones a unas ciertas distancias. Cuando *h* es elevado (distancias de interacción elevadas) *g(h)* tiende a la unidad para una distribución homogénea. Para una distribución periódica, *g(h)* no tendería a la unidad sino que presentaría picos espaciados según la periodicidad.

Las imágenes obtenidas para cada uno de los materiales aparecen como indistinguibles a la simple observación visual. Sin embargo, el uso de las funciones aleatorias antes mencionadas permite establecer claras diferencias. Por ejemplo, la figura 5 muestra la función de distribución de acoplamiento y la función de intensidad de segundo orden para algunas micrografías de los materiales RTM-6 y 6376. Del análisis de estas figuras se desprende la mayor regularidad del material 6376 en comparación al RTM-6 que presenta un mayor grado de *clusters* de fibras. Las gráficas contienen también las curvas de una distribución de Poisson como referencia de comparación.

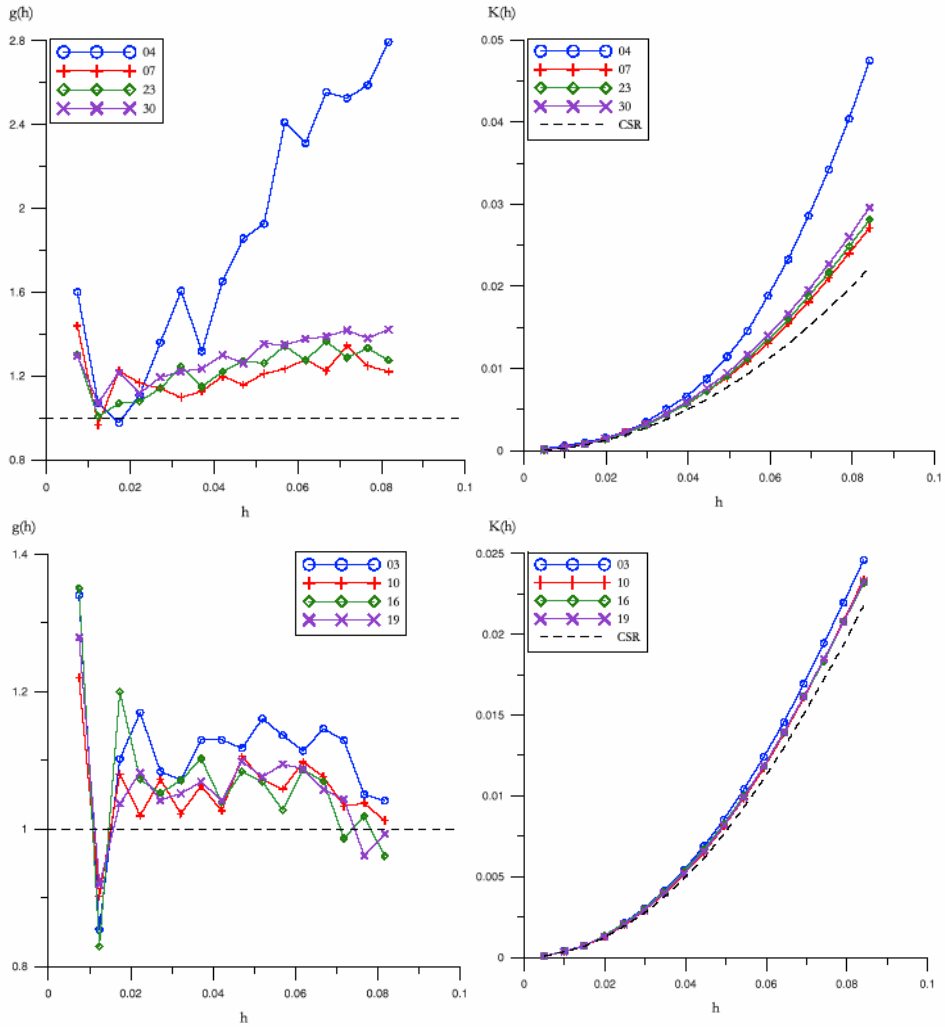


Figura 5. Funciones K(h) y g(h) para algunas muestras de los materiales RTM-6 (arriba) y 6376 (abajo).

Para ilustrar el efecto de la distribución aleatoria de las fibras sobre las propiedades macroscópicas del composite, la siguiente Tabla 2 pone en relación las propiedades mecánicas resultantes de un ensayo de tracción sobre un grupo de probetas de los tres materiales con la dispersión del contenido de fibra de cada uno de ellos. Como se puede observar existe una estrecha correlación entre la variabilidad del contenido en fibra con la variabilidad de resultados experimentales

Material	$\mu(v_f)$	$\sigma(v_f)$	$\mu(\varepsilon^u)$	$\sigma(\varepsilon^u)$
HTA5131/RTM6	0.5455	0.2069	0.0034	0.0063
HTA5131/977-2	0.5410	0.2105	0.0112	0.0099
HTA5131/6376	0.5761	0.0440	0.0081	0.0009

Tabla 2. Comparación de resultados de contenido en fibra y ensayo a tracción

AGRADECIMIENTOS

Las probetas analizadas en este trabajo han sido fabricadas por el TUHH (Technische Universität Hamburg-Harburg) de Alemania bajo la dirección del Dr. Bodo Fiedler.
Los autores hacen constar que este trabajo ha sido financiado por parte del Proyecto del Plan Nacional de I+D MAT2003-09768-C03-01.
El primer autor agradece a la Universitat de Girona la beca BRAE00/02 para la realización del doctorado.

REFERENCIAS

ASP, L.E, BERGLUND, L. A. y TALREJA, R. (1996) A criterion for crack initiation in glassy polymers subjected to a composite-like stress state. *Composites Science and Technology*, 56. pp. 1291-1301.

BROCKENBOROUGH J.R., SURESH S., y WIENECKE H.A. (1991). Deformation of metal-matrix composites with continuous fibres: geometrical effects of fibre distribution and shape. *Acta Metall.*, 39. pp. 735-752.

CAR E., ZALAMEA F., OLLER S., MIQUEL J., y OÑATE E. (2002). Numerical simulation of composite materials: two procedures. *International Journal of Solids and Structures*, 39. pp. 1967-1986.

PYRZ, R. (1994). Quantitative descripition of the microstructure of composites. Part 1: Morphology of unidirectional composite systems. *Composites Science and Technology*, 50. pp. 197-208.

RIPLEY, B.D. (1976). The second-order analysis of stationary point processes. *Journal of Applied Probability*, 13. pp. 255-266.

TRIAS, D. (2005) *Analysis and Simulation of Transverse Random Fracture of Long Fibre Reinforced Composites*. Tesis Doctoral. Departament d'Enginyeria Mecànica i de la Construcció Industrial. Universitat de Girona.

Un método de dos escalas para la simulación probabilística de la sección transversal de un compuesto reforzado con fibras largas

D. Trias, P. Maimí, J. Costa
Análisis y Materiales Avanzados para el Diseño Estructural, Universidad de Girona, España.

B. Fiedler, T. Hobbiebrunken
Polymer Composites, Technische Universität Hamburg-Harburg, Alemania.

J.E. Hurtado
Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales, Colombia.

RESUMEN

El presente trabajo tiene como objeto la obtención de probabilidades de fallo en cualquier punto de la sección transversal de un material compuesto. Para ello se parte de estudios previos sobre la distribución aleatoria de las fibras en el material y sobre el tamaño mínimo que debe tener un Elemento de Volumen Representativo (RVE) de manera que sea también utilizable para la obtención de funciones de distribución de los campos de tensión/deformación y representativo de las distancias entre fibras.

La obtención de la probabilidad de fallo se lleva acabo mediante un método de dos escalas, basado en la resolución de modelos de elementos finitos que reproducen imágenes reales de la micro-escala del material. A partir de estos modelos se obtienen funciones de distribución para los campos de tensión y deformación, y para las variables implicadas en los criterios de fallo a considerar. Los micro-modelos emplean el método de celda embebida o *Embedded Cell Approach* (ECA) y tienen un tamaño mínimo que satisface ciertos criterios de manera que constituyen un Elemento de Volumen Representativo Estadístico (SRVE). Aunque estos modelos se resuelven para valores arbitrarios de las condiciones de contorno, los resultados obtenidos se pueden relacionar con cualquier valor del tensor de deformaciones para cualquier punto de la macro-escala.

La utilización de modelos que representan la aleatoriedad en la distribución de las fibras permite la obtención de funciones de distribución reales de los campos de tensión/ deformación y criterios de fallo y pueden ser utilizadas para la definición de valores últimos de tensión, deformación, invariantes, etc. en el diseño.

1. INTRODUCCIÓN

El análisis de los materiales compuestos reforzados con fibras largas se ha realizado clásicamente utilizando modelos que suponían una distribución periódica de la fibra en

el interior de la matriz (Sanchez-Hubert y Sanchez-Palencia, 1992), pero algunos estudios han mostrado la influencia que puede tener una distribución no-periódica en la distribución de tensiones y deformaciones del material (Brockenborough et al. 1991) (Trias, 2005).

La utilización de un Elemento de Volumen Representativo permite el análisis de microestructuras desde un punto de vista más realista. Para relacionar los valores del campo de tensiones en la microescala y el valor en un punto en la macroescala pueden usarse las expresiones de la teoría de medios efectivos (Zalamea, 2001):

$$\left\langle \sigma_{ij}^{y} \right\rangle = \frac{1}{V} \int_{SRVE} \sigma_{ij}^{y} dy = \sigma_{ij}^{x} \tag{1}$$

$$\left\langle \varepsilon_{ij}^{y} \right\rangle = \frac{1}{V} \int_{SRVE} \varepsilon_{ij}^{y} dy = \sigma_{ij}^{x} \tag{2}$$

Para la determinación del tamaño de este SRVE es necesario analizar aspectos mecánicos: el volumen de fibra, las propiedades efectivas, la condición de Hill (Kröner, 1972):

$$\left\langle \sigma : \varepsilon \right\rangle = \left\langle \sigma \right\rangle : \left\langle \varepsilon \right\rangle \tag{3}$$

Y también aspectos estadísticos: los estadísticos de las componentes de tensión y deformación, las funciones de distribución de tensión y deformación, y las funciones estadísticas de distancias entre fibras. En un trabajo anterior (Trias, 2005) se han analizado todos estos aspectos y se ha determinado el tamaño mínimo que debe tener un modelo de un material compuesto que considere la distribución aleatoria de las fibras para que pueda ser considerado un Elemento de Volumen Representativo Estadístico (SRVE).

2. DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO DE DOS ESCALAS

El presente trabajo muestra un método de dos escalas para el análisis probabilística del fallo de la matriz en láminas unidireccionales. Este método, que se ilustra en la Figura 1, parte de considerar un material compuesto real (con distribución aleatoria de las fibras), la observación microscópica permite construir un Elemento de Volumen Representativo Estadístico (SRVE).

En este nivel microestructural, la única variable considerada aleatoria es la posición de las fibras, siendo las propiedades elásticas y valores críticos de los criterios de fallo, constantes. En la macroescala se supone que el material es homogéneo, pero con propiedades de fallo aleatorias. A este nivel, las propiedades elásticas del compuesto se suponen conocidas. La simulación de la microescala permite la obtención de funciones de distribución para las componentes de tensión y deformación, así como para las variables relacionadas con el criterio de fallo que se desee aplicar.

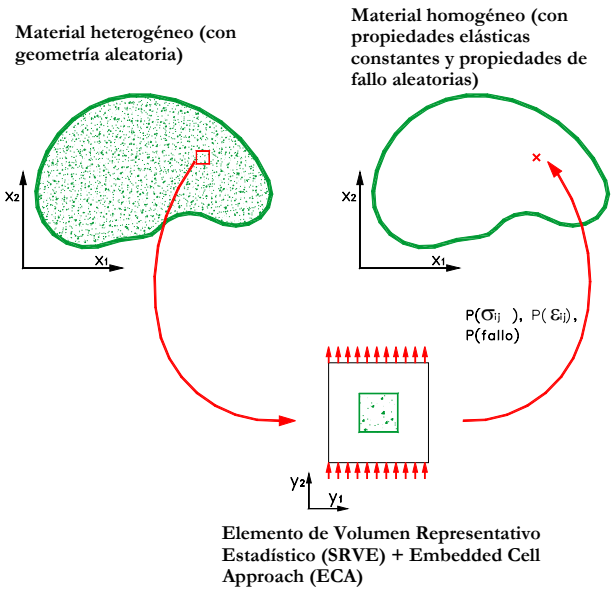


Fig. 1 - Método de dos escalas para el análisis probabilístico del fallo transversal en láminas UD.

3. SIMULACIÓN DE LA MICROESCALA

En un trabajo anterior (Trias, 2005), los autores han mostrado que para que un modelo de elementos finitos de un material compuesto aleatorio pueda considerarse un elemento de volumen representativo de las propiedades mecánicas y estadísticas del material éste debe tener un tamaño como mínimo de $\delta = L/r = 50$. Siendo L la longitud del lado del modelo y r el radio de la fibra.

Para generar realizaciones de la posición de las fibras en un material compuesto se podrían emplear los algoritmos de empaquetamiento compacto aleatorio o *random close packing* (He and Ekere, 2001), que permiten obtener valores de fibra similares a los de materiales reales. Sin embargo, el elevado tiempo requerido para su generación hace que sea más eficiente y más realista la conversión directa de imágenes digitales en modelos de elementos finitos (Trias, 2005), que se esquematiza en la Figura 1. Para esta conversión, es necesario obtener la posición del centro de cada una de las fibras.

Material	Tipo	E (MPa)	ν	Diámetro fibra (mm)
HTA 5131	Fibra C	28000	0.23	6E-3
RTM6	Resina epoxy	2755	0.34	-
977-2	Resina epoxy	2730	0.34	-
6376	Resina epoxy	3630	0.34	-

Tabla 1. Propiedades de los constituyentes.

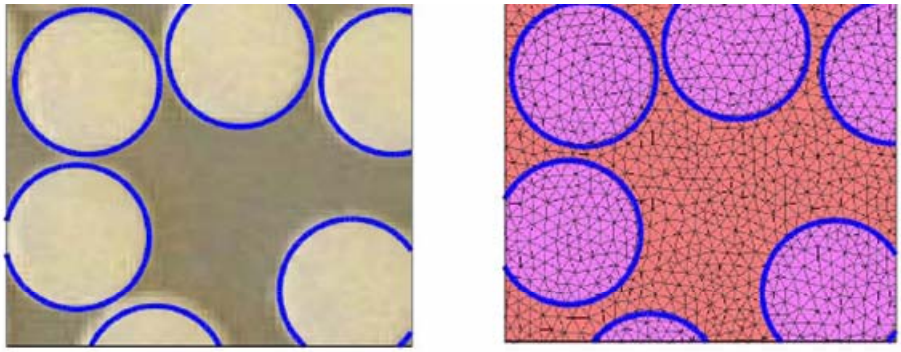


Fig. 2 - Conversión de imágenes digitales en modelos de elementos finitos (detalle).

En la conversión se utilizan los materiales descritos en la Tabla 1, convirtiendo 40 imágenes digitales para cada uno de los materiales. A cada modelo se aplican condiciones de contorno con valor arbitrario. Para la aplicación de las condiciones de contorno, se emplea el *Embedded Cell Approach* (Brockenborough et al. 1991) tal como se ilustra en la Figura 2.

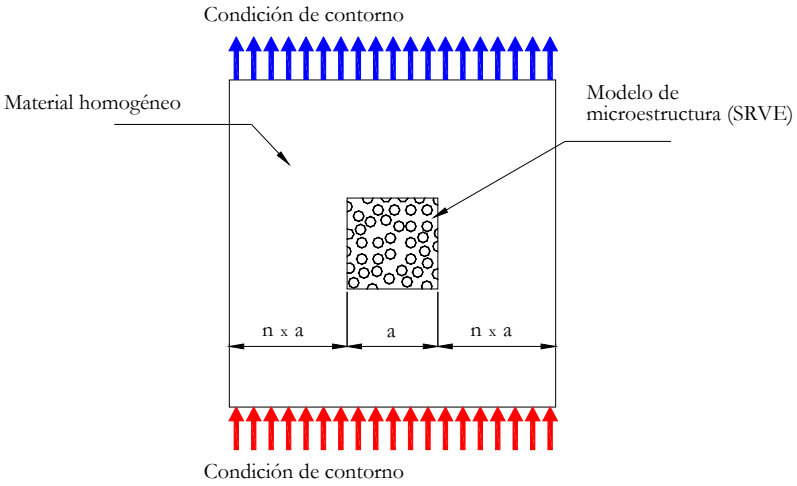


Fig. 3 - Ilustración del Embedded Cell Approach (ECA).

Una vez resuelto cada modelo de elementos, sólo es necesario guardar las siguientes variables:

- $\varepsilon_{ij}^{(m)}(k)$: componentes de deformación para cada nodo *k* en la matriz
- $\sigma_{i}^{(m)}(k)$: componentes principales del tensor de tensiones en cada nodo *k* en la matriz

- $\left\langle \varepsilon_{ij} \right\rangle = \frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N} \varepsilon_{ij}(k)$: valor medio de los componentes del tensor de deformaciones en el compuesto (donde N es el número total de nodos en la malla)
- $\left\langle \sigma_{ij} \right\rangle = \frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N} \sigma_{ij}(k)$: valor medio de los componentes del tensor de tensiones en el compuesto (donde N es el número total de nodos en la malla)

A partir de los valores medios de las componentes de tensión y deformación pueden obtenerse las propiedades elásticas de la lámina:

$$E = E_{22} = \frac{\left\langle \sigma_{22} \right\rangle}{\left\langle \varepsilon_{22} \right\rangle} \tag{4}$$

$$\nu = \nu_{12} = -\frac{\left\langle \varepsilon_{11} \right\rangle}{\left\langle \varepsilon_{22} \right\rangle} \tag{5}$$

Asimismo, cualquier criterio de fallo basado en los componentes de tensión y deformación puede ser calculado, por ejemplo el criterio de la densidad de energía dilatacional (Asp et al, 1996) que predice la iniciación de grietas en la matriz:

$$U_V(k) = \frac{1-2\nu^{(m)}}{6E^{(m)}}\left(\sigma_{11}(k)+\sigma_{22}(k)+\sigma_{33}(k)\right)^2 \tag{6}$$

Las variables guardadas en cada micromodelo pueden ser ajustadas utilizando distribuciones estadísticas. Para las componentes de la deformación puede utilizarse la distribución normal, y para las variables relacionadas con criterios de fallo, la distribución de Weibull. La Tabla 2 muestra el resultado de los ajustes para estas variables, en los tres materiales. Si el ajuste se realiza mediante la distribución normal, el Parámetro 1 corresponde a la media (μ) y el Parámetro 2, a la desviación estándar (σ), mientras que si el ajuste se lleva acabo mediante la distribución de Weibull, el parámetro 1 corresponde a α o parámetro de forma y el parámetro 2 a β o parámetro de escala.

Material	Variable	Ajuste	Parámetro 1	Parámetro 2
HTA 5131/RTM6	σ_{11}	Normal	22.8182	60.4663
	σ_{22}	Normal	248.1615	88.8809
	$(Uv)^{1/2}$	Weibull	2.5238	2.1371
HTA 5131/977-2	σ_{11}	Normal	23.2556	63.9259
	σ_{22}	Normal	250.7342	94.2939
	$(Uv)^{1/2}$	Weibull	2.4021	2.1636
HTA 5131/6376	σ_{11}	Normal	23.8360	64.3095
	σ_{22}	Normal	250.9486	94.4392
	$(Uv)^{1/2}$	Weibull	3.4684	1.7113

Tabla 2. Parámetros de los ajustes de las distribuciones estadísticas.

4. RELACIONES MICRO-MACRO

Las funciones de distribución ajustadas en el apartado anterior describen variables de tensión/deformación obtenidas con valores arbitrarios de las condiciones de contorno, por lo que no son directamente utilizables. Antes, es necesario transformarlas para valores de las condiciones de contorno que se encuentren en un problema en la macroescala. En este apartado se describen las transformaciones necesarias. En las ecuaciones se utilizará la siguiente notación: el superíndice *x* denota la macroescala, el superíndice *y* denota la microescala, mientras que el superíndice *0* denota una variable que se ha obtenido resolviendo el modelo de la microescala, con valores arbitrarios de las condiciones de contorno. En las siguientes transformaciones se emplearán las relaciones de la teoría de medios efectivos mostradas en las ecuaciones (1) y (2).

Para aquellas variables en que se utilice la distribución normal (componentes de tensión y deformación), la transformación de escala es sencilla:

$$\mu = \sigma_{ij}^{x} = \left\langle \sigma_{ij}^{y} \right\rangle = k_{ij} \cdot \left\langle \sigma_{ij}^{0} \right\rangle \tag{7}$$

$$\sigma^2 = \sigma^2(\sigma_{ij}^{y}) = k_{ij}^{\ 2} \cdot \bar{\sigma}^2(\sigma_{ij}^{0}) \tag{8}$$

De manera que una distribución normal de media μ y varianza σ^2 describe la distribución de σ_{ij} en la microescala, en el punto x de la macroescala, con componentes del tensor de tensiones σ_{ij}^{x}.

Para las variables asociadas a criterios de fallos, en los que se ha empleado la distribución de Weibull para el ajuste, es necesaria una transformación de escala de la distribución. En esta transformación debe obtenerse una expresión en función de valores medios de los componentes de tensión y deformación, de manera que puedan aplicarse las expresiones de la teoría de medios. A partir de éstas, se puede verificar que $I_1^x = \left\langle I_1^y \right\rangle$, de manera que la transformación de escala se reduce a la siguiente relación entre los parámetros de la distribución de Weibull:

$$\alpha = \alpha^0 \ , \ \beta = \beta^0 \frac{I_1^x}{\left\langle I_1^0 \right\rangle} \tag{10}$$

5. APLICACIONES

El conocimiento sobre la distribución de tensiones y deformaciones que proporciona el elemento de Volumen Representativo Estadístico (SRVE) puede utilizarse tanto para conocer la probabilidad de fallo, a partir de valores conocidos de los componentes de tensión en la macroescala, como para establecer valores admisibles máximos de dichas componentes de tensión, a partir de una probabilidad de fallo impuesta. Por ejemplo, utilizando el criterio basado en la densidad de energía dilatacional a partir de las transformaciones de escala del apartado anterior y usando los valores críticos obtenidos por Asp et. al (1996), puede establecerse el valor de probabilidad de inicio del daño para cada valor macroscópico de deformación, como muestra la Figura 4.

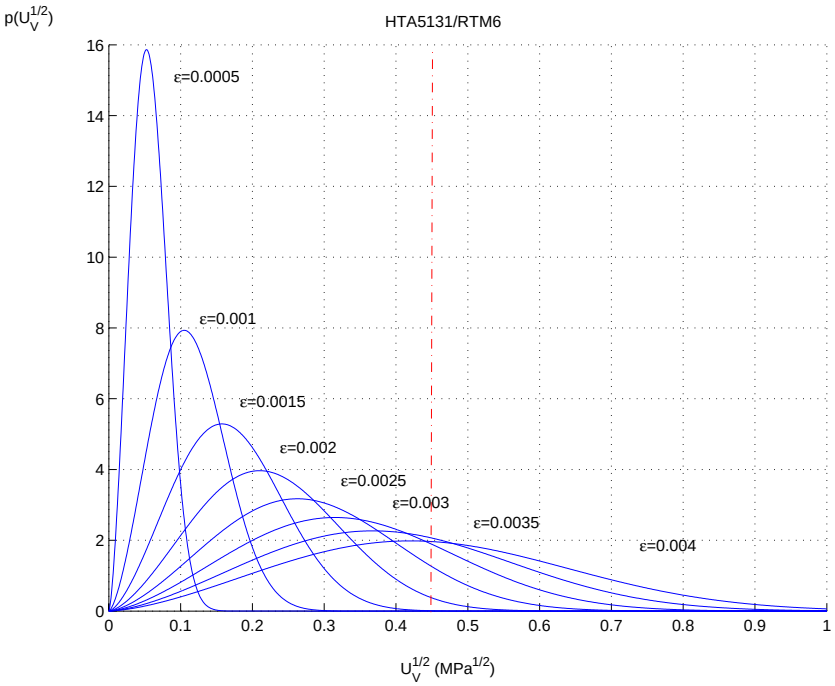


Fig. 4 – Función de densidad de probabilidad (PDF) de Uv para algunos valores de deformación macroscópica.

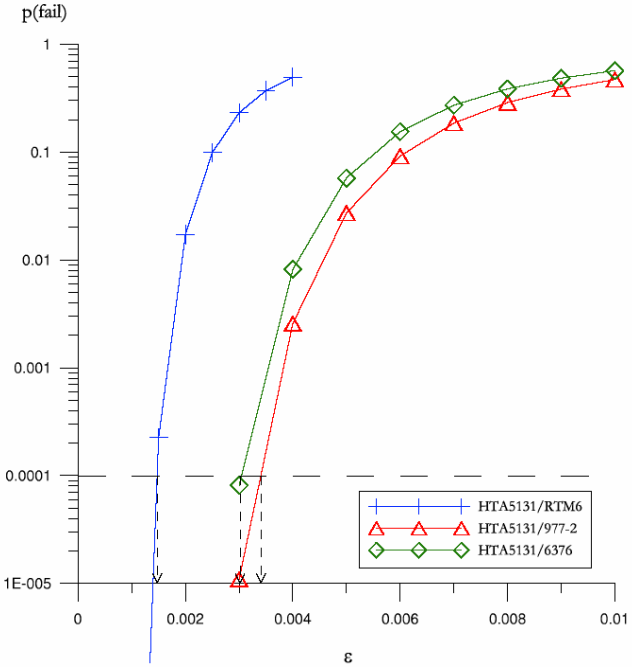


Fig. 5 – Funciones de probabilidad acumulada (CDF) para tres CFRP.

Desde el punto de vista del diseño, también pueden usarse las transformaciones para establecer valores máximos de deformación a partir de un valor máximo de la probabilidad de iniciación de grieta. Esta aplicación se muestra en la Figura 5, donde se impone una probabilidad de inicio de grieta máxima de 0.0001.

AGRADECIMIENTOS
Los autores agradecen la financiación obtenida por parte del Proyecto del Plan Nacional de I+D MAT2003-09768-C03-01. El primer autor agradece a la Universitat de Girona la beca BRAE00/02 para la realización del doctorado.

REFERENCIAS

ASP, L.E. ET AL (1996) A criterion for crack initiation in glassy polymers subjected to a composite-like stress state. *Composites Science and Technology, 56 pp. 1291-1301*.

BROCKENBOROUGH, J.R. ET AL. (1991) Deformation of metal-matrix composites with continuous fibres: geometrical effects of fibre distribution and shape. *Acta Metall, 39(5) pp. 735-751*.

HE, D. y EKERE, N. Structure simulation of concentrated suspensions of hard spherical particles. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 47(1) pp.53-59.

KRÖNER, E. (1972) *Statistical continuum mechanics*. Ed. Springer-Verlag.

SANCHEZ-HUBERT, J. Y SANCHEZ-PALENCIA, E. (1992) *Introduction aux méthodes asymptotiques et à l'homogénéisation*. Ed. Masson.

TRIAS, D. (2005) *Analysis and Simulation of Transverse Random Fracture of Long Fibre Reinforced Composites*. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Mecánica y de la Construcción Industrial. Universitat de Girona.

ZALAMEA, F. (2001) *Tratamiento numérico de Materiales Compuestos mediante la Teoría de Homogeneización*. Tesis Doctoral, Departament de Resistència de materials i Estructures a l'Enginyeria. Universitat Politècnica de Catalunya.

CARACTERIZACIÓN NUMÉRICA DE ESQUINAS MULTIMATERIALES 3-D

J.E. Ortiz, A. Barroso, V. Mantič y F. París

Grupo de Elasticidad y Resistencia de Materiales. Escuela Superior de Ingenieros. Universidad de Sevilla.

RESUMEN

Se presenta un método eficiente para calcular los Factores de Intensidad de Tensiones Generalizados (FITG) asociados a términos de tensión singulares y no-singulares en aristas de esquinas 3-D formadas por la unión de varios materiales. Este método está basado en el concepto de la integral-H. Se modelan 2 esquinas bimateriales en las cuales se calculan los FITGs asociados a los 2 primeros términos del desarrollo asintótico de la solución elástica lineal en el entorno de la arista.

1. INTRODUCCIÓN

Las esquinas formadas por la unión de materiales, generalmente 2 o 3 materiales, son frecuentes en uniones adhesivas de materiales homogéneos o compuestos. El empleo de este tipo de materiales se ha incrementado en forma notable durante las últimas décadas. Sin embargo, el uso de este tipo de uniones en estructuras primarias es limitado por la falta de conocimiento sobre los mecanismos de fallo asociados a la unión adhesiva y criterios de fallo macroscópicos que permitan predecir en forma fiable su resistencia. Los criterios de fallo de esquinas reentrantes que se investigan usualmente están basados en el concepto del FITG, véase por ejemplo Seweryn (1994), Qian y Akisanya (1998) y Labossiere y Dunn (2001) para esquinas en medios homogéneos 2-D, bimateriales 2-D y 3-D, respectivamente. Por todo ello el desarrollo de las metodologías para calcular el FITG de forma eficiente sobre todo en una esquina 3-D es de interés actual.

No todos los métodos para el cálculo del FIT en grietas pueden extenderse para el cálculo del FITG en esquinas, y aunque algunos puedan extenderse, no necesariamente permiten calcular los FITG asociados a términos de tensión de orden superior (Chen et al. 2004). La integral-*H* que permite calcular el FITG en esquinas 2-D, se deriva a partir del segundo teorema de reciprocidad de Betti y de la condición de biortogonalidad entre las familias de autovalores positivos y negativos. Este método ha sido aplicado para el cálculo del FITG en esquinas en medios homogéneos 2-D (Szabó y Babuška**,** 1991) o bimateriales 2-D (Banks-Sills et al. 2002). Para problemas de grietas 3-D una expresión en forma de una integral de superficie fue deducida por Meda y colaboradores (Meda et al. 1998) a partir de la integral-*H*. Todas las metodologías basadas en las integrales conservativas necesariamente requieren de uso de un campo auxiliar. Por su parte, la integral-*H* requiere solamente evaluar las variables naturales como desplazamientos y tensiones, lo cual representa una inherente ventaja de este método y a su vez puede implicar una mejor precisión en comparación con otras integrales de conservación que requieren gradientes de desplazamientos y/o de tensiones. Por otro lado, el Método de los Elementos de Contorno (MEC) es adecuado para la evaluación de las integrales de

conservación. Los desplazamientos y tensiones en puntos internos pueden ser obtenidos por el MEC con alta precisión a partir de las representaciones integrales de contorno en comparación con otras técnicas como elementos finitos.

El presente trabajo ha sido motivado por la necesidad de desarrollar una herramienta numérica para calcular de forma directa y precisa los FITGs asociados a los términos de tensiones singulares y algunos de orden superior a lo largo de la arista en una esquina multimaterial 3-D. Para este propósito se presenta una nueva formulación para la integral-*H*. La expresión independiente del dominio para esta integral es presentada y ha sido implementada usando las ventajas de la solución del MEC. Se han modelado 2 placas bimateriales conteniendo una esquina reentrante cada una de ellas. Se presentan los resultados del FITG asociados a los 2 primeros términos del desarrollo de la solución elástica en la zona circundante a la arista.

2. CAMPO ELÁSTICO EN UNA ESQUINA 3-D

Considérese un sólido 3-D compuesto de dos materiales isótropos elásticos lineales distintos adheridos perfectamente (cumpliéndose las condiciones de equilibrio de tensiones y compatibilidad de desplazamientos en la interfaz bimaterial). El sólido contiene una esquina recta con un ángulo sólido diedro de valor $\phi_1+\phi_2$, ver Figura 1. Se define el sistema de coordenadas cilíndricas (r,θ,z) asociado al sistema de coordenadas cartesianas (x,y,z), ubicado sobre un punto fijo de la arista tal como se muestra en la Figura 1. La expresión general del desarrollo en serie del campo de desplazamiento cercano a la arista de la esquina puede ser escrita en la siguiente forma (Andersson et al., 1995 y Costabel et al., 2004):

$$\mathbf{u}^m(r,\theta,z) = \sum_{p\geq 1}\sum_{j\geq 0} K_{pj}(z) r^{\lambda_p + j} \mathbf{f}_{pj}^m(\theta) \qquad (0 < \lambda_p \leq \lambda_q,\ p \leq q) \tag{1}$$

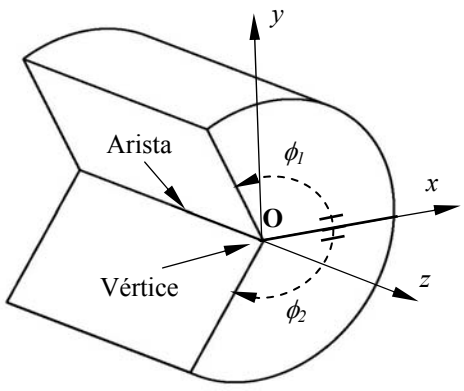


Figura 1: Esquina bimaterial 3-D.

donde $\mathbf{u}^m$ es el vector desplazamiento, el índice m (m=1,2) es el número del material y λ_p+j denota el autovalor de la arista que determina el nivel de singularidad y su correspondiente autofunción $\mathbf{f}_{pj}^m(\theta)$. El K_{pj} representa el FITG de la arista, asociado al autovalor λ_p+j, que depende de la geometría y de la carga externa aplicada. Los autovalores λ_p y las autofunciones $\mathbf{f}_{p0}^m(\theta)$ son extraídas de los problemas 2-D de la esquina bimaterial. Los FITGs y las autofunciones para $j=0$ son denotadas usualmente como K_p y $f_p^m(\theta)$, respectivamente.

3. INTEGRAL INDEPENDIENTE DEL DOMINIO 3-D

La integral-*H* independiente del camino para una esquina 2-D bimaterial establece una relación entre dos soluciones lineales elásticas del problema. Usando esta integral y la condición de biortogonalidad entre las familias de las autofunciones asociadas a los autovalores λ_p positivos y negativos, respectivamente, se demuestra que el FITG asociado a λ_p puede ser determinado. Para el caso 3-D la condición de ortogonalidad no siempre prevalece. Sin embargo, una integral independiente de dominio para el cálculo del FITG a lo largo de la arista de la esquina 3-D ha sido deducida por Ortiz et al. (2005). La expresión final de esta integral adopta la siguiente forma:

$$\overline{K}_p(z_n) = \frac{\int_V \left[\left(\sigma_{ij}\, u'_i - \sigma'_{ij}\, u_i\right) q_{,j}\right] dV}{\int_{-L}^{+L} q_z(z')\, dz'}, \qquad (2)$$

donde u_i y T_i son los vectores desplazamiento y tensión del problema bajo estudio, y u'_i y T'_i los correspondientes vectores desplazamiento y tensión de una solución auxiliar. La evaluación de las integrales se lleva a cabo en un sistema de coordenadas locales (*x', y', z'*) con origen en la posición global en un punto fijo z_n sobre la arista donde el FITG $K_p(z_n)$ es evaluado, y con los ejes *x', y' y z'* paralelos a los ejes *x*, *y* y *z* de la Figura 1, respectivamente. El volumen *V* es un dominio cilíndrico de longitud 2*L* alrededor de la arista conteniendo el punto z_n. La función auxiliar *q* está definida en el dominio *V* como el producto de $q_r(r)$ y $q_z(z')$. La primera de estas funciones tiene valor unitario sobre la arista, cero sobre la superficie cilíndrica del volumen *V* y es suave en el resto del volumen, mientras que la segunda es una función suave entre -L y +L y cero en estos puntos. La aproximación vía (2) para obtener el FITG asociado a λ_p resulta eficiente, si bien se requiere que los llamados términos de "*sombra"* de carácter tridimensional de (1) no afecten la aplicación de la condición de biortogonalidad entre las familias de autofunciones 2-D por lo que se debe verificar que $0<\lambda_p<\lambda_{sing.}+1$ donde $\lambda_{sing.}$ representa el menor exponente singular de λ_p que aparece en la expansión de la serie asintótica de la solución elástica en la vecindad de la arista.

4. EJEMPLOS NUMÉRICOS: ESQUINAS BIMATERIALES

El procedimiento para obtener $K_p(z_n)$ vía la expresión (2) ha sido implementado en la etapa de posprocesamiento de un código del MEC 3-D, los detalles pueden seguirse en Ortiz et al. (2005). Se demuestra la eficiencia de la metodología presentada evaluando los dos primeros FITGs asociados a λ_p en 2 esquinas bimateriales que se detallan a continuación.

4.1 Descripción de los problemas

Se propone calcular los dos primeros FITGs asociados a λ_p en una esquina bimaterial y estudiar la incidencia del cambio del ángulo sólido de la esquina y las propiedades mecánicas sobre el FITG. Para ello se han considerado 2 probetas cuyos ángulos sólidos entre la interfaz bimaterial y la superficie libre son (90º, 120º) y (120º, 120º), que de aquí en adelante se denominaran probetas A y B, respectivamente. Las dimensiones y condiciones de contorno de las probetas se muestran en las Figuras 2 (*a*)

y (*c*). Los módulos elásticos de los materiales son: E_1=208GPa y E_2=22GPa, y los coeficientes de Poisson ν_1=0.3 y ν_2=0.33. Los parámetros de Dundurs α y β del bimaterial son 0.8 y 0.2, respectivamente. Para esta combinación de materiales y ángulos sólidos, los dos primeros exponentes λ_p en la arista de la probeta A son 0.67347 y 1.16748 mientras que estos valores correspondientes a la arista de la probeta B son 0.60619975 y 1.13610937, respectivamente. Adicionalmente, se ensayó una segunda combinación de materiales usando los modelos anteriores. Las propiedades mecánicas son: E_1=70GPa y E_2=3GPa, y ν_1=0.33 y ν_2=0.38 (α=0.915089 y β=0.17455). Con esta nueva combinación de materiales los λ_p son 0.61262 y 1.24756 en la arista de la probeta A, y 0.58078097 y 1.23198660 en la probeta B. Los modelos del MEC consisten en 227 elementos cuadráticos y 1003 nodos y se muestran en las Figuras 2 (*b*) y (*d*).

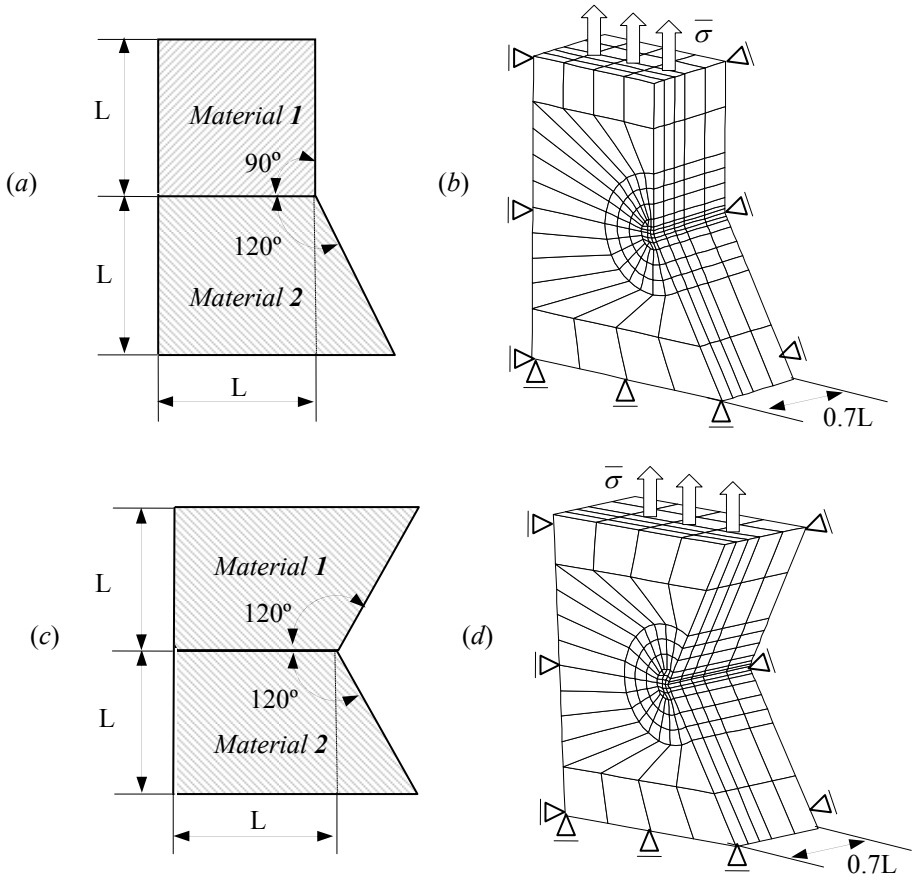


Figura 2: (a) Representación esquemática de la probeta A. (b) Malla en elementos de contorno de la probeta A. (c) Representación esquemática de la probeta B. (d) Malla en elementos de contorno de la probeta B.

4.2 Resultados y discusión

Con el propósito de estimar la precisión de los resultados obtenidos, inicialmente se calculó el FITG asociado al término de tensión singular en la probeta A bajo la condición de deformación plana con α=0.8 y β=0.2. Estos valores se presentan en la Tabla 1 para 3 dominios de integración conjuntamente con la solución publicada por Barroso et al. (2004) usando el método de ajuste por mínimos cuadrados. La diferencia relativa porcentual máxima que se alcanza entre ambas soluciones es 0.8%.

z/t	$K_1/(\overline{\sigma}.L^{1-\lambda})$			
r/L =	0.2	0.3	0.4	Barroso et. al. (2004)
0.000	0.67700	0.67877	0.67938	0.673688
0.500	0.67697	0.67876	0.67938	
1.000	0.67669	0.67853	0.67918	

Tabla 1: Factor de intensidad de tensiones generalizado K_1 en la esquina de la probeta A en deformación plana.

Se define el factor adimensional $a_p(z/t)$ igual a $\overline{K}_p(z/t)/(\overline{\sigma}L^{1-\lambda_p})$, donde $\overline{\sigma}$ es la carga externa aplicada y *L* es una longitud característica de la probeta. Los valores de $a_1(z/t)$ a lo largo de la arista para las probetas A y B se presentan en las Figuras 3 y 5, respectivamente, mientras que los valores de $a_2(z/t)$ en las Figuras 4 y 6, respectivamente. Obsérvese que $a_1(z/t)$ es casi constante a lo largo de la arista para ambas combinaciones de materiales en ambas probetas, y de valor cercano al correspondiente en deformación plana (ver Tabla 1 y Fig. 3, para la probeta A con α=0.8 y β=0.2). En cambio $a_2(z/t)$ presenta un comportamiento casi constante para pequeños valores de *z/t* y tiende a ∞ cuando $z/t \to 1$, ver Figuras 4 y 6. Según Leguillon y Sanchez-Palencia (1999) el FITG $K_1(z/t)$ cerca del vértice de una esquina puede verse afectado por el exponente de singularidad Λ_1 que ocurre en dicho vértice, en general, el FITG $K_p(z/t)$ será afectado por todos los Λ_q con $q \le p$ (Hallström et al., 1997). Cuando algún Λ_I es menor que λ_p, el $K_p(z/t)$ tiende a valores infinitos para posiciones cercanas al vértice o en caso contrario a cero. Debido a que $a_1(z/t)$ es casi constante a lo largo de la arista se puede suponer que $\Lambda_1 \cong \lambda_1$, ver Figura 3. En cambio el comportamiento de la curva $a_2(z/t)$ está controlado en mayor medida por la diferencia (Λ_1-λ_2). Este valor es -0.494 y -0.635 en la probeta A para el primer y segundo bimaterial, respectivamente, suponiéndose la aproximación antes mencionada para Λ_1. Así, $(\Lambda_1 - \lambda_2)$ es menor para el bimaterial con α=0.8 y β=0.2 por lo que su $\overline{K}_2(z/t)$ asociado tiene un valor cada vez mayor cerca del vértice. El mismo análisis puede realizarse en la arista de la probeta B.

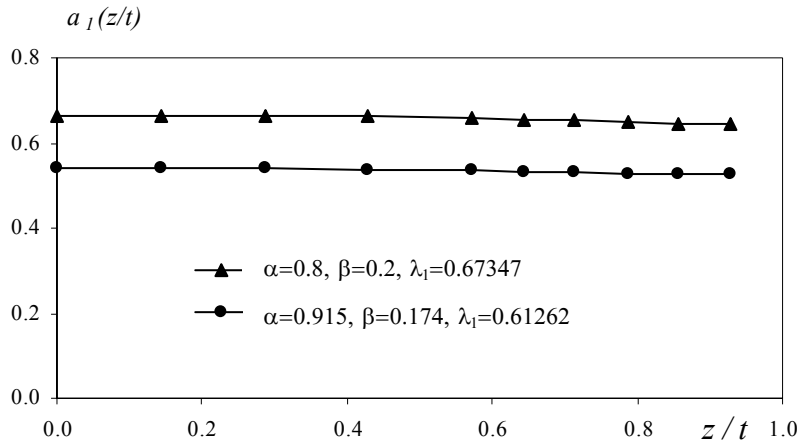


Figura 3: Valores de $a_1(z/t)$ en la esquina bimaterial 3-D, Probeta A.

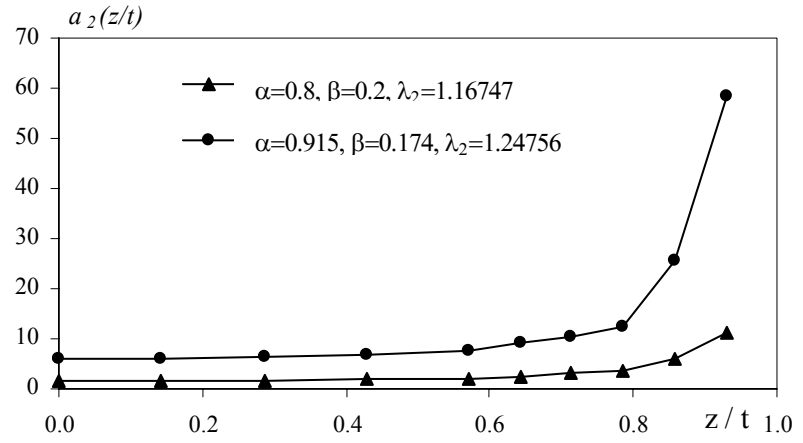


Figura 4: Valores de $a_2(z/t)$ en la esquina bimaterial 3-D, Probeta A.

Es importante hacer notar que cuando $\overline{K}_1(z/t)$ tiende a infinito cerca del vértice, la severidad del orden de la singularidad asociada a dicho vértice es mayor que el correspondiente valor en la arista, por lo que en este caso el vértice de la esquina puede jugar un papel preponderante en la iniciación de grietas. En los problemas de esquinas bimaterial 3-D aquí estudiados, $\overline{K}_1(z/t)$ es casi constante a lo largo de la arista. Sin embargo, los $\overline{K}_2(z/t)$ tienen un valor cada vez más pronunciado para posiciones más cercanas al vértice haciendo que estos términos puedan incidir en mayor grado en el despegue o rotura de este tipo de materiales.

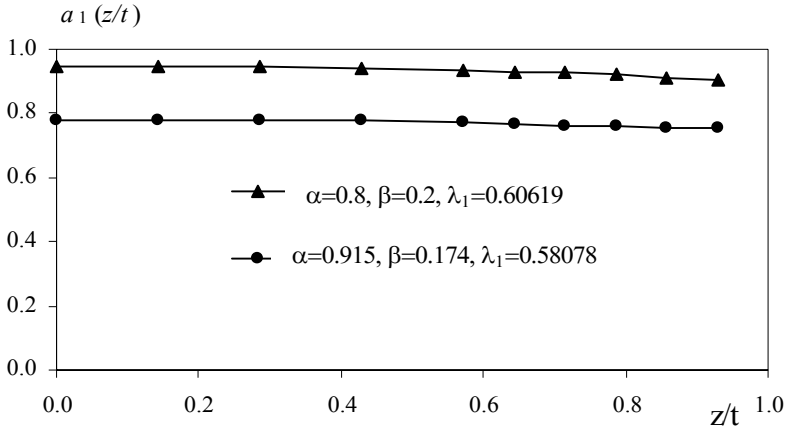


Figura 5: Valores de $a_1(z/t)$ en la esquina bimaterial 3-D, Probeta B.

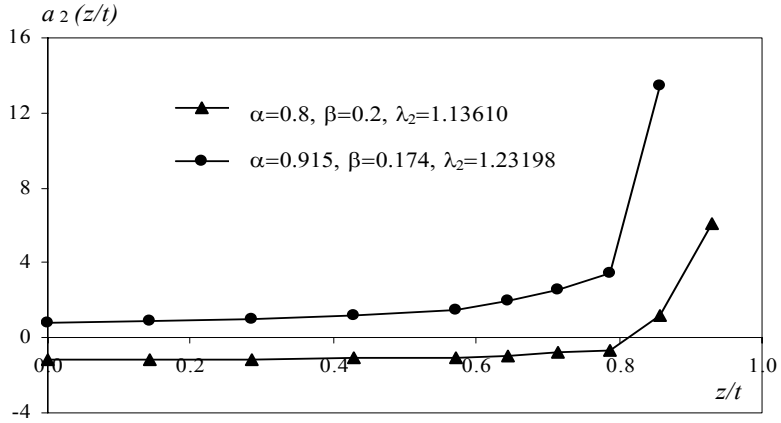


Figura 6: Valores de $a_2(z/t)$ en la esquina bimaterial 3-D, Probeta B.

5. CONCLUSIONES

Se ha presentado la formulación de una integral independiente del dominio para el cálculo de los Factores de Intensidad de Tensiones (FITG) a lo largo de la arista de una esquina 3-D. La formulación propuesta ha sido implementada en la etapa de pos-procesamiento en un código del MEC. En comparación con otros métodos basados en integrales conservativas, solamente se requieren valores de desplazamientos y tensiones en puntos internos y del contorno del sólido. El presente procedimiento es válido para calcular los FITGs $K_p(z)$ asociados al término singular de tensiones así como a los términos de orden superior que verifican la condición $0<\lambda_p<\lambda_{sing.}+1$, donde λ_{sing} representa el exponente singular más bajo en el desarrollo en serie de la solución elástica lineal en el entorno de la arista. El procedimiento desarrollado ha sido empleado para caracterizar esquinas bimateriales. Se han calculado los FITGs $\overline{K}_p(z)$ asociados a los primeros exponentes λ_p en dos esquinas bimateriales, estableciéndose en

general que $\overline{K}_p(z)$ asociados a exponentes superiores de λ_p tienden a valores infinitos para posiciones cerca de un vértice en la esquina 3-D.
Debe enfatizarse que los FITG fueron obtenidos sin usar elementos especiales o mallas muy finas. Así, en primer lugar, ningún requerimiento especial es necesario en el código MEC, la aplicación del MEC estándar es suficiente y, en segundo lugar, se ahorran recursos computacionales así como de tiempo de cálculo.

AGRADECIMIENTOS
El presente trabajo ha sido desarrollado durante la estancia de J.E.O. en la Universidad de Sevilla financiado por el Ministerio Español de Educación, Cultura y Deporte. A.B., V.M. y F.P. agradecen igualmente la financiación del proyecto No. MAT2003-03315 al Ministerio Español de Ciencia y Tecnología.

REFERENCIAS
1. ANDERSSON, B., FALK U., BABUŠKA I. AND PETERSDORFF T.B. (1995). Reliable stress and fracture mechanics analysis of complex components using a *h-p* version of FEM. *International Journal for Numerical Methods in Engineering* 38, 2135-2163.
2. BANKS-SILLS L. (2002). A conservative integral for determining stress intensity factors of a bimaterial notch. *International Journal of Fracture 115*, 1-26.
3. BARROSO A., TORO P., MANTIČ V. AND PARÍS F. (2004). Evaluation of generalized stress intensity factors in anisotropic elastic multimaterial corners. *11th European Conference on Composite Materials*, Rhodas, Grecia. Pag. 1-10.
4. CHEN Y.H. AND LU T.J. (2004). On the path dependence of the J-integral in notch problems. *International Journal of Solids and Structures* 41, 607–618.
5. COSTABEL M., DAUGE M. AND YOSIBASH Z. (2004). A quasi-dual function method for extracting edge stress intensity functions. *SIAM Journal Math. Anal.* 35, 1177-1202.
6. HALLSTRÖM S. AND GRENESTEDT J.L. (1997). Mixed mode fracture of cracks and wedge shaped notches in expanded PVC foam. *International Journal of Fracture* 88, 343-358,
7. LABOSSIERE P.E.W. AND DUNN M.L. (2001). Fracture initiation at three-dimensional bimaterial interface corners. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 49, 609-634.
8. LEGUILLON D. AND SANCHEZ-PALENCIA E. (1999). On 3D cracks intersecting a free surface in laminated composites. *International Journal of Fracture* 99, 25-40.
9. MEDA G., MESSMER T. W. (1998). Sinclair G.B. and Solecki J.S. Path-independent *H*-integral for three-dimensional fracture mechanics. *International Journal of Fracture* 94; 217-234.
10. ORTIZ J.E., MANTIČ V. AND PARÍS F. (2005). A domain-independent integral for computation of stress intensity factors along three-dimensional crack fronts and edges by BEM. Enviado a publicación.
11. QIAN Z.Q. AND AKISANYA A. R. (1998). An experimental investigation of failure initiation in bonded joints. *Acta Material* 46, 14, 4895-4904.
12. SEWERYN A. (1994). Brittle fracture criterion for structures with sharp notches. *Engineering Fracture Mechanics* 47, 673-681.
13. SZABÓ, B.A. AND BABUŠKA, I. (1991). *Finite Element Analysis*, John Wiley & Sons, New York.

Análisis del comportamiento a compresión de un laminado [0,90,0,90] de tejido no ondulado mediante un modelo 3D de elementos finitos

E. Graciani, A. González, F. París
Grupo de Elasticidad y Resistencia de Materiales, Universidad de Sevilla, España

RESUMEN

El presente trabajo está dedicado al análisis numérico del comportamiento a compresión de un laminado $[0, 90]_a$ de tejido no ondulado o non-crimp fabric (NCF). Para ello se ha realizado un modelo tridimensional de elementos finitos del laminado a nivel mesoscópico en el que se han modelado los constituyentes del material, mazos de fibras y paquetes de resina, como entes homogéneos, sin considerar la microestructura que caracteriza a cada uno de ellos. Los resultados obtenidos con este modelo muestran que el mecanismo de fallo a compresión de un laminado de NCF está asociado a la curvatura que presentan los mazos de fibras en este tipo de materiales compuestos, como consecuencia del curado. En efecto, en la zona en que dicha curvatura es máxima aparecen deformaciones tangenciales de diferente signo cuya diferencia crece a medida que la carga de compresión aplicada aumenta hasta que llega un momento en que el material no es capaz de soportarlo y se produce el fallo.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos ofrecen considerables ventajas en aplicaciones en que son necesarios al mismo tiempo gran resistencia y bajo peso debido a las elevadas propiedades específicas que los caracterizan. No obstante, su elevado coste así como su pobre comportamiento ante cargas fuera de su plano han limitado en muchos casos su uso a estructuras secundarias. Para mejorar esto se han desarrollado nuevas tipologías de materiales compuestos, entre las cuales se encuentran los tejidos no ondulados o Non-crimp fabrics (NCF). En relación a los materiales compuestos clásicos, los NCF se sitúan en una posición intermedia entre los laminados unidireccionales y los tejidos ofreciendo mejor resistencia ante cargas fuera del plano que los laminados y mejores propiedades en el plano que los tejidos clásicos. Finalmente se procede a la inyección de la resina y al curado.

La estructura interna de los NCF consiste básicamente en una red de mazos de fibras tejidos entre sí y unidos por matriz. Cada mazo de fibras es un conjunto de fibras colocadas en una sola dirección y unidas entre sí por matriz. Estos mazos se disponen formando láminas que se apilan unas encima de otras, constituyendo los laminados de NCF. En la Figura 1 se muestra un esquema del proceso de fabricación de un NCF y sobre esta figura puede observarse cómo todos los mazos de una misma lámina tienen la misma orientación, pudiendo variar ésta de una lámina a otra, en función de las cargas que el laminado deba resistir.

Una vez colocados los mazos de cada una de las láminas, y con el objetivo de mejorar las propiedades del material ante cargas perpendiculares al plano del laminado, los

mazos se tejen entre sí y también con los mazos del resto de las láminas que forman el laminado.

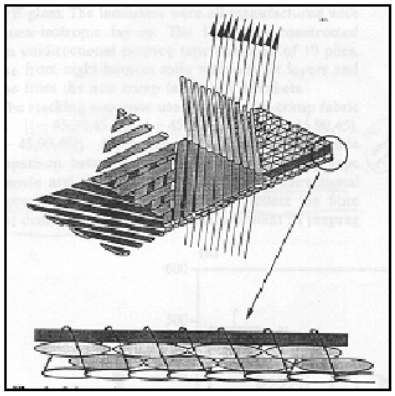


Fig. 1 - Proceso de fabricación de un laminado de NCF, Ávila et al (2001)

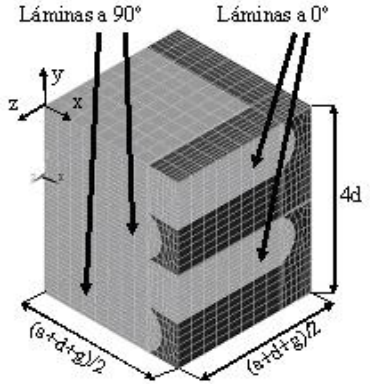


Fig. 2 - Malla de elementos finitos del modelo

La mayor resistencia de un NCF ante cargas fuera del plano se debe al cosido de los mazos y la mejora de las propiedades en el plano se debe a que las ondulaciones que presentan las fibras de un NCF como consecuencia del curado son menores que las ondulaciones de las fibras de un tejido clásico.
Por otro lado, el uso de tecnologías derivadas de la industria textil reduce el coste de fabricación de las piezas de NCF en comparación con los procesos de fabricación de los materiales compuestos tradicionales.
El uso de este nuevo tipo de materiales compuestos en cualquier tipo de aplicación exige el estudio y caracterización de su comportamiento. Precisamente con este propósito de conocer el comportamiento de este tipo de materiales, en el presente estudio se han usado modelos tridimensionales de elementos finitos para analizar numéricamente su comportamiento a compresión.
La exposición del trabajo se ha estructurado como sigue. En el apartado 2 se describe el modelo tridimensional de elementos finitos usado, en el apartado 3 se describen las propiedades mecánicas de los mazos de fibras y de los paquetes de resina que constituyen los NCF y en el apartado 4 se enumeran las condiciones de contorno aplicadas al modelo para generar el estado de compresión. Los resultados obtenidos así como la influencia que sobre ellos tiene la discretización del modelo se exponen en el apartado 5. Finalmente, en el apartado 6 se enumeran las conclusiones obtenidas con el estudio llevado a cabo.

2. MODELO DE ELEMENTOS FINITOS

En el presente trabajo se ha analizado el comportamiento a compresión de un laminado 0/90 antisimétrico de NCF a nivel mesoscópico.
Para realizar esta tarea se ha desarrollado un modelo tridimensional de elementos finitos cuyas características geométricas y mecánicas se describen a continuación y al que se le ha aplicado una carga de compresión en la dirección de los mazos de las láminas a 0º.
Este modelo, representado en la Figura 2, corresponde a la mínima celda unidad de este laminado, de tal forma que repitiéndolo a lo largo de su plano, plano XZ en dicha

figura, es posible obtener un laminado $[0,90]_a$ con las dimensiones que se deseen. En dicha figura, el color claro corresponde a los mazos y el oscuro a la resina.
Los mazos de las láminas a 0º y, por ende, las fibras que los componen, están orientados a lo largo de la dirección X, los mazos de las láminas a 90º están orientados según la dirección Z y la dirección Y corresponde a la dirección a lo largo del espesor del laminado. La primera y la tercera lámina del modelo corresponden a las láminas a 0º del laminado y la segunda y la cuarta a las láminas a 90º. En esta configuración, los ejes X, Y y Z corresponden a las direcciones de ortotropía del laminado.
El programa de elementos finitos usado ha sido ANSYS 8.0, y se ha empleado un elemento sólido lineal con ocho nodos y tres grados de libertad en cada uno de ellos. Estos tres grados de libertad son las traslaciones en las direcciones X, Y y Z.
La geometría y las propiedades mecánicas de los constituyentes se han definido de forma paramétrica, permitiéndose así analizar la influencia que tienen sobre el comportamiento a compresión del laminado. En las Figuras 3 y 4, se han representado los parámetros geométricos que se han usado para definir la geometría del modelo. Concretamente, en la Figura 3 se ha representado la sección longitudinal de un mazo y en la Figura 4 se muestra el tamaño del espacio libre que queda entre dos mazos adyacentes.

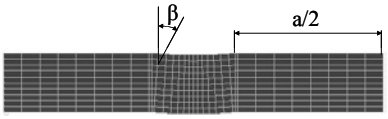


Fig. 3 - Sección longitudinal de un mazo con los parámetros *β* y *a* representados sobre ella.

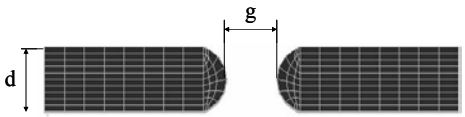


Fig. 4 - Sección transversal de dos medios mazos con los parámetros *d* y *g*.

El parámetro *a* representa la longitud de la parte recta de cada mazo, es decir, la longitud de cada uno de ellos no afectada por la ondulación. El espesor de cada mazo del modelo se ha supuesto igual al espesor de la lámina a la que pertenece, considerándose de esta forma que no existe acumulación de resina entre dos mazos adyacentes de dos láminas contiguas de un laminado. Ambos espesores están representados en el modelo por el parámetro *d*. El parámetro *g* es una medida de las dimensiones del espacio que queda entre cada dos mazos adyacentes de una misma lámina y β es un parámetro angular que representa la curvatura máxima de los mazos.

3. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS CONSTITUYENTES

La resina se ha modelado como un material isótropo elástico y lineal y, como tal, su comportamiento mecánico queda definido al conocer su módulo de elasticidad y su coeficiente de Poisson. Estos valores están indicados en la Tabla 1.
Las propiedades mecánicas de los mazos se han estimado a partir de las propiedades mecánicas de las fibras y la matriz que los constituyen usando la Regla de las Mezclas, (1), (2) y (3).

E_m (GPa)	υ_m
4.5	0.4

Tabla 1.Propiedades mecánicas de la resina.

E_f (GPa)	υ_f	G_f (GPa)
237	0.25	94.8

Tabla 2. Propiedades mecánicas de las fibras.

$$E_{11} = E_f V_f + E_m V_m \; ; \; E_{22} = E_{33} = \frac{E_f E_m}{E_f V_m + E_m V_f} \approx \frac{E_m}{V_m} \tag{1}$$

$$\nu_{12} = \nu_{13} = \nu_f V_f + \nu_m V_m \; ; \; \nu_{23} = \frac{E_{22}}{2G_{23}} - 1 \tag{2}$$

$$G_{12} = G_{13} = G_{23} = \frac{G_f G_m}{G_f V_m + G_m V_f} \approx \frac{G_m}{V_m} \tag{3}$$

Siguiendo los estudios llevados a cabo por Drapier y Wisnom et al (1998) y Drapier y Wisnom et al (1999) sobre el comportamiento a compresión y cortadura de los NCF, en el presente análisis los mazos se han modelado como un material transversalmente isótropo, caracterizado por un comportamiento no lineal a cortadura. Esta no linealidad se ha considerado solamente en dos planos de los mazos, concretamente en los planos 1-2 y 1-3, donde el índice 1 representa la dirección de las fibras y los índices 2 y 3 las direcciones transversales de las mismas.
Esta no linealidad en el comportamiento mecánico de los mazos se ha introducido en el modelo mediante una relación bilineal entre σ_{12} y γ_{12}, y también entre σ_{13} y γ_{13}.
En las Tablas 2 y 3 se indican las propiedades mecánicas de las fibras y los mazos respectivamente.

E_{11} (GPa)	$E_{22}=E_{33}$ (GPa)	$\upsilon_{12}=\upsilon_{13}$	G_{23} (GPa)	υ_{23}	$G_{12}=G_{13}$ (GPa)	
					$0<\sigma_{12},\sigma_{13}<60$MPa	$\sigma_{12},\sigma_{13}>60$MPa
129	9.77	0.32	1.5	0.45	2.5	0.75

Tabla 3. Propiedades mecánicas de los mazos

4. CONDICIONES DE CONTORNO

Las condiciones de contorno impuestas al modelo tienen como finalidad, por un lado, garantizar la compatibilidad del mismo con el resto de la pieza de NCF a la que representa y, por otro, aplicar la carga de compresión.
Con tales objetivos, en las dos caras del modelo paralelas al plano coordenado XY y en una de las caras paralelas al plano YZ, se han impuesto condiciones de simetría. En la otra cara paralela al plano YZ se ha aplicado la carga de compresión. Finalmente, en la arista A mostrada en la Figura 5 se han impedido los desplazamientos en la dirección Y para evitar los desplazamientos como sólido rígido del modelo.
En la Tabla 4 están indicadas las condiciones de contorno impuestas al modelo y en la Figura 5 están representadas dichas condiciones sobre la cara Z=0 del modelo.

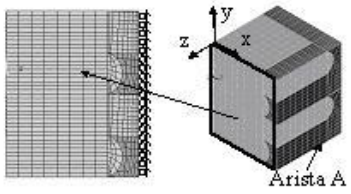


Fig. 5 - Malla de elementos finitos de la cara Z=0 del modelo con las condiciones de contorno aplicadas.

CARAS DEL MODELO	CONDICIONES DE CONTORNO
X=0	Carga de compresión: $\sigma_x=-P$, $\sigma_{xy}=0$, $\sigma_{xz}=0$
X=(a+d+g)/2	$u_x=0$, $\sigma_{xy}=0$, $\sigma_{xz}=0$
Z=0 y Z=-(a+d+g)/2	$u_z=0$, $\sigma_{xz}=0$, $\sigma_{yz}=0$

Tabla 3. Condiciones de contorno impuestas al modelo

5. RESULTADOS

Al interpretar los resultados obtenidos llama especial atención la distribución de las deformaciones de cortadura γ_{xy} en la parte ondulada de los mazos a 0º. En efecto, si se observa la Figura 6, en la que se han representado las deformaciones γ_{xy} en la cara Z=0 del modelo, puede apreciarse que en la parte izquierda de la misma, la correspondiente a la parte en que los mazos están rectos, el mapa de deformaciones es uniforme mientras que en la parte derecha de la misma, correspondiente a la parte en que aparecen los paquetes de resina entre cada dos mazos a 90º y en la que los mazos a 0º están ondulados, aparecen gradientes de deformaciones que las hacen incluso variar de signo.

Para comprender mejor este efecto, que se ha considerado relacionado con el mecanismo de inestabilidad a compresión del laminado, en la Figura 7 se ha representado la evolución de las deformaciones γ_{xy} a lo largo de la dirección A mostrada en dicha figura frente a la coordenada X en dicha dirección, y para dos valores de la carga de compresión aplicada. Puede observarse cómo dicha discontinuidad de las deformaciones aumenta con la carga de compresión.

Puesto que, como se ha dicho, esta discontinuidad de las deformaciones de cortadura γ_{xy} aparece en las zonas del material en que cada mazo de las láminas a 0º se ondula introduciéndose en el paquete de resina que existe entre los dos mazos adyacentes de la lámina a 90º contigua, se puede pensar que dicha discontinuidad es consecuencia de la ondulación de los mazos orientados en la dirección de la carga de compresión, mazos a 0º, de la heterogeneidad del material en dicha zona o de ambos.

Para analizar esto se han desarrollado dos modelos de elementos finitos. En el primero de ellos se ha supuesto que los mazos no están afectados por la ondulación y en el segundo modelo se han eliminado los paquetes de resina sustituyendo el volumen de cada uno de ellos por el material que modela los mazos de la lámina a la que pertenecen. Puede decirse que el segundo modelo corresponde a un "pre-preg" en que las láminas están curvas. En lo que sigue nos referiremos al primer modelo como "modelo sin ondulación" y al segundo como "modelo sin paquetes de resina".

Para visualizar la diferencia de estos modelos entre sí y también con el modelo descrito en el apartado 2, en lo que sigue "modelo con ondulación y paquetes de resina", en la Figura 8 se muestra la malla de elementos finitos de las caras Z=0 de los tres modelos descritos.

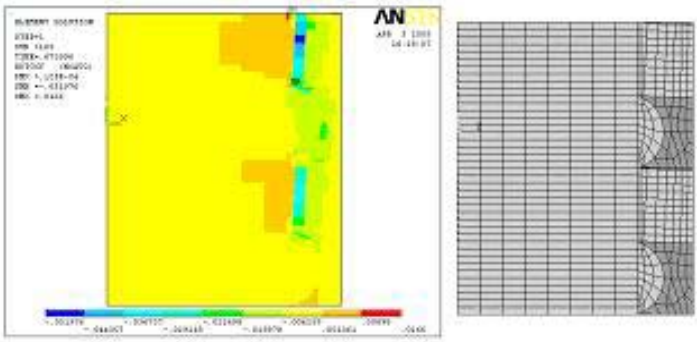


Fig. 6 - Deformaciones de cortadura γ_{xy} a lo largo de la cara Z=0 del modelo y malla de elementos finitos de esa cara

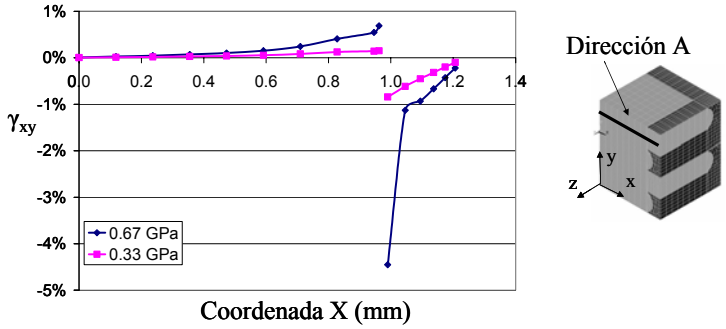


Fig. 7 - Evolución de las deformaciones de cortadura γ_{xy} a lo largo de la dirección A para dos valores de la carga de compresión aplicada.

Con el objetivo de que los tres modelos sólo se diferencien en la existencia de la ondulación de los mazos y de los paquetes de resina, las propiedades mecánicas de los mazos y la resina así como las dimensiones de los modelos se han supuesto iguales en los tres casos.

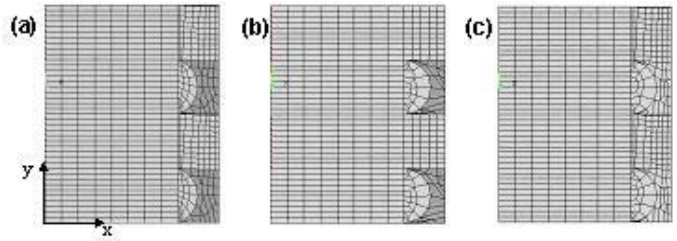


Fig. 8 - Malla de elementos finitos de la cara Z=0 del "modelo con ondulación y paquetes de resina" (a), del "modelo sin ondulación" (b) y del "modelo sin paquetes de resina" (c).

Para comparar los resultados de los tres modelos, en la Figura 9 se han representado las deformaciones de cortadura de los elementos P y M mostrados en dicha figura. Estos elementos están situados sobre la dirección A mostrada en la Figura 7, y corresponden a los elementos en que sucede la discontinuidad por cambio de signo mostrada en esta misma figura.

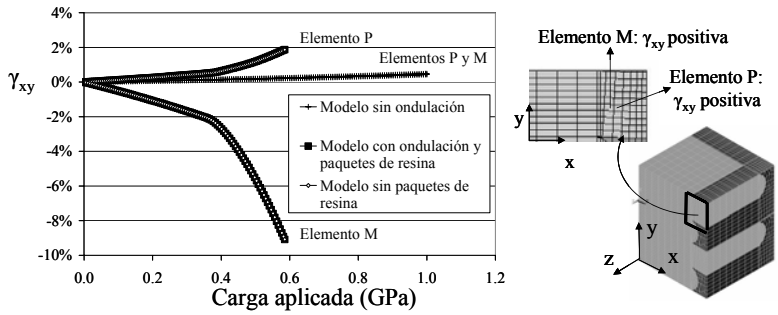


Fig. 9 - Deformación de cortadura de los elementos P y M frente a la carga de compresión aplicada para los tres modelo considerados

En la Figura 9 puede observarse que las curvas correspondientes al "modelo con ondulación y paquetes de resina" y al "modelo sin paquetes de resina" son idénticas entre sí pero diferentes a las correspondientes al "modelo sin ondulación". Obsérvese también que las deformaciones de los puntos P y M de este modelo tienen igual signo. Puede por ello concluirse que es la ondulación de los mazos orientados en la dirección en que se aplica la carga de compresión, la responsable de las discontinuidades de las deformaciones de cortadura.

5.1 Influencia de la discretización del modelo de elementos finitos

Para estudiar la influencia de la discretización del modelo sobre los resultados obtenidos, se ha refinado la malla de elementos finitos de la parte ondulada de los mazos a 0º y se ha cambiado la forma de los paquetes de resina. En la Figura 10 puede apreciarse las diferencias entre las discretizaciones del modelo descrito en el apartado 2, en lo que sigue "modelo con malla gruesa" y del modelo con la malla refinada, en lo que sigue "modelo con malla fina".

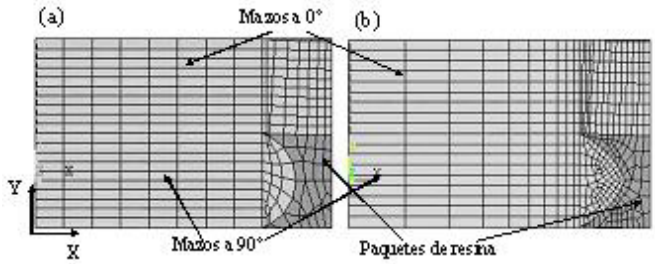


Fig. 10 - Malla de elementos finitos del "modelo con malla gruesa" (a) y el "modelo con malla fina" (b).

Para ilustrar la diferencia de los resultados obtenidos con ambos modelos en la Figura 11 se han representado las deformaciones de cortadura γ_{xy} a lo largo de la dirección A mostrada en dicha figura frente a la coordenada X pudiéndose comprobar que las dos discretizaciones conducen a los mismos resultados.

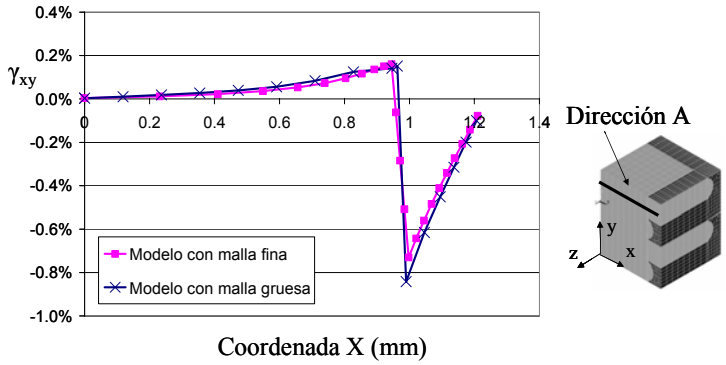


Fig. 11 - Evolución de las deformaciones de cortadura γ_{xy} a lo largo de la dirección A para los dos modelos considerados.

6. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha analizado el comportamiento a compresión de un laminado $[0/90]_a$ de NCF usando un modelo tridimensional de elementos finitos.
Se ha deducido, a partir de la interpretación de los resultados obtenidos con este modelo, que el mecanismo de inestabilidad del material cuando se somete a una carga de compresión en la dirección de los mazos de las láminas a 0º, está asociado al cambio de signo que experimentan las deformaciones γ_{xy} en la zona de ondulación máxima de dichos mazos.
Así mismo, se ha comprobado que este cambio de signo es debido a la ondulación que sufren los mazos como consecuencia del curado. Puede afirmarse por ello, que basándose en los resultados obtenidos, es interesante, desde el punto de vista de obtener NCFs con el mejor comportamiento a compresión posible, usar en su fabricación procedimientos que provoquen la menor ondulación posible de los mazos.

AGRADECIMIENTOS
Los autores quieren agradecer el apoyo recibido por parte de la Unión Europea a través del programa FALCOM, "Failure Performance and Processing Prediction for Enhanced Desing with Non-Crimp Fabrics Composites" con número de contrato G4RD-CT-00694 (V Programa Marco) dentro del cual este trabajo ha sido llevado a cabo.

REFERENCIAS

ÁVILA, R. *Composites manufacturing using non-crimp fabrics (NCF)*, Structure and material center, DERA, Fanborough, HANTS, GU14OLXUK, (2001).
DRAPIER, S. and WISNOM, M.R. (1998), "A finite element investigation of the compressive strength of non-crimp fabric-based composites". Composites Science and Technology 59, pp. 1287-1297.
DRAPIER, S. and WISNOM, M.R. (1999), "A finite element investigation of the interlaminar shear behaviour of non-crimp fabric-based composites". Composites Science and Technology 59, pp. 2351-2362.
FLORES, M., PARÍS, F. and GRACIANI, E. (2003), "3D Modelling of non-crimp fabrics using finite elements". (in Spanish). In Proceedings of the 5th Conference on Composite Materials, AEMAC, pp. 145-152, Zaragoza, Spain.

VALORIZACIÓN DE UN RESIDUO DE NATURALEZA ORGÁNICA PROCEDENTE DEL SECTOR AGRÍCOLA.

M. García de Lomas, M. Frías*, I. Menéndez, M.I. Sánchez de Rojas.

Instituto de Ciencias de las Construcción Eduardo Torroja.CSIC. Departamento de Síntesis, Caracterización y reciclado de materiales. C/Serrano Galvache 4, 28033. Madrid.*e-mail: **mfrias@ietcc.csic.es**

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es estudiar la viabilidad de reciclado de granzas de polietileno de baja densidad de filmes de plásticos procedentes de invernaderos, como árido en la fabricación de hormigones.
Para ello la caracterización del material se lleva a cabo mediante ensayos granulométricos, cálculo de su volumen y densidad real y determinación del coeficiente volumétrico. Además se realizan estudios teóricos de la dosificación de áridos de plástico mediante el método de dosificación de hormigones propuesto por Fuller.
En función de la relación granzas/arena utilizada se puede fabricar una amplia variedad de hormigones con diferentes densidades (incluso hormigones con densidad menor a la unidad), resistencias a compresión y estructura porosa.
Los resultados obtenidos muestran la posibilidad de reutilizar este subproducto industrial como árido en el sector de la construcción, pudiéndose elaborar una amplia gama de hormigones con diferentes prestaciones.

1. INTRODUCCIÓN.

La tecnología actual trata de buscar nuevos materiales rentables que permitan generar el mínimo de contaminantes en residuos y procesos de fabricación. De esta forma es como se ha buscado desde hace tiempo reciclar materiales que aparentemente no tienen un valor añadido, y que sin embargo pueden dar alternativas de uso y funcionalidad, transformando materiales de desecho en productos útiles a la industria y a la sociedad.
Una de las formas de reciclar estos materiales, es buscar aplicaciones concretas de uso que sean factibles con las características de los mismos. Así, la industria cementera ha sido pionera en la reutilización de subproductos industriales incorporándolos a la matriz cementante de diversas maneras como por ejemplo, como adiciones activas o como árido de reciclado en la elaboración de hormigones.
Los filmes de polietileno se utilizan ampliamente en la agricultura para la construcción de invernaderos. El ataque intensivo producido por los factores ambientales (luz, calor, viento y contaminación por tierra) durante varios años, disminuye significativamente las propiedades mecánicas de los filmes de polietileno volviéndose quebradizos. El vertido o la quema incontrolada de estos residuos perjudica el entorno y desprecia recursos valiosos. Una de las opciones que se ha desarrollado para resolver este problema es su recuperación

energética, utilizando estos residuos de filmes como combustible en una central térmica de carbón, siendo esta forma de recuperación ambientalmente viable (Mark et al. 2000).
Una de las alternativas que se está llevando a cabo en la actualidad es la existencia de empresas transformadoras, las cuales reciclan plásticos de deshecho como materia prima para la obtención de nuevos plásticos de diferentes calidades y usos: bolsas de basura, tuberías de conducción de agua etc..
Este proceso industrial como cualquier otro lleva asociado la generación de residuos de plásticos industriales, cuya problemática de vertido sigue siendo un aspecto fundamental para las administraciones públicas con competencias medioambientales. A este respecto las políticas medioambientales dictadas a nivel europeo priorizan la reutilización de los residuos frente al vertido en escombreras. En España, especialmente la Comunidad de Murcia está altamente preocupada por estos temas y por lo cual se están buscando alternativas a los residuos de plástico que se generan actualmente.
En este trabajo, se presenta una alternativa novedosa de estos residuos, la incorporación de estas granzas de polietileno como árido ligero para la fabricación de hormigones.

2. EXPERIMENTAL.

2.1. Caracterización de los materiales.

Los materiales utilizados en este estudio fueron:

- Cemento tipo I-42,5/R.
- Arena de río tipo silíceo con una densidad aparente de 2,54 Kg/dm^3.
- Granzas de polietileno, como árido de reciclado, las cuales fueron suministradas por la empresa ALFAGRAN, con tamaño máximo de árido de 5mm, una densidad real de 0,87 gr/cm^3 determinado según la norma UNE 80103:86, y un coeficiente de volumétrico de 0.15 según la norma UNE 7238:71.

2.2. Caracterización de los áridos utilizados.

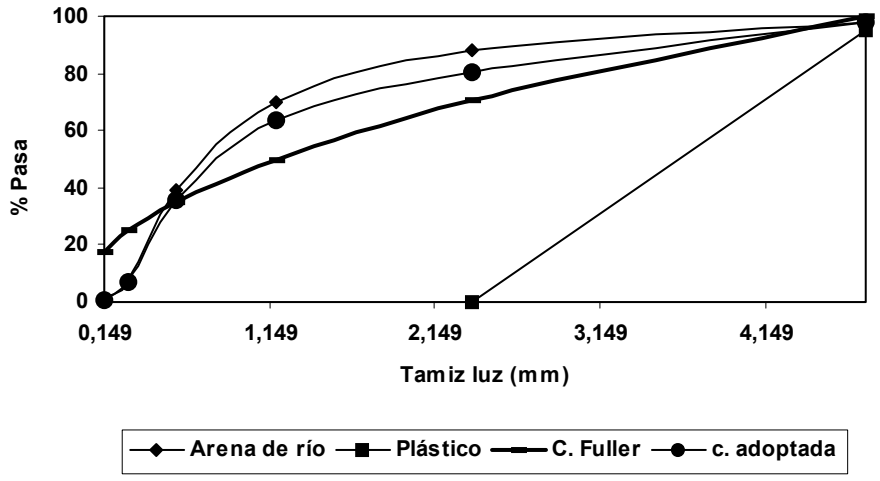


Fig.1- Curva de Fuller y curvas granulométricas de la arena de río y de la granza de plástico.

En la Fig.1. se recogen las curvas granulométricas tanto de la arena utilizada como del material utilizado (granzas de plástico); además se presenta la curva granulométrica teórica en función del tamaño máximo del árido, ya que las probetas elaboradas para este estudio se han considerado como microhormigones, debido a que los tamaños de los áridos no exceden de 5mm de diámetro (c.Fuller) y la curva granulométrica utilizada para la elaboración de los hormigones.

En todas las dosificaciones estudiadas se mantienen constantes la cantidad de cemento (300Kg/m^3 de hormigón), y una consistencia seco-plástica.

2.3. Dosificaciones realizadas.
Para conocer el comportamiento reológico de las diferentes mezclas arena/granza de plástico se ha utilizado el método normalizado de la mesa de sacudidas recogido en la norma UNE 7102:1956. La tabla I recoge las relaciones de agua/cemento mas óptimas para igual consistencia.

Los resultados muestran un aumento de la relación agua/cemento con la disminución del contenido de granzas de plástico. Este hecho pone de manifiesto que debido a las características del material de plástico hay un aumento de los finos procedentes de la arena silícea la cual produce mayor demanda de agua.

% Granza de plástico	%Arena de río	Relación a/c (agua/cemento) calculada
100	0	0,40
89	11	0,425
79	21	0,450
69	31	0,475
59	41	0,500
49	51	0,525
39	61	0,550
29	71	0,575
19	81	0,600
9	91	0,625
0	100	0,650

Tabla I. Relaciones a/c a igual consistencia para las distintas dosificaciones de áridos.

2.4. Estudio del comportamiento de los hormigones elaborados.
Para este estudio, la fabricación de las probetas se lleva a cabo según la norma UNE 83301:1991. Se fabricaron probetas cilíndricas de dimensiones 7,5x15 cm de cada una de las dosificaciones anteriormente mencionadas. El material se amasó en una amasadora de eje vertical durante tres minutos, la compactación se efectuó mediante picado con barra

para evitar así posibles segregaciones entre los componentes del hormigón debido a su baja densidad y forma. Transcurridas 24 horas, se demoldearon las probetas y se sumergieron en agua a 20±2ºC hasta el día de ensayo.

Para la caracterización y comportamiento de las granzas de plástico como árido, este trabajo se centró en el seguimiento de la evolución de las densidades, capacidad de succión de las diferentes matrices y de las resistencias a compresión.

2.4.1. Estudio de las densidades aparentes.
En la Fig.2. se representan los valores de las densidades obtenidas. Se observa que las densidades de las probetas varían entre 0,8 y 2 g/cm^3, dependiendo del porcentaje de granzas añadido. Este hecho hace que los hormigones elaborados con este residuo rebajen considerablemente su densidad.También es importante resaltar la existencia de una buena correlación lineal entre ambos parámetros siendo su factor de correlación (R2) de 0,99.

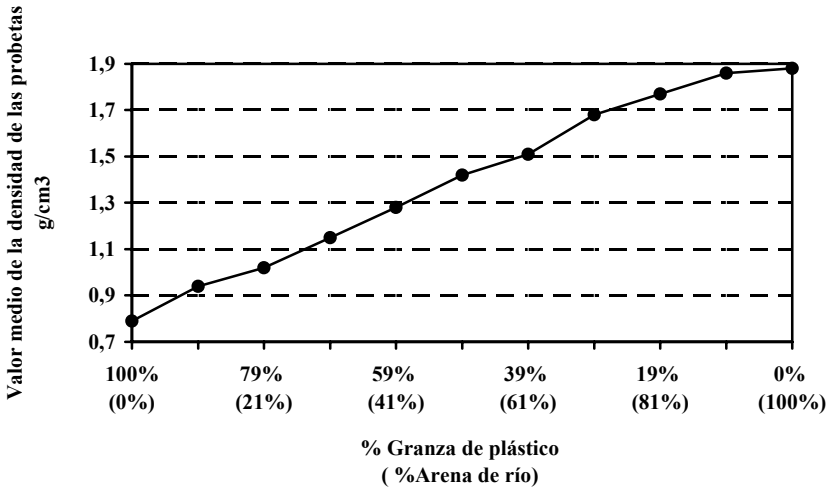


Fig.2- Variación de la densidad de las probetas.

2.4.2. Absorción de agua por inmersión total y porosidad aparente.
La Fig.3. representa la variación de la absorción de agua y la porosidad aparente en función del % de granza de plástico/arena de río. Se puede apreciar que la absorción de agua total no experimenta cambios importantes con la incorporación de granzas como árido. Los valores obtenidos oscilan entre 10 y 15%, es decir, en un ± 2,5% del valor medio obtenido de todas las dosificaciones ensayadas.

En cuanto a la porosidad aparente, los valores aumentan con la disminución de los áridos de granza, alcanzándose un valor máximo del 23,5% en el caso de las probetas elaboradas con el 100% de arena de río. Este aumento de la porosidad aparente con el contenido de arena de río tiene su justificación en el aumento de la relación agua/cemento para mantener constante la consistencia seco-plástica en todas las dosificaciones, debido al aumento del contenido de finos al disminuir la relación granzas/arena de río.

Para el caso de la absorción total no existe una relación directa con el contenido de granzas siendo su factor de correlación (R2) de 0,044. Sin embargo el contenido de granzas muestra una estrecha relación con los valores de la porosidad aparente, como refleja el valor del factor de correlación (R2), siendo en este caso de 0,9.

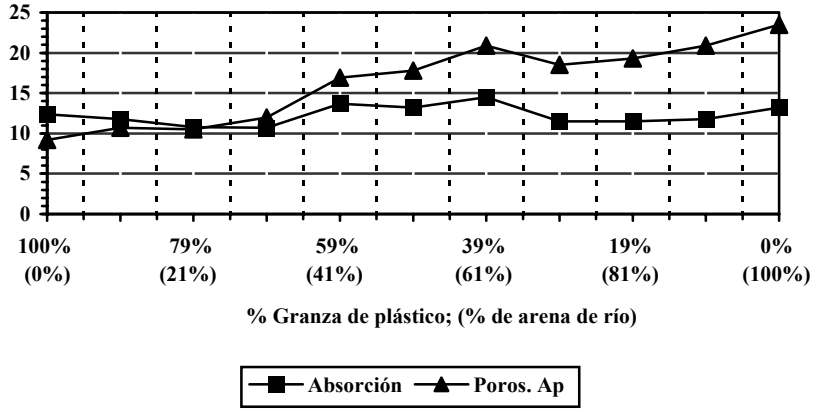


Fig. 3. Variación de la absorción de agua y la porosidad aparente.

2.4.3. Absorción de agua por capilaridad.
En la Fig.4. se muestra los valores de absorción de agua por capilaridad (succión) en función del porcentaje de arena incorporado para los tiempos de ensayo de 1 minuto y 24 horas. Calculado según el método recomendado por la RILEM (Test nºII. 6).

Se observa claramente pequeñas oscilaciones de los valores, moviéndose en un estrecho intervalo de succión de agua. Así, oscilaciones máximas de 0,5g/cm^2 se detectan para tiempos de exposición de 24 horas y, de sólo 0,15g/cm2 para el caso de 1 minuto, en aquellos hormigones elaborados hasta un 61% de arena. Para hormigones con un 71, 81 y 91% de arena se observa una disminución de la cantidad de agua succionada. Este fenómeno podría estar relacionado con un posible comportamiento de las granzas de plástico, cuando se encuentran en pequeñas cantidades con respecto a la arena de río,(similar a los aditivos aireantes) actuando como cámaras de aire y no permitiendo o retrasando la absorción de agua a través de la red capilar en los primeros momentos de exposición (1 minuto).

Por lo tanto, hasta el 61% de arena, los valores de succión muestran un comportamiento muy similar con pequeñas oscilaciones de ganancia de peso. Sin embargo, a medida que la relación granza/arena disminuye (mayor que el 61% de arena) se detecta una importante disminución de los valores de succión, aumentando de nuevo en las probetas con un 100% de arena. El mismo fenómeno se observa cuando el tiempo de succión se aumenta a 24 horas pero de una manera menos pronunciada.

Esta diferente capacidad de succión de agua de los hormigones bajo estudio, esta relacionada con las diferentes microestructuras de dichos hormigones, en función de la

relación granza/arena y como consecuencia de esto de la red capilar .

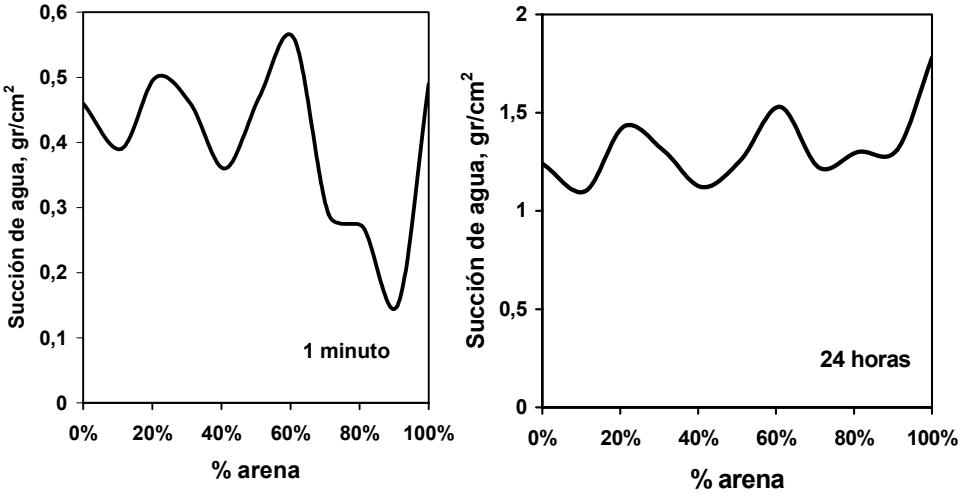


Fig.4. Variación de la succión de agua.

2.4.4. Resistencias mecánicas.
En la Fig.5. se representan los valores medios de las resistencias a compresión frente al % de granza incorporado, a las edades de 7 y 28 días de tiempo de hidratación, determinadas según norma la norma UNE 83304:1984.

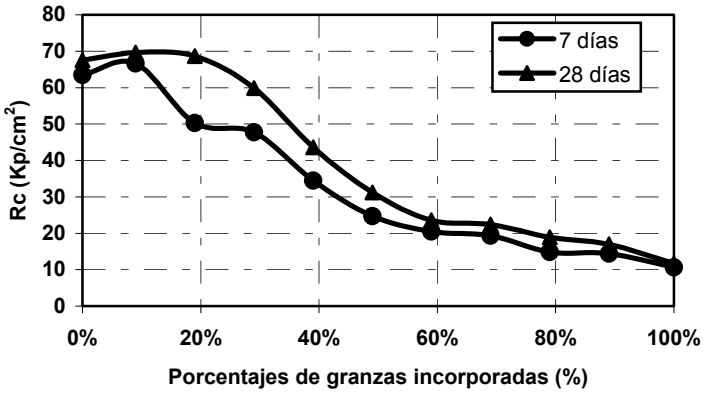


Fig.5. Variación de la resistencia a compresión.

En ella se puede apreciar que los valores de resistencias a compresión (Rc) a 7 y 28 días de curado muestran una evolución muy similar, las resistencias aumentan con la disminución del contenido de granzas de plástico. Entre 60 y 100% de granzas, los valores a 28 días son muy parecido a los conseguidos a 7 días. Esto significa que la ganacia de resistencias ocurre

en los primeros días de hidratación (hasta 7 días); sin embargo, entre 7 y 28 días las probetas elaboradas con árido de granzas no sufren importantes cambios.

Por debajo de este porcentaje (menor que 60%) se aprecia un aumento moderado de las resistencias a 28 días con respecto a 7 días. Esto es debido a que en la mezcla predomina la arena de río como árido y cuyo comportamiento es más similar al hormigón tradicional.

3. CONCLUSIONES.

A la vista de los resultados obtenidos en el presente estudio, se puede poner de manifiesto que:

1. Las granzas de plástico como árido de reciclado se caracterizan por presentar una granulometría muy uniforme (entre 2,5 y 5 mm de tamaño de partícula), de poca densidad (<1 gr/cm^3) y con un coeficiente de forma muy bajo (0,1).
2. Con los ensayos llevados a cabo en el laboratorio de ensayos físicos: aspecto visual, amasado, compactación, etc. se puede afirmar que las granzas de plástico pueden ser utilizadas como árido de reciclado en distintas proporciones, sin presentar grandes inconvenientes que puedan evitar su utilización como árido ligero.
3. Los estudios también han puesto de manifiesto que la sustitución de granzas por arena de río no afecta de una manera importante en la capacidad de absorción total de agua, valores medios obtenidos para todas las dosificaciones ensayadas se encuentran entre 10,7 y 14,5%, no encontrándose una clara tendencia entre estos valores y el contenido de granzas. Sin embargo, para el caso de la porosidad aparente, se ha detectado una relación lineal (R^2= 0,9) entre el contenido de granzas y dicha porosidad, como era de esperar ya que la densidad aparente del material varía en función del contenido de granzas; mientras que la absorción total se mantiene prácticamente constante como se ha comentado.
4. En cuanto a la capacidad de succión de agua por los hormigones a corto plazo (1minuto y 24 horas) los estudios llevados a cabo muestran comportamientos similares a lo sucedido con los valores de absorción total de agua. Valores muy similares son obtenidos en todos los casos, indistintamente del contenido de granzas. Solo para el caso de hormigones elaborados con un contenido menor al 39% de granzas, se observa una ligera disminución de los valores de succión de agua a 1 minuto de ensayo.
5. En función de la relación granzas/arena utilizada se puede obtener una amplia variedad de hormigones con diferentes densidades (incluso hormigones con densidades inferiores a la unidad), resistencias a compresión y estructura porosa. Esta relación estará estrechamente relacionada con la aplicación final del hormigón

A pesar de la viabilidad de reutilizar granzas de plástico como árido en el sector de la construcción y debido a la amplia gama de hormigones que se pueden elaborar con estos subproductos industriales con diferentes propiedades, serían necesario investigaciones posteriores que permitan conocer y fijar las condiciones de elaboración y durabilidad con el objeto de obtener hormigones con máximas prestaciones en función de su uso final, teniendo en cuenta que este material plástico se puede considerar con un árido ligero.

AGRADECIMIENTOS.

Los autores desean agradecer al Sr. Jesús Bueno de la empresa ALGAGRAN, S.L. por su ayuda económica para la realización de esta investigación.

BIBLIOGRAFÍA.

MARK, F. Y RODRÍGUEZ, J. (2000). Recuperación Energética de Residuos de Filmes de Polietileno de Invernadero: co-combustión en una central térmica de carbón pulverizado. *Informe técnico de APME (Association of Plasitcs Manufacturers in Europe).*
UNE 7238:1971. "Determinación del coeficiente de forma del árido grueso empleado en la fabricación de hormigones".
UNE 80103:1986. "Métodos de ensayo de cementos. Ensayos físicos. Determinación de la densidad real mediante el volumenómetro de Le Chatelier".
UNE 7102:1956. "Determinación de un índice de consistencia de los hormigones frescos, por medio de la mesa de sacudidas".
UNE 83301:1991. "Ensayos de hormigón. Fabricación y conservación de probetas".
RILEM. Test nºII. 6. "Water absortion coefficient". Materials and structures. mai-jun 1980. Nº75.
UNE 83304:1984. "Ensayos de hormigón. Rotura por compresión".

¿Hormigones conductores, hormigones inteligentes?

P. Garcés, L.Gª Andión
Departamento de Ingeniería de la Construcción, Obras Públicas e Infr. Urbana.
Universidad de Alicante. Ap. Correos 99. 03080 Alicante, España.

E. Zornoza
Grupo de Investigación en Química de los Materiales de Construcción (GIQUIMA).
Departamento de Ingeniería de la Construcción. Universidad Politécnica de Valencia.
Camino de Vera s/n 46071 Valencia, España.

RESUMEN

Se han realizado probetas prismáticas de 40x40x160 mm de pasta de cemento con adición de 1% de fibra de carbono para estudiar diferentes aspectos de su comportamiento piezoresistivo. Las probetas se han sometido a ensayos cíclicos de compresión axial al tiempo que se registraban los cambios en la resistencia eléctrica en volumen de las probetas. Se ha estudiado la forma más adecuada de realizar las medidas de resistencia eléctrica en las probetas. Se ha estudiado la repetibilidad de las medidas entre ensayos y a lo largo de un mismo ensayo, a través de la variación porcentual de la resistencia eléctrica en función de la deformación unitaria (*gage factor*). También se ha estudiado la dependencia del *gage factor* observado en función de la humedad relativa del ambiente de conservación de la probeta.

1. INTRODUCCIÓN

La necesidad de que una estructura sea capaz de aportar funciones no estructurales manteniendo unas buenas propiedades estructurales, es una realidad que está siendo reconocida de forma creciente (Cheng et al. 1996). La capacidad de un material estructural para ser sensible a sus propias deformaciones por estar sometido a un esfuerzo (sin ningún sensor embebido o adherido al mismo) es indudablemente interesante a la hora de plantear una estructura inteligente. Aplicaciones específicas incluirían el control de la vibración estructural, monitorización del tráfico, pesado, monitorización de la ocupación en un habitáculo, seguridad de edificios, etc.

Materiales cementicios autosensibles serían materiales compuestos de base cementicia con un comportamiento fuertemente piezoresistivo debido a la presencia de fibras eléctricamente conductoras (Chung 2002, Wen et al. 2001, Chen et al. 1993, Reza et al. 2003, Yao et al. 2003).

La piezoresitividad se refiere al cambio en la resistencia eléctrica en volumen de la estructura al ser sometida a un esfuerzo a tracción o a compresión. Dicha piezo-resistividad viene caracterizada por el cambio fraccional de resistencia eléctrica por unidad de esfuerzo.

En este trabajo se ha estudiado el efecto del método de medida a la hora de determinar cómo influye y cuál es más idóneo. Otro parámetro estudiado es la repetibilidad de los

ensayos realizados ya que es necesario obtener una respuesta estable. Por último se estudió la influencia de la humedad relativa del ambiente de las probetas para evaluar si influye en el comportamiento piezoeléctrico de los sistemas.

2. EXPERIMENTAL

Material y preparación de probetas. Se han fabricado probetas de pasta de cemento con fibra de carbono de dimensiones 40x40x160 mm. La relación a/c ha sido de 0,5. La adición de fibra de carbono ha sido de un 1% de fibra de carbono respecto a la masa de cemento. La longitud de las fibras es, aproximadamente, de 10 mm. El cemento empleado es CEM II 32,5 N B-L. Las probetas elaborados se curaron en agua durante 28 días antes de ser ensayadas. Para los ensayos realizados a distintas humedades se conservaron las probetas en el ambiente correspondiente hasta pesada constante, antes de ser sometidas a ensayo. Una vez curada la probeta se añadían las conexiones eléctricas que permitieran realizar las medidas de resistencia eléctrica. Para ello se pintaron perimetralmente unas bandas con pintura rica en plata sobre las que se superpuso hilo de cobre. Adicionalmente se pintaron también las bases del prisma con la misma pintura. La figura 1 muestra la probeta tras su preparación.

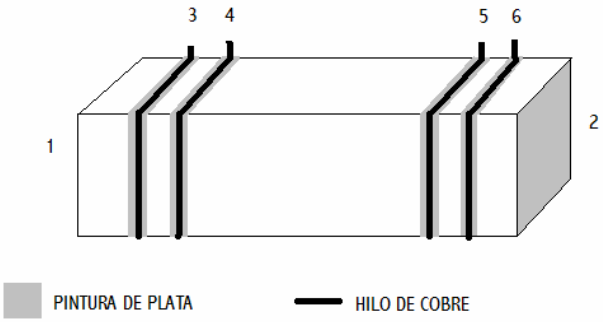


Fig. 1 – Probeta tras su preparación. Los números indican los distintos terminales eléctricos de los que se dispone.

Instrumentos de ensayo. Las probetas se ensayaron sometiéndolas a distintos ciclos de carga y descarga a compresión en una prensa electromecánica modelo EM1/100/FR de la casa Microtest. Las medidas de resistencia eléctrica de las probetas se efectuaron mediante un multímetro digital Keithley 2002 fabricado por Keithley Instruments, Inc.

Descripción de los ensayos. Los ensayos consistieron en la monitorización de la resistencia eléctrica en volumen de la probeta, en sentido longitudinal, mientras se la sometía a un esfuerzo cíclico de compresión en la misma dirección. La carga máxima de cada ciclo fue de 6,25 MPa y la velocidad de carga y descarga fue de 50 N/s. La elección de la carga máxima se hizo de forma que se realice el ensayo en la zona de deformación elástica de la probeta. Esta carga máxima en el ensayo es aproximadamente un 25% de valor de resistencia máxima de rotura de la probeta. Cada ensayo constaba de tres ciclos, de los cuales, el ciclo intermedio ha sido sobre el que se han calculado los *gage factors*. Este parámetro se define como la variación porcentual

en la resistividad de la probeta en función de la variación de la deformación unitaria en la dirección de aplicación de la carga. Debido a que según la bibliografía la deformación es muy pequeña, se ha usado el valor de resistencia eléctrica en lugar del de resistividad.

Descripción de los métodos de medida. Se han evaluado tres métodos en la medida de la resistencia eléctrica. En el primero de ellos (método A) se usó un método de 4 puntas en el que se pasaba corriente a través de los terminales 3 y 6, representados en la figura 1, y se medía la caída de potencial entre los terminales 4 y 5. El segundo de los métodos (método B) fue de 2 puntas a través de los terminales 4 y 5 de la figura 1. El tercer método (método C) también era de 4 puntas pero se pasaba la corriente eléctrica a través de las bases de la probeta y se registraba la caída de potencial entre los terminales 4 y 5.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Influencia del método de medida

Se realizaron distintos ensayos según se han descrito en el apartado experimental sobre una probeta que se había sometido a un ambiente con el 0% de humedad relativa.

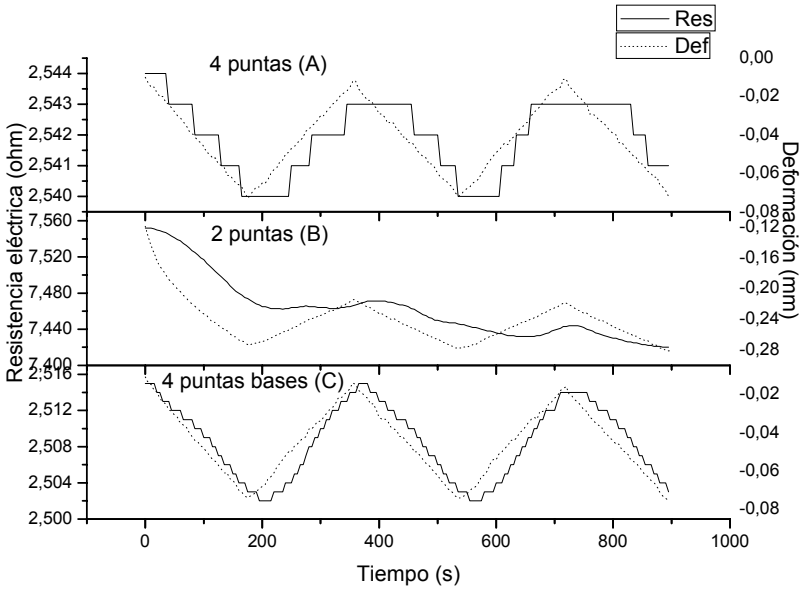


Fig. 2 – Comparación entre la respuesta ofrecida en función del método de medida.

La Figura 2 muestra el comportamiento obtenido para cada uno de los tres métodos mencionados. Con el método A se obtenía una respuesta bastante reversible de la resistencia eléctrica en función de la deformación de la probeta, pero la sensibilidad de este método era muy reducida ya que la variación de esta resistencia eléctrica durante el ensayo era muy pequeña (< 5 mΩ). En el método B se observa que la resistencia inicial es superior debido a las resistencias de transferencia asociadas de por sí al método de 2 puntas. Además, a pesar de que la variación en la resistencia eléctrica a lo largo del

ensayo es grande (> 100 mΩ), y por lo tanto podría serlo la sensibilidad de método de medida, se aprecia que la reversibilidad de la medida es muy mala a lo largo de la sucesión de los ciclos. Por último, el método C, ofrece una sensibilidad aceptable (> 10 mΩ), pero sobretodo se observa una alta reversibilidad de los procesos, superponiéndose prácticamente la línea de deformación con la de resistencia eléctrica.

Por ello se concluyó en esta parte del estudio realizado que el mejor método de medida de la resistencia eléctrica en los siguientes ensayos debía ser el método C.

3.2 Repetibilidad de las medidas

Para analizar la repetibilidad de las medidas se realizaron 30 ensayos iguales, sobre la misma probeta, repartidos en tres días. Para la realización de este estudio de trabajó con la probeta saturada de agua, tras su permanencia en una ambiente con humedad relativa del 100%.

La Figura 3 muestra los valores de *gage factor* obtenidos durante los 30 ensayos realizados en esta parte del estudio. Se puede apreciar que el *gage factor* se mantiene en un valor estable a lo largo de los distintos ensayos realizado en un mismo día. Se observó además en los días sucesivos el valor seguía manteniendo una buena repetibilidad.

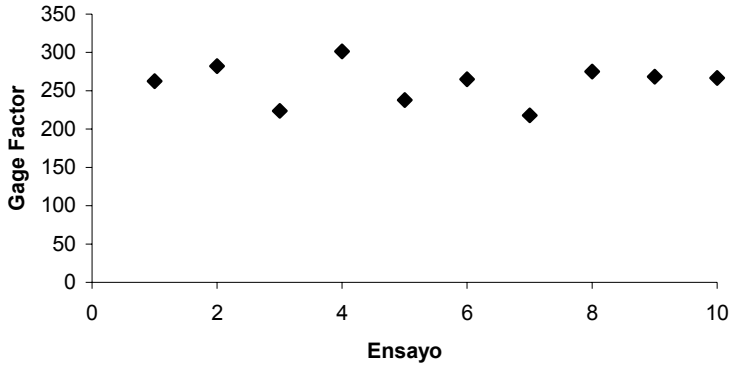


Fig. 3 – Repetibilidad del *gage factor* entre distintos ensayos para una probeta con 1% de FC de 10 mm.

	Día 1
Media	260,1
Desviación	26,1
RSD (%)	10

Tabla 1. *Gage factors* medios obtenidos en el estudio de repetibilidad entre ensayos para una probeta con 1% de FC de 10 mm.

En la Tabla 1 se muestran los valores obtenidos para cada día, así como el valor medio de los 30 ensayos. Se puede comprobar en estos datos que los ensayos realizados en un

mismo día ofrecen una repetibilidad correcta.

La Figura 4 muestra los valores de *gage factor* obtenidos durante un mismo ensayos cuya duración fue, en este caso, de 20 ciclos. Como se puede observar el valor del *gage factor* es estable a lo largo de los ciclos estudiados. También se observa que los valores calculados durante la descarga de la probeta son algo superiores a los calculados en el tramo de carga, aunque la diferencia es mínima.

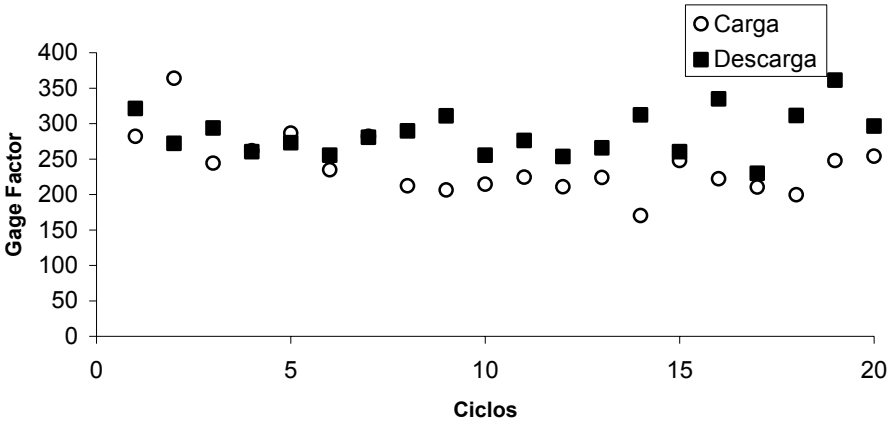


Fig. 4 – Repetibilidad del *gage factor* entre distintos ciclos dentro de un mismo ensayo para una probeta con 1% de FC de 10 mm.

En la Tabla 2 se muestras los valores de *gage factor* calculados en los tramos de carga, descarga y total. En ella se exponen lo valores medios medidos en los 20 ciclos de carga-descarga de los que constó el ensayo.

	Carga	Descarga	Total
Media	239,9	285,7	262,2
Desviación	42,0	32,2	43,0
RSD (%)	17	11	17

Tabla 2. *Gage factors* obtenidos en el estudio de repetibilidad entre ciclos para una probeta con 1% de FC de 10 mm.

Se puede observar, a su vez, que no existen diferencias entre los *gage factors* obtenidos entre el estudio de repetibilidad entre ensayos y el de repetibilidad entre ciclos. En principio, estos resultados implican un margen aceptable de reproducibilidad en las medidas. No obstante, futuros ensayos encaminados a la evaluación de este parámetro son necesarios.

3.3 Influencia de la humedad relativa

En la Figura 5 se presentan los *gage factors* obtenidos realizando los ensayos con probetas sometidas a distintas humedades relativas. Se observa que el *gage factor*

presenta un mínimo alrededor del 40% de humedad relativa. En la bibliografía se encuentra descrito que el mecanismo del comportamiento piezoeléctrico se basa en el arrancamiento de las fibras a lo largo de las microfisuras del material durante los esfuerzos a los que se somete la probeta, y la consecuente variación de la resistencia de contacto entre fibra y matriz (Chung 2003).

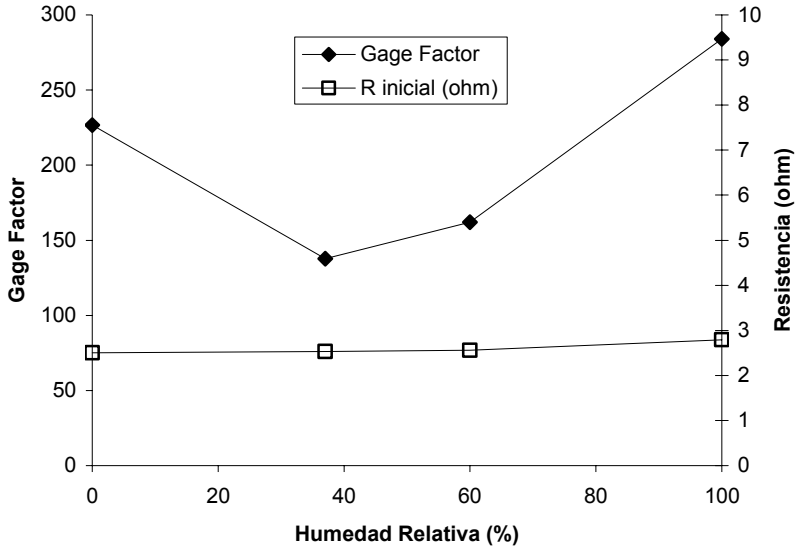


Fig. 5 – *Gage factors* obtenidos para una probeta con 1% de FC de 10 mm a diferentes humedades relativas.

En primer lugar se aprecia que la resistencia inicial de la probeta, antes de ser sometida al esfuerzo de compresión, es independiente de la humedad relativa. Esto sucede porque con 1% de adición de FC, se ha superado el umbral de percolación de la fibra y existe un camino eléctrico continuo (más o menos tortuoso) a través de la probeta. Por otro lado, si se observa el comportamiento del *gage factor* en función de la humedad relativa de conservación de la probeta, se aprecia que el éste es mayor para las condiciones de saturación y sequedad total. En el caso del 0% de HR la conducción eléctrica es puramente electrónica por lo que el comportamiento piezoresistivo se explica con el mecanismo antes mencionado. En el caso del 100% de HR, se ha superado el umbral de percolación del agua de los poros (HR≈80%), por lo que existe conducción eléctrica tanto electrónica, como electrolítica. Ambos mecanismos contribuyen al fenómeno piezoresistivo (siendo la contribución electrolítica inferior a la electrónica), por eso el *gage factor* que se obtiene es algo superior al caso del conducción electrónica pura (HR=0%). En los casos de humedad relativa intermedia en los que no se ha superado el umbral de percolación del agua, la presencia de esta agua de forma discontinua provoca que se pierda parte de la corriente eléctrica en fenómenos de polarización, por lo que el fenómeno piezoresistivo es menor, y por ende, el *gage factor*.

4. CONCLUSIONES

Tras los estudios realizados se puede concluir lo siguiente:

1. El método más adecuado para efectuar las medidas de resistencia eléctrica en las probetas es uno basado en 4 puntas, que hace pasar la corriente eléctrica a través de las bases de la probeta y que mide la caída de potencial entre dos electrodos intermedios, por ser al mismo tiempo un método sensible y reversible.

2. Se obtiene una repetibilidad de los resultados aceptable tanto entre distintos ensayos, como a lo largo de un mismo ensayo, siempre se trabaje en la zona de deformación elástica de la probeta.

3. Es conveniente fijar el parámetro de la humedad relativa de conservación de la probeta en posteriores estudios ya que se ha observado que la respuesta del sistema depende de la misma.

AGRADECIMIENTOS: Se agradece a la Generalitat Valenciana, (CTIDIB/2002/164), al Ministerio de Ciencia y Tecnología (MAT 2003-06863) y al Ministerio de Fomento las ayudas económicas concedidas.

REFERENCIAS

CHEN, P.W. Y CHUNG, D.D.L. (1993) Carbon fiber reinforced concrete as a smart material capable of non-destructive flaw detection, *en Smart Materials and Structures, 2, pp. 22-30.*

CHEN, P.W. Y CHUNG, D.D.L. (1996) Concrete as a new strain/stress sensor, *en Composites, 27B, pp. 11-23.*

CHUNG, D.D.L (2003) Multifunctional cement-based materials. (Ed. Michael Meyer editor. Marcel Deeker, Inc.). New York, *p. 104.*

CHUNG, D.D.L. (2002) Piezoresistive cement-based materials for strain sensing, *en J. Intelligent Material Systems and Structures, 13, pp. 599-609.*

REZA, F., BATSON, G.B., YAMAMURO, J.A. Y LEE, J.S. (2003) Resistance changes during compression of carbon fiber cement composites*, en Journal of Materials and Civil Engineering, 15, pp. 476-483.*

WEN, S. Y CHUNG, D.D.L. (2001) Uniaxial compression in carbon fiber reinforced cement, sensed by electrical resistivity measurement in longitudinal and transverse directions, *en Cement and Concrete Research, 31, pp 297-301.*

YAO, W., CHEN, B. Y WU, K. (2003) Smart behavior of carbon fiber reinforced cement-based composite, *en Journal of Materials Science and Technology, 19, pp. 239-243.*

Comportamiento de morteros de escoria activada alcalinamente reforzados con fibra de vidro AR

F. Puertas, A. Gil-Maroto, M. Palacios, T. Amat
Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC). Madrid, España

RESUMEN

Las escorias vítreas de horno alto se utilizan en la preparación de cementos, siendo conocidas las propiedades y características que inducen en esos materiales. Sin embargo, estas escorias vítreas también pueden ser utilizadas en la preparación de unos cementos alternativos a los tradicionales cementos Pórtland. Estos cementos de escoria activada alcalinamente (AAS) se obtienen por la activación alcalina de dichas escorias y se caracterizan por presentar elevadas prestaciones mecánicas, alta resistencia al ataque químico y obtenerse mediante un proceso con evidentes ventajas energéticas y mediambientales respecto a los cementos Pórtland convencionales (OPC).
El principal problema tecnológico de estos nuevos materiales es su elevada retracción al secado. Por ello, en el presente trabajo se estudia el comportamiento de morteros de escoria activada alcalinamente reforzados con fibras de vidrio alcali-resistentes (AR), especialmente diseñadas para reducir la retracción al secado en sistema cementantes. Para ello se prepararon morteros de escoria activada alcalinamente y de cemento Pórtland como material de referencia. El porcentaje de fibra AR en los morteros varió entre 0-1.1% en peso de ligante. Los morteros preparados fueron sometidos a los siguientes ensayos: retracción al secado, resistencias mecánicas a 2, 7 y 28 días, ensayos de tenacidad, resistencia al impacto y comportamiento resistente frente a altas temperaturas. También se realizó un examen microestructural de los materiales a través de SEM/EDX. Se concluye que el porcentaje de 0.22% de fibra induce una reducción significativa (más de un 20%) en la retracción al secado de los morteros de escoria activada, sin que se produzcan modificaciones negativas en el comportamiento resistente.

1.- INTRODUCCIÓN

La fabricación de cemento Pórtland es un proceso energéticamente costoso (se invierten cerca de 7000 MJ/t de cemento) y altamente contaminante (se estima que por cada tonelada de cemento se emite una tonelada de CO_2). La necesidad de alcanzar la sostenibilidad en el proceso de obtención del cemento Pórtland implica la búsqueda de mejora de los procesos actuales (implementación de mejoras tecnológicas y valorización de residuos como sustitutos parciales de los combustibles y materias primas) y el desarrollo de nuevos conglomerantes de elevada eficiencia energética y baja contaminación. Entre estos se encuentran los denominados “cementos y hormigones alcalinos”, los cuales se obtienen por la mezcla íntima de una disolución fuertemente alcalina y una material, que puede ser de origen natural (arcillas) o artificial (escorias de horno alto o cenizas volantes silicoaluminosas). Las características y propiedades de estos cementos varían mucho dependiendo del material de partida.

Cuando el material de partida es la escoria vítrea de horno alto, se obtienen los cementos alcalinos denominados de escorias activadas alcalinamente. Estos cementos fueron desarrollados inicialmente por el V.D. Glukhoswskii (1-2) en la década de los años 60, pero fue a partir de los años 90 cuando estos cementos fueron objeto de interés y estudio por parte de la comunidad científica internacional. Los cementos y hormigones de escorias activadas alcalinamente se caracterizan por desarrollar unas resistencias comparables a las del cemento Pórtland, pudiendo alcanzar resistencias a la compresión de 30-40 MPa a las 24 horas. Diferentes autores han comprobado la elevada resistencia química de estos cementos y hormigones frente al ataque por sulfatos y al agua de mar (3-4), a la difusión de cloruros (5), a los medios ácidos (6), a ciclos hielo-deshielo (7-8), a altas temperaturas (9), etc. Este óptimo comportamiento durable esta asociado a la naturaleza de los productos de hidratación (10-11), y a la baja porosidad y permeabilidad de estos hormigones (12). Sin embargo, los cementos y hormigones de escorias activadas alcalinamente obtenidos cuando el activador es un silicato sódico, desarrollan unas retracciones al secado hasta cuatro veces superiores a los correspondientes de cemento Pórtland. Esta desventaja tecnológica afecta mucho a sus posibilidades de aplicación.

En trabajos previos (13, 7) se ha comprobado que la incorporación de fibras acrílicas (en un porcentaje de hasta un 1% en peso de ligante) no reduce dicha retracción, mientras que las de polipropileno lo reducían en un 25%. En el presente trabajo, el objetivo ha sido estudiar el efecto de fibras de vidrio alcali-resistente (AR) especialmente diseñadas para reducir la retracción al secado en sistemas cementantes, en morteros de escorias activadas alcalinamente.

2.- EXPERIMENTAL

2.1. Materiales utilizados y preparación de morteros

En el presente trabajo se ha utilizado una escoria de horno alto y un cemento Portland tipo I 52.5 R cuya composición química se muestra en la Tabla 1. La superficie específica de la escoria y del cemento Portland eran de 325 y 360 m^2/kg, respectivamente y el contenido en fase vítrea de la escoria de horno alto es del 99%. La escoria de horno alto se activó alcalinamente con una disolución de waterglass ($Na_2O{\cdot}nSiO_2{\cdot}mH_2O$ + NaOH) que contenía un 4% de Na_2O, con respecto a la masa de escoria y una relación SiO_2/Na_2O de 1.18.

Se prepararon morteros de escoria activada alcalinamente (AAS) y de cemento Portland (OPC) con una relación árido/escoria = 1/3 y una relación líquido/sólido de 0.56. Se incorporó un porcentaje de fibra de vidrio entre 0-1.1% en peso de ligante. Las fibras tenían un diámetro comprendido entre 14 y 20 μm y una longitud de 12 mm.

Tabla 1.- Análisis químico de la escoria de horno alto y de cemento Portland

	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	SO_3^-	S^{2-}	Na_2O	P. F.	R. I.
Escoria	41.00	35.34	13.65	4.11	0.39	0.06	1.91	0.01	2.72	0.64
Cemento	61.51	19.76	3.66	2.07	4.73	3.03	-	0.12	2.52	0.66

* P.F. Pérdida al fuego ; ** R.I. Residuo insoluble

2.2. Ensayos realizados
Los morteros preparados fueron sometidos a los siguientes ensayos:

2.2.1.- Determinación de la retracción al secado
Se determinó la retracción, de acuerdo a la norma UNE 80-112-89, en probetas de mortero prismáticas de 2.5 x 2.5 x 28.7 cm de escoria activada alcalinamente y cemento Pórtland. El contenido de fibra en los morteros varió entre 0-1.1% en peso de ligante. Este ensayo se realizó sobre probetas curadas al 50% de H.R. y una Tª de 21±2ºC.

2.2.2.- Resistencias mecánicas a compresión y flexotracción
Se determinaron las resistencias mecánicas a 2, 7 y 28 días en probetas de mortero de 4x4x16 cm curadas al 99% de H.R. y 20 ± 2ºC, de acuerdo a la norma UNE-EN 196-1. El contenido de fibra en los morteros varió entre 0-1.1% en peso de ligante.

2.2.3.- Ensayos de tenacidad y Resistencia al Impacto
Este ensayo se realizó sobre morteros de cemento Pórtland y de escoria activada sin fibra y sobre otros que tenían incorporado un 0.22% de fibra AR. Se prepararon series de tres probetas prismáticas de cada mortero de 4x4x16 cm. La determinación de la tenacidad se realizó sobre las probetas previamente curadas durante 28 días en cámara de humedad (Tª = 21±2ºC y HR >97%). Se empleó una máquina universal de ensayo Instrom 5582. El ensayo de realizó siguiendo la norma UNE 83-510, registrándose el diagrama carga-flecha con el fin de determinar la Tenacidad. La velocidad de deformación fue constante en 0.20 mm/min.

Para los ensayos de impacto se prepararon probetas de mortero de 16x14x2.5 cm. El impacto se realizó mediante una esfera de 540 g, mantenida por un electroimán a una altura de 100 y 50 cm de la cara superior de la probeta. Con este sistema se determina la cantidad de energía de impactos precisa para producir la primera fisura y rotura total de las piezas. Los ensayos se realizaron a los 28 días de reacción. El contenido de fibra AR en los morteros fue del 0.22%, también se valoró la resistencia en morteros carente de fibra.

2.2.4.- Comportamiento frente a altas temperaturas
Se prepararon probetas cúbicas de mortero de 3 cm de lado, de acuerdo a la norma UNE-EN 197-1, de los morteros de escoria activada con waterglass y de cemento con y sin incorporación de 0.22% de fibra de vidrio, con respecto al peso de ligante. Las probetas se conservaron en una cámara de humedad relativa del 99% y 20 ± 2ºC, durante 28 días. Posteriormente las probetas se sometieron durante 2 horas a temperaturas comprendidas entre 100ºC y 1000ºC. Se evaluó el efecto de la temperatura sobre sus resistencias mecánicas.

2.2.5.- Examen Microscópico
Se realizó un examen de los materiales a través de microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por energías dispersivas (EDX). Se análisis se realizó sobre las probetas previamente ensayadas a impacto.

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.- Determinación de la retracción al secado

En la Fig. 1 se muestra el porcentaje de retracción que experimentan los morteros, en el tiempo, tras permanecer en unas condiciones de 21±2ºC y H.R. ambiente del 50%. En estas condiciones de H.R. se evalúa la estabilidad dimensional de las probetas por retracción al secado. Como se puede observar en la Fig. 1, la retracción de las probetas de cemento Pórtland (OPC) es siempre inferior al 0.1%, y las fibras de vidrio no inducen unas mejoras significativas en la reducción de dicha retracción, únicamente cuando el contenido de fibra en el mortero es del 0.11% se observa una disminución de dicha retracción, en valores del orden de un 8%. Sin embargo, en los morteros de escoria activada (AAS), la retracción al secado se sitúa en torno al 0.4%, siendo por tanto, hasta 4 veces mayor que en los morteros de OPC.

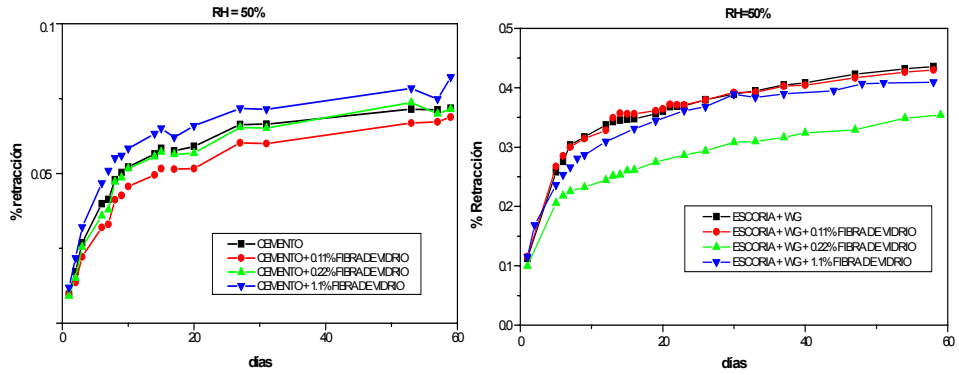


Fig. 1.- Retracción al secado de los morteros de OPC y AAS. Efecto de fibras AR

La incorporación de fibras de vidrio reduce la retracción cuando el contenido en fibra es del 0.22%. Esta reducción se estima alrededor del 20%. Dicha reducción es de un orden similar a la inducida por fibras de polipropileno (7) (en un contenido de un 1% en peso escoria) sobre este mismo tipo de morteros. Contenidos superiores de fibra AR no parecen mejorar la retracción. Una posible explicación a este comportamiento se puede encontrar en la falta de homogeneidad como consecuencia de la difícil dispersión de las fibras en las probetas cuando los porcentajes incorporados son elevados (14).

3.2.- Resistencias mecánicas a compresión y flexotracción

En las Figs. 2 y 3 se puede observar el comportamiento resistente de los morteros de cemento Pórtland y escoria activada alcalinamente reforzados con fibra de vidrio AR, respectivamente. Del análisis de dichas gráficas se deduce que a partir de los 7 días de curado, las resistencias mecánicas a flexotracción y compresión de los morteros de escoria activada alcalinamente son superiores a las desarrolladas en los morteros de cemento Pórtland.

La incorporación de fibras AR induce ligeros cambios en el comportamiento resistente. Como era de esperar, en los morteros de OPC se produce un incremento en la

resistencia a flexotracción, según aumenta el contenido de fibra en los mismos, no viéndose afectado el comportamiento a compresión. En los morteros de AAS, al igual que en los de OPC, las fibras de AR, hasta un contenido del 0.22%, inducen una mejora en las resistencias a flexotracción, no alterando los valores resistentes a compresión.

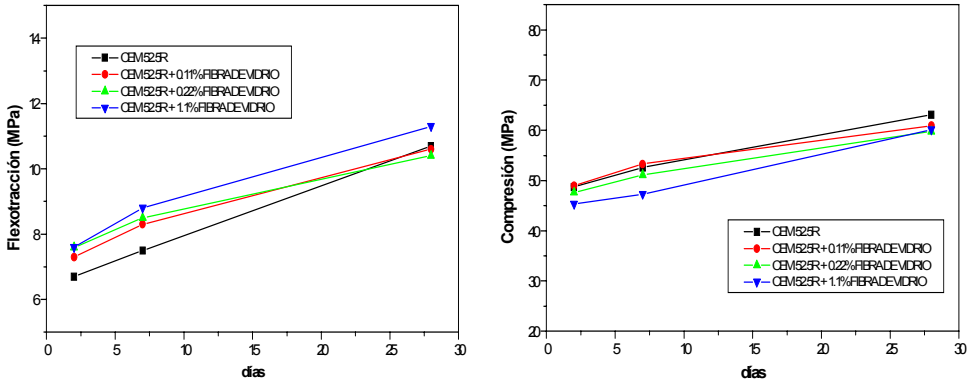


Fig. 2.- Comportamiento resistente de los morteros de OPC reforzados con fibras AR

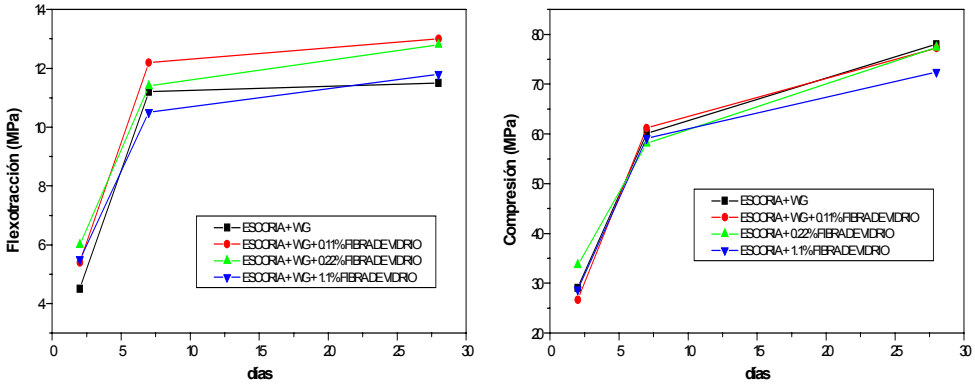


Fig. 3.- Comportamiento resistente de los morteros de OPC reforzados con fibras AR

3.3. Resistencia a la Tenacidad e Impacto

Se define Tenacidad como el área limitada por la curva carga-flecha desde el origen 0 corregido del eje de abcisas y la ordenada correspondiente a una flecha de 1/150 de la luz entre ejes de apoyo, es decir, 0.933 mm. En la Tabla 2 se muestran los valores de Tenacidad obtenidos en las probetas estudiadas. De las gráficas carga-deformación se deduce que al producirse la primera fisura la probeta rompe, indicando que la fibra no actúa como elemento de unión en la matriz. Ello se debe, muy probablemente, a su baja dosificación en los morteros.

Tabla 2. Resistencia a la Tenacidad de los morteros

Tipo mortero % fibra AR	OPC 0%	OPC 0.22%	AAS 0%	AAS 0.22%
Tenacidad (J)	0.143±0.025	0.154±0.031	0.214±0.039	0.172±0.009

Los resultados obtenidos tras los ensayos a impacto, realizados a diferentes distancias (esfera de 540 g a 100 y 50 cm) y con diferentes bases soporte (arena y losa cerámica) han sido los mismos. En todos los morteros, ya sean de OPC o AAS, con (0.22%) y sin fibra se fisuran y rompen al primer impacto. Las fibras no inducen, en los materiales estudiados, mejoras en su resistencia al impacto.

3.4. Comportamiento frente a altas temperaturas

En la Fig. 4 se representa la resistencia residual de los morteros tras su ensayo a diferentes temperaturas. Como puede observarse en la esta Figura, los morteros de AAS conservan hasta 500ºC una mayor resistencia residual que los morteros de OPC, estos resultados coinciden con los obtenidos por otros autores (9). Ello se asocia a la ausencia de portlandita o ($Ca(OH)_2$) en los morteros de AAS. Entre 400-500ºC se produce la deshidroxilación de la portlandita, y al carecer los morteros de escoria activada de esta fase, dicho proceso no se produce, a diferencia de lo que ocurre en una pasta o mortero de OPC.

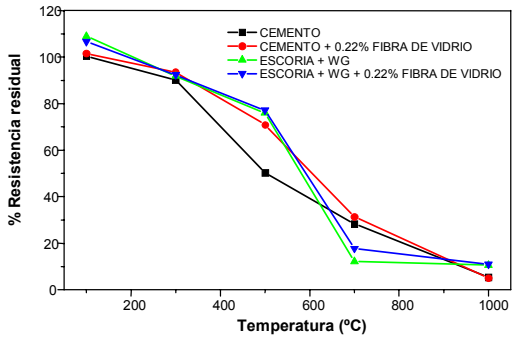


Fig.4.- Resistencias residuales de los morteros tras el tratamiento térmico entre 100º-1000ºC

A temperaturas superiores a 500ºC, la pérdida de resistencia en los morteros de AAS es más marcada que en los morteros de OPC. Ello se puede deber a que dichas temperaturas se produce la descomposición total del gel CSH. Esta fase se encuentra en mayor proporción que en los morteros de AAS que en los de OPC.

La presencia de fibra de AR mejora la resistencia residual del mortero de OPC hasta 500ºC, ya que disminuye la expansión térmica que experimenta como consecuencia de la descomposición de los compuestos hidratados (portlandita y gel CSH), e incrementa su cohesión (15). La incorporación de fibra AR no afecta, ni positiva ni negativamente, a los morteros de AAS.

3.5. Examen microscópico

En las Figs. 5 se muestran imágenes de SEM de los morteros de OPC. En dichas imágenes se puede observar que la adherencia de la fibra a la matriz no es excesivamente buena. También se observa la huella dejada por una fibra. Dentro de esta huella predominan los cristales de portlandita. Hay que recordar que este estudio se realizó sobre morteros previamente ensayados a impacto. Hay que destacar que la superficie de la fibra no se encuentra alterada ni con depósitos externo. Por el contrario,

en los morteros de AAS reforzados se han encontrado algunas fibras con un claro ataque superficial, tal y como puede observarse en las imágenes de la Fig. 6. Ello se puede deber al mayor pH de la fase acuosa de estas pastas, con respecto a las de cemento Portland (16). En el mismo mortero se han encontrado otras fibras con depósitos externos y sin ataque superficial.

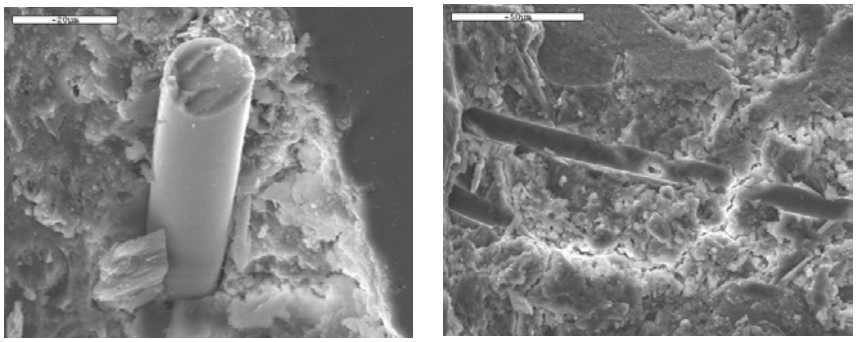


Fig. 5. Imágenes de SEM de los morteros de OPC reforzados con fibras AR

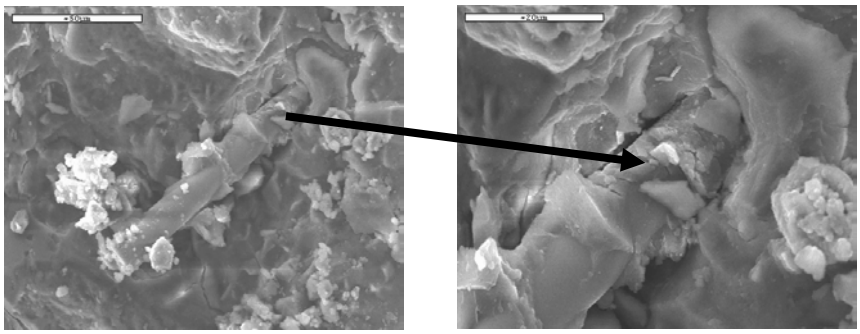


Fig. 6. Imágenes de SEM de los morteros de AAS reforzados con fibra

4.- CONCLUSIONES

Del estudio realizado se puede concluir que la incorporación de fibras de vidrio AR, en un contenido en torno al 0.22% en peso de ligante, en morteros de escoria activada alcalinamente con waterglass reduce la retracción al secado en un 20%. Este porcentaje de fibra en el mortero no afecta negativamente al desarrollo resistente a compresión, flexotracción, tenacidad e impacto. Tampoco modifica el comportamiento del mortero frente a altas temperaturas. El estudio microscópico ha revelado que algunas fibras de vidrio AR experimetan un ataque superficial.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren expresar un agradecimiento al MEC por la concesión del proyecto MAT2001-1490, con cuya financiación se ha realizado este trabajo.

REFERENCIAS

1.- GLUKHOVSKIJ, V.; ZAITSEV, Y.; PAKHOMOW, V. (1983). Slag-alkaline cements and concrete-structures, properties, technological and economical aspects of the use. *Silicates Industriels, 10, pp. 197-200*

2.- GLUKHOVSKIJ, V.; ROSTOWKAJA, G.S.; RUMYNA, G. V. (1980) High strength slag-akali cement.*VII ICCC (Paris), Vol III, V-164-168*

3.- PUERTAS, F.; DE GUTIERREZ, R.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; DELVASTO, S.; MALDONADO, J. (2002) Morteros de cementos alcalinos. Resistencia química al ataque por sulfatos y agua de mar. *Mater Construcc, Vol 52, nº 267, pp. 55-71*

4.- BYFORS, K.; KLINGSTEDT, G.; LEHTONEN, V.; PYY, H.; ROMBEN, L.. (1989) Durability of concrete made with alkali-activated slag. *3rd Inter. Conf. on fly-ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete (Norway) Vol 2, pp. 1429-1466*

5.- DEJA, J.; MALOLEPSZY. J. (1989) Resistance of alkali-activated slag mortars to chlorine solution. *3rd Inter. Conf. on fly-ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete (Norway) Vol 2, SP 114-75, pp. 1547-1563*

6.- BAKHAREV, T.; SANJAYAN, J.G.; CHENG, Y.B. (2003). Resistance of alkali-activated slag concrete to acid attack. *Cem. Concr. Res., Vol 33, pp. 1607-1611*

7.- PUERTAS, F.; AMAT, T.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; VÁZQUEZ, T. (2003) Mechanical and durable behaviour of alkaline cement mortars reinforced with polypropylene fibres. *Cem. Concr. Res., Vol 33, pp. 2031-2036*

8.- KRIVENKO, P. V. (1999) Alkaline cements and concretes: problems of durability. *2nd Intern. Conf. Alkaline Cements and Concretes (Kiev), pp. 3-43*

9.- DE GUTIERREZ, R.; MALDONADO, J.; GUTIERREZ, C. (2004) Resistencia a temperaturas elevadas de escorias activadas alcalinamente. *Mater Construcc, Vol 54, Nº 276, pp. 87-94*

10.- FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PUERTAS, F.; SOBRADOS, I.; SANZ, J. (2003) Structure of calcium silicate hydrates formed in alkaline-activated slag: Influence of the type of alkaline activator. *J. Am. Ceram. Soc., 86 (8), pp.1389-94*

11.- ESCALANTE-GARCÍA, J. I.; FUENTES, A. F.; GOROKHOVSKY, A.; FRAILE-LUNA, P. E.; MENDOZA-SUÁREZ, G. (2003) Hydration products and reactivity of blast-furnace slag activated by various alkalis. *J. Am. Ceram. Soc, 86(12), pp.2148-53*

12.- COLLINS, F.; SANJAYAN, J.G. (2000) Effect of pore size distribution on drying shrinkage of alkali-activated slag concrete. *Cem. Concr. Res. Vol 30, pp.1401-1406*

13.- PUERTAS, F.; AMAT, T.; VÁZQUEZ, T. (2000) Comportamiento de morteros de cementos alcalinos reforzados con fibras acrílicas y de polipropileno. *Mater Construcc, Vol 50, nº 259, pp.69-84*

14.- MA, Y. ; ZHU, B. ; TAN, M. (2005) Properties of ceramic fiber reinforced cement composites. *Cem. Concr. Res., Vol 35, pp. 296-300*

15.- TOMAN, J.; DRCHALOVA, J.; PODEBRADSKA, J.; CERNY, R.; ROVNANIKOVA, P. (2003) High temperature behavior of cement based composites. *Proceedings of the International Conference on Building Physics, 2nd, Antwerpen, Belgium, Edited by: Carmeliet, Hens, Vermeir, pp. 101-107.*

16.- PUERTAS, F.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; BLANCO-VARELA, M.T. (2004) Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate. *Cem. Concr. Res., Vol 34, pp.-148*

Diseño y caracterización de morteros con productos reciclados

T. Garcia, L. Agulló, A. Aguado,
Departamento de Ingeniería de la Construcción, Universitat Politècnica de Catalunya, España.

R. Gettu
Department of Civil Engineering, Indian Institute of Technology Madras, India.

RESUMEN

La introducción de residuos o subproductos de procesos industriales en el hormigón es una práctica cada vez más habitual. Dentro de esta tendencia, de claro carácter medioambiental, en esta comunicación se presenta el estudio para la definición y caracterización de dos morteros con base cemento incorporando, en un caso, caucho procedente de la peladura y troceado de neumáticos, y en otro, poliestireno expandido reciclado. Además de las ventajas medioambientales y económicas asociadas a la utilización de residuos, en algunos casos de costosa eliminación, los materiales resultantes presentan características, como el menor peso específico, que, a pesar de la reducción en las prestaciones mecánicas, les confieren un cierto grado de interés en determinadas aplicaciones.

1. INTRODUCCIÓN

Es un hecho conocido que el sector de la construcción constituye, a priori, un ámbito potencial para la utilización de residuos o subproductos procedentes de procesos industriales. Para el caso de materiales con base cemento, ello se justifica, entre otras razones de carácter medioambiental, por los grandes volúmenes utilizados (hormigón y morteros) y por la diversidad de prestaciones exigidas a los mismos (resistentes y/o funcionales; obra civil-edificación). En la presente comunicación se expone, en primer lugar, la metodología seguida para el diseño de morteros hidráulicos con base cemento utilizando cargas constituidas por caucho procedente del reciclado de neumáticos y con poliestireno expandido reciclado. Tanto la granza de caucho como el poliestireno expandido utilizados se tratan de productos comerciales que pueden encontrarse en el mercado.

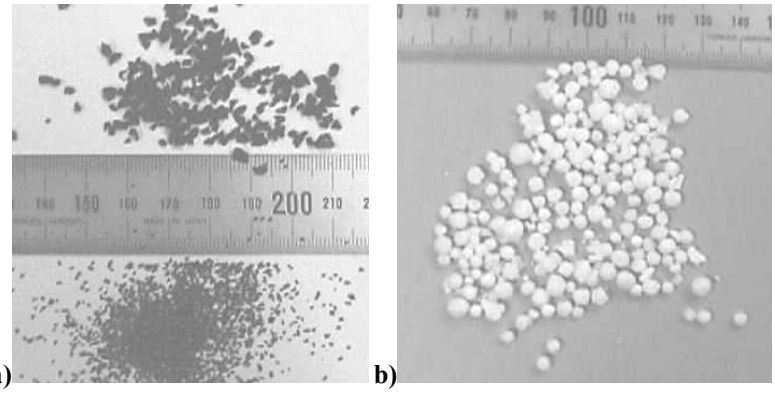
Seguidamente se presentan y analizan los resultados obtenidos en la caracterización de los morteros estudiados en términos de densidad aparente, retracción, resistencias a flexotracción, compresión, impacto y desgaste. Finalmente, se exponen las conclusiones derivadas del estudio, y se incide en posibles ámbitos de aplicación de estos materiales, asociados a las prestaciones evaluadas y en un marco de requisitos fundamentalmente no estructurales.

2. MATERIALES

2.1 Mortero con caucho

Para la fabricación del mortero con incorporación de caucho se ha utilizado:

- Cemento de fraguado rápido tipo I 52,5 R.
- Dos fracciones de granza de caucho obtenidas a partir de la fragmentación y peladura de neumáticos, una gruesa, denominada M-8 con tamaños comprendidos entre 1-3 mm, y otra fina, designada M-25, con una granulometría 0,3-1 mm (figura 1a). El peso específico del caucho es de 1,15 kg/m^3 y la densidad aparente en ambos casos se sitúa en torno a 0,5 kg/m^3.
- Filler (tamaño de partícula < 0,125mm) de naturaleza caliza, incorporado en aras a incrementar el volumen de pasta y evitar cantidades elevadas de cemento.
- Agua, de la red de abastecimiento de Barcelona
- Aditivo superplastificante (Sp), a partir de naftaleno sulfonado, con un residuo sólido del 35% en peso.
- Aditivo reductor de retracción (ARR) en previsión de una mayor deformación por retracción como consecuencia de la menor rigidez de la estructura que conforma el árido artificial respecto a un árido mineral.



a) **b)**

Fig. 1 - Cargas utilizadas en la fabricación de los morteros: a) granza de caucho M-8 (superior) y M-25 (inferior), b) bolitas de EPS.

2.2 Mortero con poliestireno expandido

La fabricación del mortero a partir de poliestireno se ha realizado utilizando:

- Cemento de fraguado rápido I 52,5 R.
- Poliestireno expandido (EPS) reciclado, en forma de bolitas de diámetro comprendido entre 2 y 4 mm (figura 1b) que han sido sometidas a un tratamiento físico-químico que asegura su adherencia la cemento. El peso específico del EPS varia entre 10-20 kg/m^3 (variación debida a su carácter reciclado) y la densidad aparente del granulado es de unos 10 kg/m^3.
- Arena fina 0/2 mm para completar la granulometría de las cargas, en ausencia de los tamaños más pequeños del EPS.
- Agua de la red de abastecimiento de Barcelona
- Aditivo superplastificante a partir de naftaleno sulfonado con residuo sólido del 35% en peso.

3. DOSIFICACIÓN

3.1. Mortero con caucho

Como criterios de diseño del mortero de caucho (*M-caucho*) se establecen:

- Optimización del esqueleto granular de caucho buscando la combinación de ambas fracciones de máxima compacidad (Toralles-Carbonari et al. 1998), que se alcanza con una relación M-8/M-25 = 3 (figura 2).

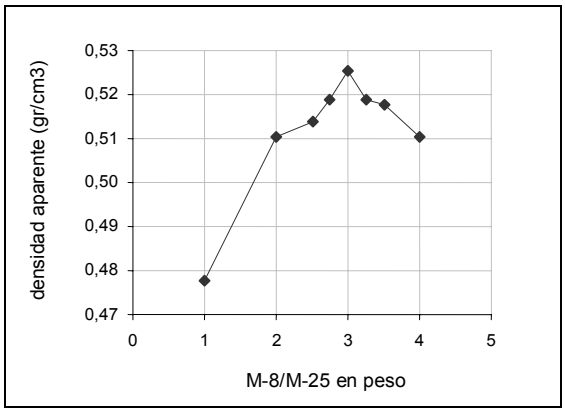


Fig. 2 - Optimización del esqueleto granular de caucho.

- Se introduce la máxima cantidad posible de caucho, con el objeto de reducir al máximo el volumen de pasta.
- Limitación de la cantidad de cemento a 400 kg/m^3 tanto por motivos económicos, de coste del material, así como para reducir los efectos en retracción.
- Se completa el volumen de pasta necesario, en torno a 50% del volumen total, incorporando filler calizo.
- El agua a añadir se fija en función de la cantidad de cemento *(c)* y filler *(f)* según la expresión $a = 0{,}45*c + A*f$, siendo A el agua del ensayo de consistencia normal para cementos (UNE-EN 196-3), determinada para el filler calizo. En nuestro caso se obtuvo $A = 0{,}22$.
- La dosificación de aditivo superplastificante *(Sp)* corresponde al punto de saturación obtenido en ensayo de Cono de Marsh (Agulló et al. 1999) para la pasta (constituida por cemento, filler, agua y aditivo) que, expresado como residuo sólido sobre peso de cemento, es del 0,5%. La cantidad total de agua de mezclado se corrige por el agua que ya aporta el aditivo (un 65% en peso).
- Dosificación del ARR según la dosis recomendada por el fabricante, 1,5% sobre peso de cemento. El ARR se introduce conjuntamente con agua de amasado, previamente corregida, en la misma cantidad, por su incorporación.

Con estas consideraciones la composición del mortero es: 397 kg/m^3 de cemento; 329 kg/m^3 de filler; 373 kg/m^3 de caucho M-8; 124 kg/m^3 de caucho M-25; 247 lit/m^3 de agua; 5,7 kg/m^3 de Sp y 6 kg/m^3 de ARR. La densidad teórica de la mezcla es de 1480 kg/m^3.

3.2. Mortero de poliestireno expandido

Los criterios establecidos para el diseño del mortero con poliestireno expandido (*M-EPS*) son:

- Se introduce la máxima cantidad posible de EPS.
- Cantidad de arena definida por la relación, en peso, cemento/arena = 1.
- Limitación del contenido en cemento a 400 kg/m^3 para reducir los efectos en retracción y su repercusión en el coste del mortero.
- Una relación agua/cemento (*a/c*) suficiente que asegure el fraguado del cemento pero evitando valores altos que suponen una disminución de las resistencias. Se considera la relación a/c de 0,45 incorporando un aditivo Sp para alcanzar un grado de fluidez alto de la mezcla en fresco.
- Dosificación de aditivo Sp según dosis de saturación obtenida en Cono de Marsh para pastas, 0,4% de residuo sólido sobre peso de cemento, reduciendo del agua de amasado la aportada por el propio aditivo.

Siguiendo estas consideraciones, se establece que la dosificación del mortero con EPS es: 399 kg/m^3 de cemento; 9,4 kg/m^3 de EPS reciclado; 399 kg/m^3 de arena 0/2 mm; 177 kg/m^3 de agua; y 4,6 kg/m^3 de aditivo superplastificante. La densidad teórica de la mezcla es de 990 kg/m^3.

4. CARACTERIZACIÓN

Para la caracterización del material se han fabricado series de tres probetas 4×4×16 cm^3, según norma UNE 83.821, una para la determinación de las resistencias a flexión y a compresión (UNE 83.821) y la densidad del mortero endurecido (UNE 83.820), y otra para la evaluación de la deformación debida a la retracción por secado. Asimismo, de forma más cualitativa, se ha evaluado la resistencia al impacto y al desgaste del material. También se ha caracterizado el mortero en estado fresco mediante la medida de su consistencia en mesa de sacudidas (UNE 83.811).

Las mezclas se han fabricado en amasadora de 50 litros con la siguiente secuencia de mezclado: mezclado en seco de finos (cemento o filler) y cargas (caucho o EPS y arena) durante 1 minuto; se añade el agua, conjuntamente, en su caso, con el ARR, y amasado durante 2 minutos mas; incorporación de aditivo Sp y mezclado durante 1 minuto. Tras la fabricación, se evaluó la consistencia del mortero en mesa de sacudidas, alcanzándose diámetros de escurrimiento de 150 mm para mortero con caucho y 180 mm para mortero con EPS.

En la tabla 1 se muestran los valores medios de la densidad aparente del mortero endurecido, obtenida a las 24 horas de la fabricación a partir de tres probetas 4×4×16 cm^3, y de la caracterización mecánica de los morteros, resistencia a flexión (tres probetas) y a compresión (2 probetas x 2 mitades), evaluadas a los 7 días de la fabricación con las probetas conservadas a una temperatura de 20±1 ºC y una humedad relativa del 98±2%. Entre paréntesis se incluye el coeficiente de variación.

Mortero		M-caucho	M-EPS
Densidad aparente	Teórica (según dosificación)	1480 kg/m^3	990 kg/m^3
	Obtenida	1410 kg/m^3 (1,5%)	1000 kg/m^3 (10,8%)
Resistencia	Flexión	1,72 MPa (11,2%)	1,24 MPa (16,4%)
	Compresión	3,32 MPa (6,5%)	4,40MPa (11,9%)

Tabla 1. Caracterización de los morteros endurecidos.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto, la reducción en resistencia, especialmente a compresión, que supone la sustitución del árido por caucho o EPS con respecto a un mortero convencional (con árido mineral) y de igual contenido de cemento, en el que podría esperarse resistencias flexión entorno a 6 MPa y por encima de los 30 MPa a compresión. En este sentido, este tipo de materiales se presentan adecuados en elementos de carácter funcional y no estructural. Asimismo, se observa un comportamiento más dúctil del mortero de caucho frente a esfuerzos de compresión, respecto al mortero de EPS, presentando una pérdida de carga gradual una vez superada la resistencia máxima del mortero (figura 3).

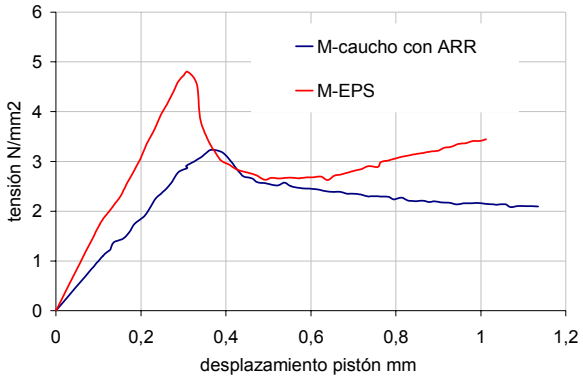


Fig. 3 - Compresión morteros.

La retracción del material se ha determinado sobre probeta 4×4×16 cm^3 a partir del desmoldeo, es decir, el día siguiente a su fabricación. Las probetas, 3 para cada material, se han conservado a una temperatura de 20±1 ºC y a humedad relativa del 50±2%. La evolución de la deformación por retracción, expresada en mm/m se detalla en el gráfico de la figura 4. Asimismo, se incluye la deformación por retracción del mortero de caucho sin el ARR en aras a evaluar la eficacia de su incorporación.

La primera apreciación que podemos realizar es el claro efecto del ARR, con una reducción en un 50% de la deformación por retracción debida a secado. No obstante, a pesar del beneficioso efecto del ARR, y al igual que el mortero de EPS, la retracción se estabiliza sobre los 2 mm/m, valores muy altos comparados con un mortero convencional, en el que la retracción puede situarse sobre 0,4 mm/m. Este

comportamiento era de esperar dada la nula o baja presencia de árido mineral, en especial de los tamaños altos (3-5 mm).

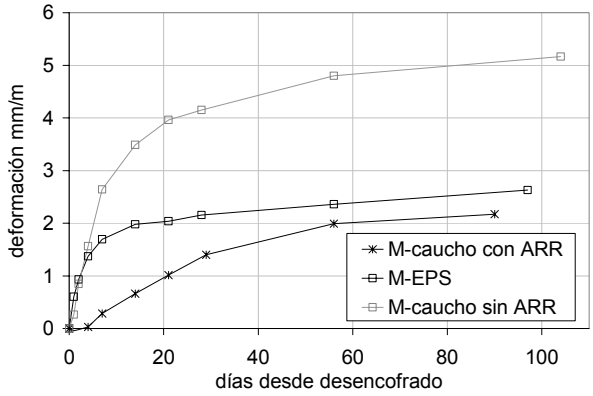


Fig. 4 - Evolución de la retracción.

Para evaluar la resistencia a impacto se fabricaron paneles de 50×50×3 cm^3 que, apoyados sobre una marco metálico con poliuretano expandido en su interior, eran sometidos a impactos sucesivos y reincidentes de una esfera metálica, de 60 mm de diámetro y 878,3 gr de peso, liberada en caída libre desde una altura de 1 m, que supone una energía de impacto de unos 9 Joules.

La resistencia a impacto se ha determinado midiendo el diámetro medio de la huella dejada por la bola después de distintos números de impactos. El ensayo se considera finalizado cuando se alcanza una huella de 60 mm (diámetro de la bola) o bien a los 60 impactos. En el gráfico de la figura 5 se incluye la evolución de la huella dejada tras los impactos a lo largo del ensayo, mientras que la figura 6 muestra los paneles una vez dado por finalizado el ensayo.

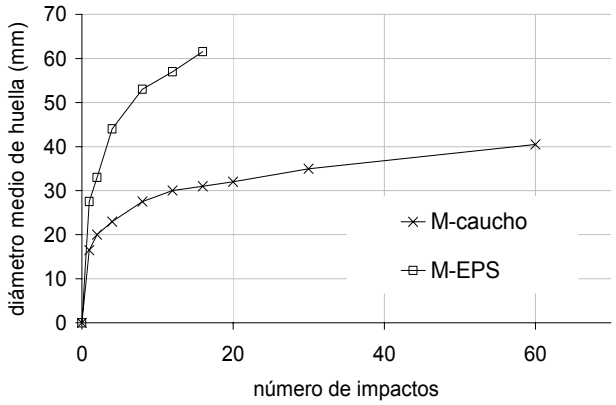


Fig. 5- Ensayo de impacto sobre panel 50×50×3 cm^3.

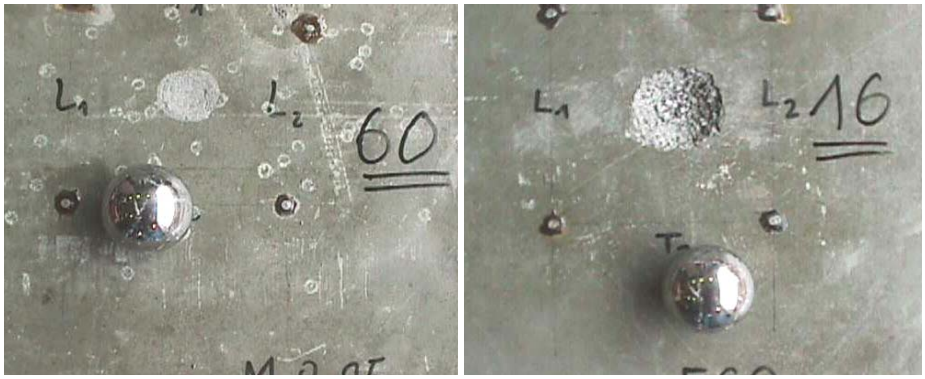


Fig. 6- Placas ensayadas a impacto, de M- caucho (izq.) y M-EPS (der.).

El aspecto final de los paneles, así como la evolución de la huella, inducen a la mayor capacidad del mortero de caucho a absorber energía por impacto respecto al mortero de EPS. En este sentido, mientras que el impacto sobre el mortero de caucho produce la deformación puntual plástica del material, en el mortero de EPS el impacto además elimina superficialmente la matriz ligante (pasta + arena), dejando al descubierto el EPS.

Para evaluar la resistencia al desgaste se ha realizado un ensayo similar al cántabro para mezclas bituminosas (NLT-352). El ensayo ha consistido en determinar la pérdida de peso de 2 muestras de mortero de dimensiones 4×4×6,2 cm^3, resultantes del corte de las fracciones obtenidas en el ensayo a flexotracción sobre probeta prismática 4×4×16 cm^3, sometidas a 300 vueltas en el bombo de Los Ángeles sin la introducción de ningún otro elemento abrasivo. En la tabla 2 se detalla la pérdida de peso que han sufrido las muestras, cuyo aspecto al final del ensayo se muestra en la figura 7.

Fig. 7- Probetas ensayadas a desgaste, M-caucho (arriba) y M-EPS (abajo)

Mortero		M-caucho		M-EPS	
Pérdida de peso	probeta	12,6%	12,8	37,1	37,6%
	media	12,7		37,4	

Tabla 2. Resultado del ensayo de desgaste.

Los resultados del ensayo ponen de manifiesto la mayor resistencia del mortero de caucho, con una pérdida en peso 1/3 inferior a la del mortero de EPS. Conclusión que está en línea con la resistencia a impacto, ya que el desgaste va asociado al impacto de las probetas entre sí y con las paredes del bombo. Asimismo, mientras que las probetas de mortero de caucho sufren un redondeado de los cantos, las de mortero de EPS pierden prácticamente en toda la superficie la película exterior.

5. CONCLUSIONES

De las dos formulaciones estudiadas a partir de productos reciclados, una con caucho y la otra con poliestireno expandido (EPS), la formulación a base de caucho presenta una mayor ductilidad y un mejor comportamiento frente a impacto y desgaste que la solución con poliestireno, siendo ésta más frágil pero de mayor resistencia mecánica. Por el contrario, el mortero de caucho sufre mayores deformaciones por retracción, aspecto que puede reducirse a niveles similares al mortero de EPS incorporando un aditivo reductor de retracción.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto su potencial uso en elementos no estructurales o funcionales en el ámbito de la construcción, como por ejemplo, entre otras, barreras de seguridad tipo New Jersey, elementos de mobiliario urbano o paneles de cerramientos.

REFERENCIAS

AGULLÓ, L., TORALLES-CARBONARI, B., GETTU, R. y AGUADO, A. (1999) Fluidity of cement pastes with mineral admixtures and superplasticizers – A study based on the Marsh cone test. *Materials and Structures 32, pp. 479-485*.

TORALLES-CARBONARI, B., AGULLÓ, L. y GETTU, R. (1998). Procedimiento para la optimización de hormigones de altas prestaciones. *Hormigón y Acero 208, pp. 19-30*.

NLT-352/00 (2001). Caracterización de las mezclas bituminosas abiertas por medio del ensayo Cántabro de pérdida por desgaste. *Normas NLT I.- Ensayos de Carreteras. Anejo septiembre 2000.*

UNE 83.811 (1992). Métodos de ensayo. Morteros frescos. Determinación de la consistencia. Mesa de sacudidas. *AENOR.*

UNE 83.820 (1994). Métodos de ensayo. Morteros endurecidos. Determinación de la densidad aparente. *AENOR.*

UNE 83.820 (1992). Métodos de ensayo. Morteros endurecidos. Determinación de las resistencias a flexión y a compresión. *AENOR.*

Viabilidad de la incorporación de lodos de papel al cemento como adición puzolánica.

O. Rodríguez, M. Frías*, M.I. Sánchez de Rojas I. Menéndez.

Instituto de Ciencias de las Construcción Eduardo Torroja. CSIC. Departamento de Síntesis, Caracterización y reciclado de materiales. C/Serrano Galvache 4, 28033. Madrid. *e-mail: **mfrias@ietcc.csic.es**

RESUMEN

En este trabajo se estudia la activación de un lodo procedente del reciclado de papel que contiene principalmente materia orgánica (celulosa) y filosilicatos (caolinita y talco), para obtener un material puzolánico.

Los resultados muestran que la activación de los lodos a distintas temperaturas y permanencias en el horno, da como resultado unos productos que presentan actividad puzolánica. Los lodos calcinados están formados por sílice, calcio y aluminio como óxidos principales. En cuanto a los resultados de resistencia a compresión, se muestra que la adición del lodo de papel una vez activado (se escoge el lodo que muestra una mejor actividad puzolánica, es decir, calcinado a 700ºC durante 2 horas) en diferentes porcentajes (10 y 20 %) influye de diferente manera a la resistencia a compresión. Así un 10% de lodo calcinado mejora las resistencias iniciales con respecto a la pasta de referencia; sin embargo un 20% de sustitución no modifica sustancialmente las resistencias a compresión.

1. INTRODUCCIÓN

El aprovechamiento de cualquier subproducto o desecho generado durante un proceso industrial tiene en la actualidad un carácter prioritario. Una de las formas de reciclar estos subproductos es buscar aplicaciones concretas de uso que se adapten a sus características.

Dentro de las líneas con mayor potencial en el sector de la construcción para el aprovechamiento de subproductos industriales, se encuentra su incorporación como adición activa al cemento. Según la norma europea UNE-EN 197-1 (2000) se permite la incorporación activa de diferentes adiciones, como por ejemplo, la adición de humo de sílice, cenizas volantes, puzolana natural, etc.

En esta línea, las investigaciones se centran en las puzolanas naturales calcinadas, definidas por la norma como materiales de origen volcánico, arcillas, esquistos o rocas sedimentarias activadas por tratamiento térmico. En los últimos años, las investigaciones centran la atención en las propiedades puzolánicas del metacaolín, obtenido mediante la activación de caolinita a temperatura controlada.

El residuo que se emplea en este trabajo procede de la industria papelera, en concreto, la

industria de la que procede el lodo utiliza como materia prima 100% de papel reciclado. Los estudios pioneros en el tema a nivel mundial fueron llevados a cabo por Péra et al. (1998) quienes apuntaron la posibilidad de adicionar estos lodos calcinados al cemento como adición puzolánica. Los primeros estudios realizados en España con lodos procedentes de la industria papelera se llevaron a cabo por M. Frías et al. (2004). En este trabajo se caracterizaron dichos lodos, comprobándose que tienen un alto contenido en materia orgánica, la fracción mineral está compuesta por calcita, caolinita, talco, mica y cuarzo. Además se demostró que los lodos una vez calcinados presentan una alta actividad puzolánica como consecuencia de la transformación de la caolinita en metacaolín, principalmente.

2. CARACTERIZACIÓN DEL LODO DE PARTIDA

2.1. Caracterización del lodo inicial.

El lodo de partida se recibe con una humedad aproximada del 40%, por lo que fue necesario secar dichos lodos a 105ºC, durante 24 horas. El aspecto del lodo una vez seco aparece en la Fotografía 1. Estos lodos están formados por aglomeraciones de material con diferentes tamaños y formas, presentando una coloración grisácea generalizada.

Fotografía 1. Aspecto del lodo de partida

2.1.1 Caracterización química.

La determinación química de los lodos de partida se llevó a cabo mediante fluorescencia de rayos X (FRX). Los resultados analíticos se recogen en la Tabla 1.

Los resultados muestran que los lodos de partida están compuestos principalmente por sílice, alúmina, calcio y magnesio. El resto de óxidos muestran valores por debajo de la unidad. La perdida por calcinación (PPC) es de 47,62%, este valor fue calculado de acuerdo con la norma UNE EN 196-2 (1994).

Óxido	Comp. química (%)
P_2O_5	0,1
TiO_2	0,26
Na_2O	0,25
K_2O	0,21
SO_3	0,33
MgO	2,58
CaO	19,82
Fe_2O_3	0,55
Al_2O_3	10,14
SiO_2	18,01
PPC	47,62

Tabla 1. Composición química (%) de los lodos de partida.

2.1.2. Caracterización mineralógica.

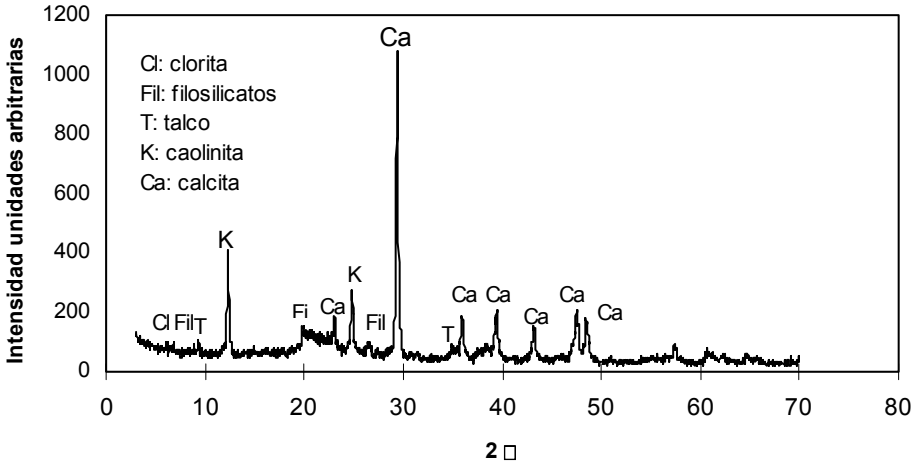


Figura 1: Difractograma del lodo inicial.

En la Fig. 1 se muestra la difracción de rayos X del lodo de partida. Se detectan principalmente caolinita, calcita, y talco y filosilicatos .

3. CALCINACIÓN DE LOS LODOS DE PARTIDA.

3.1. Condiciones de calcinación.

Los lodos de partida se someten a distintas temperaturas y tiempos de permanencia en el horno, estas condiciones aparecen en la Tabla 2.

Los productos una vez calcinados se molieron y tamizaron por debajo de 45 micras para conseguir una finura adecuada como material puzolánico.

MUESTRA	Temperatura de calcinación (ºC)	Permanencia en el horno (h)
LPC1	700ºC	2
LPC2		5
LPC3	750ºC	2
LPC4		5
LPC5	800ºC	2

Tabla 2. Condiciones de calcinación de los lodos

3.2. Caracterización de los productos calcinados.

3.2.1. Caracterización química.

Los diferentes productos calcinados se analizaron por FRX (Tabla 3), detectándose que estos productos están formados principalmente por sílice, alúmina, calcio y magnesio. El resto de los óxidos no superan el 0,8%.

Óxido	Composición química (%)				
	LPC1	LPC2	LPC3	LPC4	LPC5
$Si0_2$	30,2	33,4	34,9	34,7	35,7
Al_20_3	18	19,5	20,2	20,2	20,5
Fe_20_3	0,7	0,8	0,8	0,8	0,8
$Ca0$	31,4	32,2	32,7	33,2	33,5
$Mg0$	3,7	4,3	4,4	4,3	4,6
K_20	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Na_20	0,21	0,16	0,19	0,19	0,2
$Ti0_2$	0,35	0,39	0,38	0,39	0,4
P_20_5	0,19	0,14	0,15	0,16	0,16
Mn_20_3	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
PPC	14,53	8,49	5,47	5,13	3,42

Tabla 3. Composición química de los productos calcinados

Los contenidos de sulfatos (expresados como SO_3) y cloruros se recogen en la Tabla 4. Los resultados muestran que los cloruros están presentes en cantidades mínimas en todas las muestras analizadas.

	LPC1	LPC2	LPC3	LPC4	LPC5
SO_3 (%)	0,27	0,20	0,31	0,50	0,31
Cl^- (%)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02

Tabla 4. Contenidos en SO_3 y Cl^- de los productos calcinados

3.2.2. Caracterización física.

Se estudió la finura por medio del método de área superficial BET. La Fig. 2 muestra la

evolución del área superficial en función de las condiciones de calcinación. Los valores oscilan entre 6 y 9 m^2/g, valores superiores al del cemento Pórtland, que tiene un valor de 1 m^2/g. Se observa la disminución de los valores con el aumento de la temperatura de calcinación y permanencia en el horno.

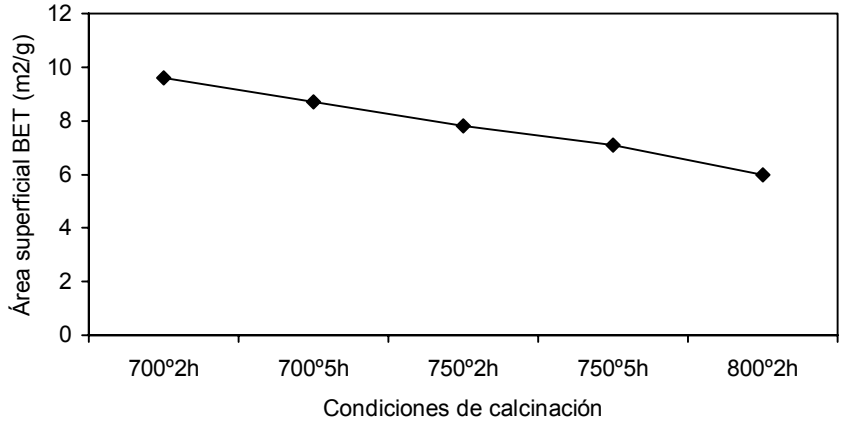


Fig. 2. Área superficial BET.

4. ACTIVIDAD PUZOLÁNICA

Para ensayar la actividad puzolánica se empleó un método acelerado, que se basa en el seguimiento de la reacción entre el material y una solución saturada de cal en el tiempo. El ensayo consiste en poner la muestra en contacto con la solución saturada de cal a 40ºC±1ºC durante 2 horas, 1, 7 y 28 días. Al término de cada período de tiempo se valora la concentración de CaO en la solución. La cal fijada en mM/L se obtiene por la diferencia entre la concentración en la solución saturada de cal de referencia (17,68 mM/L) y la solución en contacto con la muestra.

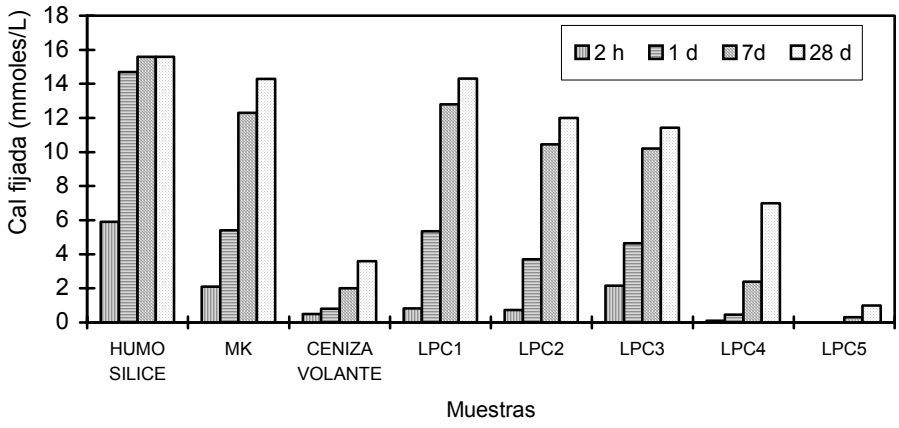


Fig. 3: Actividad puzolánica de los productos calcinados.

Los resultados de actividad puzolánica aparecen en la Fig. 3. Después de 7 días se observa una actividad puzolánica similar para el lodo calcinado a 700ºC durante 2 horas (LPC1) que para un metacaolín comercial (MK), y se observa también una mayor actividad que para cualquier otra condición de calcinación (LPC2, LPC3, LPC4, LPC5), por lo que para este trabajo se escogen estas condiciones como las más favorables. Sin embargo, a la vista de la Fig. 3, se comprueba que el resto de las condiciones de calcinación, exceptuando la mayor temperatura (800ºC durante 2 horas), dan lugar a productos puzolánicos que presentan una buena actividad.

5. RESISTENCIA DE LAS PASTAS LPC1/CEMENTO

La preparación de las pastas y las probetas de 1x1x6 cm se realizó según Koch y Steinegger (1960). La relación agua/cemento utilizada fue de 0,5.

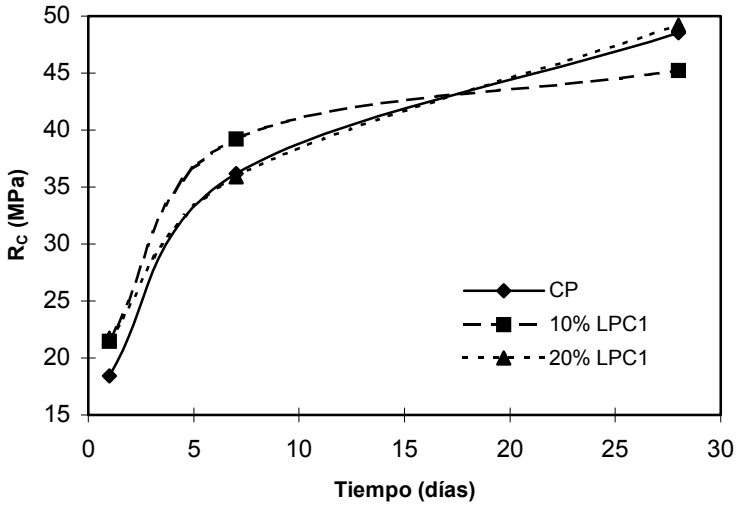


Fig. 4. Resistencia a compresión

En la Fig. 4 se representan los valores medios de resistencia a compresión (Rc) frente al tiempo. Estas resistencias se ensayaron para dos porcentajes de adición, 10 y 20% de lodo de papel calcinado a 700ºC, durante 2 horas respectivamente, por ser este el lodo calcinado más activo, y se compararon con una pasta de cemento Pórtland (CP). Se observa que después de 1 día de hidratación, aumenta la resistencia a compresión con respecto a la pasta control para ambos porcentajes de adición obteniéndose valores muy similares para ambos casos. Sin embargo a más largas edades, se observan dos comportamientos diferenciados según tengamos un 10 o un 20% de adición. En el caso del 10% LPC1, se observa que tiende a disminuir su resistencia (respecto al CP) a edades superiores a 18 días, mientras que para el caso del 20% de adición se observa que se mantiene la tendencia seguida por el cemento patrón, obteniéndose tanto a 7 como a 28 días valores de R_c muy similares. Esta evolución de las resistencias está estrechamente relacionada con el comportamiento puzolánico de LPC1.

Como puede observarse los valores obtenidos para ambos porcentajes de adición no suponen ningún inconveniente para su uso, ya que no se modifican en exceso los valores de resistencia a compresión respecto al cemento Pórtland de referencia.

6. CONCLUSIONES

A la vista de los resultados obtenidos en el presente estudio, se pone de manifiesto que:

1. Los lodos de papel objeto del estudio están compuestos principalmente por materia orgánica, caolinita, talco, cuarzo, micas (moscovita) y calcita.
2. Una vez calcinados para proceder a su activación a distintas temperaturas los lodos están formados principalmente por sílice, alúmina, calcio y magnesio.
3. Cualquiera que sean las condiciones de calcinación (exceptuando las 800ºC durante 2 horas), dicha activación da lugar a productos que presentan actividad puzolánica, actividad que disminuye con el aumento de la temperatura y el tiempo de permanencia en el horno. El producto que presenta una mayor actividad es el LPC1, recomendándose estas condiciones (700ºC, 2h de permanencia) para llevar a cabo la activación de los lodos de papel, de todas las analizadas.
4. LPC1 es un material con una actividad puzolánica similar a la actividad del MK, inferior a la actividad del SF, pero significativamente superior que la CV.
5. Los valores de resistencia a compresión obtenidos no modifican en gran medida los valores del cemento Pórtland, sin embargo, se observa un aumento de la resistencias a corto plazo, sobre todo en las pastas con un 10% de lodo calcinado.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Ministerio de Ciencia y Tecnología por la subvención de este proyecto (ref. MAT2003-06479-C03).

BIBLIOGRAFÍA

UNE-EN 197-1, 2000 “Cemento, Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes”
PÉRA, J. AMBROISE, J. (1998) Pozzolanic properties of metakaolin obtained from paper sludge, en: Intern. Conf. on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Bangkok, pp. 1007-1020.
PÉRA, J. AMROUZ, A. (1998) Development of highly reactive metakaolin from paper sludge. *Advn. Cem. Bas. Mat*. 7 (2) pp. 49-56.
FRÍAS, M. SÁNCHEZ DE ROJAS, M.I. RIVERA, J, (2004) Influence of calcining conditions on pozzolanic activity and reation kinetics in paper sludge-calcium hydroxide mixes, en Intern. Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Las Vegas, pp. 879-892.
UNE-EN 196-2, 1994 “Métodos de ensayo de cemento, Parte 2: Análisis químico de cementos”
KOCH, A. STEINEGGER, H. (1960), A rapid method for testing the resistence of cements to sulphate attack. Zement-Kalk-Gips., 7, pp. 317-324.

Comparative studies between the rice husk ash (RHA) amorphous and crystalline

J. L. Akasaki, M. M. Tashima, C. A. R. da Silva, E. J. da Silva, M. B. Barbosa, J. P. Bernabeu
Unesp – São Paulo State University

ABSTRACT

The use of agro-industrial residues in the civil construction has been intensified sufficiently in the last decades. Among these residues we can detach the rice husk ash (RHA). The RHA comes being employee, mainly, as addition in concrete and mortars. It can be distinguished two types of RHA: the amorphous and the crystalline ash.
In this paper these two types of RHA had been used. Comparative studies between these two ashes were done. Mortars specimens were molded with 5% e 10% of ash, replacing the cement, and measured its to axial compressive strength. Beyond it, another variable had been considered: the fineness of RHA.
The obtained results confirm the viability of adding both the crystalline and the amorphous ash in mortars.

1. INTRODUCCIÓN

In Brazil, the use of the rice husk ash (CCA) as mineral addition to the concrete has an enormous possibility of growth, therefore the annual production of rice are around 12 million tons (Ministério da Agricultura, 2004), representing more than 50% of the production of the South America.
Rice husk is an agro-waste material which is produced in about 100 million of tons. Approximately, 20 Kg of rice husk are obtained for 100 Kg of rice. Rice husks contain organic substances and 20% of inorganic material. Rice husk ash (RHA) is obtained by the combustion of rice husk. The most important property of RHA that determines the pozzolanic activity is its amorphous phase content. RHA is a highly reactive pozzolanic material suitable for use in lime-pozzolan mixes and for Portland cement replacement. RHA contains a high amount of silicon dioxide, and its reactivity related to lime depends on a combination of two factors, namely the non-crystalline silica content and its specific surface.
Research on producing rice husk ash (RHA) that can be incorporated to concrete and mortars are not recent. In 1973, Metha (1992) investigated the effect of pyroprocessing on the pozzolanic reactivity of RHA. Since then, a lot of studies has been developed to improve the mechanical and durability properties of concrete. Since then, a lot of researches have been developed to improve the mechanical and durability properties of concrete Costenaro and Libório (2003) and Payá (2000).
According to Della et al. (2001), when the temperature of burning of the CCA is low or when the time of exposition of ash in high temperatures is small, silica contained in the

ash is predominantly amorphous. Or either, the less time the ash were displayed on high temperature, less crystallization occurs.
Santos and Prudêncio (1998) had studied the effect of the milling time in the pozzolinicity of the ash and in the axial compressive strength of mortars. The researchers had observed that increasing the milling time of the ash they had a significant improvement in the results of the assays and that the axial compressive strength of the mortar is higher with 15% of substitution.
In this paper, the two RHA were added to concrete. The axial compressive strength was verified. The samples were tested at 7 and 28 days of age.

2. MATERIALS AND METHODS

Two ashes were used in this study: the crystalline ash and a amorphous ash. These two ashes were submited to a milling process. The time of milling process were 60 minutes. Samples were obtained in each 10 minutes. The diameter medium of these samples are shown in Table 1.

Milling time (minutes)	Sample 0					Sample 1				
	20	30	40	50	60	20	30	40	50	60
Diameter medium (mu)	41,3	20,1	13,4	12,2	11,3	14,5	12,4	9,2	7,8	7,3

Table 1. Diameter médium of RHA: Sample 0 – the crystalline ash; Sample 1 – the amorphous ash.

Portland Cement CP V ARI PLUS, 3.08g/cm³ unit weight and fine aggregate, 2.58g/cm³, which properties according to ABNT specifications. A superplasticizer of third generation for concrete and mortars was used. This superplasticizer is suitable for the production of high performance concrete. It facilitates extremely high water reduction, high flowability as well as internal cohesiveness. It was the Viscocrete 5 from Sika Brazil.
Table 2 shows the used mixture proportions of mortars. Three dosages of RHA, 5%, 10% and 15% in substitution to the cement, and a control mixture were tested. The dosage of superplasticizer was 0,5% for sample 0 and 1,0% for sample 1.

Cement	Send	a/c+RHA	Cement (Kg/m^3)			
			0% RHA	5% RHA	10% RHA	15% RHA
1	3	0,4	509,3	483,8	458,4	432,9

Table 2. Composition of mortars mixtures.

For both, the samples had been molded and tested for axial compressive strength in cylindrical specimens of PVC with dimensions 50x100 mm, of mortar, with dosages of RHA of 0%, 5%, 10% and 15%. The tests had been carried through with ages of 7 and 28 days, with cure in moist room.

3. RESULTS

The Tables 3 and 4 and Figs. 1 and 2 show the results of the study carried through with the mortar with relation to the milling time of the RHA and its dosage, for both the samples (crystalline and amorphous).

Axial strength at 7 days (MPa)	Axial strength at 28 days (MPa)
45,8	53,9

Table 3. Results of axial compressive strength of control mortar.

Milling time (min)	Sample 0				Sample 1			
	Axial strength at 7 days (MPa)		Axial strength at 28 days (MPa)		Axial strength at 7 days (MPa)		Axial strength at 28 days (MPa)	
	5% RHA	10% RHA	5% RHA	10% RHA	5% RHA	10% RHA	5% RHA	10% RHA
20	46,8	47,5	55,0	55,4	47,7	45,3	54,8	56,2
30	50,3	49,2	57,8	55,5	62,5	54,5	67,8	65,4
40	53,9	52,9	59,4	56,9	55,6	50,8	61,0	60,3
50	51,5	47,4	57,9	55,3	53,3	49,6	59,2	59,4
60	45,9	48,0	55,5	54,7	48,9	42,5	53,4	52,7

Table 4. Results of axial compressive strength of sample 0 and sample 1.

The mortars with addition of RHA, in both cases (crystalline and amorphous ash), had always obtained a increment in axial compressive strength when compared with control mortars. The sample 0 (crystalline ash) obtained the best results after 40 minutes of milling process. The sample 1 (amorphous ash) obtained the best results after 30 minutes of milling process.

In both cases, the dosage of 5% of RHA presented the higher axial compressive strength, independent of the age and the milling time.

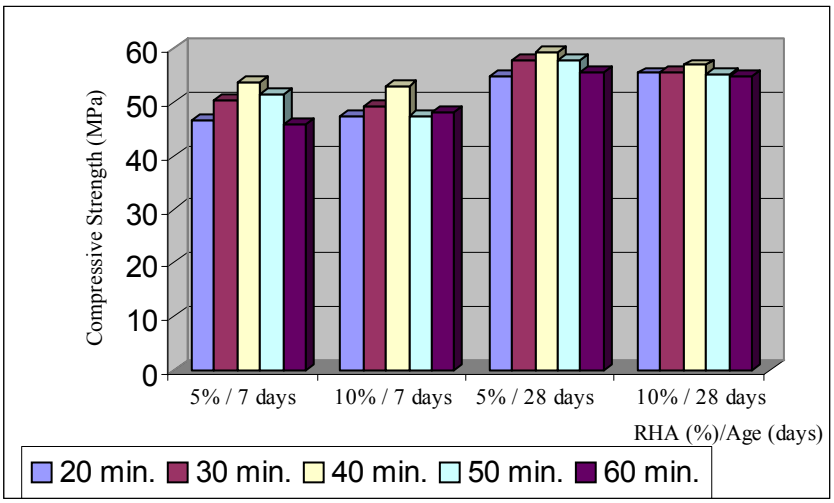


Fig. 1 - Relation of axial compressive strength and milling time for sample 0.

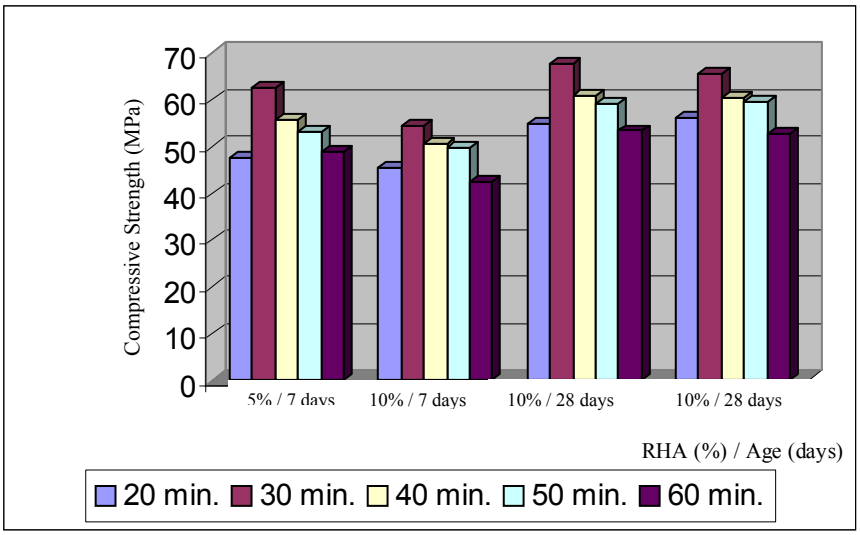


Fig. 2 - Relation of axial compressive strength and milling time for sample 1.

From these previous results, the milling time for the sample 0 (crystalline ash) was fixed in 40 minutes and the milling time for the sample 1 (amorphous ash) was fixed in 30 minutes.

These two ashes were submited to a axial compressive strength with 5%, 10% and 15% of addition. Table 5 show the results of this test.

RHA %	Sample 0		Sample 1	
	Axial strength at 7 days	Axial strength at 28 days	Axial strength at 7 days	Axial strength at 28 days
5%	53,9	59,4	62,5	67,7
10%	52,9	56,9	54,5	65,4
15%	50,8	57,0	42,7	54,1
0	45,8	53,9	45,8	53,9

Table 5. Results of axial compressive strength of sample 0 (40 minutes)and sample 1 (30 minutes).

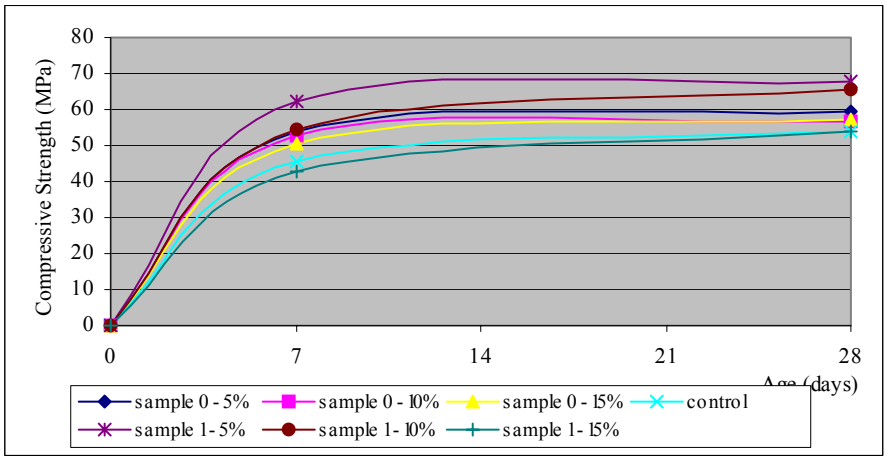


Fig. 3 – Axial compressive strength for sample 0 (40 minutes) and sample 1 (30 minutes).

In all cases, the addition of RHA causes a increment of axial compressive trength. In both samples the percentage of 5% presented the higher increment of compressive strenght. The sample 0 with 5% show a increment of 10% in the strength when compared with control sample. The sample 1 with 5% of RHA show a increment of 25,6% in the compressive strength when compared wiht control sample.

4. CONCLUSION

The use of RHA in civil construction, besides reducing the environmental polluters factors, may bring several improvements for the mortars characteristics.

It can be noted that exist the best milling time for each ash. But, in all cases the diameter medium of RHA were aproximately 12μm.
Adding RHA to mortars, in both cases, a increment of axial compressive strength were verified. The crystalline ash in percentage of 5% show a increment of 10% in mortars. But, when a amorphous ash in percentage of 5% was added to mortars, a increment of 25% was verified.
Besides it, we can realize, by the axial compressive strength, that the amorphous ash had a higher activity pozzolanic than the crystalline ash.

ACKNOWLEDGMENTS
The authors thanks Holcim Brasil that gave all the cement used, CAPES for the financial support and CESP Civil Engineering Laboratory.

REFERENCES
COSTENARO, F. L.; LIBORIO, J. B.L. Efeito da adição de cinza e sílica da casca de arroz em concretos. In: 45º CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO. Vitória – ES, 2003.
DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HORTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para o uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. Revista Química Nova. Vol. 24, no. 06, 778-782, 2001.
METHA, P. K., Rice husk ash – a unique suplementary cementing material, in: V.M. Malhotra (Ed), Proceedings of the International Symposium on Advances in Concrete Tecnology. CANMET/ACI, Athens, Greece, May, 1992, pp. 407-430.
MINISTÉRIO DE AGRICULTURA. Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB). Quadro7: Arroz-saafras 2004/Fev 2005. Disponible na Internet via: http://www.conab.gov.br/html/abast/safra/avalia-safra/arroz.html
PAYÁ, J. et al. Studies om cristalline rice rusk ashes and activation of their pozzolanic properties. In WOLLEY, G. R.; GOUMANS, J. J. J. M.; WAINWRIGHT, P. J.. Waste materials in construction Wascon 2000. Amsterdam: Pergamon, 2000. p.493-503. (Waste Management Series, 1).

Hormigones ecológicos (Green concrete): reutilización de cenizas de lodos de depuradora en la preparación de hormigones

J.M. Pérez Carrión, P. Garcés
Departamento de Ingeniería de la Construcción, Universidad de Alicante, España.
E. García
Departamento de Construcciones Arquitectónicas, Universidad de Alicante, España.
J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero
Departamento de Ingeniería de la Construcción, Universidad Politécnica de Valencia, España.
Unidad de Investigación en Ciencia del Hormigón (UNICH)

RESUMEN

El objetivo del trabajo es evaluar la compatibilidad de la ceniza de lodo de depuradora (CLD) con distintos tipos de cementos comerciales. Se ha estudiado la influencia en las propiedades físico mecánicas del mortero fabricado con diferentes porcentajes de sustitución de cemento por CLD. Desde el punto de vista mecánico de los morteros, el CLD muestra una moderada actividad puzolánica. El mejor comportamiento se observa en los morteros fabricados con un 10% de sustitución de cemento por CLD.

1. INTRODUCCIÓN

El término Hormigón Ecológico (Green concrete) se refiere al hormigón diseñado para reducir el impacto medioambiental comparado con el hormigón tradicional. Así, una estructura de hormigón ambientalmente sostenible será aquella que sea construida de tal forma que reduzca al mínimo el impacto medioambiental teniendo en cuenta su ciclo de vida. Una de las vías que se está explotando para desarrollar hormigones ecológicos es la adición de materiales residuales que puedan sustituir, al menos parcialmente, las materias primas del hormigón tradicional (básicamente cemento y áridos), afectando de manera mínima otras propiedades del mismo. La sustitución parcial de cemento por residuos de carácter puzolánico aporta ventajas, a los conglomerados, de tipo ecológico, económico y tecnológico. Su incorporación en la mezcla cementante permite la disminución de cemento en el hormigón, cuya fabricación, contribuye de forma notable a los niveles de emisión de gases con efecto invernadero. Además, aumenta la resistencia de los hormigones, disminuye su porosidad y al mismo tiempo permite la reutilización de residuos.

La puesta en práctica de la Directiva Europea sobre Tratamiento de Aguas Residuales Urbanas (9/271/EEC) está produciendo un rápido crecimiento de plantas de tratamiento de agua residuales en Europa. En el proceso de depuración se genera gran cantidad de lodos orgánicos, como subproducto, prohibiendo la citada directiva el vertido al mar de los mismos. Este hecho ha llevado a estudiar posibles vías de utilización de este subproducto, además de su tradicional uso en agricultura. Sin embargo, debido a que

muchos de ellos contienen metales pesados y al endurecimiento de la normativa sobre la eliminación de residuos en Europa, crece el interés por la incineración como vía alternativa para su gestión. Como resultado del proceso de incineración del lodo de depuradora de aguas residuales urbanas se consigue reducir en un 90% el volumen del residuo, facilitándose así la gestión de los mismos. En este proceso se queman y eliminan los compuestos orgánicos, pudiéndose realizar una valorización energética generando energía, obteniendo finalmente un material pulverulento que en adelante denominaremos ceniza de incineración de lodo de depuradora (CLD). La CLD puede ser usada en la fabricación de ladrillos (Wiebusch et al. 1997), como árido fino en morteros (Bhatty et al. 1989), para la preparación de áridos sintéticos (Wainwright et al. 2001) o en pavimentos asfálticos (Al Sayed et al. 1995). Sin embargo, una de las aplicaciones de mayor interés, es como mezcla mineral en morteros y hormigones para uso en construcción. Estudios previos demuestran que los morteros fabricados utilizando CLD presentan muy buenas propiedades mecánicas (Monzó, et al. 1996, 1999).

Por tanto, el principal objetivo de este trabajo es evaluar la compatibilidad del CLD cuando es empleado junto con distintos tipos de cementos disponibles comercialmente. Para ello se han estudiado las propiedades físico-mecánicas de morteros fabricados con distintos tipos de cementos y con diferentes % de sustitución de cemento por CLD.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Para la preparación de los morteros se ha utilizado agua destilada, arena silícea y los siguientes tipos de cemento Portland: CEM I 52.5 R, CEM I 42.5 R, CEM II/B-M (V-LL) 42.5 R y CEM II/ B-L 32.5 N. Todos los materiales usados cumplen los requerimientos de la normativa europea (UNE-EN 196-1). La CLD utilizada procede de la Planta incineradora de los lodos de depuradora de aguas urbanas residuales de Pinedo (Valencia). La Tabla 1 muestra la composición química de CLD. Las principales fases cristalinas determinadas mediante DRX han sido: Cuarzo (SiO_2), Anhidrita ($CaSO_4$), Óxido de calcio (CaO) y Magnetita (Fe_3O_4). La ceniza es un polvo finamente dividido de color pardo, con un diámetro de partícula medio comprendido entre 63μm y 100μm. La Figura 1 muestra las imágenes de microscopia electrónica de la ceniza. En ellas se observa la forma irregular de las partículas así como la rugosidad de su superficie.

%	CLD	%	CLD	%	CLD
Pérdida al fuego	5.1	SO_3	11.1	MgO	2.7
Humedad	0.5	P_2O_5	12.3	K_2O	1.4
CaO	30.6	Fe_2O_3	10.0	TiO_2	1.0
SiO_2	19.2	Al_2O_3	8.9	Na_2O	0.8

Tabla 1. Composición química de CLD

2.2. Preparación de las muestras y procedimiento operatorio

Ensayos de caracterización física de la pasta (Principio y final de fraguado y estabilidad de volumen). Se han utilizado dos pastas de consistencia normal usando en ambos casos cemento CEM I 52.5 R, con los siguientes porcentajes de sustitución de CLD: 0 y 10%. Los ensayos se han realizado en condiciones de laboratorio según lo establecido en la

norma EN 196-3. Para el ensayo de estabilidad de volumen se optó por el método de curado durante 7 días sumergidas las agujas en agua.

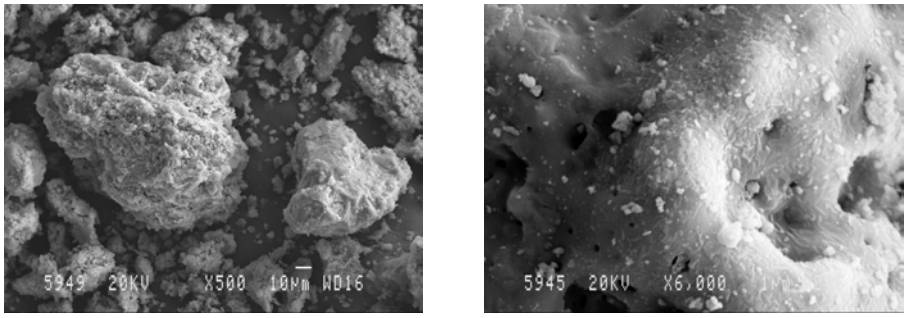


Fig. 1 - Imágenes de microscopia electrónica de la ceniza. (Izda.) x500 - (dcha.) x6000

Ensayo de trabajabilidad del mortero. Se han utilizado dos morteros cuya dosificación en peso ha sido 1:3:0.5 (cemento:arena:agua), usando en ambos casos cemento CEM I 52.5 R, con los siguientes porcentajes de sustitución de CLD: 0 y 10%. Los ensayos se han realizado en condiciones de laboratorio según lo establecido en la norma EN 196-3 por el método de la consistencia por la mesa de sacudidas.

Ensayos físico-mecánicos. La dosificación en peso de los morteros utilizados ha sido siempre 1:3:0.5. Los morteros se han preparado con los siguientes cementos: CEM I 52.5 R, CEM I 42.5 R, CEM II/B-M (V-LL) 42.5 R y CEM II/ B-L 32.5 N. El cemento ha sido sustituido parcialmente por CLD según los siguientes porcentajes: 0%, 10%, 20% y 30%. Se han fabricado probetas prismáticas de 4x4x16 cm mediante compactación mecánica en dos capas. Las probetas se han curado bajo agua siendo ensayadas a las siguientes edades de curado: 2, 7, 28 y 120 días. Los ensayos mecánicos se han realizado en condiciones de laboratorio según lo establecido en la norma EN-196-1. Para cada condición estudiada se han ensayado tres probetas. Inicialmente se han sometido a flexotracción y posteriormente las dos mitades obtenidas se han ensayado a compresión. Un fragmento de la muestra procedente del ensayo de compresión se ha utilizado para el estudio de la porosidad.

Ensayo de retracción. Se han utilizado dos morteros cuya dosificación en peso ha sido 1:3:0.5, usando en ambos casos cemento CEM I 52.5 R, con los siguientes porcentajes de sustitución de CLD: 0 y 10%. Se han fabricado probetas prismáticas de 2.5x2.5x28.5 cm. Se han fabricado dos familias de cada tipo de mortero para someterlas a condiciones de curado distintas: ambiente de laboratorio y cámara húmeda (100% HR). Los ensayos se han realizado según lo establecido en la norma UNE 80-113-86. Las muestras han sido mantenidas durante todo el proceso de medida bajo las mismas condiciones de curado: condiciones de laboratorio y cámara húmeda (100% HR), siendo medidas siempre en condiciones de laboratorio. La primera medida se realizó a las 24h del amasado, las restantes mediciones se realizaron inicialmente cada 24h y posteriormente una vez a la semana hasta un tiempo máximo de 50 días para las muestras con 0% de CLD y de 77 días para los morteros con 10% de CLD.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 2 muestra los resultados obtenidos en los ensayos de caracterización física de la pasta fabricada con cemento portland (sin adiciones) CEM I 52.5 R y de trabajabilidad del mortero. Se observa que la sustitución de cemento por un 10% de CLD no modifica el principio de fraguado. Además, la influencia sobre el final de fraguado es escasa. Para alcanzar la pasta de consistencia normal, se incrementó la cantidad de agua en la pasas con CLD, debido fundamentalmente a la textura rugosa de las partículas de CLD. Por otro lado, la estabilidad volumen de la pasta no se ve modificada por la presencia de un 10% de CLD. Todo ello demuestra que la sustitución de cemento por un 10% de CLD permite cumplir las prescripciones físicas de la normativa europea vigente EN 197-1.

Sustitución CLD (%)	Consistencia normal	Tiempo fraguado (minutos)		Estabilidad de Volumen Expansión (mm)	Diámetro medio (mm) mortero
	a/c	Inicio	Final		
0	0.34	200	250	0	170.5
10	0.38	200	275	0	137.5

Tabla 2. Propiedades físicas de la pasta y trabajabilidad del mortero.

Los resultados de trabajabilidad del mortero muestran que para una misma relación agua/cemento, la sustitución de cemento por un 10% de CLD resta trabajabilidad debido a la mayor demanda de agua (Monzó et al.,2003) que genera la ceniza a consecuencia de su textura rugosa que favorece la absorción de agua por parte de la misma. Este comportamiento se podría modificar mediante el empleo de aditivos adecuados.

El estudio de la influencia de la sustitución de cemento por distintos % de CLD (0, 10, 20 y 30%) en las propiedades mecánicas del mortero se ha realizado utilizando los siguientes tipos de cemento: CEM I 52.5 R, CEM I 42.5 R, CEM II/B-M (V-LL) 42.5 R y CEM II/ B-L 32.5 N. En general, los mayores valores de resistencia mecánica se obtienen con los morteros fabricados con CEM I 52.5 R, ya que su resistencia nominal es la más elevada. Los valores más bajos son los obtenidos con los morteros fabricados con CEM II/ B-L 32.5 N.

La Figura 2 muestra los valores de resistencia a flexión obtenidos para los distintos morteros estudiados. Para todos los cementos y todos los % de sustitución estudiados, la resistencia mecánica a flexión aumenta con el tiempo. Por el contrario, conforme aumenta el % de CLD disminuye la resistencia mecánica a flexión, para todas las edades de curado estudiadas. Las máximas diferencias se producen a la edad de 7 días en la que las muestras con un 30% de CLD presentan los valores más bajos. Este comportamiento se debe a la moderada actividad puzolánica del CLD, unido a los elevados valores de % de sustitución. Sin embargo, las muestras con un 10% de CLD siempre dieron valores más bajos pero cercanos a los valores de los morteros control (0% de CLD). En general, se puede aceptar que los valores obtenidos por los morteros que contienen 10 % de CLD (Rf_i) con los distintos tipos de cemento son similares a los del mortero de control (Rf_o). Por ejemplo, los valores de Rf_i/Rf_o para estos morteros a la edad de curado de 120 días, están dentro del siguiente intervalo [0.99-0.92]. Es

destacable el comportamiento a la edad de 120 días, para todos los % de sustitución, del mortero fabricado con CEM II/B-M (V-LL) 42.5 R. Se observa que los valores obtenidos son muy similares e incluso superiores a los obtenidos con el CEM I 52.5 R para la misma edad de curado. Además, presenta el valor más alto de resistencia a flexión para los morteros con 30% de sustitución. La presencia de ceniza volante (V) en este cemento aporta, además de su actividad puzolánica media, una mejora en la trabajabilidad debida a la forma esférica de las partículas de dicha adición. Así, se compensa la mayor demanda de agua que provoca la presencia de CLD lo que permite obtener morteros más compactos y de mayores resistencias, incluso con elevados % de CLD.

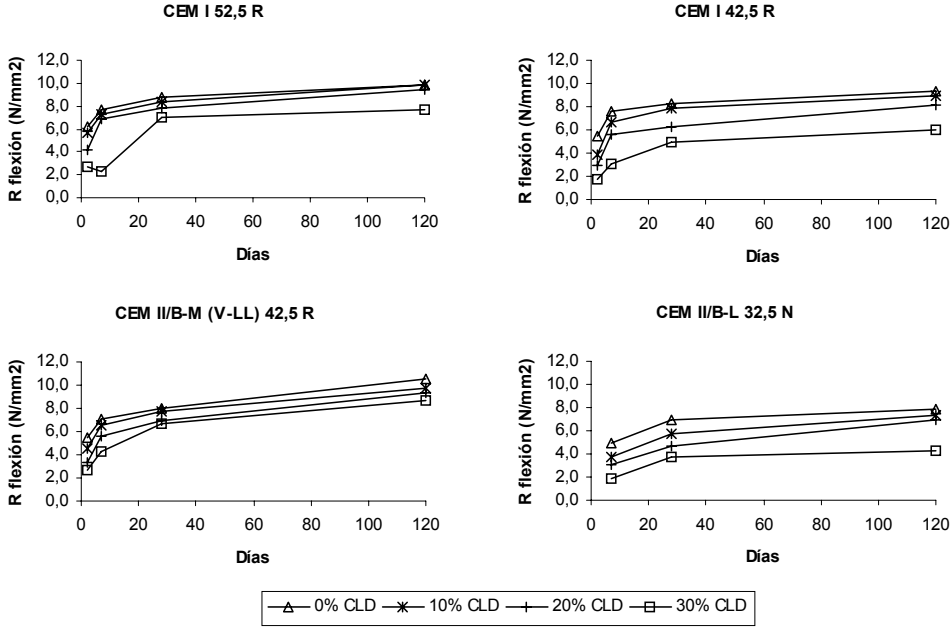


Fig. 2 - Evolución de la resistencia a flexotracción con el tiempo de curado para morteros fabricados con distintos cementos y diferentes % de sustitución de CLD.

La Figura 3 muestra la evolución de la resistencia a compresión para los distintos morteros estudiados. Para todos los cementos y todos los % de sustitución estudiados, la resistencia mecánica a compresión aumenta con el tiempo. Por el contrario, conforme aumenta el % de CLD disminuye la resistencia mecánica a compresión, para todas las edades de curado estudiadas, obteniéndose siempre valores inferiores a los ofrecidos por el mortero de control (0% CLD). En general, se puede aceptar que los valores obtenidos por los morteros que contienen 10 % de CLD (Rc_i) con los distintos tipos de cemento son similares a los del mortero de control (Rc_o). Por ejemplo, los valores de Rc_i/Rc_o para estos morteros a la edad de curado de 120 días, están dentro del siguiente intervalo [1-0.88]. Para todos los tipos de cemento estudiados los morteros fabricados con un 10 % de CLD cumplen las prescripciones mecánicas exigidas por la norma EN 197-1 en cuanto a resistencias a compresión iniciales y nominales. En los morteros fabricados con CEM I 52.5 R y 10% y 20% de CLD, la resistencia mecánica a

compresión se iguala a partir de 28 días. Los morteros fabricados con CEM I 42.5 R y un 10% de CLD, ofrecen, a partir de 7 días, prácticamente, las mismas resistencias que el mortero de control. Los valores obtenidos son similares a los ofrecidos por las muestras fabricadas con CEM I 52.5 R y 10% y 20% de CLD. Esto implica que con un cemento de categoría resistente 52.5 y con % de CLD de hasta el 20% se pueden obtener las mismas resistencias que con el mortero de control fabricado con un cemento de clase resistente 42.5. Cabe destacar el buen comportamiento a 120 días de las muestras fabricadas con CEM II/B-M (V-LL) 42.5 R, que presentan valores de resistencias a compresión similares a los obtenidos con CEM I 52.5 R, siendo incluso superiores en las muestras fabricadas con un 10% de CLD. Los resultados obtenidos con el mortero de control fabricado con CEM II/ B-L 32.5 N son inferiores a los obtenidos en los morteros fabricados con 30% de CLD usando CEM I 52,5 R y CEM II/B-M (V-LL) 42.5 R, así como con un 20% de CLD usando CEM I 42.5 R. De estos resultados se puede concluir que no resulta interesante la sustitución de este cemento por CLD, ni siquiera para bajos porcentajes.

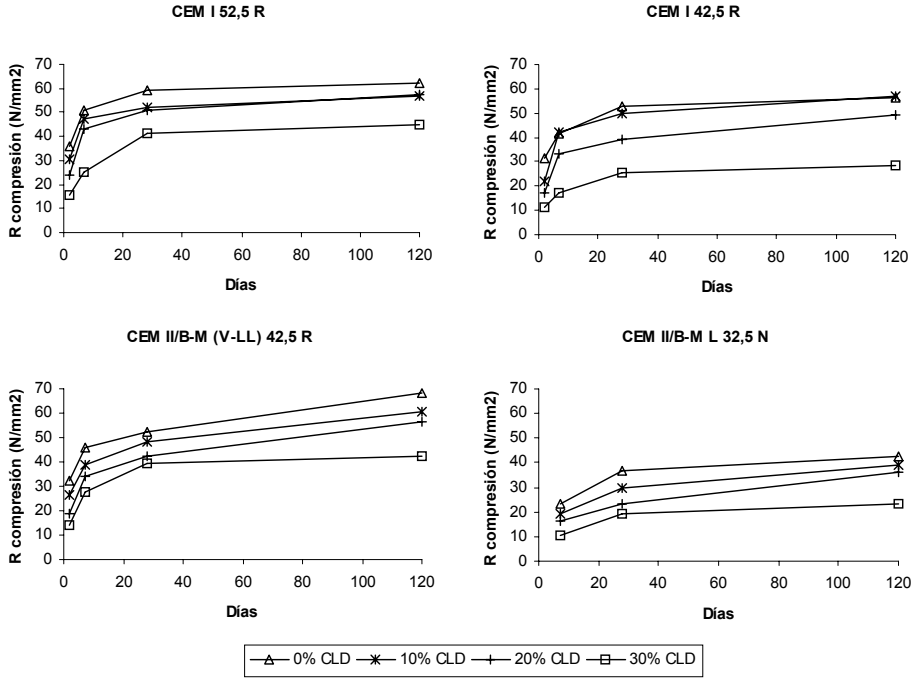


Fig. 3 - Evolución de la resistencia a compresión con el tiempo de curado para morteros fabricados con distintos cementos y diferentes % de sustitución de CLD.

La porosidad aumenta para todos los cementos estudiados y para todas las edades de curado conforme aumenta el % de CLD. La Figura 4 muestra los resultados de porosidad a la edad de 120 días. Estos valores son coherentes con el comportamiento mecánico observado. Se debe destacar que los valores de porosidad para los morteros fabricados con CEM II/B-M (V-LL) 42.5 R, son similares e incluso inferiores a los obtenidos con los morteros fabricados con CEM I 52,5 R. Este resultado es muy interesante por que demuestra la idoneidad del uso de cementos con determinadas

adiciones (V,LL) y distintos % de CLD para conseguir prestaciones mecánicas, a largo plazo, similares a las obtenidas con los cementos sin adiciones que son más caros y cuya fabricación resulta más comprometedora con el medio ambiente. También podemos observar que los valores de porosidad para los morteros fabricados con CEM II/ B-L 32.5 N son similares e incluso inferiores a los obtenidos con los morteros fabricados con los otros cementos. Este comportamiento permite explicar, que si bien por la propia composición química del cemento (menor % de clinker y adición caliza) no es capaz de alcanzar valores mecánicos elevados, la menor finura de molido del mismo, con respecto a los demás, permite que el CLD rellene huecos y por tanto, reduzca la porosidad, lo cual beneficiaria la durabilidad.

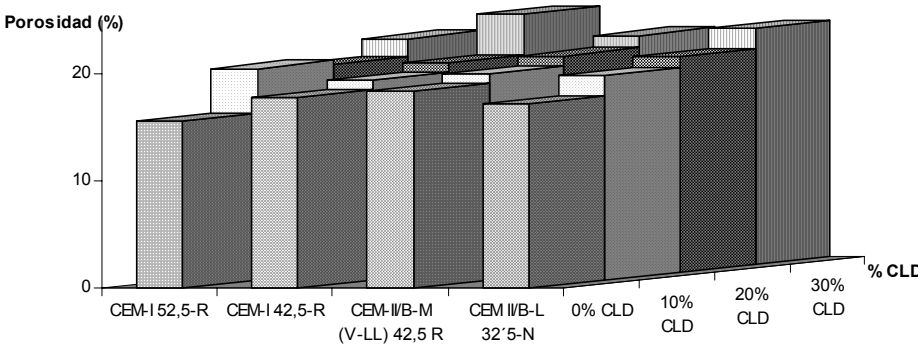


Fig. 4 - Porosidad para 120 días de curado de todos los morteros estudiados.

En la Figura 5 se muestra la evolución del % de variación de longitud de la probeta con el tiempo. El estudio de la influencia en la retracción de la sustitución de cemento por distintos % de CLD se ha realizado exclusivamente sobre morteros fabricados con cemento CEM I 52,5 R por que debido a las características del mismo es el que mayor retracción debe presentar. Además se ha utilizado un 10% de CLD debido a que los ensayos mecánicos demuestran que este valor de % de sustitución es el que mejor comportamiento presenta. Se observa que para muestras mantenidas en cámara húmeda ambos morteros presentan un comportamiento similar, prácticamente no se producen variaciones en la longitud de la probeta a lo largo del tiempo. En estas condiciones, la sustitución de cemento por un 10% de CLD no modifica el comportamiento frente a la retracción del mortero.

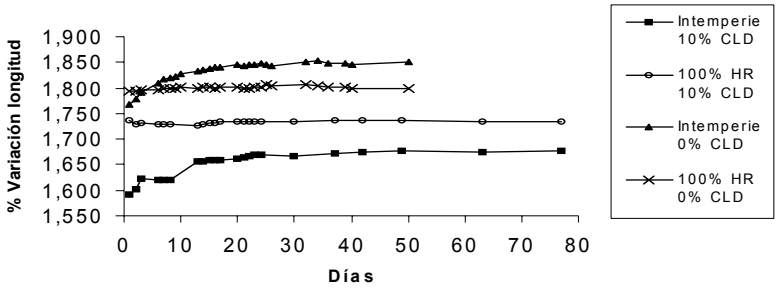


Fig. 5 - Evolución del % de variación de longitud con el tiempo.

Por el contrario, en las muestras mantenidas en condiciones de laboratorio (20ºC, 50% HR aproximadamente) se observa un aumento en la longitud de la probeta. La variación de longitud para el mortero control al final del ensayo es de un 4.63% siendo de un 5.40% para el mortero con 10% de CLD. Por tanto, en estas condiciones el uso de CLD provoca una mayor modificación de la longitud de la probeta. También conviene destacar que la sustitución de cemento por un 10% de CLD no provoca retracción en el mortero.

4. CONCLUSIONES

Para todos los tipos de cementos estudiados, los morteros fabricados con un 10% de CLD cumplen las prescripciones mecánicas exigidas por la normativa europea en cuanto a resistencias a compresión iniciales y nominales. Las resistencias mecánicas a largo plazo de los morteros fabricados con cementos con adición de ceniza volante y distintos % de CLD son superiores a las obtenidas con cementos sin adiciones, más caros y de fabricación más comprometedora con el medio ambiente. El CEM II/B-M (V-LL) 42.5 R se considera el más idóneo para ser utilizado con distintos % de sustitución de CLD.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Conselleria d´Empresa, Universitat i Ciència de la Generalitat Valenciana la subvención concedida al grupo de excelencia (GRUPOS04/58) Unidad de Investigación en Ciencia del Hormigón (UNICH), para el desarrollo de este trabajo.

REFERENCIAS

AL SAYED, M.H.,. MADANY, I.M Y. BUALI, A.R.M. (1995) Use of Sewage Sludge Ash in Asphaltic Paving Mixes in Hot Regions. Construction and Building Materials, *9, pp. 19-23.*

BHATTY J.I. Y REID K.J. (1989) Compressive Strength of Municipal Sludge Ash Mortars, ACI Materials Journal, *pp. 394-400*.

MONZÓ, J. PAYÁ, J.. BORRACHERO, M.V. Y CÓRCOLES, A. (1996) Use of Sewage Sludge Ash (SSA)-Cement Admixtures in Mortars. Cement and Concrete Research, *26, pp.1389-1398*.

MONZÓ, J. PAYÁ, J. BORRACHERO, M.V Y PERIS-MORA E. (1999) Mechanical Behavior of Mortars Containing Sewage Sludge Ash (SSA) and Portland Cement with Different Tricalcium Aluminate Content. Cement and Concrete Research *29, pp. 87-94*.

MONZÓ, J. PAYÁ, J.. BORRACHERO, M.V. Y CÓRCOLES, A. (2003) Reuse of sewage sludge ashes (SSA) in cement mixtures: The effect of SSA on the workability of cement mortars. Waste Management, *23 ,pp. 373-381*.

WAINWRIGHT, P. Y CRESSWELL, D. (2001) Synthetic aggregates from combustion ashes using an innovative rotary kiln. Waste Management, *21, pp. 241-246*.

WIEBUSCH, B. Y SEYFRIED, C.F. (1997) Utilization of sewage sludge ashes in the brick and tile industry. Water Science Technology, *36, p. 251-258*.

Estudio de materiales compuestos de matriz cementicia de altas prestaciones mecánicas, con incorporación de puzolanas.

J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero, L. Soriano, E. Peris-Mora.
Grupo de Investigación en Química de los Materiales de Construcción (GIQUIMA). Departamento de Ingeniería de la Construcción. Universidad Politécnica de Valencia Camino de Vera s/n 46071 Valencia, España.

RESUMEN

El presente trabajo trata de demostrar los grandes progresos que se pueden conseguir mediante la adición de puzolanas en materiales compuestos de matriz cementicia, y más concretamente en el campo de los hormigones de altas prestaciones. Este tipo de hormigones ha alcanzado un gran auge en los últimos tiempos gracias a las numerosas ventajas que presentan respecto a los hormigones convencionales. En el estudio que a continuación se presenta quedará demostrado que la adición de ceniza volante y de catalizador de craqueo catalítico mejora las propiedades mecánicas de los morteros que los contienen. El trabajo incorpora un estudio de resistencias mecánicas de morteros y de análisis de la matriz cementante por medio de termogravimetría y de microscopía electrónica.

1. INTRODUCCIÓN

El hormigón de altas prestaciones (HPC) o también denominado de altas resistencias (HSC) requiere numerosas investigaciones basadas respecto a estudios de la influencia del tipo de cemento, tipo y proporciones de adiciones minerales, tipo de aditivos superplastificantes, y composiciones y granulometrías de los áridos utilizados (Donza et al. 2002), (Gesoglu et al. 2002). Y es que el uso de los hormigones de altas resistencias está cada vez más extendido, gracias a sus excelentes resistencias mecánicas, junto con una mejora en la durabilidad de las estructuras construidas con él (Memon et al. 2002).

La ceniza volante (CV) se utiliza en los hormigones de altas resistencias con el objetivo de reducir el calor generado y para obtener mejores propiedades en durabilidad, sin olvidarnos de que la adición de CV mejora la trabajabilidad (Poon et al. 2000). En hormigones de resistencias normales la sustitución de CV por cemento puede superar el 50%, mientras que en HPC la sustitución suele estar habitualmente entre un 15-30 %.

El catalizador de craqueo catalítico (FCC) es un residuo del proceso del craking de petróleo; se trata de un material zeolítico de base silicoaluminosa que ha demostrado en numerosos estudios comportarse como una puzolana muy activa desde edades de curado muy tempranas (Payá et al. 1999), (Pacewska et al. 2000). Conocidas dichas propiedades se plantea si su utilización en fabricación de morteros de altas resistencias tendrá buenas perspectivas. En este trabajo se intentará demostrar si es una puzolana útil

para este tipo de materiales que están llamados a ser los materiales compuestos de matriz cementicia del futuro.

2. MATERIALES, EQUIPOS Y PROCEDIMIENTOS

El cemento utilizado en la preparación de los morteros fue un cemento tipo CEM I-52.5R de la empresa Cemex España, la ceniza volante (CV) se trata de una ceniza tipo F, de acuerdo con la clasificación de la ASTM C-618 y proviene de la central de Andorra de Teruel (España). Por último, el catalizador de craqueo catalítico (FCC) lo suministra la empresa BP OIL España desde su central de Castellón. El FCC se somete a un proceso de molienda de 20 minutos con el fin de mejorar su reactividad. En la tabla 1 se muestra la composición química de los materiales:

Material	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	LOI
CEM I 52.5R	19.9	5.4	3.6	63.9	2.1	3.7	1.2	0.1	2.0
FCC	48.2	46.0	0.9	<0.01	<0.01	n.d	<0.01	0.5	1.5
CV	40.0	24.7	13.6	9.8	1.6	1.6	1.4	0.3	2.4

Tabla 1. Composiciones químicas de los materiales utilizados.

En la preparación de las pastas se utilizan unos botes de plástico sellados que son rellenados después de mezclar los distintos materiales y que se dejan curar a 20 ºC hasta 7, 28 y 90 días. Las muestras son secadas y pulverizadas en un mortero de ágata, utilizando acetona para detener el proceso de hidratación, posteriormente se secan durante media hora en una estufa a 60 ºC. Los análisis termogravimétricos (TGA) se realizan utilizando el equipo Mettler-Toledo TGA 850, el programa a seguir realiza una rampa de calentamiento desde 35 ºC hasta 600 ºC a 10ºC/min, usando crisoles de aluminio sellados y en una atmósfera de nitrógeno con un flujo de 75ml/min.

De estas mismas pastas se extrae una pequeña muestra que también se seca con acetona y que será utilizada para realizar estudios de microscopia electrónica. El microscopio utilizado es un JEOL JSM6300 y las imágenes se obtuvieron a partir de electrones secundarios en las muestras recubiertas de oro.

En el presente estudio para la realización de morteros se sustituyen de la mezcla base cemento/árido 1:3, distintos porcentajes de árido por material cementante, sobre el peso de 1350 g de árido que contiene un mortero estándar se sustituirán porcentajes del 10% (10C), 15% (15C) y 20 % (20C) de árido por material cementante. A su vez el material cementante estará compuesto para cada porcentaje de 70 % de cemento y un 30% de ceniza volante C-CV (70-30) y otra serie con un 70% de cemento, 20% de CV y 10% de FCC C-CV-FCC (70-20-10). La preparación de los morteros se llevó a cabo según la norma UNE 83.452-88. Los morteros se realizaron con una relación a/b=0.27, siendo "·b" el material conglomerante suma de cemento y puzolanas (sin corregir el agua que aporta el plastificante) y adicionando como plastificante el Melmet L-240 de la empresa Bettor en distintos porcentajes para obtener trabajabilidades similares entre todos los morteros ensayados. Se realizarán ensayos de resistencias mecánicas a 7, 28 y 90 días de curado y una temperatura de 20º C.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

3.1 Estudios de fijación de cal por análisis termogravimétrico.

Se realizaron tres pastas para estudiar la velocidad y extensión de la fijación de hidróxido cálcico por reacción puzolánica. En este caso se realizo una pasta control, una pasta con una sustitución de cemento por un 30 % de CV y otra con una sustitución de un 20% de CV y un 10 % de FCC. A continuación en la Tabla 2 se muestran los porcentajes de cal fijados para las distintas edades de curado.

Pasta	7 días	28 días	90 días
C-CV (70-30)	-23.0	-27.6	-32.8
C-CV-FCC(70-20-10)	22.0	29.1	32.7

Tabla 2. Porcentajes de fijación de cal.

Como se puede observar por los resultados obtenidos, únicamente se produce fijación de cal en las pastas que contienen FCC. Los porcentajes de fijación no son muy altos pero hay que tener en cuenta que la relación a/b es muy baja y es probable que quede incompleta la hidratación del cemento. En el caso de las pastas que contienen solo CV, esta última ejerce un efecto "partícula", favoreciendo la formación de una mayor cantidad de productos de hidratación del cemento, siendo este efecto superior a la reacción puzolánica que podría ejercer la CV, sobre todo en edades de curado de 90 días.

A modo de ejemplo para ilustrar los productos de hidratación formados en cada una de las pastas se representa en la figura 1 las curvas DTG para las pastas curadas a 28 días.

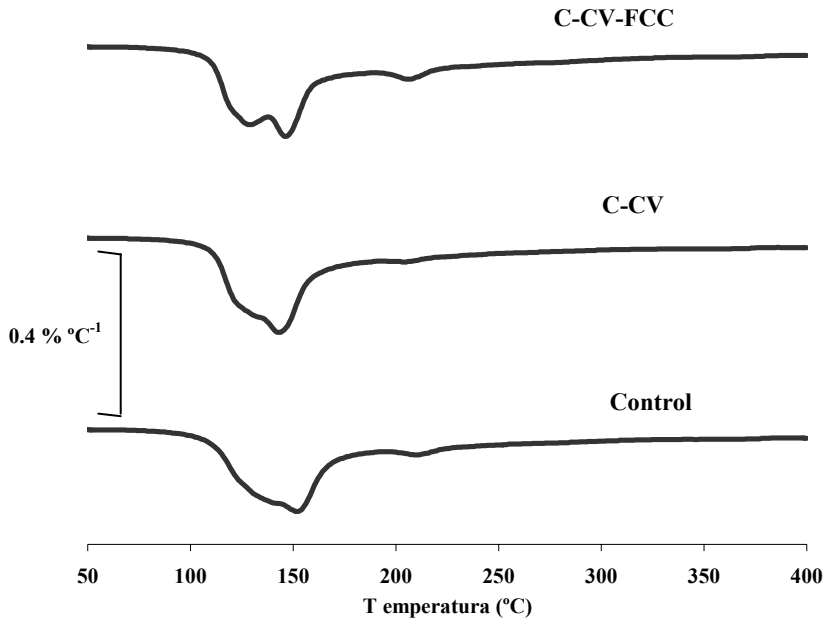


Figura 1.Curvas DTG de pastas a 28 días de curado

Como se puede apreciar en la figura 1, a 28 días de curado las curvas control y la que contiene solo CV presentan un pico ancho en la zona de 130-180 ºC que corresponde a la deshidratación de la etringita y los silicatos cálcicos hidratados. Sin embargo, en la curva de la pasta que contiene FCC si se observa la separación de dicha zona en dos picos bien diferenciados. Además, se observa una mayor resolución del pico que aparece en el intervalo 200-225 ºC, producto de la presencia de una mayor cantidad de silicoaluminatos y aluminatos cálcicos hidratados, por la reacción puzolánica del FCC

3.2. Influencia del FCC y la CV en las resistencias mecánicas.

Como se indicó en el apartado 2, se realizaron amasadas con distintos porcentajes de sustitución de árido para comprobar hasta que punto dicha sustitución mejora las resistencias mecánicas. La utilización de la CV se realiza para aprovechar la mejora en la trabajabilidad que se consigue al utilizar dicha puzolana y el FCC porque se conoce su alta reactividad puzolánica desde edades de curado tempranas.

Con estos conocimientos previos se realizaron las amasadas indicadas en el apartado 2 para las edades de curado de 7, 28 y 90 días, y los valores de resistencias a flexotracción y compresión se resumen a continuación en las tablas 3 y 4, respectivamente.

Mortero	7 días	28 días	90 días
10C (0-0)	12.7±0.6	14.6±0.4	14.8±0.8
10C-CV (70-30)	10.7±0.2	14.1±0.8	13.1±0.6
10C-CV-FCC (70-20-10)	13.1±1.0	14.1±0.6	11.9±0.4
15C (0-0)	14.5±0.8	15.8±0.7	14.5±1.9
15C-CV (70-30)	11.5±0.4	14.9±0.8	13.3±0.8
15C-CV-FCC (70-20-10)	13.2±0.7	14.7±0.3	12.1±0.4
20C (0-0)	14.6±0.3	16.3±1.4	14.3±1.2
20C-CV (70-30)	12.2±1.1	14.7±0.5	14.1±1.0

Tabla 3. Resistencias a flexotracción.

Mortero	7 días	28 días	90 días
10C (0-0)	66.0±0.9	80.9±2.9	92.1±1.3
10C-CV (70-30)	59.6±1.4	79.3±1.8	96.9±3.1
10C-CV-FCC (70-20-10)	74.2±3.8	92.8±3.5	103.3±3.5
15C (0-0)	70.6±3.6	83.7±3.8	96.9±1.1
15C-CV (70-30)	61.1±2.9	80.2±1.1	96.8±2.4
15C-CV-FCC (70-20-10)	78.7±2.6	97.3±4.0	101.6±5.0
20C (0-0)	72.9±3.9	85.4±2.6	95.2±2.8
20C-CV (70-30)	64.4±2.3	81.1±2.1	97.5±3.6
20C-CV-FCC (70-20-10)	75.8±4.1	95.7±4.2	102±2.5

Tabla 4. Resistencias a compresion.

Al analizar los datos de flexotracción se pueden realizar las siguientes consideraciones:

- Los valores de los morteros con puzolanas no superan los valores de resistencia de los morteros control para las distintas edades de curado estudiadas, si bien hay que tener en cuenta que poseen menor cantidad de cemento.
- Para todas las edades de curado se obtienen valores de resistencia a flexotracción muy importantes, superando los 10 MPa en todos los morteros ensayados.
- Los mejores valores de resistencia se obtienen para la edad de curado de 28 días y para la sustitución de un 20% de cemento, tanto en los morteros control como en los morteros con adiciones puzolánicas; a los 90 días existe una ligera disminución de resistencia respecto a dicha edad.

En cuanto a los resultados de compresión, varias son las conclusiones que pueden extraerse:

- Los morteros que contienen sólo ceniza volante no logran superar a los distintos controles hasta la edad de curado de 90 días. Esto hecho se atribuye a que la ceniza volante es una puzolana de actividad puzolánica lenta que mejora resultados a tiempos largos de curado. El hecho de reducir en un 30% la cantidad de cemento y obtener a edades de 90días las mismas resistencias mecánicas, supone un ahorro importante en cemento y una disminución del riesgo de microfisuración del hormigón, debido al calor de hidratación del cemento.
- En cambio, los morteros que contienen un 10 % de FCC superan en todos los casos los valores de los distintos controles. Por lo tanto, podemos afirmar lo anteriormente comentado sobre esta puzolana, es decir, su alta actividad puzolánica desde las primeras edades de curado. Queda demostrado por tanto, que cuando se pretende fabricar hormigón de alta resistencia, pero también de alta resistenci a edades cortas, es imprescindible la combinación de dos puzolanas, tales como FCC y CV, que con su acción sinérgica supera claramente al hormigón con cemento, como material cementante único.
- De todos los porcentajes de sustitución de árido por material cementante y de las distintas combinaciones posibles, la que mejores resultados en resistencia a compresión muestra es la de un 15 % de sustitución de árido por material cementante utilizando FCC y CV para las edades de 7 y 28 días. Para 90 días, todas las series presentan valores de resistencia similares, superando en todos los casos los 100 MPa.

Podemos calcular el porcentaje de ganancia de resistencia SG % para los morteros con puzolanas respecto al control empleando la ecuación (1):

$$SG\% = \frac{\left[R_c s - \left(R_c c * S_{\%}\right)\right]}{\left(R_c c * S_{\%}\right)} * 100 \qquad (1)$$

donde R_cs es la resistencia a compresión del mortero con sustitución puzolánica, R_cc es la resistencia a compresión del mortero control y $S_{\%}$ es la proporción de cemento en el mortero (en tanto por uno) respecto al contenido de material cementante.

Si representamos los porcentajes de ganancia de resistencia se obtiene la gráfica mostrada en la figura 2.

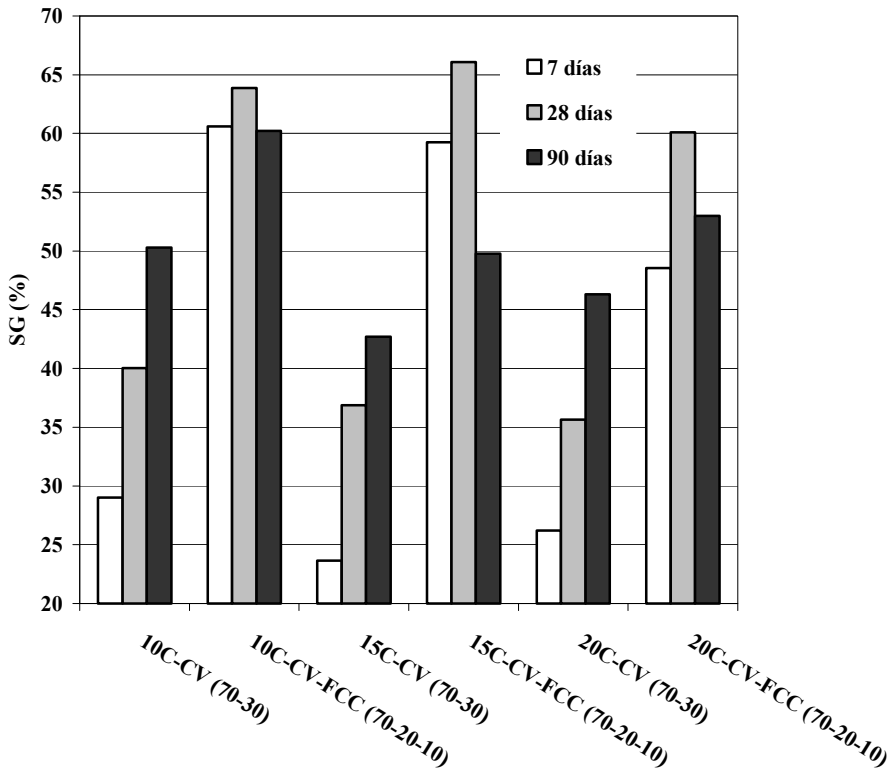


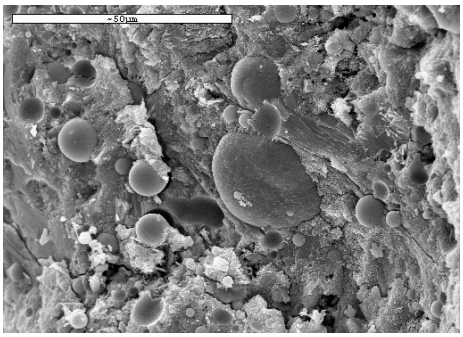
Figura 2. Gráfica de porcentajes de ganancia de resistencia a compresión

A la vista de la gráfica de la figura 2 concluiremos:

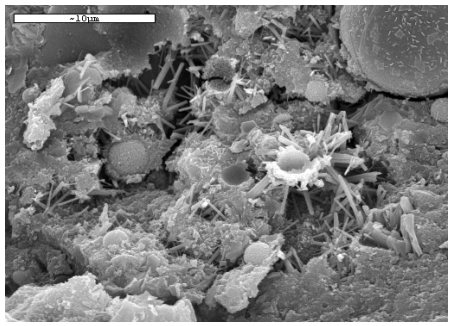
- Es importante resaltar que para todas las series a 28 días de curado se alcanzan porcentajes de ganancia de resistencia entre el 30 y el 70%.
- Los valores de ganancia de resistencia para las series (70-30) aumentan con la edad de curado. Esto se debe, a que también la acción puzolánica de la ceniza volante aumenta con dicha edad de curado.
- Las series con CV (70-30) obtienen resultados muy similares entre ellas independientemente del porcentaje de sustitución de árido por material cementante.
- En el caso de las series (70-20-10) los mejores valores de ganancia de resistencia se obtienen a 28 días de curado, hecho atribuido a la elevada contribución inicial que aporta el FCC.
- Las series 10C-CV-FCC (70-20-10) y 15C-CV-FCC (70-20-10) son las que mejores resultados obtienen.

3.3. Estudio por microscopia electrónica.

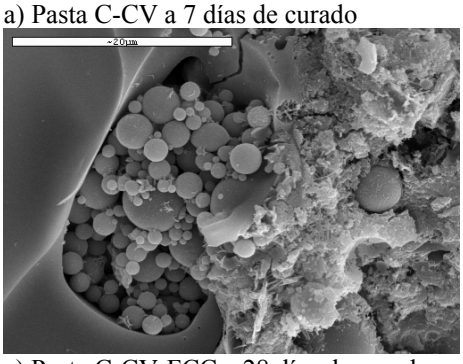
Los estudios de microscopia electrónica se realizaron para determinar si los productos de hidratación en las distintas pastas estudiadas eran de la misma naturaleza y analizar que tipo de productos se han formado. A continuación en la figura 3 se muestran cuatro microfotografías de distintas pastas y edades de curado.



a) Pasta C-CV a 7 días de curado



b) Pasta C-CV a 90 días de curado



c) Pasta C-CV-FCC a 28 días de curado

d) Pasta C-CV-FCC a 90 días de curado

Figura 3. Microfotografías de pastas.

Como ya se indicó en apartados anteriores la CV tiene una actuación como puzolana a edades de curado superiores a 28 días, este hecho queda patente en la microfotografía a) tomada a 7 días de curado donde se observan intactas numerosas esferas de CV. En cambio, en la microfotografía b) que corresponde a esa misma pasta pero para 90 días de curado se observa como las esferas aparecen recubiertas de productos de hidratación de distinta morfología.

En la pasta que contiene CV y FCC como se observa en la microfotografía c) también aparecen esferas de CV sin reaccionar en un hueco, no apreciándosela presencia de FCC sin reaccionar. En la microfotografía d) se muestra un hueco donde se han depositado productos de hidratación.

4. CONCLUSIONES.

Después de analizar todos los resultados obtenidos en el presente estudio podríamos indicar como conclusiones finales que:

- Únicamente se consigue fijar cal en pastas de cemento si se adiciona FCC, la CV actúa como activador de la hidratación del cemento y no como fijador de cal neto.
- La sustitución de árido por cemento es positiva para el aumento de la resistencia a flexotracción. A medida que aumenta el porcentaje de sustitución aumenta el valor de resistencia, obteniéndose valores muy similares para la edad de 28 y 90 días de curado.
- Los morteros compuestos cemento-puzolana no consiguen superar los valores de resistencia a flexotracción de los controles ya que hay que tener en cuenta que dichos morteros contienen menos cemento. En cualquier caso, todos superan el valor de 10 MPa.
- La resistencia a compresión para los morteros que contienen FCC a cualquier edad de curado y cualquier sustitución, siempre es superior que la encontrada en el mortero control.
- Los morteros que solo contienen CV no superan a sus controles hasta la edad de 90 días, como consecuencia de que su actividad puzolánica es inferior a la del FCC, y se manifiesta más tardiamente.
- Se demuestra la utilidad de preparar materiales mixtos combinando dos puzolanas como son la CV y el FCC, ya que una actúa como puzolana desde edades tempranas y la otra mejora la trabajabilidad del mortero y actúa también como puzolana a tiempos más largos de curado.

AGRADECIMIENTOS
Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia y Tecnología la concesión del proyecto (MAT 2001-2694) bajo el que se ha llevado a cabo esta investigación y a la cofinanciación FEDER.

5- REFERENCIAS.

DONZA, H; CABRERA, O. Y IRASSAR, E.F. (2002) High-strength concrete with different fine aggregate *en Cement and Concrete Research 32* pp. 1755-1761.
GESOGLU, M; GÜNEYISI, E. Y ÖZTURAN, T. (2002) Effects of end conditions on compressive strength and static elstic modulus of very high strength concrete *en Cement and Concrete Research 32* pp. 1545-1550.
MEMON, A H; RADIN, S.S, ZAIN, M.F.M. Y TROTTIER, J.F. (2002) Effects of mineral and chemical admixtures on high-strength concrete in seawater *en Cement and Concrete Research 32* pp. 373-377.
PACEWSKA, B.; WILINSKA, I. Y BUKOWSKA, M. (2000) Hydration of cement slurry in the presence of spent cracking catalyst *en Journal of Thermal Analysis 60* pp. 71-78.
PAYÁ, J.; MONZÓ, J. Y BORRACHERO, M.V. (1999) Fluid catalytic catalyst residue (FC3R). An excellent mineral by product for improving early strength development of cement mixtures *en Cement and Concrete Research 29* pp. 1773-1779.
POON, C.S; LAM, L. Y WONG, Y,L. (2002) A study on high strength concrete prepared with large volumes of low calcium fly ash *en Cement and Concrete Research 30* pp. 447-455.

Ensayos de envejecimiento acelerado sobre materiales compuestos con base de cal o con base mixta de cal y yeso.

V. Piles[1], M. V. Borrachero[1], J. Payá[1], J. Monzó[1], A. García-Codoñer[2]
[1]Grupo de investigación en Química de los materiales de Construcción. Departamento de Ingeniería de la Construcción. Universidad Politécnica de Valencia, España.
[2]Grupo de investigación del color. Departamento de Expresión Gráfica Arquitectónica. Universidad Politécnica de Valencia, España.

RESUMEN

Actualmente los morteros mixtos a base de cal o cal y yeso, usados en la restauración de edificios antiguos requieren una fabricación y selección cuidadosa, para que sean capaces de adaptarse a los morteros de origen, pero a su vez deben presentar las propiedades necesarias para resistir el paso del tiempo en las nuevas condiciones ambientales a las que van a estar sometidos. En el presente trabajo se evaluó la durabilidad de morteros de cal y cal y yeso con la incorporación de dos puzolanas: metacaolín (MK) puzolana de síntesisl y catalizador de craqueo catalítico (FCC) que es un residuo de refinería. Se observó que para los ciclos hielo-deshielo y el ataque con Na_2SO_4, la incorporación de puzolanas en el mortero mejora su durabilidad de manera importante, efecto que no es tan notorio, respecto a los ataques con NaCl.

1. INTRODUCCIÓN

Un mortero es un material compuesto formado por árido, conglomerante y agua. Desde la antigüedad hasta el descubrimiento de los conglomerantes hidráulicos (S. XVIII), en la síntesis de los morteros se utilizaba como matriz conglomerante la cal, cal y yeso, o yeso solamente. El uso de puzolanas añadidas a la matriz conglomerante para mejorar las propiedades de los morteros es iniciado por los griegos, añadiendo a la mezcla cal-arena, polvo volcánico, obteniendo morteros estables al agua, (Garaté Rojas, 2002). Por otra parte, a la hora de llevar a cabo intervenciones de reparación sobre morteros antiguos, deben utilizarse materiales con características físico-químicas y mecánicas similares a los materiales originales, para que sean compatibles entre ellos. Al mismo tiempo, se deben intentar minimizar las causas de deterioro de los mismos. En el presente estudio, se valoró la utilización de dos puzolanas artificiales: metacaolín (MK) y residuo de catalizador de craqueo catalítico (FCC), añadidas a morteros de cal y morteros mixtos de cal y yeso, mediante el comportamiento resistente de estos morteros frente a una serie de ensayos de envejecimiento acelerado, tales como hielo-deshielo y cristalización de sales.

El MK es un producto de síntesis comercial, obtenido por activación térmica del caolín. Son pocos los estudios realizados sobre la aplicación de esta puzolana con cal, entre ellos, M. Murat (1983) y P.S. de Silva y F.P.Glasser (1993) identificaron los productos

puzolánicos formados en mezclas cal-MK para distintas relaciones, y M.A. Serry y col. (1984), estudiaron la cinética de la reacción puzolánica para distintas relaciones cal/MK.

Por el contrario, el FCC es un residuo de la industria petroquímica, cuya aplicación, permitie, además de la obtención de materiales conglomerantes, la gestión del mismo, beneficiando el medio ambiente. El comportamiento de este material como puzolana ha sido discutido por varios autores. J. Payá y col. (1999) caracterizaron esta puzolana y demostraron que presenta el mayor grado de actividad puzolánica cuando es molida durante 20 minutos como tratamiento previo a su adición. B. Pacewska y col. (2002) demostraron que el FCC modifica la estructura de poro del concreto, aumentando su resistencia a compresión, densidad, resistencia al frío y reduce la absorción de agua. J. Payá y col. (2003) determinaron la actividad puzolánica del FCC mediante síntesis de pastas FCC-cal y la compararon con la obtenida para el MK.

2. EXPERIMENTAL

La síntesis de los morteros se realizó basándose en un estudio previo realizado por M.V. Borrachero y col. (2004), donde se evaluó la incorporación de ambas puzolanas en morteros de cal y morteros mixtos de cal y yeso. Así, fueron preparados morteros de cal y morteros mixtos de cal y yeso con relaciones árido/ligante= 3/1 y agua/ligante= 0.7, entendiéndose el ligante como mezcla de cal y puzolana, o cal, puzolana y yeso, y relación cal/puzolana=1/2. En el caso de los morteros mixtos, se aplicó una sustitución del 10% de yeso respecto a la mezcla cal-puzolana. También fue sintetizado un mortero de cal en el cual fue sustituida la puzolana por filler calizo (material inerte), con la finalidad de estudiar su comportamiento como referencia respecto a los morteros con puzolana. Para que todos los morteros presentasen similar consistencia fue añadido a la mezcla un porcentaje en peso variable de superfluidificante comercial (viscocrete) respecto de la cantidad de ligante. En la tabla 1 se presentan las composiciones de los morteros preparados.

MUESTRA	CAL/PUZ	AGUA/LIG	ÁRIDO/LIG	YESO	VISCOCRETE(%)
M1	½ (FCC)	0.7	3	-	0.7
M2	½ (MK)	0.7	3	-	0.9
M3	½ (FILLER)	0.7	3	-	-
M4	½ (FCC)	0.7	3	10%	0.7
M5	½ (MK)	0.7	3	10%	1.1

Tabla 1. Composición de los morteros sintetizados.

Se utilizó cal comercial (80% de pureza), sulfato cálcico hemihidrato, y árido silíceo. El MK utilizado fue comercial, (Metastar). El FCC fue suministrado por la refinería de petróleo de BP OIL de Castellón (España). Dado que el MK presenta tamaño de partícula más pequeño respecto al FCC D_m(MK) = 5.84 μm; D_m(FCC) = 20.52μm), requirió más superfluidificante para la síntesis de morteros respecto al FCC. nd* no determinado. Con dichos morteros se prepararon probetas de 4x4x16 cm, que fueron curadas al aire durante 7 días, tiempo necesario para que la cal reaccione totalmente con la puzolana, y posteriormente fueron carbonatadas de forma artificial, colocándolas en recipientes cerrados y haciendo pasar un flujo constante de CO_2 a través de ellos, manteniendo en el interior de

estos recipientes unas determinadas condiciones ambientales (HR 6% y 20ºC). La carbonatación total de las probetas fue controlada hasta conseguir peso constante de las mismas. A continuación se sometieron a los ensayos de envejecimiento acelerado, basándonos en un estudio previo realizado sobre materiales similares por S.Martínez-Ramirez y col. (1995). Dichos ensayos fueron los siguientes:

1.- Ciclos hielo/deshielo (norma UNE-EN 539-2).
El ensayo consistió inicialmente en sumergir las probetas en agua a temperatura ambiente (25ºC) durante 4h. A continuación, fueron introducidas en la cámara frigorífica (-13ºC) durante 20h. Este ciclo fue repetido 25 veces. Finalmente se realizó un examen visual de las probetas que permitió establecer una primera aproximación de los daños producidos en las mismas, se determinó la resistencia a compresión según la norma UNE-EN 196-1 y la pérdida o ganancia de peso de las probetas. También fueron evaluados los cambios de composición de los morteros por Análisis Termogravimétrico (TGA) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Para el TGA fue utilizado un equipo Mettler-Toledo TGA 850. El flujo de gas utilizado fue de 75 ml/min de aire seco. La velocidad de calentamiento fue de 20ºC/min de 35 a 1000ºC. en crisoles de alumina de 75µL. El microscopio utilizado fue un JEOL JSM-6300, equipado con energía dispersiva de rayos X para microanálisis.

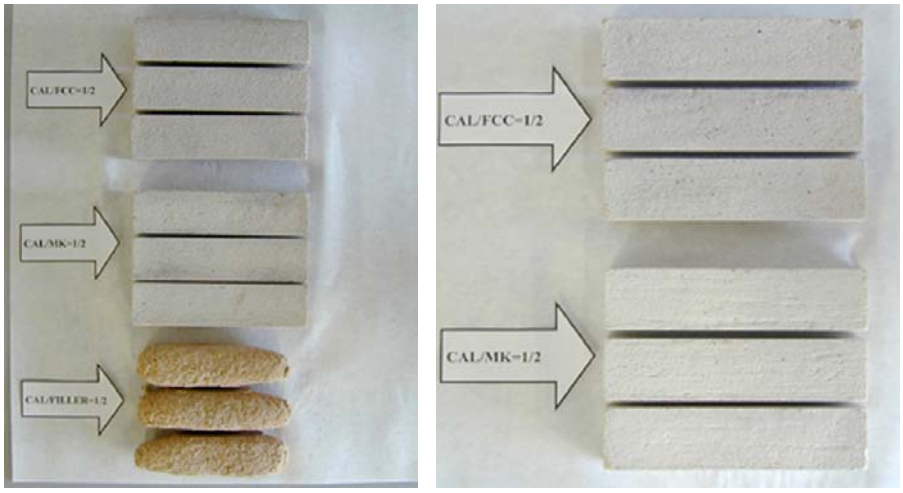
2.- Cristalización de sales. Se utilizaron dos sales inorgánicas: NaCl y Na_2SO_4.
2.1.- Cristalización en NaCl.
Las probetas se sometieron a ciclos de inmersión/secado. Inicialmente, las probetas se sumergieron en una disolución saturada de NaCl durante 24h, posteriormente se secaron en estufa a 105ºC durante 24h. Este ciclo se repitió 10 veces. Al final, las probetas se desalinizaron sumergiéndolas en agua durante 24h, retirando el agua y repitiendo el proceso varias veces. Finalmente, se evaluaron en estas probetas: pérdidas o ganancias de peso, determinación de resistencia a compresión, análisis Termogravimétrico y análisis por SEM.

2.2.- Cristalización en Na_2SO_4.
Las probetas fueron sumergidas en una disolución al 7% en peso de Na_2SO_4. Los ciclos son iguales a los descritos en el ensayo de cristalización de sales en la disolución de NaCl.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.- Ciclos hielo/deshielo.
Las probetas con puzolana no sufrieron modificaciones en su aspecto externo (figura 1) y además no fueron obervadas variaciones significativas de peso en las mismas. (tabla 2). Sin embargo, las probetas con filler (figura 1a) sufrieron desintegración parcial, junto con pérdidas de peso (tabla 2). En la tabla 2 también se muestran los valores de la resistencia a compresión de las probetas sometidas a ciclos junto con los valores de las probetas iniciales, sin someterlas a ningún tratamiento. En la situación inicial, donde los morteros han sido únicamente carbonatados, se observa una gran mejora de resistencia a compresión con el uso de puzolana, y para el caso del MK la mejora es más pronunciada respecto al FCC. Este hecho puede ser justificado porque el MK presenta tamaño de partícula menor respecto al FCC, y por tanto, mayor área superficial específica y mayor reactividad a edades tempranas de curado. La adición de yeso a los

morteros con puzolana (M4 y M5) mejora ligeramente los valores de resistencia. Comparando estos resultados con los obtenidos para los mismos morteros sometidos a los ciclos hielo-deshielo, no se observan diferencias significativas de resistencia a compresión de las probetas después de los ciclos, excepto para el mortero sin puzolana (M3), para el cual no fue posible medir su resistencia a compresión por la desintegración parcial que las probetas sufrieron después de los ciclos (figura 1 a). A la vista de estos resultados, cabe pensar que los morteros con puzolana, después de ser carbonatados, formaron una matriz conglomerante, compuesta de carbonatos y geles, más resistente a los ciclos hielo-deshielo que aquella matriz conglomerante formada por el mortero de cal con filler, la cual contiene únicamente $CaCO_3$.



a **b**

Figura 1. Morteros de cal (a) y morteros de cal y yeso (b) con relación cal/puzolana o filler= 1/2 sometidos a 25 ciclos de hielo/deshielo.

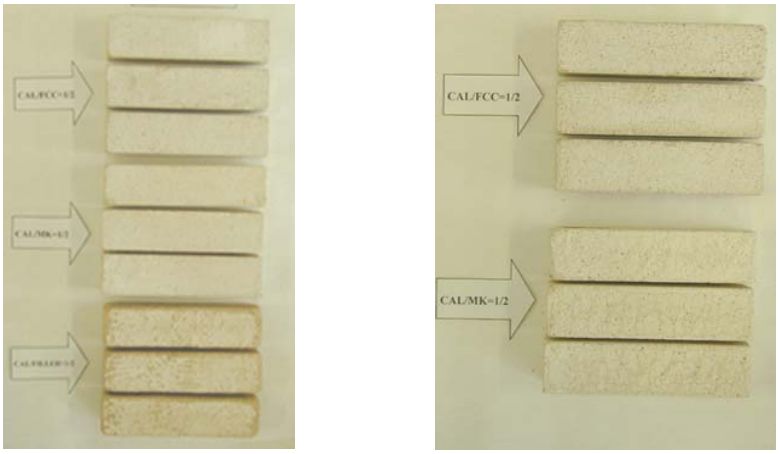
MUESTRA	% pérdida o ganancia peso	Rc (MPa) (inicial)	Rc (MPa) (ciclos)
M1	0.02	3.54 ± 0.21	3.29 ± 0.31
M2	0.50	6.09 ± 0.39	7.26 ± 0.40
M3	-38.30	1.57 ± 0.16	-
M4	0.27	4.08 ± 0.16	4.79 ± 0.31
M5	0.25	6.53 ± 0.41	6.94 ± 0.28

Tabla 2. Propiedades físicas y mecánicas de las probetas sometidas a los ciclos hielo-deshielo

3.2.- Cristalización en medio Na_2SO_4.

Solo fueron observados cambios de aspecto significativo en los morteros sin puzolana, después de los 10 ciclos de inmersión/secado (figura 2). Además en dichos morteros también se observó pérdida de masa (tabla 3), mientras que en el resto de morteros se observó un aumento de peso de las probetas después de los ciclos, debido probablemente a la cristalización de productos tales como etringita y yeso en el interior de la matriz conglomerante de los morteros. Comparando los valores de resistencias a

compresión con los iniciales (tabla 4), con el uso del MK se observó una disminución de resistencia a compresión (M2 y M5). Sin embargo, con el uso del FCC se observó mejora de resistencia a compresión para el mortero de cal (M1), y en el caso del mortero mixto (M4) no se observó diferencia significativa de resistencia a compresión. Tampoco se observó diferencia significativa de resistencia a compresión para el mortero control (M3) después de los ciclos. En este caso también cabe pensar que los morteros con puzolana formaron, al carbonatarse, una matriz conglomerante más estable al medio con Na_2SO_4 que el mortero sin puzolana, y además este hecho es más evidenciado en los morteros con FCC respecto a los morteros con MK.



a **b**

Figura 2. Morteros de cal (a) y morteros de cal y yeso (b) con relación cal/puzolana o filler= ½ sometidos a 10 ciclos de cristalización de Na_2SO_4

MUESTRA	% pérdida o ganancia de peso	Rc (MPa) (inicial)	Rc (MPa) ciclos
M1	3.86	3.54 ± 0.21	6.03 ± 0.41
M2	3.29	6.09 ± 0.39	4.47 ± 0.24
M3	-3.36	1.57 ± 0.16	1.90 ± 0.34
M4	2.87	4.08 ± 0.16	3.49 ± 0.70
M5	1.53	6.53 ± 0.41	4.24 ± 0.15

Tabla 3. Propiedades físico-mecánicas de los morteros sometidos a ciclos de cristalización de Na_2SO_4

3.3.- Cristalización en medio NaCl.

La figura 3 representa el aspecto de las probetas tras haber sido sometidas a 10 ciclos de inmersión/secado con una disolución saturada de NaCl. Se observó desintegración parcial y pérdida de peso de las probetas correspondientes a los morteros de cal con puzolana (M1 y M2), que fue más pronunciada en el caso de los morteros con MK. Comparando los valores de resistencias a compresión con los iniciales (tabla 4), para los morteros de cal con puzolana (M1 y M2), no fue posible medir su resistencia a compresión porque quedaron muy alterados después de los ciclos. En el mortero sin adición de puzolana (M3) fue observado una variación de la resistencia a compresión

después de los ciclos. Por último, para los morteros mixtos de cal y yeso se observó una disminución significativa de su resistencia a compresión tanto en el caso del mortero con MK, como el de FCC. Este hecho quizá pudiera ser justificado por la distinta composición y estructura de la matriz conglomerante de los morteros después del proceso de carbonatación. En este caso, se observó menor resistencia al medio con NaCl para los morteros con puzolana, aunque la adición de yeso en los mismos mejoró su comportamiento, posiblemente debido al hecho de que en el medio NaCl se formen cristales superficiales de productos expansivos, que en el caso de los morteros de cal con puzolana llegaron a disgregar de forma superficial las probetas, mientras que la adición de yeso modifica la estructura y composición de su matriz conglomerante y permitió acomodar los cristales formados sin disgregación de la matriz.

a **b**

Figura 3. Morteros de cal (a) y morteros de cal y yeso (b) con relación cal/puzolana o filler= ½ sometidos a 10 ciclos de cristalización de NaCl

MUESTRA	% pérdida o ganancia peso	Rc (MPa) (inicial)	Rc (MPa) ciclos
M1	-4.72	3.54 ± 0.21	-
M2	-22.00	6.09 ± 0.39	-
M3	6.37	1.57 ± 0.16	4.53 ± 0.30
M4	4.04	4.08 ± 0.16	1.44 ± 0.06
M5	1.71	6.53 ± 0.41	3.22 ± 0.50

Tabla4. Propiedades físico-mecánicas de los morteros sometidos a ciclos de cristalización de NaCl

3.4 Estudios por análisis termogravimétricos (TG-DTG)

Para las probetas sometidas a ciclos con ataques de Na_2SO_4, se analizó una muestra de la zona externa e interna de cada probeta y con ello se observaron comportamientos distintos de dichos materiales compuestos.. Así, en el ataque de las probetas con Na_2SO_4, se observó la presencia de yeso en la zona interior y no en la exterior (en este caso, posiblemente eliminado en el proceso de lavado de las probetas posterior al ataque) (figura 4a) y este fenómeno fue más notable en el caso de los morteros con FCC respecto a los morteros con MK, posiblemente debido a que el FCC forma una estructura más porosa del mortero respecto al MK (figura 4b).

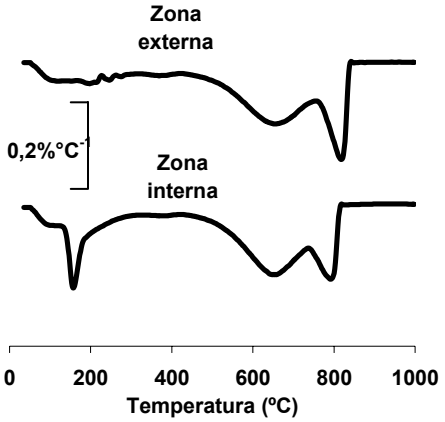


Figura 4a. Curvas DTG para zona externa/interna de los morteros con FCC sometidos a ataques con Na_2SO_4

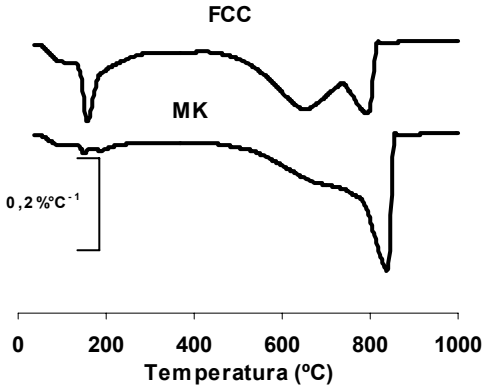


Figura 4b. Curvas DTG para zona interna de los morteros con MK y FCC sometidos a ataques con Na_2SO_4

3.5 Estudios por SEM

De las microfotografías obtenidas por SEM se observó, por una parte, que el mortero de cal con FCC presentaba estructura más porosa comparada con la correspondiente al mortero de cal con MK (figura 5 a y b respectivamente). Por otra parte, para el mortero de cal con FCC (M1) después del ataque con Na_2SO_4, fue observada la presencia de yeso en el interior del mortero y no en la zona exterior (figura 5 c y d), hecho que confirmó lo observado por termogravimetría.

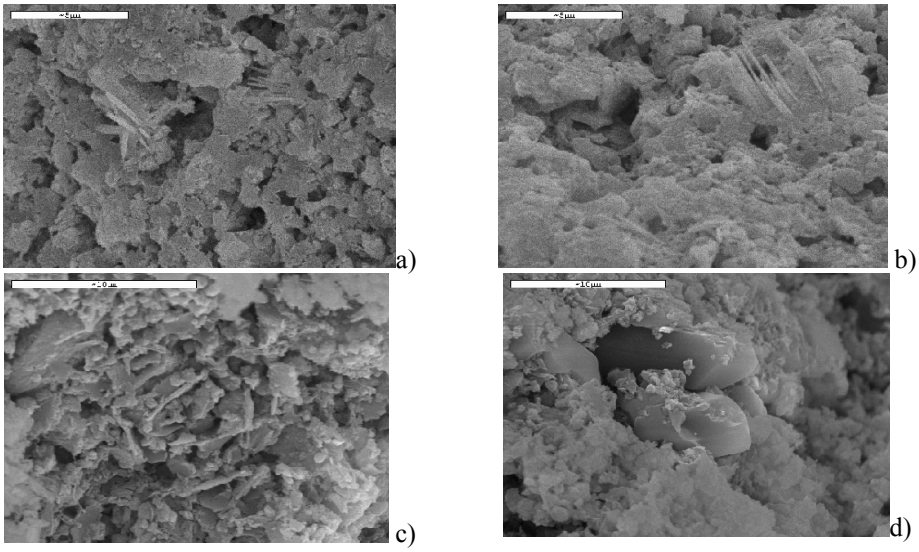


Figura 5. Microfotografías por SEM de los morteros iniciales;a) con FCC(x7500), b) con MK (x7500), y del mortero con FCC atacado con Na_2SO_4; c) zona externa (x6000), d) zona interna (x5000)

3. CONCLUSIONES

- ✓ La adición de puzolanas mejora el comportamiento de estos materiales compuestos respecto a los fenómenos de hielo-deshielo.
- ✓ Respecto al ataque con sales, para el Na_2SO_4 se observó mejora de resistencia en los morteros con adición de FCC, sin embargo, en el caso de los ataques con NaCl, la adición de puzolanas no parece favorecer la resistencia de los morteros, aunque este efecto no se pone de manifiesto en los materiales mixtos cal/puzolana/yeso.
- ✓ . Mientras que el ataque con NaCl parece ser superficial, el Na_2SO_4 penetra hacia el interior de los morteros formando yeso, efecto que fue más notable en los morteros con adición de FCC, ya que su estructura era más porosa.
- ✓ La fabricación de estos materiales compuestos como morteros de restauración, a la vista de los resultados obtenidos, parece ser viable en cuanto a mejora de propiedades respecto a durabilidad de los mismos, aunque para confirmar esto debería ser contrastado con estudios más pormenorizados.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Conselleria d´Empresa, Universitat i Ciència de la Generalitat Valenciana la subvención concedida al grupo de excelencia (GRUPOS04/58) Unidad de Investigación en Ciencia del Hormigón (UNICH), para el desarrollo de este trabajo.

REFERENCIAS

BORRACHERO, M.V.; PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; PILES, V.; GARCÍA CODOÑER, A. (2004). Propiedades mecánicas de morteros mixtos de cal con puzolana. *IX Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos. Fuenteheridos (Sevilla).*

GARATE ROJAS, I (2002). Artes de la cal. *Editorial Munilla-Léria. Madrid.*

MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S.; PUERTAS MAROTO, F. Y BLANCO VARELA, Mª Tª (1995). Morteros de reparación basados en cal. Ensayos de envejecimiento acelerado.*Materiales de Constricción, Vol 45,* pp 73-77

MURAT, M (1983). Hidration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. *Cement and Concrete Research, 13, pp. 259-266.*

PACEWSKA, B.; BUKOWSKA, M.; WILINSKA, I.; SWAT, M (2002). Modification of the properties of concrete by a new pozzolan. A waste catalyst from the catalytic process in a fluidized bed. *Cement and Concrete Research, 32, pp. 145-152.*

PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M.V (1999). Fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). An excellent mineral by-product for improving early-strength development of cement mixtures. *Cement and Concrete Research, 29, pp. 1773-1779.*

PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M.V.; VELÁZQUEZ, S.; BONILLA, M (2003). Determination of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue. Thermogravimetric analysis studies on FC3R-lime pastes. *Cement and Concrete Research, 33, pp. 1085-1091.*

SERRY, M.A.; TAHA, A.S.; EL-HEMALY, S.A.S. and EL-DIDAMONY, H (1984). Metakaolin-lime hydration products. *Thermochimica Acta, 79, pp. 103-110.*

SILVA, P.S. AND GLASSER, F.P. (1993). Phase relations in the system $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ relevant to metakaolin-calcium hydroxide hydration. *Cement and Concrete Research, 23, pp. 627-639.*

Una aportación al estudio de GRC con materiales puzolánicos: adición de cenizas volantes de central termoeléctrica de carbón

L.F. Lalinde, J. Payá, M. Bonilla, M.V. Borrachero, J. Monzó
Dpto. Ingeniería de la Construcción y Proyectos de Ingeniería Civil.
Universidad Politécnica de Valencia,
España.

RESUMEN:

En este trabajo se presentan los estudios realizados sobre morteros en los que se reduce el contenido en cemento por sustitución de un residuo generado en las centrales termoeléctricas de carbón: las cenizas volantes (CV). Esta adición presenta ventajas en la fabricación y en las propiedades del GRC, ya que puede permitir, debido a su actividad puzolánica, reducir el contenido de cemento, disminuir el calor de hidratación de la mezcla cementante, aumentar la plasticidad del mortero, pudiendo así mejorar en las prestaciones mecánicas y de durabilidad de los productos fabricados con este tipo de morteros e incluso reduciendo costes.

Se exponen los resultados del comportamiento mecánico (resistencia a flexión y compresión), y químico (nivel de formación de productos de hidratación y su naturaleza) de morteros de GRC fabricados con cemento Pórtland sustituido por CV en diferentes porcentajes y fibras álcali-resistentes (fibras AR) de 12 mm. de longitud, además se observan, como referencia para el estudio morteros fabricados con sustitución de otra puzolana (FCC- Catalizador gastado de craqueo catalítico subproducto de la industria de la obtención de gasolinas). Se observa que al someter los morteros a envejecimiento térmico, las resistencias a flexión y compresión se incrementan con el tiempo de exposición, y los que se han sustituido por el 50% de CV presentan valores adecuados de resistencias a los 28 días de envejecimiento; además se aprecia el buen estado de la fibra cubierta de productos de hidratación.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos son elementos fabricados con el objetivo de mejorar las propiedades que cada uno de sus componentes presentan por separado, o bien generar o activar características no aprovechadas para un mejor comportamiento.

En el caso de los hormigones y más específicamente de los morteros, se busca con la inclusión de las fibras de vidrio álcali-resistentes (fibras AR) generar un material compuesto que permita favorecer su comportamiento mecánico, confiriéndole mejoras en las resistencias a compresión, flexión, tracción e impacto. Con la sustitución parcial del cemento por puzolanas se trata de mejorar, además de sus características mecánicas,

las características físicas y químicas de la matriz cementante lo cual representa un incremento en la durabilidad de los elementos fabricados con GRC. Se pretende evaluar el comportamiento de los morteros a edades mayores, sometiéndoles a procesos de envejecimiento acelerado (sumergidos en agua a 55ºC), en los cuales se conoce, que 1 día a 50ºC [Marikunte et al. (1997)] y 1 día a 60ºC [Waellisch et al. (2002)] equivalen a 100 y 300 días respectivamente en condiciones normales.

Al sustituir parte del cemento por la CV, que es una puzolana que reacciona a tiempos largos con el hidróxido cálcico (a diferencia del FCC el cual reacciona a tiempos cortos) [Amahjour (2000)], se pretende generar una mayor cantidad de silicatos, aluminatos y silico-aluminatos cálcicos hidratados, para disminuir el porcentaje de portlandita presente alrededor de las fibras la cual contribuye a alterar su naturaleza; también se reduce el calor de hidratación de la mezcla cementante evitando así problemas por fenómenos térmicos; también incrementa la trabajabilidad de la mezcla debido a su efecto lubricante por estar formada la CV por partículas en su mayor parte esféricas, compactas y lisas. Todas estas características permiten mejorar el estado de la interfase fibra-matriz cementante [Zhang et al. (1997)].

La adherencia de las fibras y su distribución en tres dimensiones en la matriz cementante permite soportar los esfuerzos de tracción en los morteros, disminuye y controla la figuración, y mejora la tenacidad de los elementos debido al tipo de fallo que sufre la fibra, el cual es primero por deslizamiento y no por rotura [Purnell et al. (2000)]. Estos aspectos son características presentes en los morteros de GRC y se ven disminuidos cuando se presentan problemas de durabilidad, incluso en algunos casos se puede presentar el deterioro de la fibra al observar la matriz cementante por microscopia electrónica, después de haber sido sometida a un proceso de envejecimiento [Zhang et al. (1997)]. Aunque las fibras AR ricas en oxido de zirconio deben soportar ambientes alcalinos como el que se presenta en la matriz cementante, temperaturas y humedades altas pueden afectar su comportamiento; el medio altamente alcalino y la frecuente acumulación de hidróxido cálcico en los espacios entre las fibras son factores que contrarrestan las condiciones de durabilidad de este tipo de morteros [Purnell et al. (2000)].

2. MATERIALES Y EXPERIMENTAL

Los morteros de GRC que se incluyen en este trabajo están compuestos por los siguientes materiales: árido silíceo AFA80 suministrado por la empresa *Caolines Lapiedra (Lliria – Valencia)* con un modulo de finura de 3.1, cemento Pórtland gris tipo CEMI/52.5R suministrado por la empresa *CEMEX ESPAÑA (Buñol – Valencia)*, al cual se le adiciona un 25% de filler calizo para disminuir su estándar de resistencia a 42.5R, FCC suministrado por la empresa *BP OIL ESPAÑA S.A. (Castellón – Valencia)*, CV tipo F según la clasificación ASTM C-618, suministrada por la central termoeléctrica de Andorra (Teruel), superplastificante Melment L240 de la empresa Degussa Construction Chemicals España S.A y la fibra de vidrio Cem–FIL AR (álcali-resistente) de 12 mm. de longitud no dispersable en agua suministrada por la empresa Vetrotex Cem-FIL S.L. (Alcalá de Henares). Tanto la CV como el FCC fueron molidos durante 20 min. en un molino de bolas tipo Gabrielli Mill-2 para mejorar su reactividad.

Se trabajaron dosificaciones combinando los diferentes materiales antes mencionados con una relación agua/material cementante de 0.35 (entiéndase material cementante como la mezcla de cemento más adición puzolánica), una relación árido/material cementante de 0.67, con un contenido en fibra AR del 3% del total del peso del mortero y la cantidad de aditivo de acuerdo a las condiciones de trabajabilidad óptimas. Las probetas previamente curadas a 28 días en cámara húmeda, fueron sometidas a un proceso de envejecimiento controlado (sumergidas en agua a 55ºC) previo a los ensayos de flexión y compresión durante períodos 0, 7, 14, 21 y 28 días.

El proceso de amasado de las probetas es el siguiente: primero se homogeneiza el cemento y la sustitución puzolánica, se añade el agua de amasado con aproximadamente un 60% del aditivo, se inicia el amasado y se agrega el árido obteniendo una masa uniforme, en este momento es cuando se adiciona el aditivo restante; posteriormente se agregan las fibras, controlando que la velocidad de amasado sea lenta para no deteriorarlas, a continuación se llevan a los moldes para la fabricación de las probetas de 4x4x16 cm, luego se inicia el proceso de curado y envejecimiento.

Paralelamente se realizó el proceso de envejecimiento sobre pastas con la misma relación agua/material cementante y los mismos porcentajes de sustitución, estudiándose la evolución de la reacción puzolánica mediante termogravimetría e identificando los productos hidratados mediante microscopía electrónica.

Se ensayaron probetas tanto a flexión como a compresión de diferentes tipos de morteros, con una sustitución parcial del cemento por CV original y molida en un 25 y 50% y FCC en un 10%. Se realizó posteriormente un análisis por microscopía electrónica de la evolución de la matriz cementante y la fibra a través del proceso de envejecimiento, además se realizaron pruebas por termogravimetría para evaluar la fijación de cal por la puzolana.

El análisis por SEM se realizó en un microscopio GEOL JSM 6300, las muestras fueron recubiertas con oro; los ensayos de termogravimetría se realizaron con un equipo Mettler Toledo TGA850 de brazo horizontal.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Se busca con estas experiencias evaluar la evolución del comportamiento mecánico y las condiciones de durabilidad de estos morteros con las respectivas sustituciones.

3.1 Comportamiento a flexión de morteros envejecidos a 55ºC

Se estudió el comportamiento a flexión de probetas de 4x4x16 en morteros con sustituciones de CV y FCC después de ser sumergidas en agua a 55ºC (Tabla 1). Se obtuvo valores de resistencias muy importantes si se tiene en cuenta como referencia para morteros control los datos de la empresa Vetrotex (Rf de 10 a 14 MPa) frente a los obtenidos por nosotros en similares condiciones, valores que disminuyen con el proceso de envejecimiento pero que se conservan alrededor de 14 MPa al cabo de 28 días de envejecidos. Cabe resaltar que los mejores valores se presentan en las sustituciones de 50% de CV y CV molida y que se superan las resistencias obtenidas por los morteros con sustitución de FCC (Fig. 1). En el caso de la CV, los morteros presentan una mejora

gradual hasta los 14 días de envejecimiento, lo que está de acuerdo con la producción de más productos conglomerantes por reacción puzolánica. Al cabo de los 28 días, presentan los valores más altos y el mortero con CV molida se sostiene con altas resistencias durante el proceso de envejecimiento y sólo disminuyen a los 28 días, aunque conservando valores todavía muy elevados.

TIPO DE MORTERO	Rf (MPa)				
	0 días	7 días	14 días	21 días	28 días
Control	16.41	11.84	12.86	17.07	14.74
10%FCC	18.58	18.99	13.35	16.13	14.90
25%CV	15.84	18.54	16.78	16.82	15.96
50%CV	14.62	16.94	18.09	14.70	21.11
25%CVmolida	19.72	21.76	16.37	13.07	15.52
50%CVmolida	14.82	17.72	22.42	20.91	15.52

Tabla 1. Resistencia a flexión de morteros y edades de envejecimiento a 55ºC.

Es importante anotar que existe una diferencia significativa respecto del carácter puzolánico de la CV y del FCC; la primera, aunque presenta una menor actividad puzolánica a edades tempranas, tiene un tiempo de reacción tardío entre 28 y 90 días de curado [Amahjour (2000)]; por el contrario, el FCC reacciona rápidamente a tiempos cortos de curado. El comportamiento que presenta la CV puede influir ya que no se generan altos calores de hidratación en la mezcla cementante y que a mayores edades facilita la creación de productos hidratados provenientes de la reacción con el hidróxido cálcico presente entre las fibras.

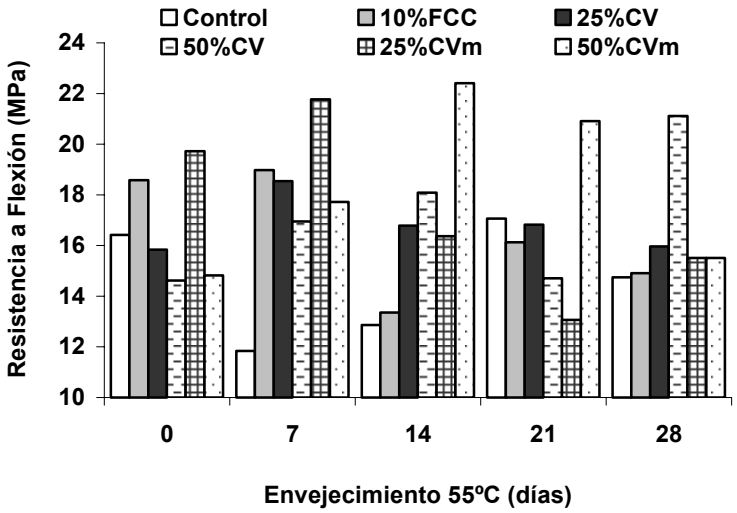


Fig. 1- Resistencia a flexión de morteros y edades de envejecimiento a 55ºC.

Las resistencias obtenidas para los morteros con sustitución del 50% CV y CV molida son las que mejor comportamiento a flexión presentan (Tablas 1), en ambos casos a 28 días de curado presentan valores menores que los del control pero que superan los 14 MPa. Si evaluamos los valores de las resistencias después del módulo de rotura

(primera rotura), observamos que el control es el que mejores resistencias presenta pero sólo al inicio del envejecimiento (Tabla 2); por el contrario para la CV y CV molida estos valores aunque no tan altos como el control, disminuyen con el tiempo, pero sin perder toda la resistencia a los 28 días de envejecimiento; esto nos indica que estos materiales pueden presentar índices de tenacidad adecuados después de ser sometidos a procesos de envejecimiento.

Este comportamiento se puede presentar debido a la distribución tridimensional de las fibras, a la adecuada unión entre la fibra y la matriz cementante, favorecida por los productos de hidratación generados, evitando la presencia excesiva de portlandita entre las fibras. A estos factores habría que añadir la menor agresividad del medio alcalino durante el proceso de envejecimiento por la reacción de la puzolana, evitando el deterioro de las fibras (Fig. 3 y 4).

TIPO DE MORTERO	Días	Rf (MPa)		
		1ª	2ª	3ª
Control	0	16.41	9.19	6.43
50%CV	0	14.62	11.02	7.27
50%CVmolida	0	14.82	11.02	8.04
CONTROL	7	11.84	0.73	0.0
50%CV	7	16.94	5.59	3.55
50%CVmolida	7	17.72	13.27	10.94
CONTROL	28	14.74	0.37	0.08
50%CV	28	21.11	5.19	4.21
50%CVmolida	28	15.52	3.92	2.33

Tabla 2. Resistencia a flexión (1ª resistencia a la rotura, 2ª-3ª resistencias posteriores al módulo de rotura) y edades de envejecimiento a 55ºC.

3.2 Comportamiento a compresión de morteros envejecidos a 55ºC

Para el comportamiento a compresión de probetas en morteros con sustituciones de CV y FCC después de ser sumergidas en agua a 55ºC (Tabla 3), se obtuvo valores de resistencias muy importantes. Para la CV, incluso con porcentajes del 50% de sustitución, se lograron valores acordes a los de referencia en morteros control de la empresa Vetrotex (Rc de 40 a 60 MPa) en similares condiciones. Estos valores llegan incluso a aumentar con el proceso de envejecimiento (Fig. 2).

TIPO DE MORTERO	Rc (MPa)				
	0 días	7 días	14 días	21 días	28 días
Control	69.17	84.16	86.72	88.30	83.35
10%FCC	93.20	106.63	111.07	104.79	104.58
25%CV	62.12	84.93	91.21	83.10	87.49
50%CV	45.78	72.33	73.55	74.62	76.21
25%CVmolida	76.51	98.56	99.02	87.28	79.52
50%CVmolida	57.37	67.38	91.88	83.20	82.13

Tabla 3. Resistencias a compresión y edades de envejecimiento a 55ºC de 0 a 28 días.

El comportamiento a compresión de los morteros con sustitución de CV y FCC incluso después del proceso de envejecimiento, puede ser debido a la actividad puzolánica de las sustituciones a pesar de reaccionar a intensidades y edades diferentes: el catalizador reacciona a tiempos cortos y con una alta actividad puzolánica, que permite la reducción

de la portlandita presente por los procesos de hidratación del cemento superiores a un 50% con sólo 7 días de envejecimiento [Payá (2003)] y la CV, que reacciona a tiempos largos, fijando la portlandita presente en la matriz cementante, habiéndose consumido totalmente a los 28 días de envejecimiento. El aumento de resistencia observado en todos los morteros en los primeros días de envejecimiento, se puede atribuir a la continuación del proceso de hidratación del cemento, que debido a la baja relación agua/cemento, que hace que la hidratación sea incompleta durante el proceso de curado a 20ºC. La molienda de la CV permite tener valores de Rc más elevados, dado que la reacción puzolánica se favorece al aumentar la superficie específica de la puzolana.

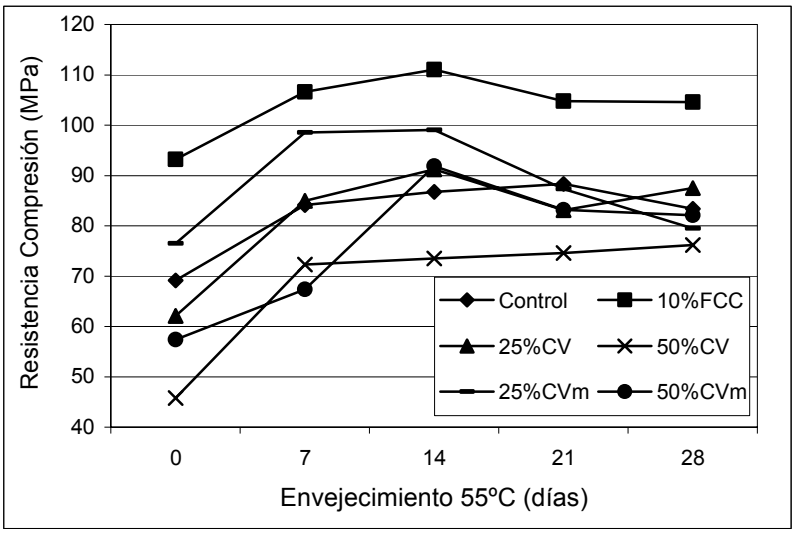
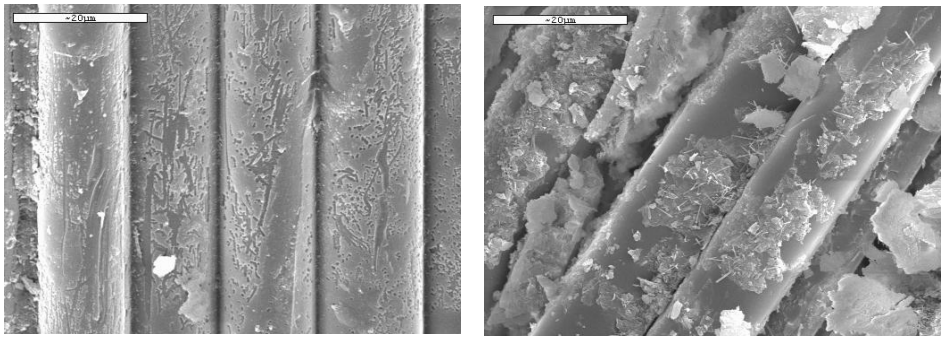


Fig. 2- Resistencia a compresión de morteros y edades de envejecimiento a 55ºC.

3.3 Comportamiento de las fibras frente al envejecimiento

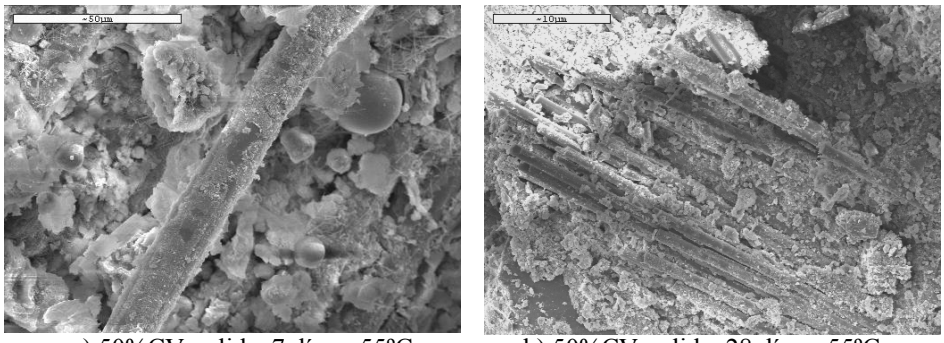
Con la técnica de microscopia de barrido (SEM) se obtuvo micrografías de morteros control envejecidos a 28 días (Fig. 3a) con sustitución de 50% CV molida en similares condiciones (Fig. 3b). Se analizó la presencia de productos hidratados así como el estado de las fibras.



a) Control, 28 días a 55ºC. b) 50%CVmolida, 28 días a 55ºC.

Fig. 3- Micrografías de SEM, morteros con y sin sustitución envejecidos a 55ºC.

En las micrografías adjuntas se observa el estado de la fibra al estar sometida a procesos de envejecimiento. En el mortero control se ve afectado posiblemente por el medio alcalino de la matriz cementante; sin embargo, para los morteros con sustitución, la fibra se encuentra en buen estado y no presenta perforaciones o deterioro de la superficie incluso para edades de envejecimiento de 28 días. Es posible que la acción reactiva de la CV disminuya la agresividad del medio alcalino por la creación de productos hidratados sobre las fibras (Fig. 4).



a) 50%CVmolida, 7 días a 55ºC. b) 50%CVmolida, 28 días a 55ºC.

Fig. 4- Micrografías de SEM, morteros con sustitución envejecidos a 55ºC.

Los ensayos mediante termogravimetría (TG) para determinar la cantidad de los productos de hidratación formados, permitieron observar que el porcentaje de hidróxido cálcico presente en las muestras, disminuyó progresivamente durante el proceso de envejecimiento; desapareciendo cuando se realizó la sustitución por un 50% de CV (Fig. 5) al cabo de los 28 días.

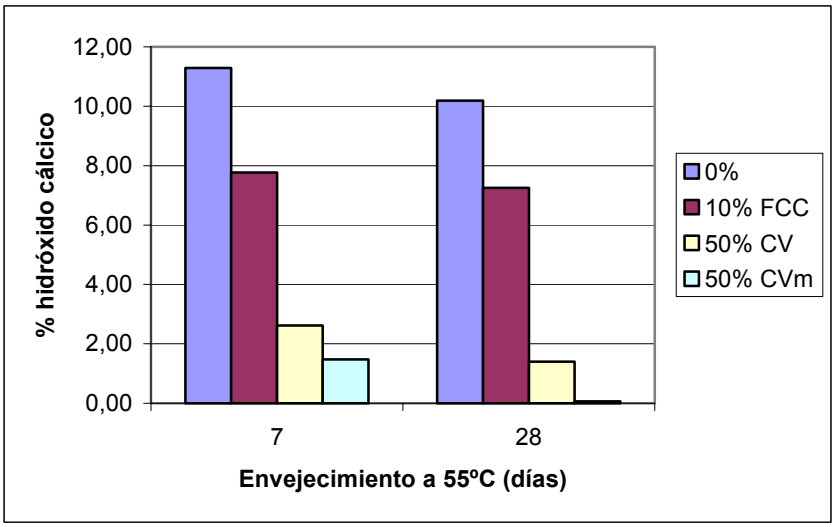


Fig. 5- % de hidróxido cálcico en morteros con sustitución envejecidos a 55ºC.

4. CONCLUSIONES

El comportamiento a flexión de los morteros a diferentes edades de envejecimiento se ve favorecido por la sustitución con CV molida y sin moler en porcentajes de hasta el 50%, obteniendo incluso mejores resultados que la sustitución de 10% de FCC.
Los valores del módulo de rotura a flexión y los valores posteriores demuestran que las sustituciones por 50%CV favorecen la tenacidad de los morteros.
La resistencia a compresión de los morteros sustituidos con un 10%FCC presenta valores muy altos respecto del mortero control. Los valores de los morteros con sustitución en CV tienen una buena respuesta y mejoran con los procesos de envejecimiento.
La inclusión de la CV molida dentro de la matriz cementante favorece notablemente el buen estado de la fibra después de 28 días de envejecimiento a 55ºC, además se observa el consumo de la totalidad de hidróxido cálcico.
Se plantea como continuación de la investigación el estudio de morteros de GRC con sustituciones de CV en porcentajes incluso mayores al 50% y con modificaciones en el tiempo de molienda para generar una mayor actividad puzolánica que incremente las propiedades de estos morteros; también pueden ser motivo de estudio por los resultados obtenidos en está experiencia opciones como la combinación de CV y FCC.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Educación y Ciencia la concesión del proyecto (BIA 2004-00520) bajo el que se ha llevado a cabo esta investigación, con la cofinanciación FEDER. También por la beca concedida dentro del programa FPI (Formación de personal investigador) de la Universidad Politécnica de Valencia.

6. REFERENCIAS

AMAHJOUR, F. (2000) Estudio de la reactividad de las puzolanas artificiales: *Cenizas Volantes y Humo de Sílice, y su reutilización en Ingeniería Civil*, Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
PAYÁ, J. BORRACHERO, M.V. MONZO, J. BONILLA, M. LEÓN, C. SORIANO, L. (2003) Morteros de cemento compuestos con fibras AR y puzolana procedente de catalizadores FCC usados: *Resultados preliminares, Congreso AEMAC,* Zaragoza.
MARIKUNTE, S. ALDEA, C. SHAH, S.P. (1997) Durability of glass fiber reinforced cement composites: *Effect of Silica Fume and Metakaolin*, *Abvanced Cement-Based Materials., 5, pp. 100-108.*
PURNELL, P. SHORT, N.R. PAGE, C.L. MAJUMDAR, A.J. (2000) Microstructural observations in new matriz glass fibre reinforced cement, *Cement and Concrete Research., 30, pp. 1747-1753.*
VETROTEX Cem-FIL S.L. Cem-FIL GRC Technical data.
WAELLISCH, A.H.H. MOERTEL, H. (2002) Optimisation and glass fibre reinforcement of mortars with very fine fillers en *Proceedings of the International Seminar Held, Dundee, Scotland*, pp. 323-331.
ZHANG, Y. SUN, W. SHANG, L. PAN, G. (1997) The effect of high content of fly ash on the properties of glass fiber reinforced cementitious composites, *Cement and Concrete Research., 27, pp. 1885-1891.*

Efecto del pre-tratamiento del precursor de la matriz en las propiedades de materiales compuestos basados en biomasa y brea

P. Álvarez y M. Granda
Instituto Nacional del Carbón, C/ Francisco Pintado Fe, 26, 33011
Oviedo, España.

RESUMEN

La combinación de derivados lignocelulósicos (serrín) y brea da lugar a materiales compuestos con óptimas propiedades y alta estabilidad térmica. No obstante, previo a la preparación de los materiales, los precursores deben de ser tratados al objeto de modificar su composición, y por tanto, su posterior comportamiento. El tratamiento de serrín con ácido sulfúrico permite la consolidación de su estructura interna. Por su parte, el tratamiento de la brea con óxido de magnesio y alúminas reduce la emisión de volátiles y evita la deformación del composite durante su procesado. Sin embargo, el mecanismo de actuación de los óxidos es diferente. Las alúminas, al contrario que el óxido de magnesio, no son mojadas por la brea y producen un material más reactivo. La combinación de brea tratada y serrín tratado resulta en la formación de un composite con propiedades mecánicas incrementadas, las cuales pueden ser mejoradas mediante densificación.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, los derivados lignocelulósicos están siendo ampliamente utilizados en la preparación de materiales compuestos (composites) debido en parte a que tienen bajo coste, son materiales de sencilla elaboración, son ligeros y mecánicamente resistentes (Simpson et al., 1999). Este tipo de composites se prepara habitualmente usando resinas como ligante (Wolcott, 1993). Esto se debe a que las resinas, por lo general, requieren bajas temperaturas de curado (Felix et al., 1991), lo cual simplifica enormemente su procesado. Sin embargo, los composites preparados con resina descomponen a temperaturas, que en el mejor de los casos no superan los 250ºC, lo que inhabilita estos materiales para su uso en aplicaciones en que se requieran temperaturas de trabajo más elevadas (McHenry et al. 2003).

Una alternativa a las resinas es el uso de breas, las cuales se caracterizan por su alto contenido en carbono, alta fluidez y excelente capacidad para producir materiales grafitizables (Granda et al., 2003). Esta capacidad para grafitizar se debe al hecho de que durante su carbonización la brea pasa por una fase de cristal líquido durante la cual se constituyen las estructuras pregrafíticas que posteriormente se consolidarán en el material del carbono, con la consiguiente repercusión en sus propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas (Menéndez et al., 1997).

En el presente trabajo se describe la preparación de materiales compuestos a partir de un residuo lignocelulósico (serrín) y brea, y temperaturas de curado de 900 ºC. El efecto del tratamiento previo aplicado a los precursores se relaciona con las propiedades finales de los composites resultantes. Finalmente, se lleva a cabo un estudio del efecto de la densificación de los composites en las propiedades estructurales y mecánicas de los mismos.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Precursores de los materiales compuestos

Como precursores de los composites se utilizaron serrín de pino escandinavo (S) con un tamaño de partícula comprendido entre 0.2 y 0.4 mm y brea de petróleo (P) suministrada por REPSOL YPF. Las características de estos precursores se recogen en la Tabla 1.

2.2. Tratamiento de los precursores

El serrín se trató a 150ºC con ácido sulfúrico 8N durante 2h y posteriormente se lavó hasta pH neutro dando lugar a la muestra denominada SS. Por otra parte, la brea se trató a 350ºC durante 3h en presencia de un 10% de oxido de magnesio (P-MgO) y óxidos de aluminio de distintas propiedades (alúmina ácida, neutra y básica) dando lugar a las muestras denominadas como P-MgO, P-Al_2O_3-A, P-Al_2O_3-N y P-Al_2O_3-B, respectivamente. Las principales características de los precursores tratados se muestran en la Tabla 1.

		Análisis Elemental (% peso)					PR[a]	RC[b]
Muestra	Tratamiento	C	H	N	S	O		
S	Ninguno	51.2	6.0	0.4	0.0	42.4	-	-
SS	H_2SO_4, 150 °C, 2 h	64.0	1.9	0.4	0.2	33.5	-	-
P	Ninguno	93.2	5.8	0.0	0.1	0.9	112	52
P-MgO	350 °C, 3 h, 10% MgO	94.4	5.3	0.0	0.0	0.3	288	88
P-Al_2O_3-A	350 °C, 3 h, 10% Al_2O_3A	85.6	5.0	0.1	0.1	0.7	161	71
P-Al_2O_3-N	350 °C, 3 h, 10% Al_2O_3N	84.5	4.6	0.1	0.1	1.0	267	76
P-Al_2O_3-B	350 °C, 3 h, 10% Al_2O_3B	90.8	5.7	0.0	0.1	0.4	176	72

(a) Punto de reblandecimiento Mettler (ºC).
(b) Rendimiento en carbono ALCAN (%).

Tabla 1. Características de los precursores.

2.3. Preparación de los materiales compuestos

Los composites se obtuvieron mediante mezcla mecánica de brea y serrín en una relación ponderal de 50/50. Posteriormente, las mezclas se moldearon a 200 MPa en probetas prismáticas (50x10x4 mm) y se carbonizaron en un horno tubular horizontal a 3ºC min^{-1} hasta los 900 °C en atmósfera de nitrógeno. La nomenclatura seguida para definir a los composites responde a las siglas C-X+Y, donde X hace mención al precursor lignocelulósico e Y al precursor de la matriz.

2.4. Densificación de los materiales compuestos

La densificación de los composites se llevó a cabo mediante impregnación líquida y posterior carbonización utilizando como agente de densificación la propia brea de partida (P). El procedimiento seguido consta de las siguientes etapas: (i) desgasificación del composite en presencia de la brea a 50 °C durante 1h; (ii) aplicación de una presión de 10 bar de nitrógeno y calentamiento a 250 °C, temperatura a la cual el composite permanece durante 1 h; y (iii) carbonización del composite impregnado a 3 °C min^{-1} hasta alcanzar los 900 °C.

Los composites densificados se denominaron D(X+Y), donde X e Y hacen mención al precursor lignocelulósico y precursor de la matriz, respectivamente. En la Figura 1 se esquematiza el proceso de densificación seguido y el equipo utilizado.

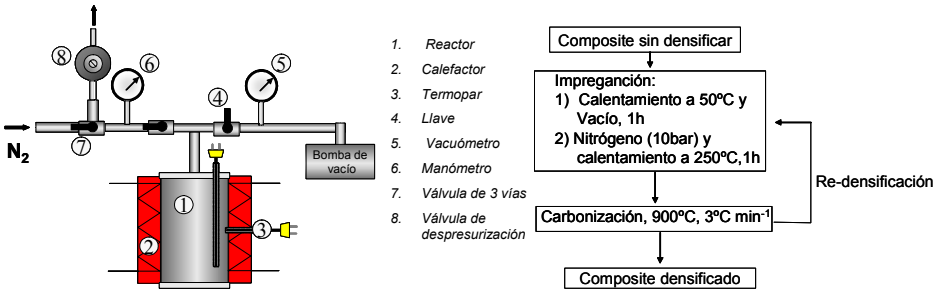


Fig. 1 – Esquema del equipo utilizado en la densificación y secuencia de etapas seguidas durante la misma.

2.5. Caracterización de los materiales compuestos

Los composites se caracterizaron mediante determinación de su densidad (geométrica y aparente), ensayos de resistencia a flexión en cuatro puntos (ASTM C651) y estudio microestructural mediante microscopía óptica de luz polarizada y microscopía electrónica de barrido.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los composites preparados a partir de brea y serrín, ambos sin tratar (C-S+P), presentan un pobre comportamiento mecánico (resistencia a flexión de 11 MPa). Esto se debe a que durante el procesamiento del material, los componentes de la brea y el serrín reaccionan destruyendo la estructura celular del serrín y la grafitizabilidad de la brea, dando como resultado un composite óptimamente isótropo con alta porosidad (Figura 2).

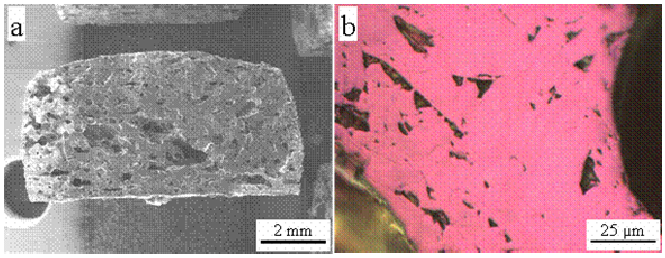


Fig. 2 – Superficie de fractura al SEM (a) e imagen al microscopio óptico (b) del composite C-S+P.

El tratamiento de los precursores, previo a la preparación del composite, parece una etapa ineludible para la obtención de materiales densos y grafiticos (Álvarez et al., 2005).

Composite	$-\Delta M^{a}$	d_g [b]	d_{H_2O} [c]	P_{H_2O} [d]	FS [e]
C-S+P	51	0.84	1.58	46	11
C-SS+P	37	0.78	1.89	58	15
C-S+PMgO	46	1.49	1.73	14	19
C-SS+PMgO	40	1.01	1.59	37	30
C-S+PAl_2O_3-A	49	0.95	1.75	30	12
C-S+PAl_2O_3-N	46	1.0	1.55	31	15
C-S+PAl_2O_3-B	48	0.9	1.50	36	17

(a) Variaciones de masa (%) durante la carbonización.
(b) Densidad geométrica (g cm^{-3}).
(c) Densidad al agua (g cm^{-3}).
(d) Porosidad accesible al agua (%).
(e) Resistencia a flexión (MPa).

Tabla 2. Propiedades de los composites.

3.1 Tratamiento del serrín

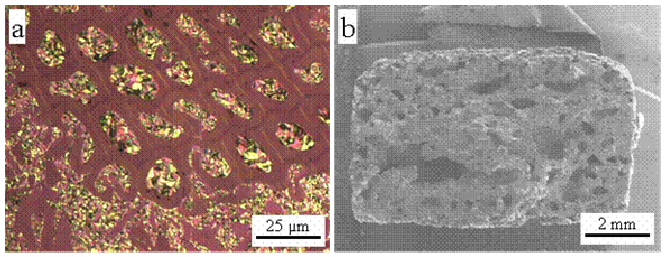


Fig. 3 – Imagen al microscopio óptico (a) y superficie de fractura al SEM (b) del composite C-SS+P.

El tratamiento del serrín con ácido sulfúrico a 150ºC produce la estabilización de la estructura interna del serrín debido a la eliminación de los componentes más volátiles y reactivos (Caballero et al., 1997). La combinación de serrín tratado con brea sin tratar

da como resultado un composite (C-SS+P) en el que el se mantiene la estructura celular del serrín y la brea es capaz de evolucionar hacia una matriz óptimamente anisótropa (Figura 3).

Estos cambios químicos en el precursor suponen una substancial mejora en la estructura y propiedades mecánicas del material, el cual alcanza valores de resistencia a flexión de 15 MPa (Tabla 2).

3.2 Tratamiento de la brea

El tratamiento previo de la brea a 350 °C con magnesia o alúmina (ácida, básica y neutra) favorece la eliminación de volátiles y las reacciones de polimerización, reduciéndose así la perdida de peso durante el curado del composite.

En general se observa que la presencia del óxido disminuye el hinchamiento de las probetas durante la carbonización. Las propiedades estructurales de cada composite, sin embargo, dependen del tipo de óxido utilizado. Así, en los composites preparados con magnesia (C-S+P-MgO) la matriz es óptimamente anisótropa y el óxido de magnesio aparece homogéneamente distribuido por toda la matriz (Figura 3d). En cambio, los composites formulados con alúmina, independientemente de la naturaleza de ésta, la brea sólo es capaz en parte de evolucionar hacia una matriz anisótropa y las partículas de alúmina tienden a formar agregados de distintos tamaños.

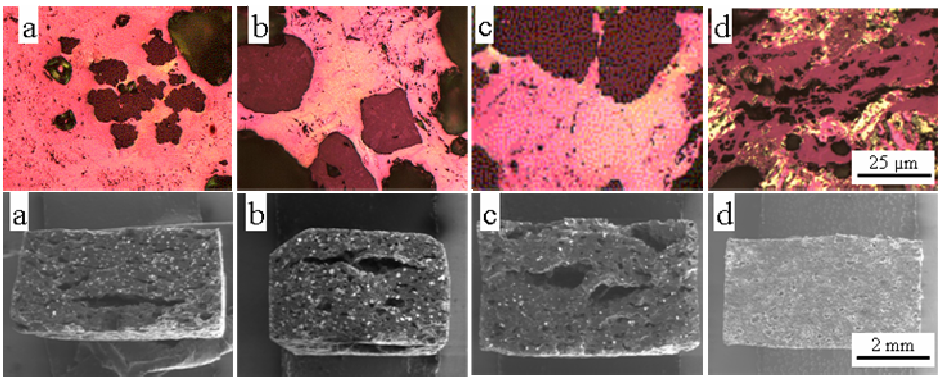


Fig. 4 – Imágenes al microscopio óptico (parte superior) y superficies de fractura al SEM (parte inferior) de los composites C-S+PAl_2O_3-A (a), C-S+PAl_2O_3-N (b), C-S+PAl_2O_3-B (c), C-S+PMgO (d).

Estos agregados muestran una interfase con la matriz muy débil, como pone de manifiesto las fisuras observadas en las interfases, lo cual indica que la interacción de la brea con la alúmina (mojabilidad) es más bien reducida (Figuras 3a, 3b y 3c).

Estas diferencias estructurales quedan claramente reflejadas en el comportamiento mecánico de los composites (Tabla 2). Los composites formulados con magnesia exhiben valores de resistencia a flexión (19 MPa) superiores a los preparados con alúmina (12-17 MPa). Por otro lado, y comparando los resultados obtenidos con breas tratadas con alúminas entre sí, la reacción de los compuestos volátiles del serrín con los

compuestos de la brea, parece influir negativamente en las propiedades mecánicas finales del composite, y de esta manera, las alúminas que proporcionan breas mas evolucionadas mejoran dichas propiedades mecánicas.

3.3. Tratamiento de ambos precursores

El estudio del efecto del tratamiento de ambos precursores en las propiedades del composite se focalizó en el material preparado con serrín tratado (SS) y brea tratada con óxido de magnesio (P-MgO). Este composite fue el que mejores resultados mostró, tanto en sus parámetros estructurales (Figura 5, Tabla 2) como en sus propiedades mecánicas llegándose incluso a obtener resistencias a flexión del orden de 30 MPa. En el composite C-SS+P-MgO se ha conseguido, por tanto, unificar las mejores propiedades de los respectivos precursores.

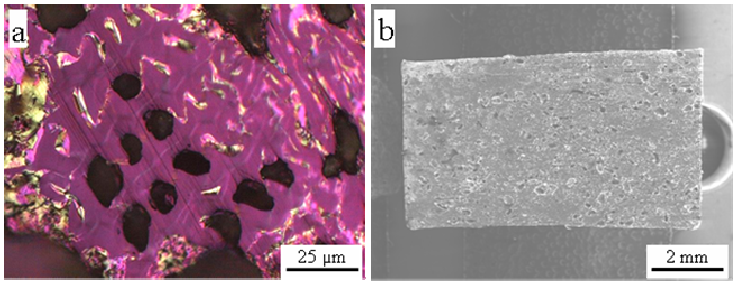


Fig. 5 – Imagen al microscopio óptico (a) y superficie de fractura por SEM (b) del composite C-SS+PMgO.

3.4. Densificación

Composite	ΔMi(%)[a]	ΔMd(%)[b]	d_{H_2O}[c]	P_{H_2O}[d]	FS[e]
D(SS+PMgO)-1 ciclo	21	16	1.79	29	37
D(SS+PMgO)-2 ciclo	15	7	1.93	22	42

(a) Rendimiento de la impregnación con brea (%)
(b) rendimiento de la densificación (%)
(c) Densidad al agua (g cm^{-3})
(d) Porosidad accesible al agua (%).
(e) Resistencia a flexión (MPa).

Tabla 3. Propiedades de los composites tras la densificación.

La presencia de poros en los composites causa el deterioro de sus propiedades mecánicas. Para disminuir esta porosidad se ha procedido a la densificación de los composites utilizando como agente de impregnación la propia brea de partida sin tratar. En un primer ciclo se logra densificar el material un 16%, lo que da como resultado un material más denso y menos poroso (Tabla 3). La resistencia a flexión obtenida tras este primer ciclo es de 37 MPa. En un segundo ciclo de densificación este valor aumenta hasta los 43 MPa.

4. CONCLUSIONES

La combinación de brea y un derivado lignocelulósico da lugar a composites térmicamente estables (en ambientes no oxidantes) y con propiedades mecánicas aceptables. No obstante, la consecución de estos materiales conlleva el tratamiento previo del derivado lignocelulósico y/o la brea. De los tratamientos estudiados, el tratamiento de serrín con ácido sulfúrico y el tratamiento de brea con óxido de magnesio son los que mejores resultados ofrecen. La subsiguiente densificación de los materiales mediante impregnación líquida con brea origina composites con propiedades mecánicas mejoradas, lo cual, si bien representa una etapa adicional en la preparación del material en aquellos casos que sea requerido, permitiría mejorar el comportamiento mecánico del material.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a REPSOL YPF la financiación de este trabajo. La Dra. Patricia Álvarez quiere agradecer al MEC la concesión de una beca Juan de la Cierva.

REFERENCIAS

ÁLVAREZ, P. BLANCO, C. SANTAMARÍA R. GRANDA M. (2005) lignocellulose pitch based composites, *Composites part A* 36 (5) p.p 649-657.

CABALLERO JA, MARCILLA A, CONESA JA. (1997) Thermogravimetric analysis of olive stones with sulphuric acid treatment*, J Anal Appl Pyrol* 44: p.p 75-88.

FELIX M, GATENHOLM P, (1991) The nature of adhesion in composites of modified cellulose fibres polypropylene*. J Appl Poly, Sci*; 42 p.p 609-20.

GRANDA M, SANTAMARÍA R, MENÉNDEZ R. (2003) *In Chemistry and Physics of Carbon, LR. Radovic editor. Marcel Dekker, New York* p.p 263-330.

GRANDA M, PATRICK JW, WALTER A,CASAL E, BERMEJO J, MENÉNDEZ R, (1997). Densification of undirectional C/C composites by melted pitch impregnation. *Carbon,* 36 (7-8) p.p 943-952.

McHENRY E, STACHURSKI ZH. (2003) Composite materials based on Word and nylon fibre, *Composites: Part A* 34 p.p 171-181.

MÉNDEZ A, SANTAMARÍA R, GRANDA M, MENÉNDEZ R. (2003). The effect of the reinforcing carbon on the microstructure of pitch-based granular composites. *Journal of Microscopy* 209 (2) p.p 81-93.

MENÉNDEZ R, GRANDA M, BERMEJO J, (1997) In *Introduction to Carbon Technologies, Marsh H, Heintz E, Rodríguez-Reinoso AF, editors. Publicaciones de la Universidad de Alicante, Alicante* p.p 461-490.

SIMPSON W, TENWOLDE A. (1999), Physical properties and moisture relations of wood" en *Wood Handbook – Wood as an Engineering Material, Forest Products Laboratory: USDA Forest Service, Madison*, 1 p.p.3.1-4.45.

WOLCOTT M.P. (1993) in *Word fibre/polymer composites-fundamental concepts, processes and material options. Wisconsin: Madison*.

Comportamiento frente a impacto de placas de vidrio/vinilester

S. K. García-Castillo, S. Sánchez-Sáez, E. Barbero, C. Navarro
Departamento de Mecánica de Medios Continuos y Teoría de Estructuras
Universidad Carlos III de Madrid, España.

RESUMEN
Los elementos estructurales de fibra de vidrio en matriz polimérica pueden verse expuestos durante su montaje, mantenimiento y vida en servicio a cargas impulsivas, lo que hace necesario estudiar su comportamiento frente a este tipo de cargas. En este trabajo realizaron ensayos de impacto sobre placas de un tejido equilibrado vidro/vinilester, utilizando los siguientes dispositivos experimentales: torre de caída, barra Hopkinson y cañón de gas, que permitieron trabajar en un rango de velocidades desde los 4 m/s hasta los 350 m/s. Se determinó la extensión del área dañada en todas las placas sometidas a impacto, por medio de técnicas de inspección no destructiva (C-Scan). En los ensayos de baja velocidad se midió el desplazamiento máximo de la placa; y en el caso de la torre de caída se obtuvo la energía absorbida. Por último, en los ensayos de impacto balístico se estableció la relación entre la velocidad residual y la de impacto. De los resultados obtenidos, se puede concluir que a bajas velocidades de impacto la relación existente entre la energía de impacto y la absorbida presenta una tendencia lineal; al igual que la relación entre la extensión del daño y la energía de impacto. Mientras, que para los impactos de alta velocidad se presenta un punto de inflexión a partir del cual la extensión del área dañada disminuye, con el aumento de la velocidad.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos de fibra de vidrio en matriz polimérica son ampliamente utilizados en la industria del transporte, electricidad y deporte, debido a su baja densidad, buen comportamiento mecánico, estabilidad química y bajo coste.

Al igual que otros materiales compuestos, en el diseño de elementos estructurales fabricados con fibra de vidrio-vinilester debe considerarse que pueden encontrarse expuestos durante su montaje, mantenimiento o vida en servicio, a impactos de baja o alta velocidad. Éste es uno de los principales factores que limitan el uso de los materiales compuestos (Hawyes et al. 2001), dado que estas cargas pueden originar daños que provocan cambios importantes en el comportamiento del elemento, por lo que, se hace necesario estudiar su comportamiento frente a este tipo de solicitaciones.

Los impactos de baja velocidad son considerados peligrosos en los materiales compuestos, porque el daño que pueden producir sobre el material puede no ser detectado por inspección visual (Reis et al. 1997), de ahí la importancia de realizar estudios de este tipo. En los ensayos de impacto a baja velocidad, la torre de caída es uno de los dispositivos experimentales más utilizados (Cantwell et al. 1989, Richardson et al. 1996, Collombet et al. 1997, Bayandor et al. 2003), pudiéndose reproducir fácilmente situaciones que pueden aparecer durante las operaciones de montaje o

mantenimiento en la que una masa relativamente grande impacta a baja velocidad y energía pequeña, como por ejemplo la caída de una herramienta.
En ensayos de baja velocidad pero con mayor energía de impacto, una alternativa a la torre de caída de peso es la barra Hopkinson, habitualmente empleada en la caracterización mecánica de materiales (Gary et al. 2000); y de la cual no existe mucha información, con respecto a su utilización en el impacto sobre placas.
En los ensayos de impacto a alta velocidad se suele utilizar el cañón de gas (Abrate 1991, Cantwell et al. 1989), con este dispositivo se pueden realizar impactos de pequeños fragmentos de poca masa, impulsados a elevadas velocidades, lo que permite reproducir los impactos que pueden ocurrir durante el vuelo, aterrizaje y despegue de los aviones.
La mayoría de los investigadores analizan la respuesta de los materiales compuestos frente a impactos, bien de alta velocidad o de baja velocidad, pero raramente ambos simultáneamente, lo que hace que las comparaciones entre los resultados presenten cierta dificultad, al emplearse materiales y geometría de probetas diferente. Por ello, en este trabajo se ha estudiado el comportamiento de un material compuesto frente a impactos, que van desde las bajas velocidades hasta las altas, utilizando la misma geometría de probetas. Además, se presentan los primeros resultados de la utilización de una barra Hopkinson modificada en la realización de ensayos impacto.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El material compuesto seleccionado para la realización del estudio fue un tejido equilibrado de fibra de vidrio "E" en matriz vinilester, de 2,5 mm de espesor, fabricado por la empresa ROGA y representativo del utilizado en la industria del transporte. De las placas suministradas, se cortaron probetas de 140 mm x 200 mm, que fueron utilizadas en todos los ensayos de impacto que se realizaron en la torre de caída, la barra Hopkinson y el cañón de gas. El tamaño de probeta se seleccionó para asegurar que el daño producido por el impacto no alcanzara los bordes de la misma.

2.1 Ensayos de impacto de baja velocidad

Estos ensayos se realizaron en dos dispositivos experimentales diferentes, que permitieron alcanzar diversos niveles de energía.
Los ensayos de impacto de más baja energía sobre el material compuesto se realizaron en una torre de torre de caída de peso, marca CEAST Fractovis, modelo 6785, empleando para ello un percutor de punta semiesférica, de 22 mm de diámetro y 3,6 Kg de masa. Para llevar a cabo estos ensayos, se diseñó y fabricó un soporte específico, que permitía la sujeción de las probetas, su colocación en la cámara de ensayos y en cuya base estaba posicionado un laser doppler que permitió medir el desplazamiento del punto central de las placas durante el impacto (Fig. 1 y 2).
El número total de ensayos realizados en la torre de caída fue doce, para las siguientes energías de impacto: 15 J, 25 J y 35 J; que corresponden a velocidades de impacto de 2,89 m/s, 3,73 m/s y 4,41 m/s. A partir de estos ensayos se determinó la energía absorbida, la extensión del daño y el desplazamiento máximo de las placas en función de la energía de impacto.

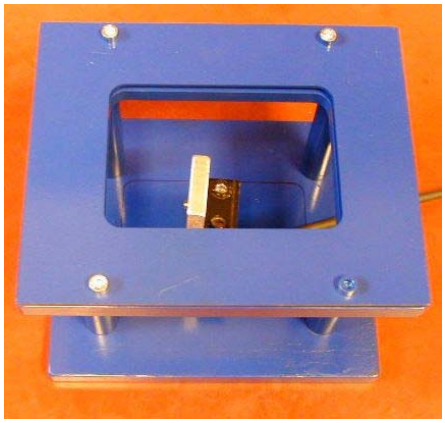


Fig. 1 - Soporte para la sujeción de las probetas y el medidor de desplazamiento

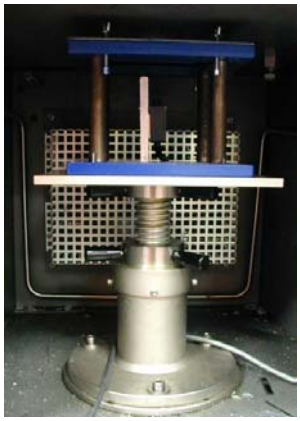


Fig. 2 - Soporte ubicado en la cámara de ensayos de la torre de caída

Para realizar ensayos de impacto a baja velocidad pero de mayor energía que la obtenida en la torre de caída, se utilizó una barra Hopkinson de compresión a la que se le realizaron una serie de modificaciones, que consistieron en: prescindir de la barra transmitida; sustituir la barra incidente de punta plana por una de punta semiesférica de 22 mm de diámetro (Fig. 3), 1 m de largo y 2,95 Kg de masa; instrumentar la barra incidente en un solo punto; y por último acoplar un laser doppler (Fig. 4) que permitió medir el desplazamiento del punto de la placa donde se produce el impacto.

Fig. 3 – Barra incidente de punta semi-esférica

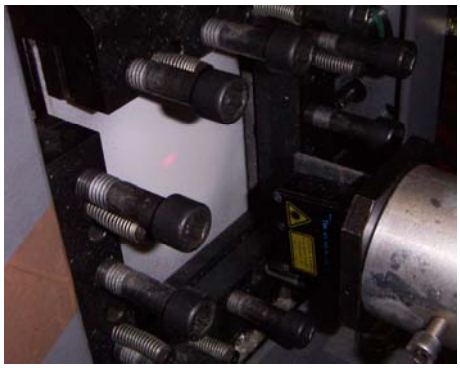


Fig. 4 – Dispositivo de medición de desplazamiento

En la barra Hopkinson también se realizaron doce ensayos, repartidos entre 46,5 J, 54,1 J y 76,5 J de energía de impacto, las cuales corresponden a 5,6 m/s, 6,1 m/s y 7,2 m/s de velocidad de impacto. Sin embargo, previamente fue necesario integrar los dispositivos experimentales y poner a punto el procedimiento, por lo que el número real fue mayor al indicado. A partir de estos ensayos se estimó la extensión del daño y el desplazamiento máximo en función de la energía de impacto.

2.2 Ensayos de impacto balístico

Para realizar los ensayos de impacto balístico se empleó un cañón de gas, fabricado por la empresa SABRE BALLISTICS (Fig. 5), de 12,7 mm de calibre (Fig. 6). Los impactos se realizaron con proyectiles esféricos, de 12,5 mm de diámetro y 8,33 g de masa, con velocidades de impacto entre 100 m/s y 350 m/s.

Para llevar a cabo estos ensayos fue necesario desarrollar un dispositivo experimental que permitió medir la velocidad de impacto y la residual. El medidor de velocidad se basa en la determinación del tiempo que tarda un proyectil en recorrer dos láminas metálicas separadas una distancia conocida.

Fig. 5 – Cañón de gas

Fig. 6 – Detalle del cañón de gas

Como resultado de los ensayos de alta velocidad se determinó la relación entre la velocidad residual y la de impacto, así como el límite balístico.

Finalmente, en todas las probetas se midió la extensión del daño mediante la técnica de inspección no destructiva, C-Scan, utilizando un palpador de 1 MHz.

3. RESULTADOS

3.1 Ensayos de impacto de baja velocidad

En el caso de los ensayos de impacto en la torre de caída de peso se determinó la energía absorbida por las placas de material compuesto, y se relacionó cada una de ellas con su respectiva energía de impacto (Fig. 7), lo que permite afirmar que en rango de 15 J a 35 J de energía de impacto, la energía absorbida sigue una relación lineal.

En los ensayos de impacto a baja velocidad, tanto los realizados en torre de caída como en barra Hopkinson, se relacionó la extensión del daño con la energía de impacto (Fig. 8), observándose para ambos casos un incremento en la extensión del área dañada a medida que aumenta la energía de impacto. Sin embargo, la curva de ajuste para los impactos en la barra Hopkinson presenta un coeficiente de correlación inferior a 0,9; lo que indica que la relación entre ambas variables no es tan clara como en la torre de caída de peso. Además, para los ensayos en de la torre de caída la pendiente de la recta de ajuste es mayor que en la barra Hopkinson, lo que permite afirmar que la velocidad de incremento en la extensión del daño es mayor. Sin embargo, en todas estas afirmaciones se debe considerar que se trabajó con dos equipos de experimentación diferentes.

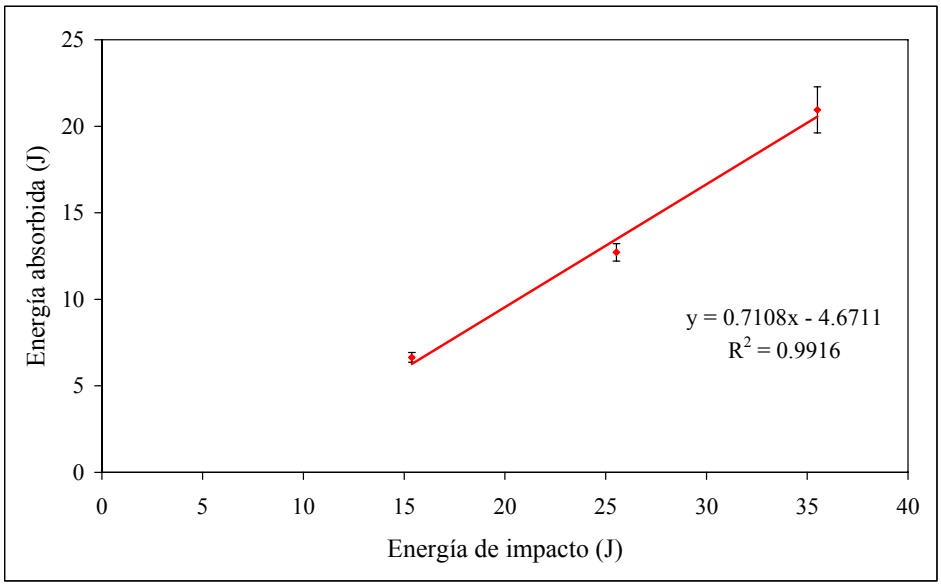


Fig. 7 – Energía absorbida en función de la energía de impacto, para las placas de tejido vidrio/vinilester impactadas en torre de caída

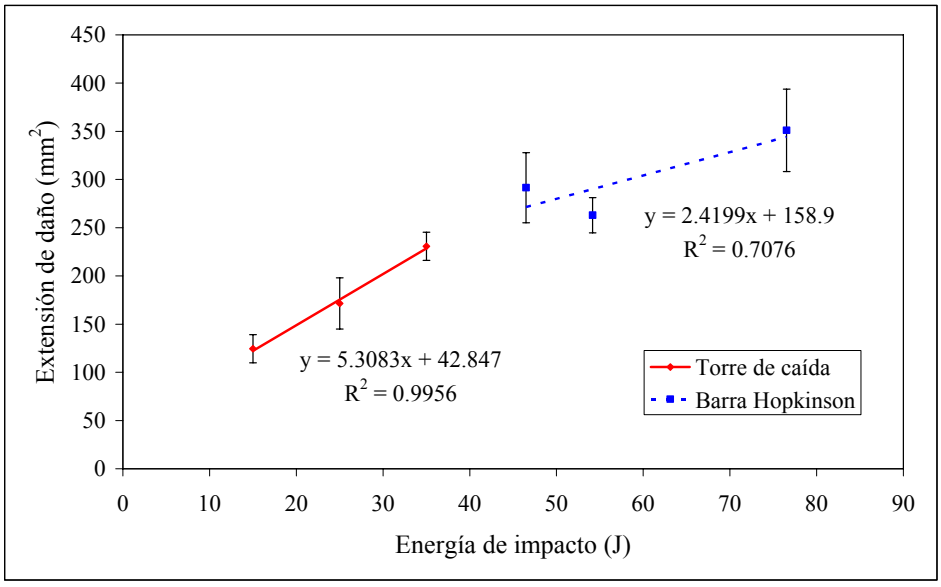


Fig. 8 – Extensión del área dañada en función de la energía de impacto

El desplazamiento máximo en función de la energía de impacto para los ensayos de baja velocidad de impacto (Fig. 9), también presenta un ajuste lineal. Pero, en este caso se observa que el desplazamiento de las placas en los impactos de torre de caída es mayor

que en los ensayos de barra Hopkinson, y que además la velocidad de crecimiento es más elevada.

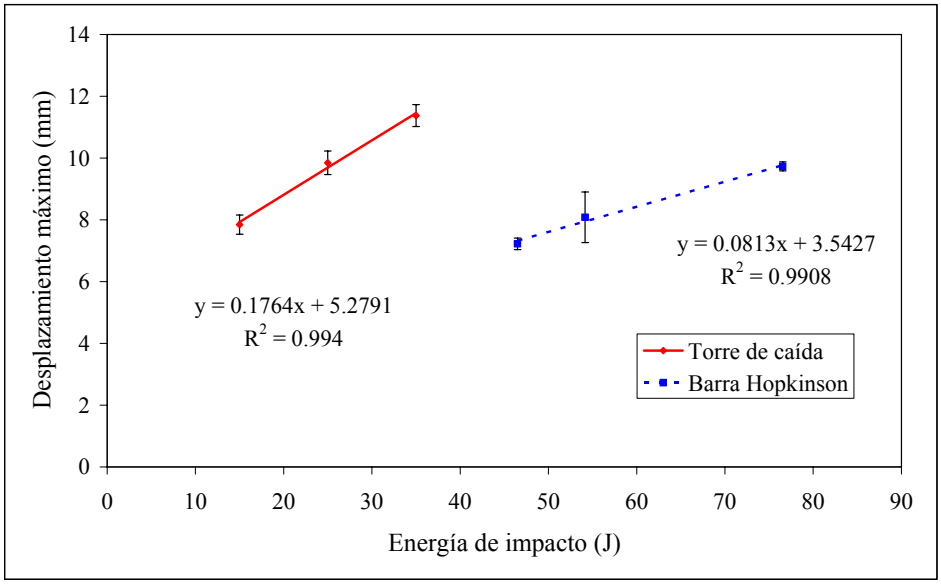


Fig. 9 – Desplazamiento máximo en función de la energía de impacto

3.2 Ensayos de impacto balístico

En los ensayos de impacto realizados en el cañón de gas, se estableció la relación existente entre la velocidad de impacto y la residual (Fig. 10) para el material estudiado, ajustándose la velocidad residual en función de la de impacto, mediante la ecuación que se presenta a continuación (Zuckas et al. 1992 y Kasano 1999):

$$V_r = \begin{cases} 0{,}0 \le V_i \le V_l \\ A \cdot (V_i^{\,p} - V_l^{\,P})^{1/p}, V_i > V_l \end{cases} \quad (1)$$

donde: V_r es la velocidad residual, V_i es la velocidad de impacto, V_l es el límite balístico, y p y A son parámetros empíricos de ajuste, que para el caso en estudio toman los valores de 2 y 1 respectivamente.

El límite balístico para las placas de tejido fue estimado a partir de la curva de ajuste de la velocidad residual en función de la de impacto, obteniéndose un valor de 132 m/s para el material en estudio y el proyectil empleado.

Si consideramos la extensión del área dañada en función de la velocidad de impacto (Fig. 11), se puede observar que la extensión del daño aumenta con la velocidad de impacto hasta alcanzar un valor máximo de área, correspondiente a una velocidad de impacto en torno a 150 m/s, y a partir de este valor el área dañada disminuye con el incremento de la velocidad. Este comportamiento coincide con el descrito por otros autores para materiales de fibra de carbono-epoxi (López-Puente et al. 2003).

A partir de los resultados observados sería recomendable realizar un número mayor de ensayos, a velocidades de impacto por encima de los 350 m/s, para poder determinar cuál es el valor mínimo en la extensión del área dañada para altas velocidades.

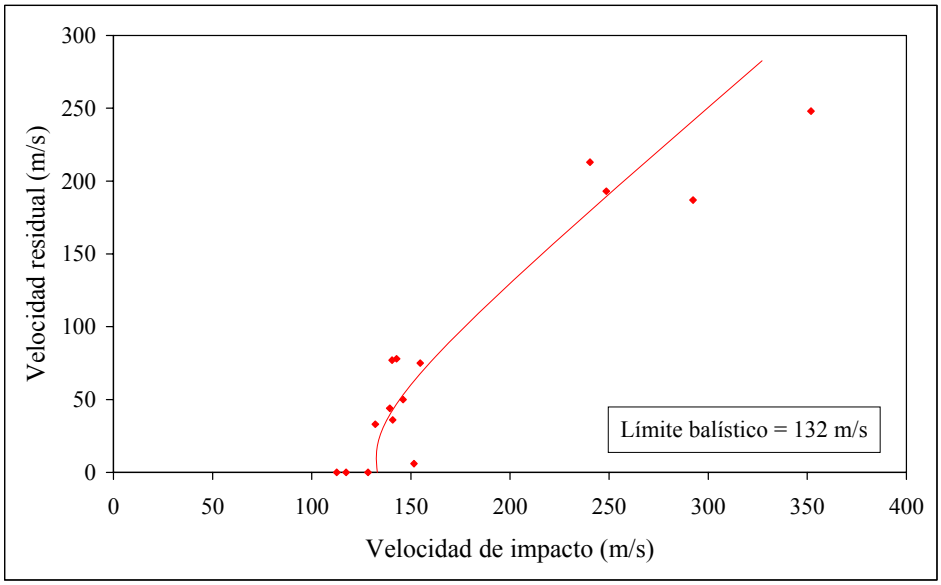


Fig. 10 – Velocidad residual en función de la de impacto para los ensayos de impacto balístico

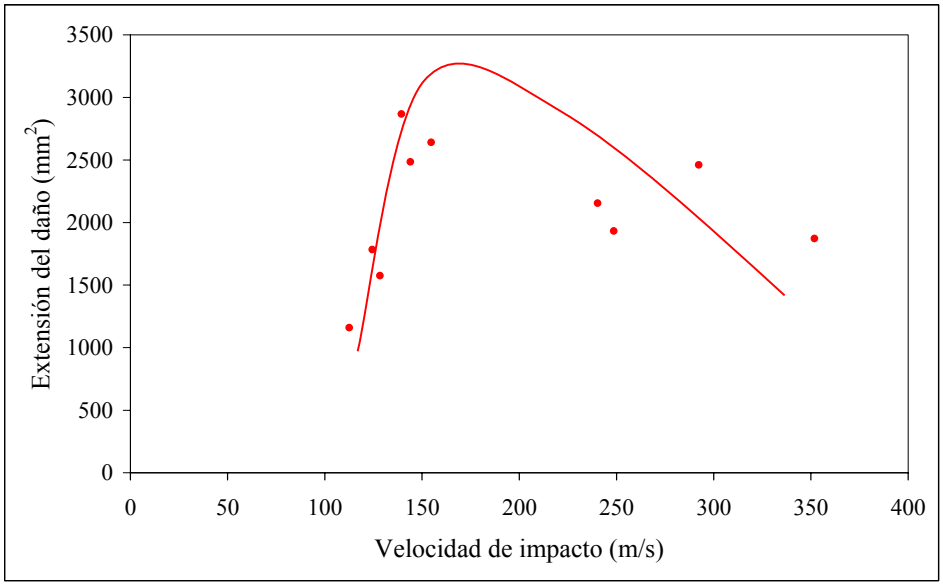


Fig. 11 – Extensión del daño en función de la velocidad de impacto para los ensayos de impacto balístico.

4. CONCLUSIONES

En los ensayos de impacto en barra Hopkinson, se observa un comportamiento similar al descrito en la torre de caída de peso, donde las energías de impacto son menores.

La extensión del daño en las placas ensayadas en torre de caída y barra Hopkinson aumenta linealmente con la energía de impacto. El mismo comportamiento se observa en el caso del desplazamiento máximo del punto de la placa sobre el que se produce el impacto, aunque en ambos casos las pendientes son diferentes.

El comportamiento balístico del material compuesto fue estudiado con respecto a la velocidad residual, la extensión del área dañada y el límite balístico. En el caso de la velocidad residual se observó un comportamiento similar al descrito por otros autores en este tipo de ensayos, para otros materiales. La extensión del daño generado por el impacto se incrementa al aumentar la velocidad de impacto, hasta alcanzar un valor máximo a una determinada velocidad y a partir de esta disminuye con el incremento de la velocidad. Por último, se estimó que el límite balístico para el material estudiado y proyectil utilizado es de 132 m/s.

REFERENCIAS

ABRATE S. (1998) Impact on composite structures, *Cambridge university press*.

BAYANDOR J., THOMSON R. S., SCOTT M. L., NGUYEN M. Q., ELDER D. J. (2003). Investigation of impact and damage tolerance in advanced aerospace composite structures, *International Journal of Crashworthiness*, 8, 290-306.

CANTWELL W. J., MORTON J. (1989). Comparison of the low and high velocity impact response of CFRP, *Composite*, 20, 6.

COLLOMBET F., LALBIN X., BONINI J., MARTIN V., LATAILLADE J. L. (1989). Damage criteria for the study of impacted composite laminates, *Composites science and technology*, 58(1989), 679-689.

GARY G, ZHAO H. (2000). Dynamic testing of fibre polymer matrix composite plates under in-plane compression, *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing*, 31,8, 835-840

HAWYES V.J.; CURTIS P.T. Y SOUTIS C. (2001). Effect of impact on the compressive response of composite laminates, *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing,* 32, 263-1270

KASANO H. (1999). Recent advances in high-velocity impact perforation of fiber composite laminates, *JSME International journal*, serie A, 42,2, 147-157,

LÓPEZ-PUENTE J., ZAERA R., NAVARRO C. (2003). High energy impact on woven laminates, *Journal Physique IV*, 639-644.

REIS L., FREITAS M. (1997). Damage grow analysis of low velocity impacted composite panels. *Composite structures*, 38, 509-515,

RICHARDSON M. O. W., WISHEART M. J. (1996), Review of low-velocity impact properties of composite materials, *Composites part A*, 27, 1123-1131.

ZUKAS J. A., NICHOLAS T., SWIFT H., GRESZCZUK L. B., CURRAN D. R. (1992). *Impact Dynamic*, Krieger Publishing Company, Florida.

Nanocomposites de Caucho Butadieno Acrilonitrilo (NBR) Reforzado con Nanofibras de Carbono. Efecto del Tratamiento Superficial

J. L. Valentín, M. A. López-Manchado, P. Posadas, L. Ibarra
Departamento de Química y Tecnología de Elastómeros. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC). Madrid, España.

F. Alexander, J-J Pireaux
Laboratoire Interdisciplinaire de Spectroscopie Electronique, University of Namur. Namur, Bélgica.

RESUMEN

El poder reforzante tanto de las fibras de carbono como de las nanofibras de carbono sobre una matriz elastomérica como es el caucho nitrílico (NBR) será estudiado en este trabajo. La adición de ambas cargas mejoran sustancialmente las propiedades a tracción del caucho puro, siendo mucho más importante el incremento sufrido por la adición de las nanofibras de carbono. Con el objetivo de mejorar las interacciones carga-caucho e incrementar las propiedades mecánicas de estos compuestos, la superficie de las fibras y nanofibras de carbono fueron modificadas a través de tratamientos con plasma y tratamientos químicos. Mientras que la modificación con plasma incrementa el número de grupos reactivos incrementado las propiedades a tracción de los compuestos, demostrando ser un método válido para mejorar el poder reforzante de estas fibras, la modificación química de ambas fibras provoca la reducción de las propiedades mecánicas de los compuestos, debido primordialmente a la degradación que sufren las fibras.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la demanda de nuevos compuestos poliméricos de elevadas prestaciones está incrementándose. Es bien sabido que la eficiencia de las cargas en los compuestos poliméricos se encuentra íntimamente relacionada con el tamaño y la relación longitud diámetro de las mismas, responsables del área de interacción, así como sus características superficiales responsables de las interacciones entre la carga y la matriz polimérica (López-Manchado et al. 2004).

En este aspecto cabe destacar la utilización en estos últimos años de nuevas cargas como son los nanotubos de carbono (CNT)y las nanofibras de carbono (CNF), las cuales combinan su naturaleza carbonosa con una elevada área interfacial responsable de las interacciones carga-polímero. La diferencia esencial entre ambos materiales se centra en el tamaño y el módulo a tracción. CNT poseen diámetros entre 1 y 20 nanometros, con relaciones longitud-diámetro de 10^4, módulo de Young de

aproximadamente10^3 GPa, tensión a rotura próxima a 50 GPa y una baja densidad, cercana a 1.3 g/cm^3. CNF posee longitudes en torno a los 100-200 nm, con relaciones longitud-diámetro cercanas a 1000. Debido a su estructura tipo bambú, en el cual tubos rectos de longitudes variables se encuentran unidos entre si a través de defectos estructurales que generan partes irregulares, lo que provoca una reducción de las propiedades a tracción, como el módulo de Young (≈ 200 GPa) o la carga a rotura (≈3 GPa). En ambos casos su incorporación a matrices poliméricas genera nanocompuestos de elevadas prestaciones, sin embargo, el elevado precio de CNT hace que, por ahora, las sustanciales mejoras obtenidas con su uso no son económicamente rentables. Sin embargo, aunque sus propiedades son algo inferiores, las nanofibras de carbono están adquiriendo gran importancia gracias a que su producción es más sencilla, abaratando el precio del material (Richard et al. 2003, Hammel et al. 2004).

Sin embargo, la proporción y naturaleza de las interacciones carga-polímero dependen en gran medida de las características superficiales de las mismas. Muchos han sido los trabajos que han puesto de manifiesto el incremento de propiedades mecánicas de compuestos poliméricos basados en fibras y nanofibras de carbono tras su modificación superficial, debido a un incremento en las interacciones entre la carga y las cadenas de polímero (Montes-Morán et al. 2001 y Gauthier et al. 2005)

Esto hace que el principal objetivo de este trabajo se centre en el estudio de la influencia del tamaño, relación longitud-diámetro y características superficiales de este tipo de materiales cuando son introducidos en un caucho de butadieno acrilonitrilo (NBR). Para ello van a ser utilizadas fibras de carbono y nanofibras de carbono, las cuales serán modificadas superficialmente a través de tratamiento con plasma y por ataque químico.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales de Partida

Las nanofibras de carbono (CNF), amablemente suministradas por el Grupo Antolín, son producidas por la descomposición térmica de hidrocarburos en presencia de partículas metálicas que actúan como catalizadores a través de un lecho fluidizado. Son nanofibras con un índice de grafitización del 11% y como puede observarse en la Figura 1, presentan la típica estructura tipo bambú, con diámetros de fibra entre los 50 y 400 nm y longitudes por encima de los 80 μm.

Las fibras de carbono (CF)por su parte poseen diámetros en torno a las 5 μm y longitudes de varios milímetros.

Tanto las fibras como las nanofibras de carbono fueron oxidadas químicamente con HNO_3 al 40% durante 7 horas. Esta modificación fue confirmada a través del análisis por XPS, de la misma forma que los cambios químicos producidos en la superficie de las nanofibras de carbono a través de la exposición a plasma de oxígeno y CF_4, mostrando en todos los casos la aparición de funcionalidades diferentes a las existentes en la estructura original.

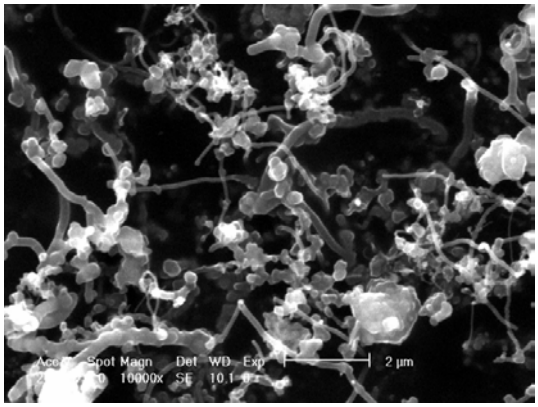


Fig. 1- Imágenes de las nanofibras de carbono obtenidas por SEM.

2.2. Formulaciones y mezclas.

Debido a la dificultad de modificar grandes cantidades de nanofibras a través del tratamiento con plasma, las formulaciones de los diferentes compuestos de SBR, técnicas de mezclado de las mismas, así como el seguimiento del proceso de vulcanización tuvieron que modificarse respecto a los procedimientos habituales en tecnología de elastómeros.

En primer lugar se preparó la mezcla denominada NBR-0 en mezclador abierto y temperatura ambiente con el caucho NBR y todos los ingredientes que conforman el sistema de vulcanización. Este compuesto no cargado se utilizó como mezcla madre para preparar los diferentes compuestos cargados en un mezclador interno de 3 ml de cámara, tal y como se indica en la tabla 1. En todos los casos, la mezcla madre es mezclada durante 2 minutos, posteriormente se comienza a añadir la carga. Transcurridos 20 minutos de mezcla a temperatura ambiente, el compuesto se saca del mezclador y se homogeniza en el mezclador abierto.

Tabla 1. Formulaciones de los compuestos.

	NBR-0	NBR-1	NBR-2	NBR-3	NBR-4	NBR-5	NBR-6
Mezcla madre	2.79	2.19	2.19	2.19	2.19	2.19	2.19
CNF	---	0.6	---	---	---	---	---
CNF-Plasma O_2	---	---	0.6	---	---	---	---
CNF-Plasma CF_4	---	---	---	0.6	---	---	---
CNF-HNO_3	---	---	---	---	0.6	---	---
CF	---	---	---	---	---	0.6	---
CF-HNO_3	---	---	---	---	---	---	0.6

Mezcla madre: NBR: 50; ZnO: 2; Ac. Esteárico: 0.5; DOP: 2.5; CBS: 0.5; DPG: 0.75; S_8: 0.75.

Estos compuestos fueron posteriormente vulcanizados a los tiempos óptimos de cura (t_{95}). Estos tiempos, fueron obtenidos a través de la señal del calorímetro diferencial de

barrido (DSC).

2.3. Caracterización de los compuestos.
Las propiedades a tracción de los diferentes compuestos elastoméricos fueron caracterizados a través de ensayos de deformación uniaxial a velocidad reducida ($\partial\varepsilon/\partial t=2.78\cdot10^{-4}$ s^{-1}) para poder minimizar la contribución dinámica y así obtener información no solo de las propiedades mecánicas, sino también de la estructura de la red tridimensional que conforman las cadenas de elastómeros a través de la aplicación de la teoría de la elasticidad del modelo del tubo (Edwards et al 1988).

Estas propiedades van a depender en gran medida de la interfase carga-caucho y de las interacciones que se originen entre ellas. Para estudiar esta interfase va a utilizarse imágenes de microscopía electrónica de barrido SEM y medidas de la depresión del punto de congelación de un disolvente embebido en la matriz elastomérica.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cuando se analizan las propiedades a tracción de los diferentes compuestos utilizados en este trabajo (Figura 2) se puede observar como tanto las fibras como las nanofibras de carbono provocan en la matriz de NBR un efecto reforzante. Sin embargo, el efecto reforzante de cada una de ellas es totalmente diferente. Mientras que las fibras de carbono ejercen un importantísimo efecto reforzante a bajas deformaciones, manteniéndose posteriormente constante la carga con la deformación. En el caso de las nanofibras de carbono el mayor efecto se observa a deformaciones medias y altas, alcanzando un valor de carga a rotura 5 veces superior a la de la matriz sin carga y doblando el valor obtenido para las fibras de carbono. Este comportamiento se debe principalmente al tamaño nanométrico de las nanofibras y su elevada relación longitud diámetro, lo que provoca un importante incremento de la interfase carga-polímero. A esto hay que añadirle la posibilidad que señala Gauthier et al. (2005) de que este tipo de nanofibras sean capaces de entrelazarse formando una red cuya eficiencia se observaría a elevadas deformaciones, cuando dicha red se encuentre deformada.

Cuando se modifica la superficie de ambas cargas a través del ataque químico con ácido nítrico, no se consigue mejorar las propiedades de los compuestos, sino todo lo contrario. El descenso de las propiedades de estos compuestos es debido fundamentalmente a la degradación tanto de las fibras como de las nanofibras, por lo que el presumible incremento de interacciones con la matriz elastomérica se ven totalmente superada por la pérdida de propiedades de las fibras.

Por otra parte, cuando las nanofibras son modificadas por exposición a plasma de oxígeno y CF_4, la incorporación de estas cargas poseen dos comportamientos diferentes. Mientras que la modificación con CF_4 no parece alterar el comportamiento de las nanofibras originales, la incorporación de grupos funcionales oxigenados a la superficie de estas cargas provoca un sustancial incremento en las excepcionales propiedades del compuesto cargados con nanofigras sin modificar. Este hecho prueba que el tratamiento con plasma no degrada la fibra, y que la incorporación por esta técnica de grupos funcionales oxigenados provoca un incremento de las interacciones nanofibra-caucho mejorando el efecto reforzante de la misma.

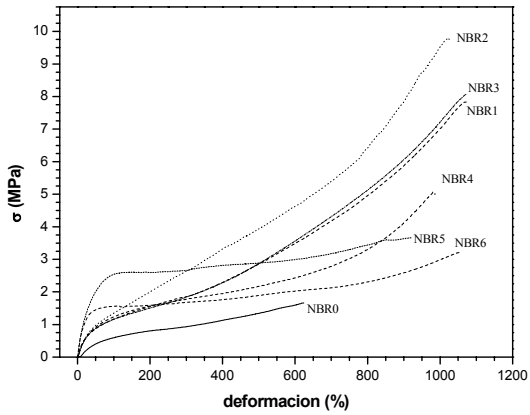


Fig. 2- Ensayo de deformación uniaxial a velocidad reducida.

Las nuevas interacciones creadas a través de la oxidación se deben primordialmente a uniones químicas que incrementan el número de entrecruzamientos existentes en la matriz elastomérica, tal y como se observa en los parámetros de red que se muestran en la Tabla 2. Estos parámetros pueden ser obtenidos de los ensayos de deformación uniaxial basándose en el modelo del tubo. Si se representa la tensión reducida σ_M frente a la inversa de la proporción de estiramiento f(λ) (Figura 3), se obtiene una zona lineal definida por el módulo elástico que corresponde a la contribución de los entrecruzamientos químicos de la red (G_c) y la contribución de los entrelazamientos físicos (G_e) como se pone de manifiesto en la ecuación 1:

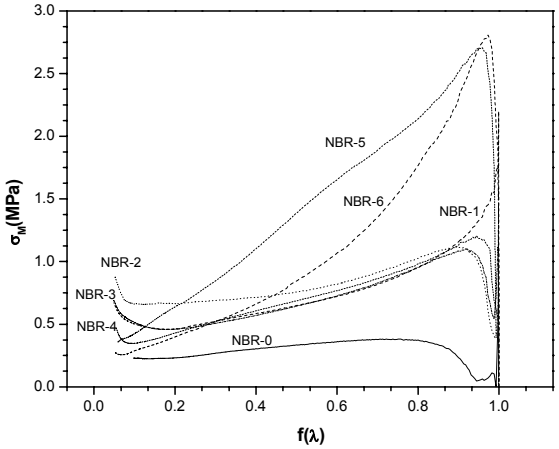


Fig. 3- Representación de la tensión reducida frente a la deformación.

$$\sigma_M = \frac{\sigma}{(\lambda - \lambda^{-2})} = G_c(\phi) + G_e(\phi) \cdot f(\lambda) \tag{1}$$

$$\text{con } f(\lambda) = \frac{2}{\beta} \cdot \frac{\lambda^{\beta/2} - \lambda^{-\beta}}{\lambda^2 - \lambda^{-1}} \quad \text{siendo } f(\lambda = 1) = 1 \tag{2}$$

σ es la tensión nominal, λ es la deformación macroscópica y β puede ser considerado

como un parámetro empírico el cual describe la relación del tubo deformado en el estado deformado en función del tubo no deformado correspondiente al estado de equilibrio.

Como puede observarse a bajas deformaciones, la respuesta elástica del material viene dada por las dos contribuciones, entrecruzamientos y entrelazamientos. A medida que el material es deformado, los entrelazamientos se van deslizando perdiendo su efectividad reduciendo el valor de la tensión reducida. Este efecto es mucho más pronunciado en el caso de las fibras de carbono, lo cual viene reflejado en un incremento de la pendiente de la curva. A elevadas deformaciones, se observa un cambio de tendencia viéndose incrementada la tensión reducida. Este fenómeno puede ser debido a la cristalización inducida por la deformación o por la extensibilidad finita de las cadenas poliméricas. En cualquiera de los casos, el incremento de la tensión viene dada por la eliminación del movimiento de las cadenas, provocando que los entrelazamientos se comporten como entrecruzamientos químicos. Este fenómeno se observa con mayor claridad en los compuestos cargados con nanofibra de carbono.

Analizando los módulos elásticos G_c y G_e que se muestran en la Tabla 2, podemos observar como la adición de nanofibras de carbono incrementan ambas contribuciones respecto al compuesto sin cargar. Esto quiere decir que enter el caucho y la nanofibra se crean uniones químicas que incrementan el número de entrelazamientos, pero que al contrario que sucede con otras cargas como el negro de carbono, debido a su tamaño nanométrico permiten el deslizamiento de las uniones físicas lo que provoca que el compuesto no incremente en exceso su rigidez manteniendo sus propiedades elásticas o, como en este caso, las incremente. La modificación física y con plasma de CF_4 de estas nanofibras no parecen afectar en exceso la estructura tridimensional de las cadenas poliméricas. Sin embargo, al introducir grupos funcionales oxidados, se incrementan las uniones covalentes entre la carga y el caucho, provocando un incremento considerable de G_c. Este aumento de los entrecruzamientos, los cuales permanecen inalterados con la deformación, provoca la reducción de la movilidad de las cadenas, por lo que el deslizamiento de los entrelazamientos se ve limitado. Esta es la razón por la que G_e se reduce ligeramente. Al aumentar el número de interacciones covalentes, el incremento de propiedades se hace más evidente a medida que se deforma el material, ya que las uniones físicas van perdiendo efectividad.

Tabla 2. Parámetros de red y depresión del punto de congelación.

	G_c (MPa)	G_e (MPa)	ΔT (ºC)
NBR-0	0.1603	0.353	5.9
NBR-1	0.3345	0.6282	5.9
NBR-2	0.6119	0.257	6.3
NBR-3	0.3062	0.6681	5.9
NBR-4	0.2709	0.836	4.5
NBR-5	0.139	2.392	0
NBR-6	0.107	1.392	0

Por otro lado, parece que entre las fibras de carbono y la macromoléculas de caucho no solo no existe interacción química, sino reduce el número de entrecruzamientos como se

demuestra a través del valor de G_c, sin embargo, se incrementa enormemente el número de entrelazamientos o uniones físicas. Este tipo de uniones solo son efectivos a bajas deformaciones, mientras que van perdiendo efectividad a medida que se incrementa la deformación, reduciéndose el valor de la tensión reducida. Este hecho nos da la clave para entender los elevados módulos a bajas deformaciones que presentan este tipo de compuestos.

Para confirmar estos datos, se va a estudiar la interfase carga-caucho a través de la medida del punto de congelación de un disolvente embebido en la matriz elastomérica. Cuando un disolvente se encuentra embebido dentro de un elastómero, la red de entrecruzamientos ejerce una restricción espacial que provoca que la nucleación del disolvente se vea impedida, necesitando reducir su temperatura de congelación bajo condiciones normales para conseguir nuclear y comenzar el proceso de congelación. Por tanto este proceso va a producirse en aquellos lugares donde las restricciones dimensionales del compuesto sean menores, ya que la depresión del punto de congelación será menor. Es por ello que López-Manchado et al. (2004), se ha utilizado esta técnica en cauchos cargados para estudiar la interfase entre la carga y el polímero.

Como puede observarse en la Tabla 2, la congelación del tolueno embebido dentro de la matriz de caucho (NBR-0), provoca un descenso de 5.9ºC respecto del tolueno en condiciones normales a causa de las restricciones causadas por la red de entrecruzamiento. Sin embargo, cuando se añaden las fibras de carbono, el tolueno congela a la misma temperatura dentro de la red y fuera de ella. Esto es debido a que en la interfase carga-polímero no existen interacciones formándose una vacuola lo suficientemente grande como para que el disolvente comience a nuclear a la temperatura ordinaria. Sin embargo, en el caso de las nanofibras de carbono esto no sucede, o bien se mantiene la depresión respecto del compuesto sin cargar, o bien se incrementa como en el caso del NBR-2. Esto es debido a que en la interfase no se han formado vacuolas, por lo que la fibras se encuentrarían totalmente cubiertas por el polímero.

Este hecho se confirma cuando son analizadas las imágenes obtenidas por SEM de la fractura criogénica de estas muestras, tal y como se muestran en la Figura 4.

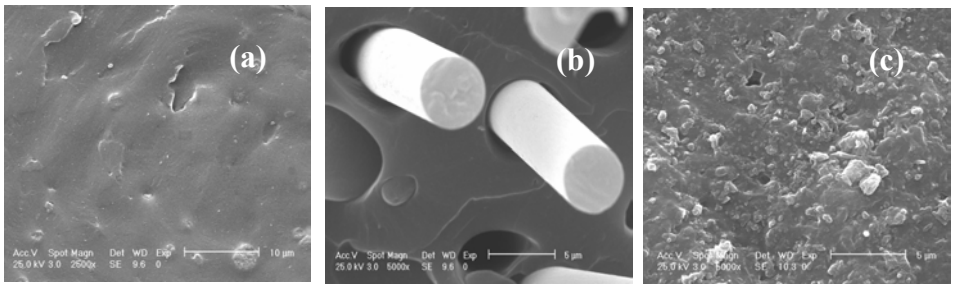


Fig. 4- Imágenes SEM de las muestras NBR-0 (a), NBR-5 (b) y NBR-2 (c).

4. CONCLUSIONES.

La adición de nanofibras de carbono, debido a su tamaño nanométrico y su elevada relación longitud-diámetro poseen una gran área superficial donde se van a producir las interacciones entre la nanofibra y el elastómero, incrementando de forma considerables

las propiedades a tracción del caucho NBR. Este incremento se hace más patente a elevadas deformaciones a causa de la capacidad que poseen estas cargas de formar redes tridimensionales y sobre todo a la buena interacción entre la carga y el polímero. Cuando la nanofibra es modificada superficialmente con plasma de oxígeno, se crean nuevos grupos funcionales capaces de incrementar las uniones químicas entre la nanofibra y el caucho mejorando aún más las propiedades de estos compuestos.

La adición de fibras de carbono produce un efecto diferente sobre la matriz, mejorando mucho las propiedades a bajas deformaciones, manteniéndose prácticamente constante a altas deformaciones. Estas diferencias son causadas en primer lugar por el tamaño de las fibras y en segundo lugar por la falta de interacciones entre la superficie de la fibra y la matriz elastomérica.

Finalmente, el tratamiento químico empleado en este trabajo degrada tanto a la fibra como a la nanofibra de carbono, por lo que reduce las propiedades de ambos compuestos.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores quisieran agradecer a la CICYT, MAT 2004-00825, por la financiación parcial de este proyecto. El Dr. López-Manchado agradece al Ministerio de Ciencia y Tecnología el contrato Ramón y Cajal.

6. BIBLIOGRAFÍA

EDWARDS, S. F., VILGIS, T. A. (1988) The tube model theory of rubber elasticity. *Rep. Prog. Phys., 51, pp. 243-297.*

GAUTHIER, C., CHAZEAU, L., PRASSE, T., CAVAILLE, J. Y. (2005) Reinforcement effects of vapour grown carbon nanofibers as fillers in rubbery matrices. C*omp. Sci. Technol., 65, pp 335-343.*

HAMMEL, E., TANG, X., TRAMPERT, M., SCHMITT, T., MAUTHNER, K., EDER, A. Y PÖTSCHKE, P. (2004) Carbon nanofibers for composite applications. *Carbon, 42, pp. 1153-1158.*

LÓPEZ-MANCHADO, M. A., BIAGIOTTI, J., VALENTÍN, L. Y KENNY, J. M. (2004) Dynamic mechanical and raman spectroscopy studies on interaction between single-walled carbon nanotubes and natural rubber. *J. Appl. Polym. Sci., 92, pp. 3394-3400.*

LÓPEZ-MANCHADO, M. A., VALENTÍN, J. L., HERRERO, B., ARROYO, M. (2004) Novel aproach of evaluating plymer nanocomposite structure by measurements of the freezing point depression. *Macromol. Rapid Commun., 25, pp. 1309-1313.*

MONTES-MORÁN, M. A., MARTÍNEZ-ALONSO, A., TASCÓN J. M. D., PAIVA, M. C., BERNARDO, C. A. (2001) Effects of plasma oxidation on the surface and interfacial properties of carbon fibers/polycarbonate composites. *Carbon, 39, pp. 1057-1068.*

RICHARD, P., PRASSE, T., CAVAILLE, J. Y., CHAZEAU, L., GAUTHIER, C., DUCHET, J. (2003) Reinforcement of rubbery epoxy by carbon nanofibres. *Mater. Sci. Eng., A352, pp. 344-348.*

Caracterización de materiales compuestos de grafito y AlSi12 mediante micro-tomografía de rayos X.

S.A. Sánchez[a,b,c], I.G. Watson[b], A. Rodriguez[a,c], J. Narciso[a,c] y F. Rodriguez-Reinoso[a,c].

[a] Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante, Apdo. 99, E-03080, Alicante, España
[b] Department of Materials, Imperial College, London SW7 2BP. UK.
[c] Instituto Universitario de Materiales de Alicante. Apdo. 99, E-03080, Alicante, España

RESUMEN

Se han preparado una serie de materiales compuestos grafito/aluminio mediante la técnica de infiltración bajo presión de gas, los cuales han sido caracterizados usando la micro-tomografía de rayos X (XMT). Esta técnica se convierte en una nueva vía al estudio y caracterización microestructural de materiales compuestos desde un punto de vista global, considerando todo su volumen, ya que permite determinar la homogeneidad de fases o defectos, así como la distribución de partículas que actúan como refuerzo de una matriz. Además permite calcular otras propiedades sin necesidad de realizar ensayos destructivos o con especiales condiciones de experimentación, es decir, no hay que preparar minuciosamente las probetas de ensayo ni deben ser sometidas a altas presiones, temperaturas o esfuerzos.

El 3D-XMT permite obtener el porcentaje y distribución de partículas, la porosidad de las muestras infiltradas, el tamaño de poro y la conectividad en las preformas de grafito.

1. INTRODUCCIÓN

Existen diversas técnicas para la caracterización de los materiales compuestos, pero para determinar la microestructura es necesario preparar las muestras mediante corte, pulido y análisis con un microscopio metalográfico o con alguna técnica de mayor resolución (Scanning Electron Microscopy, X-Ray Difraction, Field Emission Microscopy, etc.) De las imágenes que se obtienen se puede tener una idea de la distribución de las distintas fases, volumen de refuerzo y porosidad, pero generalmente las técnicas en 2D tienen algunas limitaciones: i) para materiales homogéneos e isótropos, a menudo la información obtenida es una estimación de carácter estadístico; ii) el número de objetos por unidad de área no puede considerarse igual al número de objetos por unidad de volumen ya que éstos pueden estar conectados mientras que la imagen los muestra separados; iii) la preparación de las muestras para su posterior observación puede alterar la naturaleza del material, ya que se puede originar cierta porosidad cuando son pulidos (como en el caso de los materiales duros), o se puede eliminar en caso de que sean blandos al rellenarse con los restos del pulido.

En 1971 la empresa discográfica EMI anunció el desarrollo del scanner, máquina que unía el cálculo electrónico a las técnicas de rayos X, constituyendo el mayor avance en radiodiagnóstico desde el descubrimiento de los rayos X. Hasta este momento la técnica de rayos X permitía la visualización de cuerpos orgánicos en dos dimensiones, con el problema de que unas imágenes se superponían a otras, por lo que se perdía gran parte de la información.

El mayor impulso sufrido por esta herramienta de estudio y análisis se produjo gracias a los avances informáticos y desarrollo de ordenadores de última generación, con gran velocidad y capacidad, que permitieron desarrollar programas de reconstrucción en 3D y análisis (Bernard et al. 2005). Aparecía así una nueva forma de visualizar y manipular objetos reales, la Tomografía de rayos X (XMT).

La limitación principal de la técnica, respecto a su aplicación en materiales compuestos de grafito y aluminio, es que debido a la densidad similar de estos componentes, la resolución de la imagen obtenida no es muy elevada, por lo que es complicado realizar una gran valoración cuantitativa de la estructura interna (Bernard et al. 2005, Chawla, 2001). Esto es así ya que el proceso obedece a la ley de Lambert-Beer (Ec. 1), en la que se establece la relación entre la energía emitida y la atenuación que sufre al pasar el haz de rayos X por el material, en función de su densidad.

$$I_t = I \cdot e^{-u \cdot l} \tag{1}$$

donde I_t es la energía o intensidad del haz atenuada tras atravesar la muestra, I es la energía correspondiente al haz incidente, u es el coeficiente de absorción (que depende de la densidad del material) y l es el espesor del objeto en la dirección del haz.

Para el caso de un material compuesto, el efecto de absorción es aditivo, es decir, la ecuación anterior se puede expresar como sigue:

$$I_t = I \cdot e^{-\sum_L u_i \cdot l_i} \tag{2}$$

donde el subíndice i indica cada uno de los materiales que atraviesa el haz y L es el espesor total.

Dividiendo el plano a estudiar en una serie de celdas de igual altura que la amplitud del haz, la atenuación total será la suma de la atenuación de cada celda, de la que puede calcularse su densidad y, por tanto, reconstruir un mapa del plano de estudio en una escala de grises.

El procedimiento básico consiste en la adquisición de imágenes en 2D, realizando un barrido de rayos X sobre un espécimen en rotación (Figura 1). Estas imágenes contienen información superpuesta sobre el perfil de densidades del material en función de la posición y distancia de cada punto. Posteriormente se reconstruye el volumen en 3D utilizando un software adecuado. Conocida la intensidad del haz emitida y la recibida, se puede calcular la atenuación o porción de energía absorbida, proporcional a la densidad atravesada (Salvo et al. 2003).

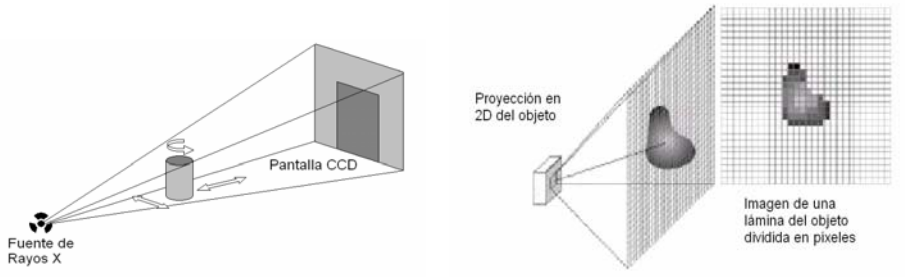


Fig. 1 - Esquema de adquisición de datos con tomografía computerizada.

El presente trabajo tiene como objetivo el estudio microestructural de un material compuesto de partículas de grafito y aleación eutéctica Al-Si (12%Si). Dicho material será caracterizado mediante la s técnicas convencionales 2D y serán comparados con los resultados obtenidos mediante el análisis XMT en 3D.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las piezas para el análisis con tomografía fueron preparadas a partir de la infiltración de preformas de grafito, infiltradas con una aleación eutéctica de AlSi12 (~12 % Si) mediante la técnica de infiltración bajo presión de gas (usando N_2) (A. Rodríguez et al. 2005). Las preformas de grafito se obtuvieron introduciendo partículas del mismo en tubos de cuarzo y compactadas mediante vibración y golpeo, obteniéndose aproximadamente un 51 % en volumen de compactación. La temperatura de infiltración fue de 690 º C y la presión de gas empleada de 3000 KPa. Tras la infiltración fueron enfriadas a temperatura ambiente. La Figura 2 muestra las partículas de grafito (con un tamaño medio de 62 micras) y las piezas tras la infiltración, que son los materiales compuestos que se utilizaron en este estudio. Las probetas de estudio deben tener las dimensiones adecuadas.

Las probetas se colocaron en un portamuestras acrílico, montadas sobre una resina para inmovilizarlas. El escáner de rayos X fue realizado usando una unidad comercial XMT (Phoenix-X-Ray Systems and Services GMBH). El detector era digital, con 16 Bits de resolución y 1015x512 vóxeles virtuales (un vóxel equivale a un píxel en 3D).

a) b)

Fig. 2 - a) Partículas de grafito antes de ser infiltradas. b) Piezas infiltradas y dimensiones (en mm) de las probetas para ser analizadas con tomografía.

El análisis posterior de la información obtenida en cada escáner debe hacerse mediante la reconstrucción de los diferentes planos en 2D que se registran en una base de datos. Esta reconstrucción da lugar a la formación de la estructura de la pieza en 3D. Para ello se utilizo un programa informático (Sixtos Software) que dispone de un algoritmo (Avinash et al. 2001, Marie et al.2001) que ordena en el espacio los píxeles de las imágenes para dar lugar a voxeles (unidad básica de volumen equivalente a un píxel en 2D), con un color asignado en la escala de grises, en función del recorrido del haz de rayos X y la densidad de las estructuras que atraviesa.

Para estudiar dicho volumen es necesario otro programa matemático que permita interactuar con la reconstrucción de la pieza en el espacio. Para ello se utilizó VGStudio Max Software y Volo (TM) View Express, mientras que para las imágenes en 2D extraídas del volumen generado y de otras fuentes (SEM, XRD...) se usó Image Tool Software.

3. RESULTADOS

En el estudio de los materiales que pretenden ser analizados, como es la mezcla de grafito con una matriz de AlSi12, existen dos dificultades a la hora de obtener imágenes para reconstruir su volumen: i) la densidad de ambos materiales es similar (2.16 y 2.68 g/cm^3 para el grafito y el aluminio puro, respectivamente); ii) las dimensiones de las estructuras son muy reducidas (las partículas de grafito tienen 62 μm de diámetro), por lo que los píxeles o vóxeles deben ser lo suficientemente pequeños.

En la Figura 3 se puede apreciar la imagen reconstruida de una muestra de un material compuesto de grafito en partículas infiltrado con AlSi12, que constituye la matriz. En ese caso se puede utilizar el software de tratamiento de datos para hacer un "thresholding" o separación de fases, de modo que puedan identificarse los materiales por separado. Esto se consigue haciendo literalmente invisibles a los vóxeles que corresponden a uno u otro color (o escala de grises).

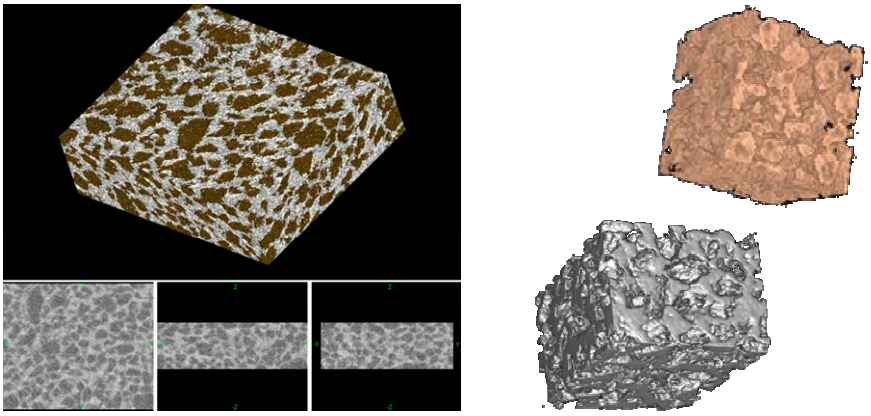


Fig. 3 - Tomografía extraída de una pieza formada por partículas de grafito y una matriz de aluminio. La técnica permite eliminar una u otra fase, de modo que pueden verse ambas por separado.

Para delimitar la interfase o identificar qué vóxeles corresponden a uno u otro material es necesario que el haz tenga la energía apropiada, ofreciendo una buena nitidez en la imagen. La Figura 4 muestra un ejemplo de diferentes contrastes obtenidos en función de los parámetros más importantes de la fuente emisora de rayos X (McDonnald et al. 2003). En ella, la altura de cada barra representa la frecuencia de aparición de un color en la imagen, y el valor del eje de abcisas corresponde a un color de gris en la escala. Los valores más altos se corresponden con el aluminio, y los más bajos con el grafito.

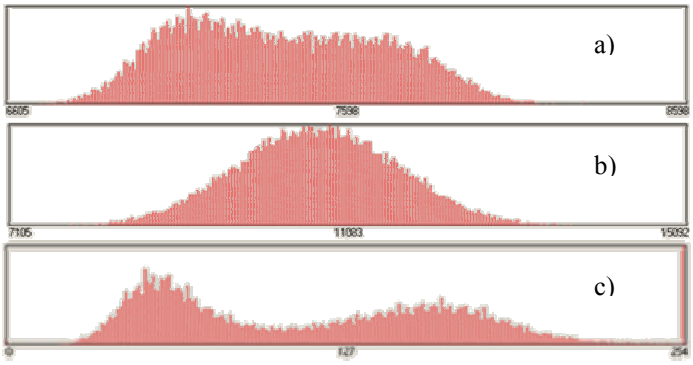


Fig. 4 - Histograma de tonalidades en la escala de grises para diferentes condiciones del haz incidente: a) 125 keV y 90 µA; b) 125 keV y 40 µA; c) 90 keV y 70 µA.

Se puede apreciar en la figura anterior que el caso c) es el óptimo, ya que permite diferenciar sin demasiado error qué valores del registro de la escala corresponden a las zonas más claras del aluminio (valores mayores) y cuales corresponden al grafito. El estudio del histograma da una idea del nivel en la escala correspondiente a la interfase (el color es intermedio). Para llegar a estos valores es necesario jugar con los dos parámetros (energía e intensidad del haz) hasta alcanzar la suficiente nitidez de imagen (que presentaría un histograma similar al modelo c) de la figura). El área de cada cresta corresponde por tanto al porcentaje de cada fase en la pieza.

Como ejemplo se puede observar un análisis comparativo en el que es posible detectar y extraer una de las fases o la porosidad mediante un tratamiento de imagen. Este procedimiento se puede realizar tanto para imágenes procedentes de técnicas tradicionales como SEM, XRD, etc. como para imágenes en 2D extraídas directamente del volumen total, como el de la figura 3.

Para hacer la caracterización de las imágenes en 2D, se debe hacer un filtrado previo de las mismas, para eliminar el ruido, y una conversión de la escala de grises a imagen binaria. Las originales muestran diferentes tonalidades, distinguiéndose las dos fases y la porosidad. La cuantificación del porcentaje de las fases o de los defectos en la superficie o en el volumen total se consigue analizando la cantidad de píxeles de uno u otro color.

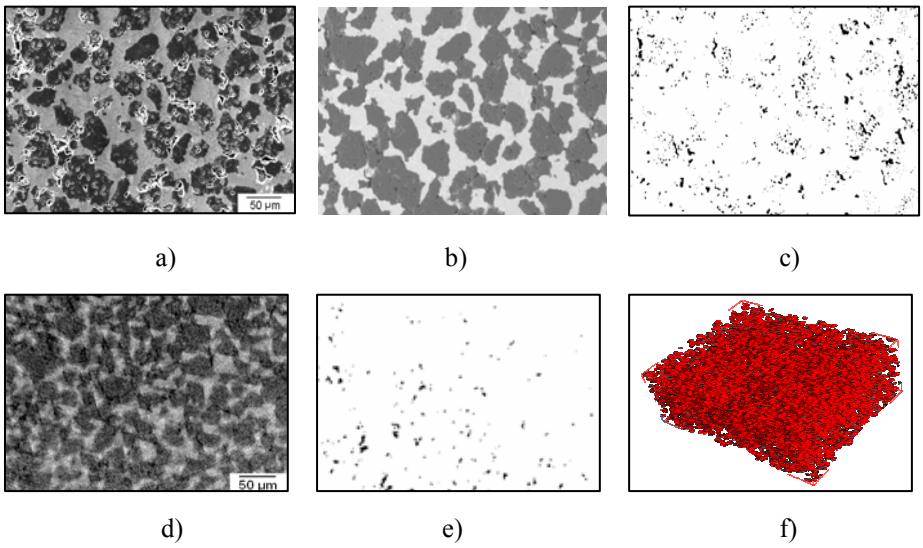


Fig. 5 - a) Fotografía SEM. b) Fotografía SEM con electrones retrodispersados. c) Porosidad media extraída de las imágenes SEM. d) Fotografía 2D-XMT. e) Porosidad de la imagen XMT. f) Porosidad y defectos en el volumen 3D.

El estudio de imágenes SEM (Figura 5) permite cuantificar el porcentaje de cada fase, así como la distribución y tamaño de las partículas, pero presenta el problema de que la porosidad está sobredimensionada cuando la imagen es normal, mientras que usando electrones retrodispersados, no se aprecia la porosidad presente en la interfase y en el aluminio. De este modo se puede aceptar un valor medio entre ellos, y que representa la imagen c). Para el caso del XMT, se puede extraer una lámina o foto de una sección interna, para repetir el proceso. La ventaja es que la porosidad aparece como es, ya que no existe el efecto del pulido ni influye la forma de captura de la imagen.

La Tabla 1 incluye los resultados obtenidos para el contenido de las fases y porosidad, en función del método elegido. En ella se puede apreciar que pese a que los valores esperados para el grafito deberían estar cercanos al 51 % teórico, en todos los casos se obtienen porcentajes mayores. Es posible que exista cierto efecto de compactación del grafito debido al empuje del metal durante la infiltración.

Lógicamente, el hecho de seleccionar una imagen aislada en 2D supone que el resultado se aproxima al valor correcto. Sólo utilizando XMT-3D cabe esperar valores más fiables, puesto que se analizan más datos y no depende tanto de la zona seleccionada, al ser un volumen razonablemente representativo. Así lo indica la tabla, donde es evidente que las técnicas en 2D sirven sólo para dar una idea de la estructura del material resultante (Hamilton et al. 2002, Atwood et al. 2004), mientras que el XMT-3D es una herramienta más precisa.

Tabla 1. Porcentajes estructurales en función del método de análisis.

Tipo de Análisis	% de Grafito	% de Aleación	% de Porosidad
SEM (2D)	59.5	36.7	3.8
XMT-2D	66.4	31.6	2.0
XMT-3D	53.3	43.5	3.2

Existen otras aplicaciones del XMT en la Ciencia de Materiales, como la detección de canales preferenciales, muy común en las preformas infiltradas, la determinación del tamaño y distribución de partículas (con técnicas en 2D sólo se ve la sección de las mismas, por lo que su tamaño es aleatorio y siempre inferior al real), y la simulación de otras propiedades (Sánchez, pendiente de publicación).

Otra de las principales variables que puede mejorar la cuantificación de defectos y fases es aumentar la resolución de la imagen (Benouali et al. 2002, Babout et al. 2003, Chawla, 2001). Para 2 μm por vóxel, es necesario realizar como mínimo una toma de 720 imágenes durante la rotación completa de la muestra. Si se duplica a 1440 fotos y se reduce la energía del haz de rayos X hasta 75 keV y 55 μA, la resolución puede llegar a 1.8 μm por píxel, pero la cantidad de memoria necesaria es significativa (3 Gb), con los problemas que conlleva para su almacenamiento y procesado. Aquí es donde la técnica ofrece la mayor limitación.

4. CONCLUSIONES.

Se han preparado algunas preformas constituidas por partículas de grafito, que fueron infiltradas mediante la acción de un gas inerte a presión con AlSi12, con objeto de ser estudiadas utilizando la técnica de Tomografía de rayos X (XMT). El trabajo se ha centrado en el estudio de las condiciones óptimas para obtener imágenes que reconstruyan este tipo de materiales. A partir del volumen generado, es posible diferenciar y separar cada una de las fases y defectos (caminos preferenciales, grietas, poros, etc.) e incluso cuantificarlos. Además es una técnica que no influye en la probeta (no necesita preparación previa), y tras el ensayo el material original no se ve afectado. Pero se deben tener en cuenta la resolución de las imágenes, la habilidad para localizar la interfase (ya que en sistemas con fases de densidad similar los bordes son difusos), y el gran espacio en memoria que requiere apilar un pequeño volumen de muestra.

En cualquier caso, la Tomografía aparece como una nueva técnica de caracterización de materiales carbonosos, fiable, precisa, rápida y limpia, que permite interactuar directamente con el material de estudio, conocer variables estructurales tridimensionales e incluso simular su comportamiento sin necesidad de realizar otros ensayos.

5. AGRADECIMIENTOS.

Las imágenes de tomografía han sido tomadas en el Departamento de Materiales del Imperial College de Londres, donde Peter D. Lee y Richard J. Dashwood han supervisado parte de la investigación. Segundo A. Sánchez agradece la oportunidad de haber trabajado junto a ellos y agradece al MEC la concesión de una beca FPU. El

presenta trabajo ha sido financiado parcialmente por el proyeto de la comunidad europea ALICE (contract GRD 2-2001-50048).

6. REFERENCIAS.

Benouali A.H., Froyen L., Delerue J.F. y Wevers M. (2002). Mat. Scien. and Tech. May, vol. 18, 489-494.
Rodríguez A., Sánchez S. A., Narciso J., Louis E., Rodríguez-Reinoso F.(2005). Journal of Mat. Sci. 40 1-5, (Pendiente de publicación).
Avinash C. Kak, Malcolm Slaney (2001). Classics in Applied Mathematics, 33. Ed. Siam.
Bernard D., Gendron D., Heintz J-M., Bordere S., Etourneau J. (2005). Acta Materialia 53, pp 121-128.
Maire E., Babout L., Buffiere J.Y., Fougeres R. (2001). Materials Science and Engineering A319-321, pp 216-119.
Chawla K.. Springer-Verlag. 2001 p.310-315.
Babout L., Ludwig W., Marie E., Buffiere J.Y. (2003), Nucl. Instruments and Methods in Phys. Research, B 200, pp 303-307.
Salvo L., Cloetens P., Maire E., Zabler S., Blandin J.J., Buffiere J.Y., Ludwig W., Boller E., Bellet D., Josserond C. (2003). Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 200, pp 273-286.
Atwood R.C., Jones J.R., Lee P.D., Hench L.L. (2004), Scripta Materalia.
Hamilton R.W., Forster M.F., Dashwood R.J., Lee P.D. (2002). Scripta Materialia 46 25-29.
S.A. McDonnald, M. Preuss, E. Maire, J.Y. Buffiere, P.M. Mummery and P.J.(2003). Withers. Journal of Microscopy, Vol. 209, pp 102-112.
Sánchez S.A., Watson I.G., Lee P.D., Dashwood R.J. , Narciso J., Rodríguez-Reinoso F. (Pendiente de publicación).

SIMPHOR: Sistema integrado para la medida de porosidad en hormigón mediante ensayos no destructivos.

J.J. Anaya
Instituto de Automática Industrial, CSIC. La Poveda. Arganda del Rey , Madrid.
A.Moragues.
Dto. Ingeniería Civil y Construcción. ETSI Caminos Canales y Puertos UPM, Madrid.
L.Esteban
Instituto Tecnológico de la Construcción. AIDICO. Paterna, Valencia
L.Vergara
Dto. de Comunicaciones. ETSI Telecomunicación. UPV, Valencia
J.M. Cruz
Dto. de Física Aplicada. ETSI Agrónomos. UPV, Valencia.

RESUMEN

En este trabajo se presentan las líneas generales de investigación y metodología a utilizar para integrar diferentes técnicas de ensayos no destructivos, con el fin de avanzar hacia la consecución de un sistema de medida de la porosidad en prefabricados de hormigón. La principal razón para plantear esta investigación, encuadrada en el proyecto SIMPHOR, es que no existe en la actualidad un método no destructivo fiable para medir la porosidad en hormigón. La porosidad es una característica de los compuestos de cemento que determina en gran medida la durabilidad y estado de los elementos edificados, el grado de consolidación en elementos reparados, siendo además un parámetro determinante en la calidad de diferentes tipos de prefabricados. Las técnicas destructivas utilizadas en la actualidad para la medida de porosidad no son aptas para la mayoría de las aplicaciones anteriores, ya que deben efectuarse en laboratorio por personal especializado y debido a su carácter destructivo requieren el uso de probetas o testigos por lo que no pueden emplearse para inspección global de las estructuras de hormigón.

La hipótesis de partida que ha llevado a los grupos investigadores que intervienen en el proyecto a abordar este problema es que es factible desarrollar un sistema de medida de porosidad en hormigón mediante ensayos no destructivos integrando tres técnicas no destructivas de caracterización de materiales. Dos de estas técnicas están basadas en la inspección ultrasónica, medida de parámetros globales y extracción de firmas del ruido estructural, mientras la tercera hace uso de la impedancia eléctrica.

En este trabajo sólo se expondrán las principales líneas de investigación y métodos de las tres técnicas no destructivas empleadas. Un desarrollo más completo de las técnicas ultrasónicas aparece en otras dos ponencias de este mismo congreso.

1. INTRODUCCIÓN

Los ensayos destructivos (ED) utilizados en la actualidad para la medida de porosidad no son en general aptos para realizar una inspección exhaustiva de las estructuras, ya que deben efectuarse en laboratorio por personal especializado, y al ser medidas destructivas, requieren el uso de probetas o testigos, por lo que no pueden emplearse para una inspección global. Sin embargo, este tipo de ensayos es imprescindible para conocer con profundidad la estructura porosa de estos materiales, lo que es esencial para abordar, y posteriormente contrastar los resultados obtenidos por los ensayos no destructivos (END). Entre los ensayos más comunes que se utilizan para el estudio de la estructura porosa podemos encontrar la porosimetría de mercurio, permeabilidad de gases, absorción de líquidos y microscopía electrónica de barrido (MEB).

Se van a estudiar y aplicar tres técnicas no destructivas, dos de ellas basadas en la inspección ultrasónica: medida de parámetros globales y extracción de firmas del ruido estructural y la tercera mediante espectroscopia de impedancia eléctrica. El objetivo final del proyecto es su integración en un solo sistema de ensayos no destructivos que será más general y fiable que si se optara por sistemas independientes.

1.1 Antecedentes

La utilización de parámetros globales de la propagación ultrasónica como la atenuación y velocidad es una técnica usual para la caracterización de materiales. En el hormigón se utiliza principalmente la velocidad para caracterizar la resistencia a la compresión. Cuando una onda ultrasónica se propaga en un material, la velocidad está relacionada con la densidad y las constantes elásticas del material. Ya que estas propiedades dependen de la porosidad, se pueden establecer relaciones entre la velocidad y la densidad o la fracción de volumen del poro. Jeong et al en 1994 desarrolló un complejo modelo micromecánico bifásico para estimar la porosidad en componentes cerámicos porosos que posteriormente Hernández et al en 2000 han aplicado con buenos resultados a materiales cementicios. La atenuación también ha sido usada con frecuencia para caracterizar materiales mediante ultrasonidos. En particular, este método se ha utilizado para estimar la densidad de poros y su tamaño en materiales cerámicos y en pastas de cemento (Hernández et al 2002).

La utilización de procesamiento digital de registros de ruido granular ultrasónico para la medida de la porosidad, se ha llevado a cabo por el Grupo de tratamiento de Señal de la UPV (Vergara et al 2002) y realizada conjuntamente con AIDICO. En estos trabajos, se ha avanzado significativamente en la consideración del ruido de grano como una fuente de información muy importante para la medida de la porosidad de materiales derivados del cemento, en particular pasta de cemento y mortero.

El uso de la espectroscopia de impedancia eléctrica (IE) en productos derivados del cemento se debe a la información que sobre la microestructura (cantidad y tipo de porosidad) da la respuesta en corriente eléctrica cuando se aplica una tensión. La evolución de la respuesta en el tiempo y el análisis para distintas frecuencias aporta información sobre cambios en la microestructura. El tratamiento de datos de IE más frecuente consiste en deducir el circuito eléctrico equivalente para poder asociar los elementos eléctricos resultantes a propiedades microestructurales y relacionarlos con los

procesos físico-químicos que se producen (Ping Xie et al 1993). Estudios recientes con pasta de cemento han identificado la resistencia eléctrica relacionada con la porosidad abierta, la resistencia y la capacidad en serie debida a la porosidad cerrada y la permitividad dieléctrica debido a la fase sólida (Cabeza et al 2002).

2. METODOLOGIA DE CARACTERIZACION

El hormigón se puede considerar un material compuesto de una matriz porosa de cemento y agregados de diferentes tamaños. Su fabricación básicamente consiste en realizar una mezcla de cemento en polvo, agua, arena y grava, se vierte en un molde y se deja reposar hasta que fragüe y adquiera la consistencia adecuada. A pesar de esta aparente sencillez y facilidad de fabricación el material resultante tiene características microestructurales muy heterogéneas y fácilmente cambiables, poco predecibles cuando se varía cualquier parámetro tanto en la dosificación, como en el tipo de componentes, en las condiciones de fraguado o en el almacenamiento. Por tanto a la hora de desarrollar un proyecto de investigación cuyo objetivo es conseguir un sistema de medida lo más general posible es necesario plantear de manera muy cuidadosa la validación experimental de los resultados que se vayan consiguiendo. Todo ello obliga a aumentar la casuística de los experimentos, a establecer modelos teóricos complejos que permitan incorporar las diferentes variables y acometer los problemas prácticos de calibración y de integración de los métodos no destructivos desarrollados.

Aunque el fin último del proyecto es medir la porosidad existen una serie de variables en la microestructura del hormigón que van a influir en mayor o menor grado en todos los sistemas de medida no destructiva:

Estructura porosa: Cantidad o proporción.
Forma: Capilar, esférica, grietas…
Tamaño.
Relleno: aire, agua, soluciones, conglomerantes.
Matriz de cemento: Cantidad o proporción.
Características físicas: Elasticidad, densidad…
Características eléctricas: resistividad, permitividad…
Agregados: Cantidad o proporción.
Tamaño y forma.
Tipo de material con sus correspondientes características físicas y eléctricas.

El problema que se plantea en el hormigón es que estas variables no se pueden controlar de manera independiente, sino que están muy relacionadas. Por ejemplo, cambiar la granulometría de los agregados produce una variación de la relación agua-cemento efectiva que a su vez cambia la porosidad del material resultante. Asimismo estas variables de la microestructura del material pueden cambiar a lo largo del tiempo según el proceso de elaboración y conservación de las muestras, incluso siguiendo los estándares UNE, por lo que las mismas probetas han de ser medidas por todos los sistemas (END y ED) y en el espacio de tiempo más corto posible. De esta manera la variación de sus características se minimiza y se hace factible la correlación e integración de los resultados de las distintas técnicas de caracterización empleadas.

Teniendo en cuenta todas estas consideraciones, la metodología propuesta para la caracterización de la porosidad en el hormigón es la siguiente:

1. Estudiar los diferentes componentes del hormigón de forma gradual; hay que empezar con la caracterización no destructiva de probetas de pasta de cemento, de mortero, de hormigón, testigos de prefabricados y por último las estructuras.
2. Fabricación de diferentes baterías de probetas donde sólo se modifique una variable permaneciendo constante el resto. Para ello se deberán estudiar tanto los métodos de fabricación normalizados como los no normalizados siempre que permitan lograr este objetivo.
3. Caracterizar de manera lo más completa posible la microestructura de los diferentes materiales en función de las variables expresadas anteriormente, para lo cual se utilizarán medidas destructivas.
4. Estudiar y desarrollar modelos teóricos para los métodos de medida no destructiva que permitan relacionar y valorar la sensibilidad de estas medidas ante las diferentes variables microestructurales.
5. Desarrollar métodos y sistemas de medida, que incluirán normalmente el procesamiento digital de señal, para extraer la información de la microestructura mediante las señales no destructivas.
6. Correlacionar las medidas destructivas con las no destructivas para determinar su validez y su campo de aplicación.
7. Por último, integrar los diferentes sistemas de medida no destructivas para complementar sus capacidades y aumentar su robustez.

3. FABRICACION DE PROBETAS

Como hemos indicado el objetivo es cubrir la máxima casuística posible pero limitando en lo posible el número de probetas a fabricar ya que en caso contrario el número de ensayos, sobre todo los destructivos, se vuelve inabordable. Los cambios en la relación agua cemento, A/C, varían la estructura porosa, pero también las características de la estructura sólida de la matriz cementicia, por lo que se intentó modificar la porosidad sin variar la A/C mediante diferentes procesos mecánicos en la fabricación de las probetas, sistemas de vibrocompresión e introducción de aire. Estos métodos no dieron buenos resultados al producir probetas muy heterogéneas, por lo que se ha decidido utilizar, por una parte aditivos aireantes y por otra experimentos de envejecimiento acelerado mediante nitrato amónico. También se abordó el intentar mantener constante el agua libre o accesible al cemento aunque se varíe la relación arena cemento,Ar/C, o la granulometría de la arena. Para ello se realizó un estudio previo del agua de adsorción de la arena para las distintas granulometrías utilizadas. Hasta el momento, se han realizado diferentes baterías de probetas pasta de cemento y mortero cuyas variaciones en la fabricación aparecen en la Tabla 1 y donde siempre se ha intentado modificar el mínimo número de variables microestructurales a la vez.

Forma y Tamaño	T.Arena Granulometría	Ar/ C	Agua libre/C	Método variación porosidad
Cilíndricas d=75mm. h=150mm d=60 mm. h=variable Prismáticas 40x40x160mm	Sikadur 501 0.063-2 mm 0.063-0.5 mm 0.5-1 mm 1-2 mm	0:1 2:1 3:1	0.315 0.365 0.415	Entrada de aire Vibrado (0.5, 1, 3 minutos) Envejecimiento acelerado (4,14,28 días) Adición de aireantes

Tabla 1. Variables utilizadas en la fabricación de probetas de cemento y mortero.

4. ENSAYOS DESTRUCTIVOS DE CARACTERIZACION

Mediante este tipo de ensayos se deben determinar las variables de la microestructura antes mencionadas para poder establecer, por una parte, que se ha conseguido fabricar un material con las características buscadas y por otra validar las medidas no destructivas. Actualmente se están utilizando:

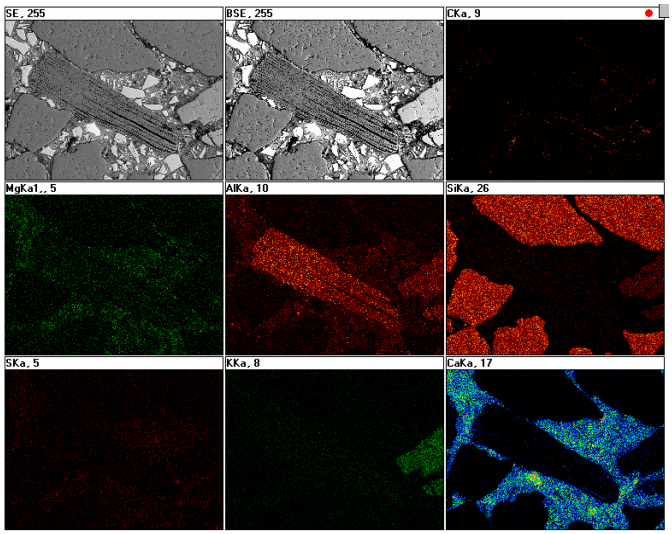


Fig 1. MEB de una muestra de mortero realizada por el Dep. de Física de la UPV. Los agregados se discriminan (rojo) en la detección Al y Si y la matriz de cemento (azul) en la de Ca.

Ensayo de Porosidad Total: se calcula con la densidad real y aparente de la muestra. Para la medida de la densidad real se utiliza un picnómetro y una muestra molida.

Ensayos de Porosidad Abierta al agua: el método estándar se describe en ASTM C-640-90. Se trata de determinar el porcentaje de poros abiertos o accesibles para el agua.

Son necesarios los pesos saturados, secos e hidrostáticos para el cálculo de la porosidad.

Ensayos de Porosidad Abierta mediante porosímetría de Mercurio: Este método se basa en medir el volumen de mercurio que se introduce en la estructura porosa a una presión determinada. Permite determinar tanto la porosidad total conectada como la distribución del volumen de porosidad entre cada uno de los tamaños de poros.

Caracterización por Microscopía Óptica: el método consiste en tratar las imágenes de muestras capturadas digitalmente para el recuento de los píxeles correspondientes a la macroporosidad y a los diferentes agregados.

Microscopía electrónica de barrido (MEB): permite tanto aumentar la resolución de las imágenes como determinar los elementos químicos constituyentes de la muestra para evaluar el volumen de las diferentes fases (Fig 1.). El tratamiento digital es análogo al realizado en el método anterior y puede permitir una caracterización microestructural bastante completa con el inconveniente de ser muy local.

5. ENSAYOS NO DESTRUCTIVOS

5.1 Velocidad y atenuación.

El estudio del efecto de las diferentes fases en los módulos elásticos del compuesto de cemento en base a modelos micromecánicos, nos permite caracterizar la porosidad a partir de la velocidad ultrasónica ya que las constantes elásticas del material (C_{11} y C_{44}) están relacionadas con la velocidad de la onda longitudinal y transversal y con la densidad del compuesto. En (Hernández et al 2005) se desarrolla un matemático trifásico *f*, en donde se establece la relación entre las constantes del compuesto C y las constantes elásticas de la matriz de cemento, poros y agregados (C^m , C^a y C^p), sus respectivas fracciones de volumen ν^m, ν^a y ν^p, y la forma y distribución de la orientación de los agregados y los poros $<T_a>$ y $<T_p>$:

$$C = f\left(C^m, C^a, C^p, \nu^m, \nu^a, \nu^p, \langle T_a \rangle, \langle T_p \rangle\right) \quad (1)$$

Por tanto, tenemos un sistema de dos ecuaciones que relaciona las velocidades ultrasónicas con los parámetros microestructurales y cuya resolución obliga a conocer un determinado número de parámetros. A nivel práctico esto sólo es posible en algunas aplicaciones (Segura et al 2005), en general, será necesario la integración de diferentes medidas no destructivas para conjuntamente resolver todo el sistema.

La atenuación es el parámetro que mide la pérdida de energía cuando un pulso ultrasónico atraviesa un material. Esta pérdida depende fundamentalmente de las componentes frecuenciales del pulso y de las características microestructurales del material (forma, número, tamaño de los dispersores y su diferencia de impedancia acústica frente a la de la matriz). Existen expresiones que permite relacionar alguno de estos parámetros microestructurales con la variación de la atenuación con la frecuencia (Nicolleti et al. 1994). En nuestro caso podemos considerar al hormigón como una matriz que contiene dispersores sólidos, arena y grava, y dispersores vacíos llenos de fluido o consolidante, como los poros. El diámetro medio de los poros es muy inferior

al de los dispersores sólidos, pero su reflectividad es mucho mayor debido a la diferencia entre su impedancia acústica y la de la matriz de cemento, por lo que ambos efectos se contrarrestan y hay que analizarlos conjuntamente (Segura et al. 2005).

5.2 Análisis de ruido estructural

El ruido estructural es la señal que se obtiene cuando un material no homogéneo es excitado mediante un pulso ultrasónico, estando formado por la composición de todos los ecos procedentes de la microestructura del material. Esta señal resultante depende tanto del pulso ultrasónico de excitación como de la reflectividad de la estructura. El sistema de medida se basa en extraer la información de diversos parámetros (firmas) de estas señales, que estén relacionados con las características microestucturales que se desea medir. Se han analizado diferentes parámetros como cumulantes de diferentes órdenes (Vergara et al 2001), perfiles y áreas de atenuación, frecuencia centroide (Gosálbez 2002), etc. El estudio de estas firmas ha obtenido la correlación con diferentes variables microestructurales. Por ejemplo los cumulantes con el tamaño de los dispersores, la frecuencia centroide está correlada con la Ar/C y con la porosidad total y el área de atenuación (APA) con las mismas variables que la atenuación propiamente dicha (Fuente et al. 2005). Esto permite aumentar la fiabilidad del sistema y tener una alternativa a la medida de la atenuación ya que son más aplicables a nivel operativo por requerir únicamente el acceso a una sola cara del material para obtener el ruido estructural.

5.3 Espectroscopia de impedancia eléctrica

La IE es una técnica con gran aceptación en los últimos años en el estudio de materiales que permite correlacionar las propiedades eléctricas del material con su porosidad abierta y cerrada, así como con la permeabilidad del material. El modelo que nos relaciona la microestructura con la medida de impedancia eléctrica se basa en considerar que el material está compuesto de dos fases: porosa y sólida. Si rellenamos la fase porosa con una solución conductora podemos asociar la estructura del material con la impedancia eléctrica que medimos entre dos caras del mismo. La impedancia de las interfases sólido-líquido vendrá determinada por las siguientes ecuaciones:

$$C_{sl} = C_i / N \qquad R_{sl} = N \cdot R_i \tag{2}$$

siendo N el número de interfases sólido-líquido en serie con capacidad C_i y resistencia R_i . La estructura porosa conectada tiene asimismo asociada una resistencia R_p y una capacidad C_p que dependerán de la tortuosidad y de la sección de los poros conectados. Por último, la fase sólida se representa por una capacidad C_s. Todas estas impedancias se consideran que actúan en paralelo. Se ha obtenido que en la pasta de cemento $C_p << C_{sl}$ y $R_p << R_{sl}$ por lo que la impedancia eléctrica vendrá determinada fundamentalmente por C_{sl} y R_p. Como ya se ha indicado las medidas de impedancia no dependen únicamente de la porosidad total sino que se verán afectadas por otras características microestructurales, como el tamaño de poro Por este motivo será necesario contrastarla con otras medidas no destructivas para así conseguir una caracterización más completa.

6. CONCLUSIONES

La porosidad no es la única variable que actúa sobre los diferentes sistemas de medida no destructiva sino que existe un amplio conjunto variables microestructurales que en mayor o menor medida afectan a las medidas.

La metodología a seguir para desarrollar un sistema integrado de medida no destructiva de porosidad en hormigón requiere como elementos fundamentales: una fabricación de probetas limitada pero que cubra la máxima casuística posible; una realización de ED que permita caracterizar su microestructura; el desarrollo, estudio y validación por separado de diferentes técnicas de END pero utilizando las mismas probetas e información de los ED, y por último la integración de las mismas en un solo sistema.

Las capacidades de los diferentes métodos no destructivos estudiados para medir las características microestructurales son limitadas ya que dependen de varias variables, y por lo que en general no son resolubles mediante el empleo de una sólo técnica y es necesario integrar la información de todos ellos para llegar a un sistema de medida de la porosidad en hormigón.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado mediante la financiación del PN I+D+I 2000-2003 dentro del proyecto coordinado DPI2003-08628-C03.

REFERENCIAS

CABEZA M. et al. (2002), Impedance spectroscopy study of hardened Portland cement paste. *Cem. Concr. Res.,*32 , pp. 881-891 (2002).

FUENTE J.V., et al (2005), PHorEx: Medida de porosidad en hormigón mediante extracción de firmas a partir de ruido granular. *Cong. Nac. de Mat. Comp. Valencia*.

GOSÁLBEZ J. et al (2002). Comparative Study of Methods to Estimate the Ultrasonic Pulse in Non-destructive Analysis of Materials. *ECDNT 2002*, *Barcelona*.

HERNÁNDEZ, M.G. et al (2002). Characterization of cementitious materials by ultrasonic attenuation. *ECDNT 2002. Barcelona.*

HERNÁNDEZ, M.G. et al (2005). Formulation of a new micromechanic model of three phases for ultrasonic characterization of cement-based materials. *Cem. and Conc. Res. (en prensa)*

JEONG, H. et al. (1994). Characterization of anisotropic elastic constans of silicon-carbide particulate reinforced aluminum metal matrix composites: Part II. Theory". *Metal. and Mat. Trans. A, Vol. 25A, pp. 811-819*.

NICOLETTI, D. Y KASPER, D. (1994). Ultrasonic attenuation based on the Roney generalized theory and multiple power-law grain-size distributions. *IEEE Trans*. *Ult., Ferr. And Freq. Cont. Vol. 41, pp. 144-149.*

PING XIE et al. (1993). *Cem. Concr. Res.,* 23**,** pp. 359-367 (1993).

SEGURA et al (2005). Caracterización de materiales cementicios, mediante medidas de velocidad y atenuación ultrasónica. *Cong. Nac. de Materiales Compuestos. Valencia*.

VERGARA L. et al (2002). Ultrasonic Material Characterization by Time Frequency Analysis of Backscattering Noise , *16th Eurpean Congress on Acoustics, Forum Acusticum*, *Sevilla*.

Evaluación mediante termografía IR del daño inducido por impacto en compuestos fabricados por *evo*RTM

G. Aretxaga, J. Aurrekoetxea, G. Castillo, M. Iragi, M. Sarrionandia, I. Urrutibeascoa
Departamento de Mecánica. Mondragon Unibertsitatea. Loramendi, 4, Aptdo. 23. 20500 Mondragón, España.

RESUMEN

El trabajo muestra un método de control no destructivo basado en la termografía infrarroja para determinar el nivel de daño inducido durante el impacto en compuestos fabricados por una variante de RTM.
La búsqueda de procesos alternativos más automatizados que los clásicos (bolsa de vacío, autoclave...) para obtener piezas estructurales de materiales compuestos ha dado pie al desarrollo de variantes basadas en el RTM. El proceso utilizado en este proyecto, denominado *evo*RTM, consiste en un proceso híbrido que combina el RTM asistido por vacío con una compresión a baja presión, lo que puede permitir fabricar compuestos con prestaciones cercanas a las de bolsa de vacío y/o autoclave.
A fin de inducir varios niveles de daño, placas de un mismo material compuesto han sido sometidas a impactos de baja velocidad pero diferente energía (masa constante y velocidad variable). Posteriormente, mediante la termografía infrarroja se han determinado las emisividades en diferentes zonas de la placa, pudiendo de esta manera distinguir las zonas dañadas de las no dañadas, y así evaluar el área delaminada tanto a nivel superficial como en el interior del material. Se ha constatado que la utilización de la termografía infrarroja es un método simple, versátil y muy sensible para la caracterización del nivel de daño inducido por el impacto en materiales compuestos.

1. INTRODUCCIÓN

La necesidad de aligerar las estructuras, aumentar la duración de la vida útil y mejorar el nivel de seguridad ha impulsado el uso de materiales compuestos de matriz polimérica en aplicaciones de gran valor añadido en los sectores industriales del transporte (aeronáutica, automoción y ferrocarril), construcción y deporte. La presión para reducir costes no se ha acentuado en estas aplicaciones hasta hace pocos años. De ahí que la búsqueda de procesos alternativos más automatizados que los clásicos para obtener piezas estructurales de materiales compuestos haya dado pie al desarrollo de variantes basadas en el RTM (*Vacuum Assisted RTM* (*VARTM*), infusión,...) (Rackers 1998). El proceso utilizado en este proyecto, denominado *evo*RTM, consiste en un proceso híbrido que combina el RTM asistido por vacío con una compresión a baja presión, lo que puede permitir fabricar compuestos con prestaciones cercanas a las de bolsa de vacío y/o autoclave.

Entre las solicitaciones a las que están sometidas las piezas estructurales, el impacto es un comportamiento clave, ya que este tipo de solicitación es muy severo y

frecuentemente provoca la rotura del producto, pudiendo llegar a poner en peligro la integridad física de los usuarios. El peligro no se limita impactos que provoquen la rotura de las pieza: en el caso de someter una estructura a un impacto de baja energía, es decir, que induce un cierto nivel de daño sin que llegue a romper, la integridad de dicho componente queda comprometida a partir de ese instante; más aún si el daño se induce en el núcleo del material sin que pueda ser identificado visualmente. En estos casos la aplicación de los métodos de ensayos no destructivos (END) es extremadamente útil para medir y caracterizar la zona dañada por el impacto (Dillenz et al. 2001). Existen diferentes métodos END basados en principios de radiografía (Geier 1989), control de ultrasonidos (Martín et al. 2004, Golfman 2001) o termografía (Avdelidis et al. 2004). Los métodos basados en termografía infrarroja para detectar el daño en el núcleo de los materiales compuestos está ganando importancia en los últimos años (Krishnapillai 2005). Debido a la elevada emisividad de los materiales compuestos el método de termografía infrarroja es apropiado para el control no destructivo. Este tipo de ensayos consiste en realizar un mapa de la potencia irradiada por la superficie de la pieza, las zonas que presenten cualquier tipo de anomalía (en este caso producto del daño) con respecto a la radiación de la estructura sana será identificada en el termograma.

El presente trabajo muestra un método de control no destructivo basado en la termografía infrarroja para determinar el nivel de daño inducido durante el impacto en compuestos fabricados por *evo*RTM.

2. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.1. Materiales y preparación de probetas

La matriz del compuesto es una resina poliéster CRYSTIC 115 NT MI de SCOTT BADER con un 2 % de catalizador de peroxido de MEC y un 0,05 % de acelerador de octoato de cobalto diluido al 6 %. El refuerzo consiste (40 % en volumen) en 16 capas de tejido de fibra de vidrio E 0/90 equilibrado de 150 gr/m^2.

A continuación se describen las diferentes etapas del proceso de *evo*RTM. Una vez insertado el refuerzo en el molde de acero, se cierra hasta dejar una cavidad en el interior del molde de 3 *mm*, lo que representa una apertura de 0,5 *mm* respecto al espesor nominal de la placa final. La estanqueidad necesaria para hacer el vacío en el interior del molde sobre-abierto está asegurada por una junta de cierre. Aún y cuando el porcentaje de fibra es elevado, gracias a que se realiza con el molde abierto, la presión máxima de inyección es de 6 *bar*. Al finalizar la inyección se tapona el punto de inyección, se cierra completamente el molde y la resina sobrante sale por los rebosaderos, para finalmente romper el vacío. Los parámetros de las diferentes etapas del proceso de *evo*RTM se recogen en la tabla 1.

T_{mold} [*ºC*]	V [*mmHg*]	T_{res} [*ºC*]	t_{iny} [*s*]	t_{gel} [*min*]	t_{des} [*min*]
50	650	25	40	10	15

Tabla 1. Parámetros de procesado (T_{mold} = temperatura de molde; V = Vacío; T_{res} = temperatura de inyección de la resina; t_{iny} = tiempo de inyección; t_{gel} = tiempo de gel en el molde; t_{des} = tiempo de desmoldeo).

La geometría de las piezas obtenidas está compuestas por una placa rectangular de 250 x 300 x 2,5 *mm* y por rebosaderos en ambos lados de la placa (figura 1). El punto de

inyección se sitúa en el centro de la placa. A partir de estas placas se han mecanizado probetas cuadradas (100 x 100 *mm*) para los ensayos de impacto y rectangulares (25x 255 *mm*) para los ensayos de tracción; en ambos tipos de probetas la orientación de las fibras es 0/90.

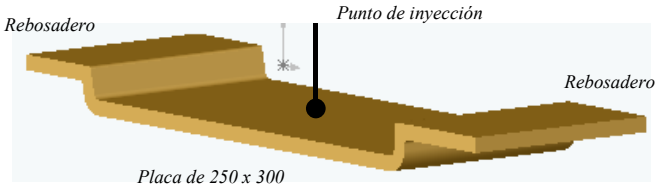


Fig. 1 - Representación esquemática de la pieza obtenida mediante *evo*RTM.

2.2. Ensayos de tracción

Los ensayos de tracción se han realizado según la norma s/UNE-EN ISO 527-4/97; a las probetas de 25x255 *mm* se le han pegado mediante una resina poliéster talones 50 *mm* de ancho; los talones se han fabricado en muestras de fibra de vidrio-poliéster obtenidas a partir de las mismas materias primas, pero con sólo 12 capas.

Los ensayos se han realizado en una máquina universal Instron 4206, con célula de 50 *kN* y extensómetro de L_0=50 *mm* y apertura máxima de 10 *%*. La velocidad de desplazamiento de las mordazas ha sido de 2 *mm/min*.

Se han calculado la tensión máxima y el módulo de elasticidad, éste último obteniendo la pendiente de la recta ajustada a la curva entre los valores de deformación de 0.05% y 0.25%.

2.3. Evaluación del nivel de daño mediante termografía infrarroja (IR)

A fin de inducir diferentes niveles de daño, las placas de 100 x 100 *mm* han sido ensayadas con diferentes energías de impacto, para lo que se han realizado ensayos de caída libre de una masa de 1,94 *Kg* desde diferentes alturas (h_0). Las energías de impacto resultantes (E) y la codificación de la probetas (P_X, siendo X la energía de impacto) se muestran en la tabla 2.

h_0 [*m*]	0,15	0,4	0,85	1	2
E [*J*]	2,9	7,6	16,2	19	38
Código probeta	P_3	P_7	P_{16}	P_{19}	P_{38}

Tabla 2. Altura de caída libre (h_0), energía de impacto (E) y codificación de probetas.

La placa de 100 x 100 *mm* se ha colocado libremente apoyada sobre un soporte con un hueco cuadrado de 90 *mm* (figura 2a), aplicando el impacto en el centro con un impactor de cabeza esférica de 20 *mm* de diámetro. A fin de limitar el nivel de daño a la energía nominal de cada impacto, se ha evitado el efecto del rebote retirando la probeta tras el primer impacto.

La detección y cuantificación de la zona dañada durante el impacto se basa en el gradiente de potencia irradiada entre las zonas dañadas y las imperturbadas. El método

consiste en calentar con una lámpara infrarroja de 400W una de las caras y captar en los instantes iniciales del calentamiento la distribución de temperaturas con la cámara en la cara opuesta (figura 2b). Los termogramas se han adquirido con una cámara infrarroja Jenoptik Varioscan 3021-ST.

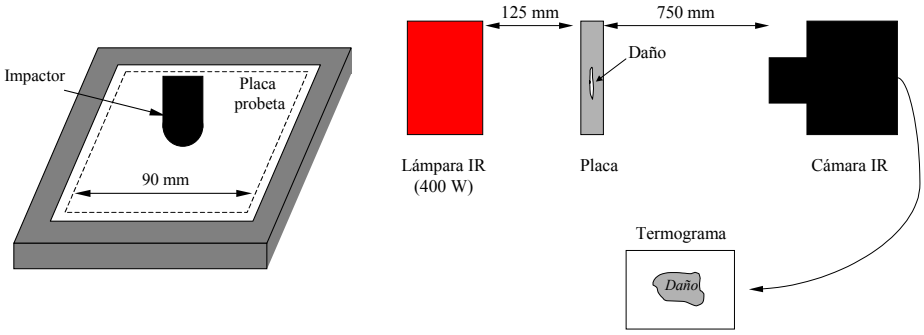


Fig. 2 - Representación esquemática del ensayo de impacto (a) y esquema de la medida de termografía (b).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Homogeneidad de las placas

Los defectos inducidos por el proceso (orientación e impregnación de fibra, asimetría del laminado...) condicionan el comportamiento a impacto del material compuesto, induciendo mayores niveles de daño en zonas defectuosas que en las homogéneas. A fin de asegurar la homogeneidad de las probetas, ya que de cada placa se obtienen 4 probetas de impacto, se han realizado los ensayos de tracción de probetas obtenidas de 7 zonas diferentes de la placa. Los resultados muestran una dispersión muy pequeña (módulo de elasticidad 12,95±1,71 GPa, tensión máxima 323±10 MPa), lo que indica que el proceso de *evo*RTM no introduce heterogeneidades microestructurales considerables.

3.2. Interpretación de los termogramas.

La diferencia entre las imágenes obtenidas visualmente y mediante termografía se deben a que en la inspección visual la información se limita al daño acumulado en las superficies, mientras que la imagen obtenida mediante termografía es representativa del daño acumulado en todo el volumen del material.

La zona dañada por impacto está compuesta por varias zonas y por varios tipos de daño. En el caso de los compuestos la estructura laminar de los mismos hace de la delaminación uno de los mecanismos de fallo más comunes y peligrosos. La cizalladura inducida durante la flexión de la placa dañada a impacto es la causante de dicha delaminación, cizalladura que es máxima en el núcleo de la placa. De ahí que la inspección visual superficial no aporte información sobre dicho mecanismos de fallo. El segundo tipo de daño es la rotura de la matriz y las fibras. Este tipo de daño es especialmente severo tanto en la superficie de impacto como en la cara opuesta. Por lo tanto, el análisis termográfico aporta información tanto del daño superficial como el generado en el interior del material.

La interpretación de los termogramas para detectar y cuantificar el daño se debe realizar analizando dos parámetros fundamentales: la extensión de la zona dañada y el volumen dañado. La forma de la zona dañada es prácticamente circular y se concentra alrededor de la zona de impacto en todas las probetas analizadas, lo que es una consecuencia de la configuración 0/90 equilibrada del refuerzo. La distribución de temperatura en las zonas no-dañadas es homogénea, mientras que en la zona dañada se produce una disminución de la temperatura consecuencia de la peor transferencia de calor en esa zona. De esta forma, marcando los límites de la distribución de temperaturas, se puede localizar y medir la extensión de la zona dañada. Dicha extensión no es más que la proyección del volumen dañado, pero los límites no permiten interpretar el nivel de daño en el espesor de la probeta. Para poder deducir el nivel de daño en el espesor es necesario analizar la distribución de emisividad en la zona dañada. Así, cuanto mayor sea el número de planos en los que se acumule el daño, bien sea delaminación o rotura de fibras/matriz, peor será la transferencia de calor y mayor la diferencia de emisividad entre la zona dañada y la intacta. En la figura 3 se muestra el termograma de la placa dañada con 19 *J* de energía de impacto. Como se puede observar la zona dañada puede identificarse fácilmente y la diferencia de emisividad entre el centro (mayor degradación) y los bordes permite definir niveles de daño.

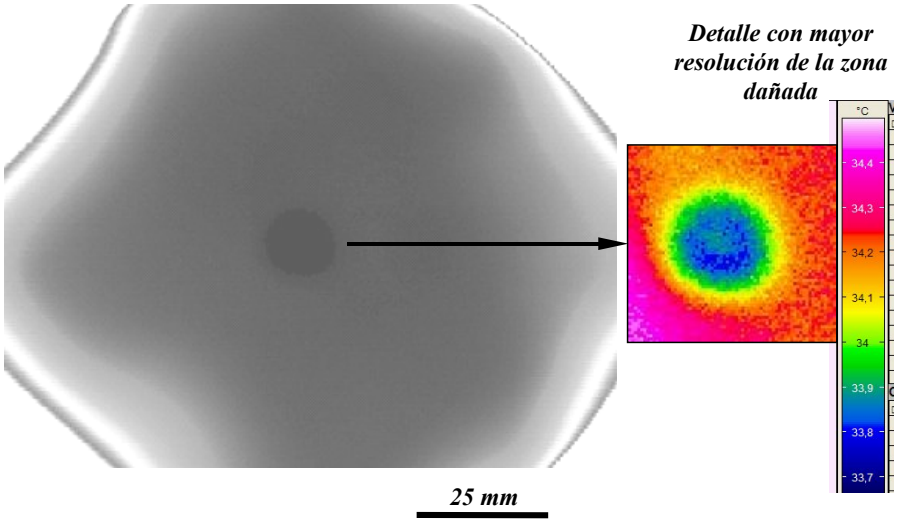


Fig. 3 – Termograma de la zona dañada con un impacto de 19 *J*.

3.3. Análisis del daño inducido por el impacto.

El análisis de los termogramas de las placas en función de la energía de impacto muestra que la extensión dañada (diámetro de la zona dañada, ϕ) aumenta con el nivel de energía (figura 4). Además se puede apreciar cómo la energía necesaria para inducir daño es relativamente pequeña (2,9 *J*) y que la técnica de termografía es suficientemente sensible como para poder detectar ese daño. La placa sometida a un impacto de 38 *J* presenta un patrón de daño diferente al resto, ya que el daño se extiende más allá de la zona de contacto impactor/probeta.

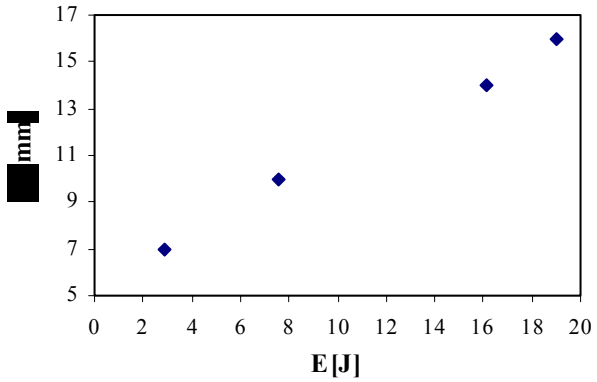


Fig. 4 – Evolución de la extensión de la zona dañada (ϕ) en función de la energía de impacto (E).

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha presentado un método de control no destructivo basado en la termografía infrarroja para determinar el nivel de daño inducido durante el impacto en compuestos fabricados por una variante de RTM. Se ha constatado que la utilización de la termografía infrarroja es un método simple, versátil y muy sensible para caracterizar el nivel de daño inducido por el impacto en materiales compuestos. Una de las principales ventajas del método de termografía es la capacidad de diferenciar y cuantificar el nivel y extensión de la zona dañada en todo el volumen del material.

REFERENCIAS

AVDELIDIS, N.P.; ALMOND, D.P.; DOBBINSON, A.; HAWTIN, B.C.; IBARRA-CASTANEDO, C. y MALDAGUE, X. (2004), *Aircraft composites assessment by means of transient thermal NDT,* Prog Aerosp Sci, 40, pp. 143-162

DILLENZ, A.; KROHN, N.;STOβEL, R. y BUSSE, G. (2001), *Defect-Selective Imaging*, en Deformation and Fracutre Behaviour of Polymers (Ed. Grellmann W. y Seidler, S.) pp. 355-364, Springer-Verlag, Berlin.

GOLFMAN Y. (2001), *Nondestructive evaluation of aerospace components using ultrasound and thermography technologies*, J Adv Mater, 33, pp. 21-25.

GEIER, M. (1989), *Manuel qualité des composites*, pp. 246-251, Technique & Documentation-Lavoisier, Paris.

MARTIN, R. E., ROTH, D. J.; PERGANTIS, C. G. y SANDHU, J., (2004), *A comparison of traditional and emerging ultrasonic methods for the nondestructive evaluation of polymer matrix composites subjected to impact damage,* en Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, v 5393, Nondestructive Evaluation and Health Monitoring of Aerospace Materials and Composites III, pp. 213-219.

RACKERS, B. (1998), *Introduction to resin transfer moulding*, en Resin Transfer Moulding for Aerospace Structures (Ed. Kruckenberg, T. y Paton, R.) pp. 1-24, Chapman and Hall, London.

Tensiones residuales en materiales compuestos reforzados con fibras cortas distribuidas aleatoriamente.

G. Garcés
Departamento de Metalurgia Física, CENIM-CSIC, Madrid, España.

G. Bruno
Diffraction Group , Instituto Laue-Langevin, Grenogle, Francia.

A. Wanner
Institut für Werkstoffkunde I, Universidad de Karlsruhe, Karlsruhe, Germany.

RESUMEN

En este trabajo se ha estudiado la evolución tensiones residuales y su evolución con la deformación en materiales compuestos de matriz de aluminio reforzados con fibras cortas aleatoriamente distribuidas en la matriz. El material compuesto fue deformado en compresión en una dirección contenida en el plano de las fibras hasta diferentes grados de deformación, evaluando las tensiones residuales desviadoras en la matriz de aluminio mediante difracción de neutrones. La tensión residual de Von-Mises de la matriz de aluminio encaja con la curva tensión deformación de la matriz de aluminio sin reforzar. Este comportamiento ha sido explicado mediante el modelo de Eshelby.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos de matriz metálica reforzados por fibras cortas, aleatoriamente distribuidas, presentan una mejor resistencia a la fluencia que el material sin reforzar. Además, este tipo de compuestos con fracciones en volumen inferiores al 30vol% presentan propiedades más atractivas para ciertas aplicaciones que materiales compuestos reforzados con una alta fracción en volumen de fibras cortas o continuas orientadas en una única dirección.

El comportamiento mecánico de este tipo de materiales está controlado por dos procesos que ocurren simultáneamente: (i) la transferencia de carga de la matriz a las fibras mediante la formación de una zona endurecida en la intercara fibra/matriz y (ii) el daño interno en las fibras.

Una de las peculiaridades de estos materiales compuestos es que las tensiones interna que se producen tanto en la matriz como en el refuerzo son generalmente de naturaleza triaxial o biaxial, aunque se este aplicando una carga uniaxial (Wanner y Garcés 2004). Por tanto, en el estudio experimental para el análisis de la transferencia de carga entre la matriz y el refuerzo ha de evaluarse necesariamente las tensiones en las tres direcciones principales del material compuesto.

La difracción de neutrones se presenta como una técnica viable para la medida de las tensiones de las fases que constituyen un material compuesto (Withers et al. 1989, Shi et al. 1997, Daymond et al. 1999). Esta técnica no destructiva es particularmente idónea para medir las deformaciones en tres dimensiones en este tipo de materiales por varias

razones: (i) La gran penetración de los neutrones (comparado con los rayos X de laboratorio) proporciona una media en volumen evitando problemas superficiales. (ii) La orientación del vector de scattering con el eje de la muestra se puede cambiar fácilmente, lo que permite la evaluación tridimensional del tensor de tensiones

Una de las limitaciones fundamentales en este estudio es la determinación del parámetro de red libre de tensiones. Por lo cual, no se pueden obtener experimentalmente los valores absolutos de la tensión en cada dirección. Sin embargo, la deformación plástica está controlada por las tensiones desviadoras que actúan sobre la matriz, las cuales para evaluarlas no son necesarias valores absolutos. Es suficiente con mediar la diferencia de las tensiones definiendo la tensión equivalente de von Mises σ_{vM}, como:

$$\sigma_{\mathrm{vM}}=\frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{(\sigma_1-\sigma_2)^2+(\sigma_2-\sigma_3)^2+(\sigma_3-\sigma_1)^2} \qquad (1)$$

donde σ_1, σ_2, y σ_3 son las componente del tensor de tensiones de matriz en la direcciones principales. En el presente estudio se utiliza la conocida técnica del $\sin^2\psi$ [Noyan y Cohen 1987] para mediar la diferencia entre las tensiones principales de la matriz en el material compuesto.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Material compuesto

El material compuesto estudiado fue producido mediante squeeze casting por la compañía Mahle GmbH, Stuttgart. La preforma de fibras consistió en fibras discontinuas (Saffil®) con una fracción en volumen inicial del 15 %. La longitud y el radio medio de las fibras son 150 μm y 3 μm, respectivamente. Figura 1 muestra la microestructura del material compuesto. Las fibras están aleatoriamente distribuidas en un plano. Es importante mencionar que las fibras son amorfas para los neutrones, con lo que solamente se va a obtener información de la matriz de aluminio.

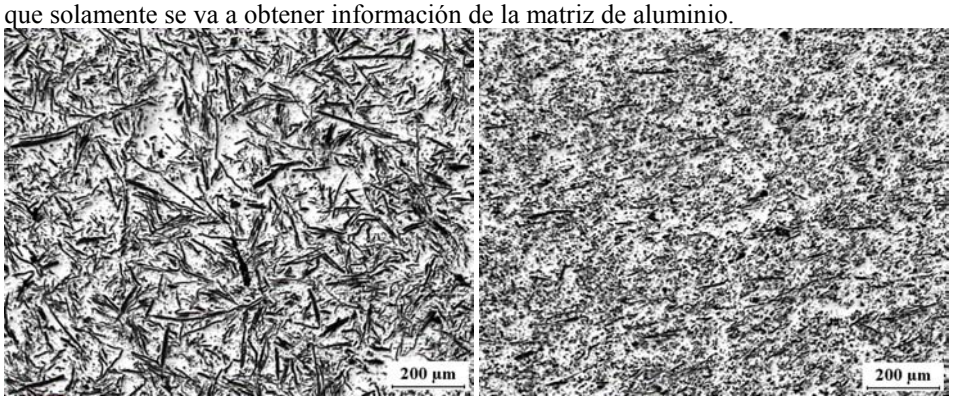


Fig. 1 Microestructura del material compuesto: a) plano de la fibras b) dirección Normal al plano de las fibras.

2.2 Ensayos mecánicos

Siete muestras cilíndricas con dimensiones (17 mm de longitud y 8.5 mm de diámetro) fueron mecanizadas con la el plano de las fibras paralelo al eje del cilindro. En la figura 2 se muestra el el sistema de referencia que se va a utilizar a lo largo del este trabajo. Cilindros de la aleación sin reforzar fueron también mecanizados para compara las

propiedades mecánicas con las del material compuesto. Las muestras fueron deformadas en compresión a una velocidad de deformación inicial de 10^{-4} s^{-1}. Los ensayos fueron detenidos a diferentes deformaciones (0.2%, 0.44%, 0.91%, 2.1%, 3.5%, y 9.1%).

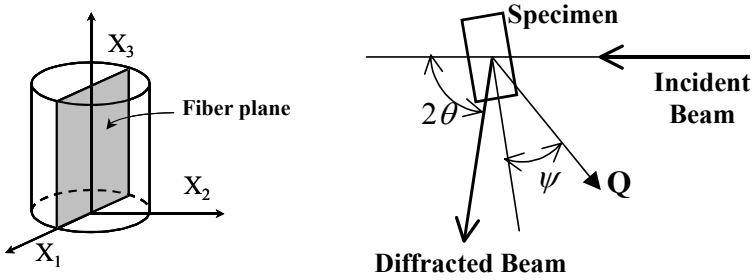


Fig. 2 - Microestructura del material compuesto: a) plano de la fibras b) dirección Normal al plano de las fibras.

2.3 Ensayos mecánicos

El análisis de las tensiones residuales fue llevado a cabo en las muestras predeformadas mediante difracción de neutrones. Las medias de difracción de neutrones fueron realizadas en la línea D1A en el Instituto Laue-Langevin (ILL) Grenoble, Francia. La longitud de onda de los neutrones utilizados fue λ = 1.91 Å. El volumen estudiado ($4\times4\times4$ mm^3) esta definido mediante una rendijas primaria y secundaria. El pico del aluminio estudiado fue el (220). El tiempo de adquisición para cada pico varió desde 20 min hasta 1.5 h.

Se utilizó la técnica de $\sin^2\psi$ para evaluar las tensiones residuales en las direcciones principales (X_1, X_2 y X_3). El ángulo de inclinación ψ está definido como el ángulo entre el eje del cilindro y el vector de scattering Q (Figure 3b). La muestra se gira in el plano de scattering desde la dirección axial (ψ = 0) hasta la dirección radial (ψ = ±90°). Nueve ángulos ψ fueron utilizados, aunque algunos de los picos no fueron detecatos ya que no se puede distinguir con el ruido de fondo.

La simetría cilíndrica de las muestras se romper debido a la presencia del plano de las fibras. Por tanto, para poder cubrir las dos ramas del elipsoide de la deformación, para cada muestra, las medidas se realizaron con el plano de scattering paralelo y perpendicular al plano de las fibras.

Cada pico de difracción fue ajustado a una curva gausiana con background constante. La señal correspondiente a algún pico fue muy pobre. Estos picos no fueron tenidos en cuenta en los diagramas de $\sin^2\psi$.

2.3 Análisis de las tensiones residuales

Las tensiones y deformaciones elásticas en las direcciones principales viene definidas median te la ley de Hooke:

$$\sigma_i = \frac{E}{1+\nu}\varepsilon_i - \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}\left(\sum_{i=1}^{3}\varepsilon_i\right) \tag{2}$$

La deformación elástica en la dirección principal *i* puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$\varepsilon_i = -\left(\theta_i - \theta_0\right) ctg\theta_0 \tag{3}$$

donde θ_0 es el ángulo de difracción en ausencia de tensiones y θ_i es el ángulo de difracción medido cuando el vector de difracción es paralelo a la dirección principal *i*. El cálculo de las deformaciones absolutas solamente se puede realizar si se obtiene un valor de θ_0 fiable. Lo cual no ha sido posible en este caso. Sin embargo, como el cambio en θ es muy pequeño, se puede eliminar θ_0 ya que es irrelevante en el término de la cotangente en la ecuación (2) y limitarnos al cálculo de la diferencia entre las deformaciones elásticas en las direcciones principales.

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 - \varepsilon_3 &= -\left(\theta_1 - \theta_3\right) \mathrm{ctg}\,\theta \\ \varepsilon_2 - \varepsilon_3 &= -\left(\theta_2 - \theta_3\right) \mathrm{ctg}\,\theta \end{aligned} \tag{4}$$

Combinado las ecuaciones (3) y (4), se obtiene que las diferencias entre las tensiones residuales principales vienen definidas por la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \sigma_1 - \sigma_3 &= -\frac{E}{\left(1+\nu\right)} \left(\theta_1 - \theta_3\right) \mathrm{ctg}\,\theta \\ \sigma_2 - \sigma_3 &= -\frac{E}{\left(1+\nu\right)} \left(\theta_2 - \theta_3\right) \mathrm{ctg}\,\theta \end{aligned} \tag{5}$$

Por lo tanto, a partir de los valores de (θ_1-θ_3) y (θ_2-θ_3) se pueden obtener las diferencias tensiones principales y la tensión equivalente de von-Mises. Los valores de (θ_1-θ_3) y (θ_2-θ_3) se pueden calcular directamente de la pendiente obtenida del ajuste lineal de las gráficas 2θ vs. $\sin^2\psi$. Para calcular las tensiones se ha utilizado el módulo de Young y el coeficiente de Poisson especifico para el plano (220): E_{220}=68.7 GPa y ν_{220}=0.338 (Pang et al. 1998).

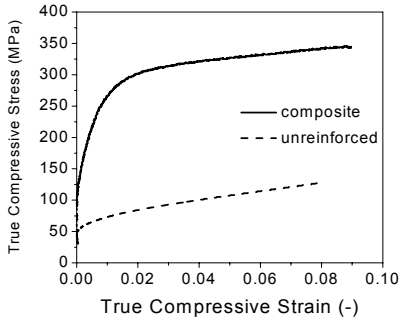


Fig. 2 – Curva de tensión real-deformación real del material compuesto y de la matriz de aluminio.

3. RESULTADOS

En la Figura 5 se muestra la curva tensión real-deformación real del material compuesto y de la aleación sin reforzar. El material compuesto presenta un modulo elástico de 110 MPa, así como un pronunciado endurecimiento desde el 0% hasta el 1.5%, donde la tensión aumenta hasta 300 MPa. A partir del 1.5 %, el endurecimiento es menos

pronunciado llegando a una tensión de 350 MPa para el 9% de deformación. El límite elástico de la aleación de aluminio es alrededor de 60 MPa y muestra un endurecimiento uniforme a lo largo de toda la deformación.

La Figura 6 muestra las gráficas 2θ vs. $\sin^2\psi$ en el caso de la muestra sin deformar y deformada hasta el 9.1 % para las dos direcciones estudiadas (plano de las fibras y plano normal al plano de las fibras). Como se comentó en el procedimiento experimental, para calcular las diferencias de las tensiones en las direcciones principales se realizó un ajuste lineal, el cual también aparece en la Figura 6.

Las diferencias de las tensiones en las direcciones principales (σ_1-σ_3) y (σ_2-σ_3) fueron calculadas a partir de la Ecuación (5). La Figura 7 muestra la evolución de las tensiones desviadoras (σ_1-σ_3) y (σ_2-σ_3) en función de la deformación aplicada a las probetas. Se puede observar que ambas magnitudes son negativas en todos los casos. Es importante mencionar también que la tendencia general muestra que (σ_1-σ_3) es mayor que (σ_2-σ_3). Aunque no es posible calcular los valores absolutos de las tensiones residuales en las direcciones principales, ya que no se ha podido evaluar el valor de θ_0, es posible, sin embargo, llegar a la siguiente inecuación: $\sigma_2<\sigma_1<\sigma_3$. Además, el valor de $|\sigma_1-\sigma_3|$ en el estado inicial es cercano a cero. Lo cual es esperable, debido a que las fibras estas aleatoriamente distribuidas en ese plano.

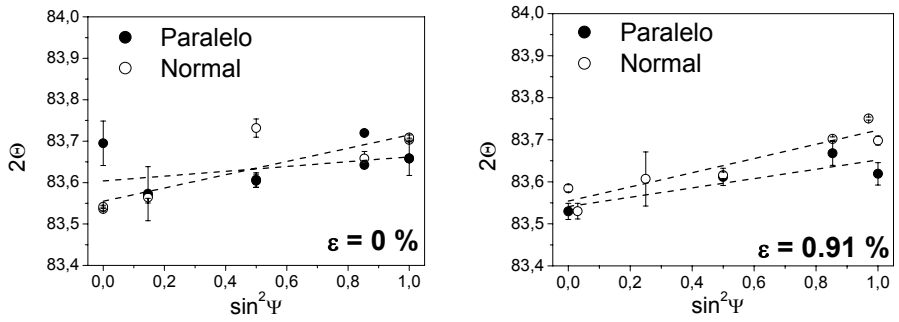


Fig. 3 - 2θ vs. $\sin^2\psi$ para un deformación del a) 0% y b) 9.1 %.

3. DISCUSIÓN

Los ensayos mecánicos del material compuesto muestran un pronunciado endurecimiento al inicio de la deformación como consecuencia de la transferencia de carga de la matriz a las fibras. Sin embargo, la capacidad de asumir carga de las fibras es limitada debido al daño interno que sufren durante la deformación del material compuesto (fragmentación o pandeo), que además depende de la orientación de las fibras y del signo de la tensión [5]. En este caso (compresión uniaxial en un dirección contenida en el plano de las fibras), las fibras orientadas en una dirección perpendicular a la dirección de compresión están sometidas a tensión, mientras que las fibras que estas orientadas paralelas a la dirección de compresión tienden a pandearse. El daño interno, que aumenta con la deformación del material compuesto, reduce la tensión asumida por las fibras y por esa razón el endurecimiento a partir de 1.5% es menor comparado con el primer tramo, e idéntico al del material sin reforzar. Por lo cual, para deformaciones

mayores del 1.5% el daño interno esta saturado y la deformación del material compuesto esta controlada por la deformación de la matriz.

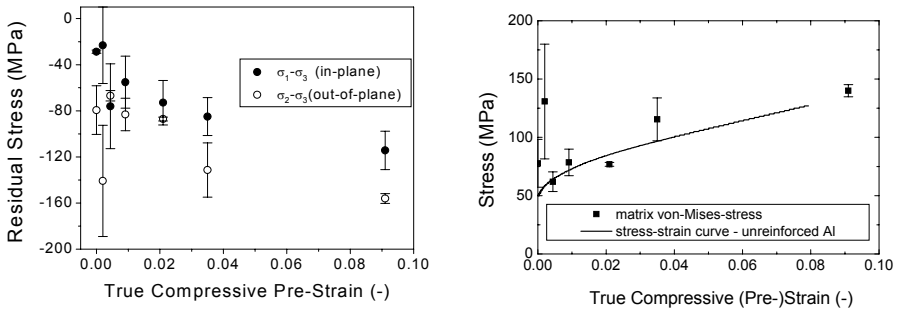


Fig. 4 – Evolución de la a) diferencia de las tensiones residuales principales y b) tensión residual de von-Mises con la deformación impuesta en la probeta.

La deformación en el material compuesto esta controlado por las tensiones desviadoras que actúan sobre la matriz de aluminio. Los resultados muestran también que, a pesar de tratase de una deformación uniaxial, las tensiones residuales que se crean en el material compuesto son de naturaleza triaxial.

La diferencia de las tensiones residuales en las direcciones principales pueden utilizarse para calcular la tensión equivalente de von-Mises en la matriz a partir de la ecuación (1). En la figura 4b se muestra σ_{vM} en función de la deformación de cada probeta. Por comparación se muestra también en esta figura, la curva tensión real-deformación real en el caso de la aleación sin reforzar. Se puede observar como las tensiones residuales están controladas por la deformación de la matriz. Se podrá esperar que la tensión de von-Mises controle la deformación del material compuesto durante la deformación, disminuyendo cuando se deje de aplicar la tensión. Sin embargo, los resultados experimentales contradicen esta última afirmación. Una posible explicación de esto resultados sería el hecho de que la energía elástica que se almacena en las fibras produjera deformación durante la descarga del material compuesto (efecto Bauschinger (Prangnell et al. 1992)).

La evolución del tensor de tensiones de la matriz durante la deformación en compresión podria calcular mediante el modelo de Eshelby (Eshelby 1957, Withers et al. 1989). Suponiendo que las fibras y la matriz exhiben un comportamiento lineal elástico, la tensión en la matriz debido a la diferencia de coeficiente de expansión térmica entre las fibras y la matriz y la presencia de un tensión externa puede ser estimado gracias a la aproximación de campo medio introducida por Pedersen (Withers et al. 1989, Pedersen 1990). La tensión promedio en la matriz $\overline{\sigma}_M$ viene definida por la siguiente expresión:

$$\overline{\sigma}_M = \sigma^A + \langle\sigma\rangle_M = \mathrm{A}\left(\alpha_M - \alpha_I\right)\Delta T + \left(\mathrm{B} + I\right)\sigma^A \qquad (6)$$

donde α_M y α_I son el coeficiente de expansión térmica de la matriz y la inclusión, respectivamente, ΔT es la temperatura efectiva y σ^A es la tensión externa aplicada. La tensión media $\langle\sigma\rangle_M$ se define a través de las matrices **A** y **B**:

$$\begin{aligned} A &= fC_M(S-I)\left[(C_M-C_I)(S-f(S-I))-C_M\right]^{-1}C_I \\ B &= -f(S-I)\left[(C_M-C_I)(S-f(S-I))-C_M\right]^{-1}(C_I-C_M) \end{aligned} \quad (7)$$

donde f es la fracción en volumen de refuerzo, **S** es el tensor Eshelby, $\mathbf{C_I}$ y $\mathbf{C_M}$ son el tensor de stiffnes de la matriz y la inclusión, y **I** es la matriz identidad. Evidentemente, en el caso del tensor de Eshelby hay que tener en cuenta la multidireccionalidad de las fibras (Brown et al. 1977, Johannesson y Oggin 1995).

Matriz	*Modulo de Young, E_M*	70 GPa
	Coefiente de Poisson, ν_M	0.34
	Coeficiente de dilatación térmica, α_M	$2\cdot10^{-5}$ K^{-1}
Fibras	Modulo de Young, E_F	280 GPa
	Coefiente de Poisson, ν_M	0.2
	Coeficiente de dilatación térmica, α_F	$7.7\cdot10^{-6}$ K^{-1}
	Relación longitud/diámetro	50
	Fracción en volumen	0.15
Material compuesto	Temperatura equivalente	250 K

Tabla 1. Valores utilizados en los cálculos teóricos.

Utilizando la ecuación 6 se puede calcular la evolución de las tensiones principales de la matriz en función de la tensión aplicada. En un caso real, la evolución de estas tensiones es no lineal debido al daño interno en las fibras. Sin embargo, para facilitar los cálculos se va a asumir que no existe daño en las fibras y que además una vez alcanzado el criterio de plasticidad de von-Mises, las componentes de la tensión son constante durante la deformación plástica (no hay endurecimiento). La tabla 1 presenta los valores utilizados para los cálculos teóricos de las tensiones residuales en las direcciones principales de sistema.

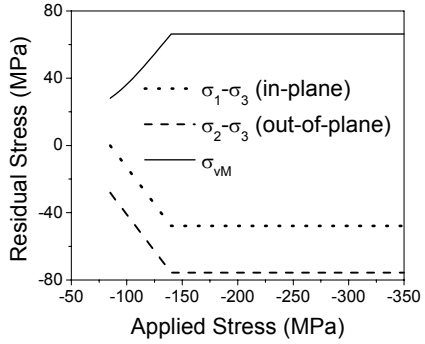


Figure 5. Evolución de la diferencia de las tensiones residuales principales y la tensión residual de von-Mises obtenidas de los cálculos numéricos.

La figura 5 muestra la evolución de las diferencias de las tensiones residuales principales y la tensión de von-Mises residual en función de la tensión aplicada calcula a partir del modelo explicado anteriormente. A partir de una cierta tensión aplicada (o pre-deformación), los valores tienden a saturarse mostrando la misma tendencia que los resultados experimentales. Es importante mencionar que aunque se ha utilizado unas

aproximaciones muy groseras para introducir la plasticidad, el resultado racionaliza y explica los valores experimentales obtenidos.
(1) Se predice que las tensiones residuales principales de la matriz siguen la inecuación observada experimentalmente: $\sigma_2<\sigma<\sigma_3$. Se puede observar que ambas magnitudes son negativas en función de la tensión impuesta y que (σ_1-σ_3) es mayor que (σ_2-σ_3).
(2) La tensión residual de von-Mises aumenta hasta que llega al valor del límite elástico de la mariz y a partir de hay permanece constante.

3. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha estudiado la evolución tensiones residuales y su evolución con la deformación en materiales compuestos de matriz de aluminio reforzados con fibras cortas aleatoriamente distribuidas en la matriz mediante difracción de neutrones. Aunque no ha sido posible el cálculo de las tensiones residuales absolutas, se han obtenido las siguientes características:
(1) Las magnitudes (σ_1-σ_3) y (σ_2-σ_3) son negativas y su valor aumenta con la deformación en el material. Además (σ_1-σ_3) es mayor que (σ_2-σ_3)
(2) La tensión de von-Mises sigue la curva del material sin reforzar. Este fenómeno refleja la deformación de la matriz durante la descarga (efecto Bauschinger).

AGRADECIMIENTOS

Nos gustaría agradecer al ILL por el tiempo de haz de neutrones en la línea D1A. GG agradece al MEC la financiación mediante el programa Ramón y Cajal.

REFERENCIAS

WANNER, A. Y GARCES, G., (2004). Creep of multidirection fibre-reinforced composites *Phil. Mag,. 84, pp. 3019-3038*
WITHERS, P.J. STOBBS, W.M. Y PEDERSEN, O.B. (1989). The application of the Eshelby method of internal stress determination to short fiber metal matrix composites *Acta Metal., 37, pp. 3061-3084.*
SHI N., BOURKE M.A.M., ROBERTS J.A. Y ALLISON, J.E., (1997). Phase-stress partition during uniaxial tensile loading of a TiC-particulate-reinforced Al composite *Metall. Mater. Trans. A, 28, 2741-2743.*
DAYMOND, M.R. LUND, C. BOURKE, M.A.M. Y DUNAND, D.C. (1999). Elastic phase-strain distribution in a particulate-reinforced metal-matrix composite deforming by slip or creep *Metall. Mater. Trans. A 30 pp. 2989-2997.*
NOYAN, I.C. Y COHEN, C.B. (1987) Residual Stress – Measurement by Diffraction and Interpretation, Springer-Verlag, New York.
PANG, J.W.L. HOLDEN, T.M. Y MASON, T.E. (1998). In situ generation of intergranular strains in an A17050 alloy A*cta Mater., 46, pp. 1503-1518.*
PRANGNELL, P.B. STOBBS, W.M. WITHERS, P.J., (1992). An examination of the mean stress contribution to the Baushinger effect by neutron difracction *Mat. Sci. Eng. A, 159, pp. 51-63.*
ESHELBY, J.D. (1957). The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion and related problems *Proc.Roy.Soc. A 291 376-396*
PEDERSEN, O.B. (1990). Thermoelasticity and plasticity of composites Acta metal. mater. 38 (1990) 1201-1219.
BROWN, L.M. Y CLARKE, D.R. (1977). Work-hardening of fibrous composites with particular reference to copper-tungsten system *Acta Metal., 25, pp. 563-570.*
JOHANNESSON, B. Y OGIN, S.L. (1995). Internal-stresses in planar random fiber aluminium composites. *Acta Metall. Mater. 43 pp. 4337-4348.*

Caracterización de materiales cementicios mediante medidas de atenuación y velocidad ultrasónica.

I. Segura, M. G. Hernández, T. Sánchez, L. G. Ullate
Departamento de Sistemas, Instituto de Automática Industrial - CSIC, Madrid, España

M. Acebes, C. Gonzalo
CARTIF, Valladolid, España

RESUMEN

En este trabajo se plantea una metodología para caracterizar la porosidad en morteros mediante ensayos no destructivos (END) basados en medidas de velocidad y atenuación ultrasónicas en transmisión. A partir de diferentes modelos micromecánicos y estadísticos se puede estimar esta característica microestructural, utilizando conjuntamente información obtenida a priori mediante técnicas destructivas (ED) y las medidas ultrasónicas. Por último, la porosidad estimada mediante END es comparada con la obtenida mediante diferentes técnicas de ensayos destructivos. Este trabajo se está desarrollando dentro del subproyecto PHORAVE que forma parte del proyecto coordinado SIMPHOR.

1. INTRODUCCIÓN

La porosidad en materiales cementicios es un hecho inherente al proceso de fabricación, tanto por el exceso de agua introducido, como por el proceso de hidratación del cemento. Además constituye uno de los factores que más afecta a la durabilidad porque permite el transporte de sustancias agresivas hacia el interior. La caracterización de la porosidad se realiza por técnicas destructivos, como los métodos de adsorción de gases, análisis de imagen, saturación en agua, porosimetría de mercurio, entre otros. En todos ellos nos encontramos con dos problemas: la destrucción de la muestra y la necesidad de pretratamiento: secado (Gallé, 2001), reducción del tamaño de la muestra (Hearn et al, 1992).

La caracterización mediante ensayos no destructivos por ultrasonidos se realiza fundamentalmente mediante la medida de la velocidad de propagación (UNE 83308-86) y tiene como objetivo dar información cualitativa acerca de la calidad del material. La atenuación de las ondas ultrasónicas es poco empleada debido a la heterogeneidad del material. En este trabajo planteamos una metodología que nos permita estimar características microestructurales, como la porosidad de los materiales cementicios acoplando medidas destructivas y no destructivas.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

2.1 Materiales empleados.

Para este estudio, se fabricaron dos conjuntos de probetas con relaciones arena-cemento (ar/c) 3/1 y 2/1, según la norma UNE-EN 196-1, utilizando un cemento tipo III/B y

arena normalizada. Cada conjunto consistía en 3 grupos (de 6 probetas cada grupo), con relaciones agua/cemento (a/c): 0.45, 0.5 y 0.55 para el conjunto 3/1 y 0.405, 0.455 y 0.505 para el conjunto 2/1. Además se fabricaron tres amasadas de pasta de cemento, con relaciones a/c 0.315, 0.365 y 0.415.

La relación a/c de las probetas de mortero 2/1 y de pasta de cemento se selecciono a partir de la determinación del agua de mojado del árido, para mantener constante la proporción a/c de la pasta. El proceso de curado se realizó en inmersión durante 28 días, transcurridos los cuales, las probetas fueron sumergidas en etanol, con objeto de secarlas y detener el proceso de hidratación. Las muestras fueron conservadas en desecadores con gel de sílice, hasta la realización de los ensayos.

2.2 Métodos de caracterización.
La caracterización de las probetas se realizo mediante técnicas destructivas y no destructivas. Para cuantificar la porosidad se utilizó la porosimetría de mercurio y un método de saturación en agua. Mientras que en la caracterización ultrasónica se utilizaron medidas de velocidad y atenuación de las ondas ultrasónicas.

2.2.1 Porosimetría de intrusión de mercurio.
Para las medidas de porosimetría de mercurio se utilizo un equipo de la casa Carlo Erba, modelo Porosimeter 2000. Para evitar daños en la microestructura, se optó por un tratamiento de secado a vacío durante 24 horas y para evitar posibles efectos de borde o defectos superficiales las muestras se tomaron del interior de las probetas.

2.2.2 Porosidad accesible al agua.
El método utilizado es una variante del método normalizado ASTM C 642 (García de Arriba et al, 1994). El secado de la muestra se realizó por calentamiento en estufa ventilada a 40º C, hasta pesada constante. Para evitar errores debidos al efecto de la carbonatación se elimino una capa superficial de 1 mm, aproximadamente.

2.2.3 Caracterización de compuestos de cemento mediante técnicas ultrasónicas.
La caracterización ultrasónica se ha realizado utilizando la información de la energía ultrasónica que atraviesa el material y el tiempo de propagación. Para las medidas se utilizaron transductores de 2 MHz (KH2K), de 10 mm de diámetro emitiendo un frente de ondas de banda ancha que se propaga en modo longitudinal. Se utilizo el sistema de de inspección ultrasónica SENDAS para capturar las señales que fueron muestreadas a 66.66 MHz. Las medidas han sido realizadas mediante la técnica de transmisión con las probetas sumergidas en agua.

2.2.3.1 Caracterización mediante la atenuación de las ondas ultrasónicas
En la propagación de ondas en los materiales se produce una pérdida de energía causada por fenómenos de absorción y dispersión. Ambos fenómenos son simultáneos pero predominará uno sobre otro dependiendo de la frecuencia ultrasónica empleada y de la heterogeneidad del material. Una forma muy común de expresar las pérdidas por atenuación es mediante el coeficiente de atenuación α en decibelios (dB):

$$\alpha_{dB} = 20 \cdot \log(A_0 / A) / z \quad (dB) \tag{1}$$

donde A y A_0 es la amplitud de la señal emitida y recibida respectivamente y z el espacio recorrido en el material. Este coeficiente depende de la frecuencia de la señal ultrasónica y de diferentes características del material: geometría, tamaño, número y material de los dispersores y del material que forma la matriz. Existen diferentes modelos estadísticos que relacionan el coeficiente de atenuación con las características del material (Nicolleti et al, 1994), (Smith, 1987). Las pérdidas por dispersión se han descrito dividiendo a los materiales en distintos grupos o zonas (Rayleigh, estocástica, difusión) según sea la relación entre el tamaño medio de los granos D y la longitud de onda, λ, de las señales ultrasónicas.

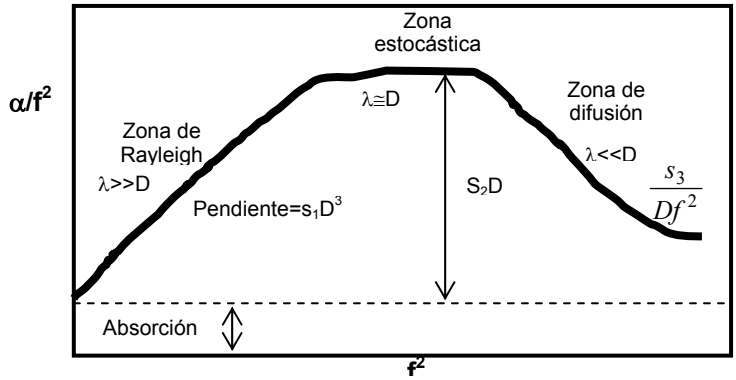


Fig. 1 - Dependencia de la atenuación con respecto a la frecuencia de un material dispersivo (S_1, S_2 , S_3 constantes del material).

En la figura 1 se representa el coeficiente de atenuación dividido por el cuadrado de la frecuencia, α/f^2, frente al cuadrado de la frecuencia. Esta representación se propone en (Smith, 1987), y es útil porque permite comparar el comportamiento que presenta la atenuación en las diferentes regiones. En la zona de Rayleigh de esta representación la pendiente es función del volumen y distribución de dispersores; aprovechando este hecho en (Hernandez et al. 2002a) se pudo comprobar su utilidad para estimar la porosidad en pastas de cemento. Sin embargo cuando existen otros dispersores como los agregados se debe determinar cual es el efecto predominante en la banda de frecuencias utilizada en la inspección, ya que nos puede indicar cual es el tipo de dispersor que está afectando más a la atenuación y puede ser caracterizado por esta.

2.2.3.2 Caracterización mediante la velocidad de las ondas ultrasónicas

La metodología propuesta se basa en la aplicación de un modelo micromecánico de tres fases a las probetas de mortero, con el objetivo de estimar el volumen de poros. El modelo propuesto toma en cuenta las características microestructurales y las propiedades elásticas de las fases constituyentes, pasta de cemento sin poros (matriz, m), arena (a) y poros (p), respectivamente. A partir de la formulación descrita en (Hernández et al, 2004) obtenemos que el tensor de constantes elásticas global es una función que depende del tensor de constantes elásticas C y la fracción de volumen ν, de los constituyentes y del tensor de Wu ⟨T⟩, el cual tiene en cuenta geometría, distribución y orientación de las inclusiones (Wu, 1966).

$$C = f\left(C^m, C^a, C^p, \nu^m, \nu^a, \nu^p, \langle T_a \rangle, \langle T_p \rangle\right)$$

Al considerar los poros como una fase más, sus constantes elásticas y densidad son cero y su fracción de volumen puede ser calculada como:

$$v^p = 1 - v^m - v^a = x \tag{2}$$

Si consideramos las tres fases isotrópicas, el tensor de constantes elásticas se reduce a dos constantes elásticas independientes C_{11} y C_{44}, las cuales se relacionan con las velocidades longitudinal (V_l) y transversal (V_t) como:

$$V_l^2 \cdot \rho = C_{11}^m + \frac{x\left(\tfrac{4}{3}C_{44}^m - C_{11}^m\right)\left\langle T^p\right\rangle}{1 - x - v^a + x\left\langle T^p\right\rangle + v^a\left\langle T^a\right\rangle} + \frac{v^a\left(\left(C_{11}^a - C_{11}^m\right) - \tfrac{4}{3}\left(C_{44}^a - C_{44}^m\right)\right)\left\langle T^a\right\rangle}{1 - x - v^a + x\left\langle T^p\right\rangle + v^a\left\langle T^a\right\rangle} + \frac{\tfrac{8}{3}x\left(-C_{44}^m\right)\left\langle T_{1212}^p\right\rangle + \tfrac{8}{3}v^a\left(C_{44}^a - C_{44}^m\right)\left\langle T_{1212}^a\right\rangle}{1 - x - v^a + 2x\left\langle T_{1212}^p\right\rangle + 2v^a\left\langle T_{1212}^a\right\rangle} \tag{3}$$

$$V_t^2 \cdot \rho = C_{44}^m + \frac{x\left(-C_{44}^m\right)2\cdot\left\langle T_{1212}^p\right\rangle + v^a\left(C_{44}^a - C_{44}^m\right)2\cdot\left\langle T_{1212}^a\right\rangle}{1 - x - v^a + 2x\left\langle T_{1212}^p\right\rangle + 2v^a\left\langle T_{1212}^a\right\rangle} \tag{4}$$

A partir de estas expresiones contamos con un método no destructivo que nos permite determinar características microestructurales de los compuestos trifásicos tales como su porosidad.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 Ensayos destructivos.

3.1.1 Porosidad accesible al agua.

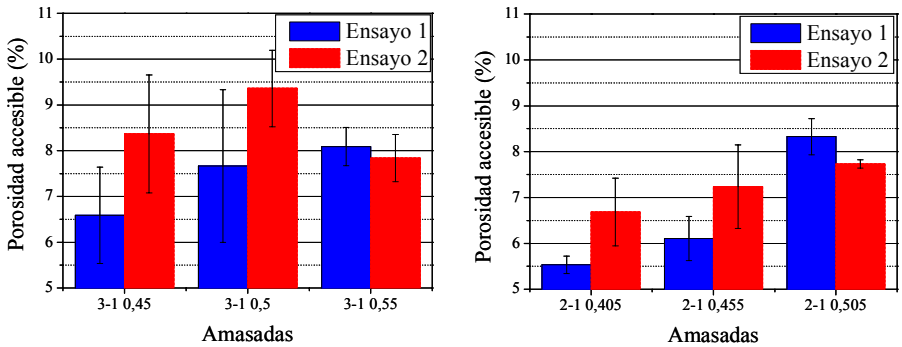


Fig. 2 – Valores medios de porosidad accesible al agua y dispersión de las probetas para los diferentes grupos. (Medidas realizadas por AIDICO)

Se realizaron dos tandas de ensayos (ensayos 1 y 2), variando la capa superficial eliminada, 1 y 2 mm, respectivamente. En la figura 2 se aprecia, por una parte, la

importante variación de la porosidad entre ensayos, y por otra, una dispersión demasiado elevada en la mayoría de los grupos. Estos hechos podrían indicar todavía la presencia de una capa de carbonatación en el ensayo 1.

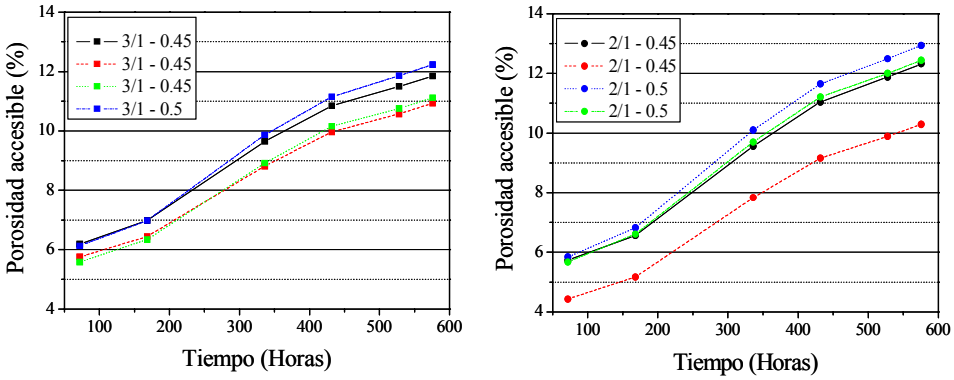


Fig. 3 – Valores de porosidad obtenidos tras el calentamiento en estufa

Por último, se estudió el efecto de emplear un método de secado menos agresivo que el habitual (100º C) en la medida de la porosidad, para lo cual se realizo un calentamiento más prolongado a 40º C. Los resultados obtenidos, se muestran en la figura 3.

Se puede observar que si bien a partir de las 150 horas de secado se cumple la condición de pesada constante según norma, el proceso de medida de porosidad todavía no se ha estabilizado a las 600 horas de secado. Por consiguiente, el empleo de un método de secado menos agresivo y la utilización de la condición habitual de pesada constante, ha conducido a un secado parcial de las muestras. Dado que según aumenta el diámetro de poro, disminuye la cantidad de agua contenida en éste y que según disminuye el diámetro de poro, aumentan las fuerzas de atracción entre el agua y la superficie porosa, podemos afirmar que el secado parcial nos ha impedido acceder hasta los poros de diámetro menor, disminuyendo la medida de la porosidad obtenida. Ambos factores, carbonatación y método de secado, son dos puntos a tener muy en cuenta en la metodología experimental, dado que pueden llevar, como se ha presentado, a al obtención de unos resultados de porosidad por defecto.

3.1.2 Porosimetría de intrusión de mercurio.

Los resultados medios obtenidos se muestran en la tabla 1, siendo significativas las tendencias observadas en los grupos de probetas. Resalta la poca variación de la porosidad con la relación a/c en las muestras con proporción 3/1.

Tabla 1 – Valores medios de porosidad, medidos por porosimetría de mercurio.

Relación a/c	Porosidad accesible (%)					
	ar/c 3/1		ar/c 2/1		ar/c 0/1	
	Media	Desv. Est.	Media	Desv. Est.	Media	Desv. Est.
0.45 / 0.405/0.315	13.70	1.21	11.07	1.15	11.59	1.15
0.5 / 0.455/0.365	13.04	1.07	12.59	1.03	14.29	1.47
0.55 / 0.505/0.415	12.95	0.86	13.57	1.51	17.03	0.55

De modo general, los valores obtenidos presentan una dispersión aceptable, al encontrarse por debajo del 10 % de variación admitido en estos materiales. En la figura 4 se presenta la variación de la distribución de tamaño de poro con la relación a/c. En ella se puede apreciar, además de un aumento de la porosidad conforme aumenta la relación a/c, la variación que se produce en el tamaño de poro.

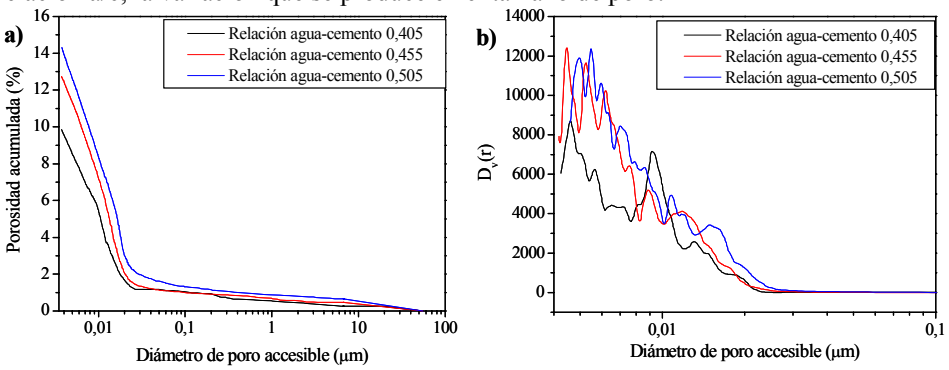


Fig. 4 - Distribuciones de tamaño de poro, para la relación arena-cemento 2/1. a) Porosidad acumulada vs. diámetro de poro b) Función de distribución de volumen, en función del radio vs. diámetro de poro.

3.2. Ensayos No Destructivos por ultrasonidos

3.2.1. Atenuación

Utilizando la representación propuesta, en la figura 5 se puede observar que el comportamiento de la atenuación no se encuentra en la zona de Rayleigh, por consiguiente el tamaño de los dispersores es del orden de λ (≈2.2 mm), dimensión que corresponde a la arena o a la porosidad relacionada con la capa de interfase. Dado que la granulometría y forma de los dispersores es igual para todas las probetas, hay dos factores principales que pueden modificar la atenuación, el número de dispersores y los coeficientes de reflexión/transmisión entre el dispersor y la matriz cementicia. Estas variables están muy relacionadas con la ar/c y con la a/c respectivamente, pudiéndose comprobar que la atenuación aumenta cuando aumenta la ar/c o disminuye la a/c.

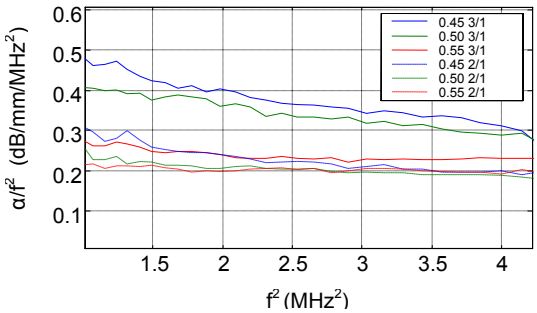


Fig. 5. Coeficiente de atenuación en el rango de frecuencias [1,2] MHz.

3.2.2. Aplicación del modelo trifásico a probetas de mortero.

Los resultados obtenidos con la medida de la velocidad se recogen en la tabla 2.

Tabla 2 - Resultados de la medida de velocidad en inmersión.

Relación a/c	Velocidad en agua (m/s)	
	3/1	2/1
0.45 / 0.405	4521	4567
0.5 / 0.455	4413	4461
0.55 / 0.505	4385	4314

Para aplicar el modelo trifásico al mortero partimos de las siguientes hipótesis:

- Los poros se modelan como capilares distribuidos aleatoriamente en la matriz.
- Las propiedades elásticas de la arena se suponen conocidas y los granos se modelan con geometría esférica distribuidos aleatoriamente en la matriz.
- Las constantes elásticas de la matriz no porosa han sido calculadas a partir de las medidas destructivas (porosimetría de mercurio, tabla 1) y no destructivas (velocidad longitudinal), aplicando el modelo bifásico (Hernández et al, 2002), tabla 3.

Tabla 3. Constantes elásticas de la matriz no porosa de pasta de cemento

Rel. a/c	C_{11}^m (GPa)	C_{44}^m (GPa)	E(GPa)
0.315	42.36	12.36	32.00
0.365	38.40	11.16	28.91
0.415	36.00	9.96	26.07

La estimación de la porosidad mediante el modelo trifásico para las probetas de mortero, se ha realizado con un error global medio del 8.42%, mientras que los errores por grupos de probetas se muestran en la tabla 4. Esta estimación puede considerarse aceptable si tenemos en cuenta que en los materiales cementicios los errores en los ensayos destructivos de porosidad son a menudo del orden del 10%. Además, estas predicciones han sido realizadas basadas en ensayos destructivos, los cuales tienen un margen de error del 5%.

Tabla 4. Errores en la estimación de la porosidad en las probetas de mortero

Grupos	0.405 2/1	0.455 2/1	0.505 2/1	0.45 3/1	0.5 3/1	0.55 3/1
Error (%)	7.96	13.06	8.26	9.34	13.13	14.72

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha mostrado la capacidad de caracterizar la microestructura de compuestos de cemento a partir de la velocidad y atenuación ultrasónica medidas mediante técnicas de transmisión ultrasónica.

Para contrastar estas medidas se han realizado ensayos de porosidad mediante porosimetría de mercurio y porosidad accesible al agua. Se ha mostrado la necesidad de homogenizar estos ensayos destructivos para que se puedan contrastar de manera adecuada con los resultados obtenidos con los END.

Con respecto a la atenuación ultrasónica se ha podido comprobar que, a la frecuencia utilizada en las medidas ultrasónicas, su comportamiento está más influenciado por las

características de los agregados que por la porosidad propiamente dicha. Sin embargo, estos resultados pueden servir para complementar la información obtenida por otros métodos de caracterización como la velocidad.

Se ha aplicado una nueva metodología de ensayos no destructivos para estimar la porosidad en materiales cementicios. Esta metodología esta basada en el acoplamiento de la medida de la velocidad ultrasónica con un modelo micromecánico de tres fases. La aplicación del modelo trifásico a las probetas de mortero muestra que un aumento en la relación agua/cemento provoca una disminución de la velocidad ultrasónica, mientras que el aumento de la proporción de arena aumentan la velocidad. La porosidad ha sido estimada a partir de la metodología propuesta en este trabajo, con un error medio del 8.42 %.

AGRADECIMIENTOS

Los ensayos de porosidad accesible al agua han sido realizados en el Instituto Tecnológico de la Construcción AIDICO, en Valencia. Esta investigación ha sido subvencionada por el MEC dentro del proyecto DPI 2003-08628-C03-00.

REFERENCIAS

GALLÉ, C. (2001). Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry. A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying. Cem. Concr. Res., 31, pp. 1467-1477.

GARCÍA DE ARRIBA, R., et al. (1994). Determinación de la porosidad y la permeabilidad del hormigón endurecido. Hormigón y Acero, 193, pp. 105-116.

HEARN, N. et al. (1992). Simple mass and dimension effects on mercury intrusion porosimetry results. Cem. Concr. Res., 22, pp. 970-980.

HERNÁNDEZ, M.G. et al. (2002). Application of micromechanics to the characterization of mortar by ultrasound. Ultrasonics, 40 pp. 217-221.

HERNÁNDEZ, M.G. et al (2002a). Characterization of cementitious materials by ultrasonic attenuation. ECDNT 2002. Barcelona.

HERNÁNDEZ, M.G. et al. (2004). Formulation of a new micromechanic model of three phases for ultrasonic characterization of cement based materials. Cem. Conc. Res. (in press).

NICOLETTI, D. et al (1994) Ultrasonic attenuation based on the roney generalized theory and multiple power-law grain-size distributions. IEEE Trans.Ult. Freq. Cont., 41, pp. 144-149.

SMITH, R.L. (1987). Ultrasonic materials characterization. NDT & Int., 20, pp 43-48.
WU, T.T. (1966). The effect on inclusion shape on the elastic moduli of a two place material. Int. J. Sol. Struc., 2, pp. 1-8.

PHorEx: Medida de porosidad en hormigón mediante extracción de firmas a partir de ruido granular ultrasónico.

J. V. Fuente, V. Climent, J. V. Sabater, P. Marti
Instituto Tecnológico de la Construcción. AIDICO. Paterna, Valencia

J. Gosalbez
Dto. de Comunicaciones. ETSI Telecomunicación. UPV, Valencia

RESUMEN

Este trabajo se refiere a una de las líneas de investigación integradas en el proyecto coordinado SIMPHOR, centrado en la extracción de parámetros no destructivos a partir del ruido granular ultrasónico. El objetivo principal es la caracterización de la porosidad, en particular la porosidad capilar, de materiales cementantes: morteros y hormigones. También comprende la evaluación del grado de consolidación, mediante la incorporación de compuestos sellantes en la matriz, de estos materiales compuestos.

El ruido granular es generado mediante inspecciones pulso/eco a partir de la frecuencia ultrasónica adecuada. Estos registros dependen fuertemente de la estructura porosa y las distintas fases del material. Mediante procesado digital de señales se analizan qué parámetros de la señal de ruido granular presentan una correlación con la porosidad.
La metodología empleada ha sido la realización de probetas controladas de pasta de cemento, mortero y hormigón, en las que se han variado ciertos parámetros microestructurales, para establecer su influencia con los distintos parámetros extraídos de las firmas ultrasónicas. Así pues, se han variado relaciones agua/cemento, relaciones árido/cemento y granulometrías para analizar la influencia que dichos parámetros ejercen sobre la matriz de pasta de cemento resultante, la matriz pasta-arena y los diferentes tamaños de dispersores. También, se ha procedido al uso de aireantes y consolidantes para analizar la variación de las firmas y sus parámetros asociados. Esto ha permitido obtener una variación de la porosidad en un rango de microestructuras conocidas y controladas.

Los parámetros de señal analizados son la atenuación del ruido granular y la frecuencia centroide a lo largo del registro. Se expondrá los resultados obtenidos hasta la fecha, su valoración como método para estimar la porosidad, y su correlación con otros parámetros que permitan integrar, junto con otras técnicas no destructivas, un procedimiento global para la medida de la porosidad de morteros y hormigones.

1. INTRODUCCIÓN

El hormigón es un material heterogéneo y que varía su microestructura a lo largo del tiempo debido a muchos factores, por lo tanto se considera *dinámico*. En su evolución pueden considerarse diferentes etapas, la etapa de fraguado, la etapa de endurecimiento

y una posible tercera etapa de deterioro o de aparición de patologías. La primera de ellas suele durar horas, la etapa de endurecimiento comprende varias semanas y la etapa de deterioro suele producirse bien por la interacción con el medio que lo rodea bien por la interacción con los propios componentes de la masa.

Uno de los parámetros del material, que se encuentra muy ligado a su evolución, es la porosidad. La porosidad se presenta de manera diferente en cada una de estas etapas. Además, se puede considerar como el principal factor de deterioro del hormigón. Los poros del hormigón y, en gran parte, su tipología, determinan la forma en que el material interacciona físicamente con el medio. Así pues, los equilibrios entre la estructura porosa dependen de la humedad relativa, temperatura, concentración de sales, iones y/o otros agentes químicos.

La porosidad afecta directamente a la durabilidad del hormigón y a la aparición de patologías, como a) cambios de volumen que llevan a la fisuración, b) ataque químico que producen cambios microestructurales en las fases constituyentes y un aumento de porosidad, c) migración de cales y otras sustancias hacia el exterior produciendo un deterioro de la estructura sólida del material.

Como se ha apuntado ya, la porosidad es el parámetro microestructural que determina la vulnerabilidad de un hormigón. No obstante, un hormigón con más porosidad no tiene porque ser menos durable que otro. Es fundamental conocer y cuantificar el tipo de poro, en cada caso.

El poro asociado al componente C-S-H de la pasta hidratada está comprendido entre 5-25 A y suele constituir el 28% de la pasta hidratada[1].

El poro capilar suele estar asociado al agua excedente durante el proceso de amasado. Son poros abiertos al exterior y de un tamaño de hasta 100 μm. Estos poros, por tanto, tienen una contribución importante en la porosidad total e influyen en la resistencia mecánica. Depende de la dosificación, relación agua/cemento, de las condiciones de amasado y del tiempo de curado para la creación de canales de la estructura porosa.

Los poros de aire ocluido suelen ser de mayor tamaño al resto, llegan hasta los 3 mm., son cerrados, no intervienen en los procesos de transporte y por tanto en la durabilidad.

El tamaño de los poros interviene fundamentalmente en los procesos de difusión tanto del agua como de otros líquidos, incluso gases. Queda pues patente que la durabilidad del hormigón se ve afectada no sólo de la cantidad sino del tipo de poros.

La evaluación de la estructura porosa de un hormigón ha sido objeto de muchos estudios y discusiones. Estas técnicas, junto con los antecedentes en el campo de los ensayos no destructivos serán comentadas en el apartado de antecedentes.

1.1 Antecedentes

Los métodos desarrollados para la evaluación de la estructura porosa de un hormigón son destructivos, en tanto que modifican la estructura porosa en su evaluación, o bien necesitan la extracción de un testigo y/o la preparación de una muestra de laboratorio para aplicar el procedimiento.

Se pueden distinguir entre: *a) técnicas directas*, como la microscopía óptica y electrónica que permiten la cuantificación de los poros del hormigón en todo su rango. Estos métodos precisan la preparación de una muestra tratada con anterioridad, además de que sólo cuantifican muestras de pequeño tamaño, con el sesgo y la varianza que producen en la estimación de la porosidad. También se considera en este grupo el método de la densidad real de una muestra machando ésta hasta llevarla a polvo mineral menor de 0.063μm, esta técnica sólo informa de la porosidad total por encima de este tamaño de partícula, aunque es justamente donde se concentran la mayor cantidad de poro capilar; *b) técnicas indirectas,* como la difusión de gases o mercurio por la estructura porosa, sin embargo estas técnicas sólo cuantifican poro conectado.

Queda pues de manifiesto que no existe un método universalmente utilizado, fácilmente reproducible y que pueda estimar la mayoría de los parámetros que caracterizan la estructura porosa.

En este contexto tiene sentido una investigación de un método que pueda evaluar la porosidad, o al menos, una propiedad microestructural del hormigón de una manera precisa. La utilización de una técnica no destructiva tiene el beneficio de que no precisa una preparación inmediata de muestras y permite una evaluación rápida con suficientes medidas individuales de un mismo material o elemento estructural.

La utilización de técnicas no destructivas para la caracterización de los materiales sólidos comenzó a desarrollarse de forma paralela al equipamiento electrónico capaz de proceder con este tipo de inspecciones. En particular, las inspecciones ultrasónicas se comenzaron a aplicar a diversos materiales para su control de calidad y la detección de posibles fallos internos.

La mayor parte de estos trabajos consideran los parámetros globales de propagación como los *estimadores* de ciertas propiedades del material[2]. Sin embargo, existe una alternativa a este estudio, que se basa en la utilización del ruido granular generado en una inspección de pulso/eco en un material que presente una estructura interna capaz de producir fenómenos dispersivos del pulso ultrasónico con que se *insonifica* un material.

Los trabajos de Sannie[3] constituyeron los primeros estudios encaminados en la utilización de las inspecciones ultrasónicas junto con el procesado digital de señales para la extracción de la información subyacente en dichas inspecciones.

Si se selecciona de forma adecuada la frecuencia y el nivel de excitación del pulso ultrasónico se obtendrán registros ultrasónicos con ruido granular referido a unos cuantos centímetros de propagación del pulso por el material. Este tramo de señal, recoge los efectos dispersivos hacia atrás, *backscattering,* y en el que subyace información relevante sobre la estructura porosa.

2. METODOLOGIA DE CARACTERIZACION

Como ha sido suficientemente explicado, la porosidad de un hormigón conlleva la caracterización de los diversos parámetros microestructurales que le afectan. Se sabe que el pulso ultrasónico, como onda mecánica que es, se ve afectado por las diferentes fases que atraviesa. Estos parámetros microestructurales deben traducirse en un tipo de

interacción con la onda ultrasónica. El objetivo de este estudio enmarcado en el proyecto PHorEx será determinar cómo se ven afectados estos parámetros frente a los parámetros no destructivos que se extraigan de los registros ultrasónicos de ruido granular.

Los principales factores que influyen en la fabricación y estructura del material son: a) variación del tipo de cemento, b) variación de la relación agua-cemento, c) variación de la relación cemento-árido, d) variación en el tipo de árido y granulometría, e) variación de la estructura porosa: volumen, tamaños, distribución espacial, conectividad, poro vacío o lleno de agua o consolidante.

Como se ha comentado en la ponencia relativa a la investigación general, que se sitúa en el plano del proyecto SIMPHOR, para poder estudiar estas variables y que el número de experimentos no se vuelva inabordable es necesario conocer, y poder predecir su efecto, sobre el material resultante. La metodología seguida también se encuentra descrita en dicha ponencia.

3. FABRICACION DE PROBETAS

Las probetas han sido elaboradas por vibrocompresión, amasado con amasadora de palas siguiendo norma UNE-EN196 y mesa de vibrado o compactadora de golpes.

Forma y Modo de fabricación	T.Arena Granulometría	Ar/ C	Agua libre/C	Método variación porosidad
Cúbicas por vibrocompresión h variable	Sikadur 501	2/1	0.28 0.32	Diferente compresión – diferente altura
UNE-EN 196 Cilíndricas d=150 mm h=300 mm.	Sikadur 501	3/1	0.28	Entrada de aire Vibrado (0.5, 1, 3 minutos)
UNE-EN 196 Prismáticas 40x40x160mm	Arena Norma CEN DIN-EN 196-1 0.063-2 mm 0.063-0.5 mm 0.5-1 mm 1-2 mm	0:1 2:1 3:1	0.311 0.361	Adición de aireantes

Tabla 1. Variables utilizadas en la fabricación de probetas de cemento y mortero.

Para todas las probetas de esta etapa se ha utilizado un cemento de bajo calor de hidratación para minimizar el riesgo de fisuración en los procesos de secado en estufa de aire. El cemento empleado es del tipo IV/B-L 32.5N.

Batería 1

Las probetas realizadas por vibrocompresión corresponden a la Batería 1. Se trata de cubos de 10 x 10 cm de área y de altura variable en la dirección de compresión. La

arena utilizada es Sikadur 501, especial para morteros autonivelentes, con alto contenido en finos y gran poder de absorción de agua. Esto asegura un reparto homogéneo aunque puede introducir diferencias respecto de la relación agua libre final y cemento respecto de la teórica calculada en la dosificación. Además, se utilizaron dos procedimientos diferentes en la fabricación, uno con arena seca y otro con arena saturada y escurrida.

Mientras que con arena seca se dosificó una relación arena-cemento 2/1 y una relación agua/cemento 0.5, para la arena saturada, debido a su alta adsorción de agua (14.3%), se amaso sin agua, esperando que el agua excedente en la arena hidratara el cemento y se consiguiera en ambos casos relaciones agua/cemento bajas típicas de los prefrabricados.

El porcentaje de agua de mojado se calculó mediante la curva de secado de la arena, con pesadas equiespaciadas 15 minutos y determinando el punto de inflexión de dicha curva correspondiente al cambio en el proceso físico de eliminación del agua de evaporación a agua adherida a la superficie. El agua contenida dentro de la estructura de la arena se considera absorbida y que se elimina mucho después.

Las probetas obtenidas en la batería fueron de aspecto homogéneo pero con una relación agua/cemento 0.28 para el caso de arena seca y 0.32 para el caso de arena saturada, situándose en el límite para la hidratación del cemento (baja porosidad capilar)

El objetivo de esta tanda o batería fue conseguir la misma microestructura pero con diferente porosidad, eliminando aire mediante la diferente presión ejercida.

Batería 2
Se realizaron probetas prismáticas para conseguir un control sobre la probeta mayor que en el caso de las probetas de la Batería 1, respecto de su homogeneidad. Además, se realizó una variación de diferentes parámetros estructurales. Otra característica fue la utilización de arena alemana DIN con la introducción de arena más gruesa y con menos poder de adsorción de agua para evitar la imprecisión en la dosificación provocada por la adsorción de agua por parte de la arena.

La pauta tomada será partir de una misma matriz de pasta hidratada que es definida por la relación agua disponible para la reacción con una masa de cemento, es decir, una misma relación *agua libre/cemento*. Estas relaciones fueron 0.315 y 0.365. Las relaciones arena cemento fueron 2/1 y 3/1. Además se dosificaron probetas para cuatro poblaciones de arena diferentes: a) toda la granulometría 0.063 μm – 2 mm, b) Tipo I con arena más fina 0.063 μm – 0.5 mm, c) Tipo II: 0.5 – 1 mm, d) Tipo III el árido de mayor tamaño en el intervalo de 1-2 mm. Esto implica la generación de una batería de 16 tipos de probeta.

Batería 3
Probetas prismáticas con adición de aireante en proporciones crecientes.

Batería 4
Probetas prismáticas con relaciones arena/cemento crecientes para las relaciones agua

libre cemento señaladas 0.315 y 0.365.

4. ENSAYOS DESTRUCTIVOS DE CARACTERIZACION.

Ensayo de Porosidad Total: se calcula a partir de la densidad real y aparente de la muestra. Para la densidad real se utiliza un picnómetro y una muestra molida.
Ensayos de Porosidad Abierta al agua: el método estándar se describe en ASTM C-640-90. Se trata de determinar el porcentaje de poros abiertos o accesibles para el agua.

5. ENSAYOS NO DESTRUCTIVOS.

Respecto de las medidas realizadas por inspección ultrasónicas se distinguen las lecturas si son: a) en el proceso de endurecimiento, b) lecturas finales cuando la probeta ha superado los 28 días de curado en cámara climática y medidas en seco.

5.1 Velocidad de propagación.

Las medidas de velocidad se han realizado con transductores K1SC *krautkrammer* con frecuencia nominal de 1 MHz y un ancho de banda del 70% con 2 cm. de superficie efectiva. Para el caso de probetas curadas y prismáticas se ha utilizado una frecuencia ligeramente más alta, de 3 MHz.

5.2 Análisis de ruido estructural

Las medidas de ruido estructural se han realizado con transductores KBA de 5 y 10 MHz de ¼" de superficie efectiva y una distancia focal de unos 2 mm en el caso de los 10Mhz y ligeramente superior en el caso de la frecuencia de 5 MHz.

5.3 Extracción de firmas y parámetros ultrasónicos.

A partir de los registros ultrasónicos se procede al cálculo de los espectrogramas promediados de cada realización ultrasónica. Se puede considerar que dicho espectrograma es una distribución tiempo-frecuencia de la energía de la señal, dónde se ha despreciado el efecto de la fase. Esta distribución tiempo-frecuencia promediada se puede considerar como la *firma ultrasónica* que deja el material, y en particular su microestructura porosa, sobre el pulso ultrasónico. A partir de esta distribución se realiza una parametrización en el dominio temporal (o espacial) o en el dominio espectral. Las firmas seleccionadas son la Perfil de Atenuaciones (PA) y el Perfil de Frecuencia centroide (PFC) [4,5]. Para la correlación con la porosidad se utiliza el Área del PA, llamado APA a 5 y 10 MHz.

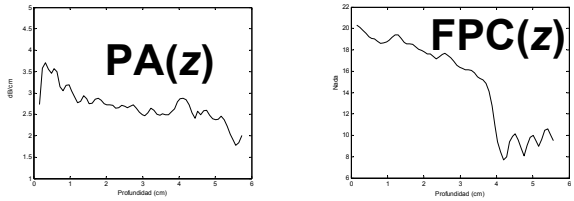


Figura 1. Perfiles extraídos. Firmas ultrasónicas del material

6. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Los resultados se comentarán según la batería de probetas a las que pertenecen.

Batería 1.

Los resultados han probado que la vibrocompresión no permite la obtención de una probeta homogénea en ninguna de sus dimensiones. Queda patente que existe una gradación de densidad creciente en la dirección de compresión ejercida. Mayor en la base de la probeta. La vibración base del molde tampoco homogeniza la probeta.

A la vista de las tomografías obtenidas por velocidad ultrasónica con 1 MHz, se muestreo las probetas para realizar una correlación entre pedazos de probetas más homogéneos.

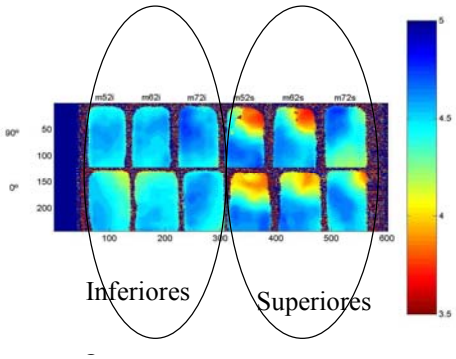


Figura 2. Probeta Vibrocompresión

La correlación particular del APA con la porosidad para cada muestra revela que existe una correlación específica para cada probeta. Esta relación es lineal, contempla diferentes densidades de la muestra (arriba-abajo) pero no establece una única como se esperaba.

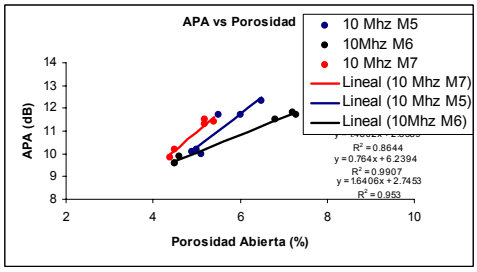
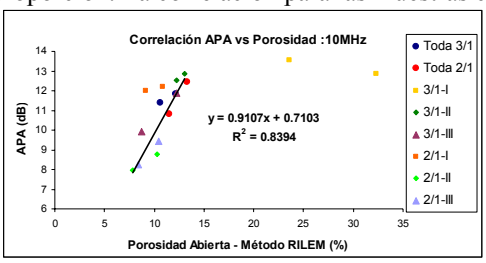


Figura 3. Correlación APA10 -P

Batería 2.

Los resultados evidencian que existe una correlación del parámetro APA10, a 10MHz, superior que con el APA5. Esta correlación es lineal, aunque existen tipos de probetas que no siguen la tendencia. Las probetas del Tipo I no lo hacen debido a una mala dosificación, debida al error cometido en el cálculo del agua de mojado de la arena para esa proporción. La correlación para las muestras con toda la granulometría es menor.



El efecto de la proporción *ar/c* y *a/c* no se refleja en la gráfica de correlación. Sin embargo, las muestras con toda la granulometría se hallan más alejadas de la correlación.

Figura 4. Correlación APA10 y Porosidad Rilem.

Otra conclusión es la falta de correlación entre las porosidades abiertas y totales halladas en muchos de los tipos analizados. La incoherencia en los resultados de porosidad total, según relaciones a/c hace que se tenga más confianza en el tipo de

figura presentada. No existe correlación con la velocidad de propagación y correlaciones menores con el APA5. El mejor resultado se ha obtenido en la correlación APA10-P_{RILEM} para morteros con toda la granulometría, tipo II y tipo III, con 2 relaciones ar/c y 2 rel. a/c (r = 0.91)

Batería 3.
Se ha obtenido una relación lineal para 5 y 10MHz en el parámetro APA y la porosidad abierta. No obstante, la correlación es superior para 5 MHz, debido a que a esa frecuencia los poros de aire de mayor diámetro presentan mayor dispersión que en los poros capilares.

7. CONCLUSIONES.

La elaboración y caracterización de las distintas baterías ha puesto de manifiesto la dificultad hallada en controlar todos los parámetros que afectan a la homogeneidad de una probeta de mortero de cemento. Si bien no se ha encontrado un parámetro ultrasónico capaz de correlacionarse con la porosidad, si se ha encontrado una tendencia clara entre el parámetro APA y la porosidad abierta para el caso de muestras diferentes. Pese a intentarlo explícitamente en la Batería 2, no se ha podido cuantificar cómo afecta las diferentes ar/c, a/c y granulometría en las correlaciones APA-Porosidad. Respecto de los parámetros ultrasónicos, se concluye que:

- la velocidad de propagación ultrasónica presenta una correlación con la porosidad mayor que el parámetro APA cuando las microestructuras son muy similares y sólo se produce un cambio en el rango de porosidad pequeño.
- el cambio en la relación a/c se refleja más en la velocidad que en el APA.
- el parámetro APA incluye en sus correlaciones muestras con diferentes granulometrías. Esto hecho no ocurre con la velocidad, donde en principio no importa el tamaño de la arena solo la proporción de fase arena y pasta.

AGRADECIMIENTOS
Este trabajo ha sido realizado mediante la financiación del PN I+D+i 2000-2003 dentro del proyecto DPI2003-08628-C03-02.

REFERENCIAS

Fuente J.V. et al (2004), "*Análisis Tiempo-Frecuencia para la caracterización de materiales de construcción mediante ultrasonidos*", Tesis Doctoral
Gosálbez, J. et al (2002). "C*omparative Study of Methods to Estimate the Ultrasonic Pulse in Non-destructive Analysis of Materials". ECDNT.*
Hansen T.C. et al (1986) « A physical structure of hardened Cement Paste. A Classical Approach", Matrieaux et Constructions, 19, pp. 423-436.
Hernandez, M.G. et al (2005). Formulation of a new micromechanic model of three phases for ultrasonic characterization of cement-based materials. *Cem. and Conc. Res. (en prensa)*
Saniie J. et al. (1988), "*Statistical Evaluation of Backscattered ultrasonic grain signals*". J. Acoust.Coc.Am 84 (1),. pp 400-408.

Nanocomposites Híbridos. Materiales de Baja Densidad y Elevada Resistencia Térmica.

F. Rubio, A. Mazo, R. Peña-Alonso, D. Soriano, A. Tamayo, J. Rubio, J. L. Oteo

Departamento de Química-Física de Superficies y Procesos. Instituto de Cerámica y Vidrio. CSIC. Madrid. C/Kelsen, 5. Campus Cantoblanco. 28049. Madrid.

RESUMEN

En este trabajo se han desarrollado nanocomposites híbridos mediante el proceso sol-gel utilizando TEOS (tetraetilortosilicato), sílice amorfa y polidimetil siloxano. Los materiales se han sintetizado mediante un cuidadoso control de las reacciones de hidrólisis y policondensación de forma tal que se consiguiese una distribución homogénea a escala molecular de las respectivas moléculas orgánicas e inorgánicas puestas en juego y, además, se intentó que dicha distribución se nanoestructurara con nanoprtículas de sílice de elevada superficie específica. Los materiales obtenidos pueden ser considerados como nanocomposites orgánico-inorgánicos (híbridos) con microestructuras homogéneas. Dichos materiales poseen muy baja densidad (0.5 – 0.7 $cm^3.g^{-1}$) debido a su microestructura porosa. Estos materiales se han ensayado frente a llamas de oxígeno-acetileno con temperaturas superiores a los 2000 ºC durante distintos intervalos de tiempo. Los resultados obtenidos han mostrado que estos materiales resisten las citadas temperaturas no sobrepasando los 300-350 ºC las temperaturas de las caras opuestas a las de incidencia de la llama, lo que indica que pueden ser muy buenos candidatos para aplicaciones de protección frente a la temperatura. También se ha ensayado distintas inclinaciones de la llama para determinar su influencia. Los resultados obtenidos se han justificado según la reacción química que tiene lugar entre la llama y el material nanocomposite, reacción en la que dicho material forma capas sucesivas de carburo de silicio las cuales son las causantes de la citada protección y elevada resistencia térmica.

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de materiales compuestos a escala nanométrica, también denominados nanocomposites, ha permitido alcanzar propiedades que no se conseguían con los composites tradicionales [1]. En los nanocomposites tanto matriz como refuerzo poseen tamaños del orden de los nanómetros y por ello las propiedades son muy diferentes a las que poseen materiales compuestos tradicionales con tamaños micrométricos o macroscópicos. Son muchas las aplicaciones que se les están buscando a los nanocomposites y, entre muchas de ellas, están las resistencia mecánica y térmica junto con bajas densidades. En este sentido los nanocomposites formulados a partir de moléculas orgánicas e inorgánicas permiten alcanzar tales objetivos [2]. Estos materiales están diseñados de tal forma que cada molécula inorgánica esté unida a una o varias orgánicas y, a su vez, éstas se unan a nuevas moléculas inorgánicas, y así sucesivamente. No obstante dependiendo de las condiciones de reacción, o mejor dicho controlando tales condiciones, se pueden conseguir diferentes diseños moleculares en los que moléculas orgánicas e inorgánicas se agrupen con formas o estructuras

definidas. En el trabajo que aquí se presenta se han obtenido materiales nanocomposites orgánico-inorgánicos en los que por medio del control de las reacciones se alcanzan densidades inferiores a 1 g.cm^3, y que permiten resistir temperaturas superiores a los 2000 ºC durante tiempos de 5 minutos sin llegar a destruirse. Se muestran ejemplos de los resultados obtenidos así como también se lleva a cabo una discusión de las reacciones que tienen lugar a la temperatura de 2000 ºC en la superficie del nanocomposite cuando éste está en contacto con la llama a dicha temperatura.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos y preparación de los nanocomposites.

Los materiales nanocomposites se prepararon mediante el proceso sol-gel. Los reactivos empleados fueron Tetraetil ortosilicato (TEOS), polidimetil siloxano (PDMS) de diversos pesos moleculares, alcohol y agua (HCl). Las reacciones se dan en la Tabla 1. Las reacciones se llevaron a cabo a 80 ºC en matraz con refrigerante de reflujo y agitación mecánica. Primero se añade en el matraz el TEOS junto con el PDMS y parte del alcohol. Se agita durante 2 horas y se calienta hasta 80 ºC. Posteriormente se añade el agua y el resto del alcohol manteniéndose todas las restantes condiciones 30 minutos más. Finalizado este tiempo el sol se deposita en un recipiente y se cierra formándose un gel que exuda los disolventes. Transcurrido el tiempo de exudación se eliminan los disolventes y el gel se seca a 50 y 100 ºC hasta no observar pérdida de peso. De esta forma se ha obtenido ya el material nanocoposite. Siguiendo este procedimiento es posible obtener piezas de diferentes tamaños y formas pues el gel adopta cualquier configuración posible. En general se obtuvieron piezas planas de 2x10x20 cm^3 así como cilindros de 3 cm de base y 10 cm de altura. Además estos materiales pueden ser rectificados sencillamente para conseguir cualquier forma o rugosidad superficial.

Siempre que se mencione un nanocomposite se expresará solamente con los dos primeros números si es del tipo 303-1750. De lo contrario se mencionará expresamente.

Tabla 1.- Condiciones de reacción estudiadas en este trabajo.

Denominación	TEOS	PDMS	H_2O	HCl	tiempo (min)
100/0-303-1750	100	0	3	0.3	60
90/10-303-1750	90	10 (M=1750)	3	0,3	60
80/20-303-1750	80	20 (M=1750)	3	0,3	60
70/30-303-1750	70	30 (M=1750)	3	0,3	60
60/40-301-1750	60	40 (M=1750)	3	0,1	60
60/40-302-1750	60	40 (M=1750)	3	0,2	60
60/40-304-1750	60	40 (M=1750)	3	0,4	40
60/40-305-1750	60	40 (M=1750)	3	0,5	25
60/40-203-1750	60	40 (M=1750)	2	0,3	60
60/40-403-1750	60	40 (M=1750)	4	0,3	60
60/40-603-1750	60	40 (M=1750)	6	0,3	60
60/40-1003-1750	60	40 (M=1750)	10	0,3	60
60/40-1603-1750	60	40 (M=1750)	16	0,3	60
60/40-303/5-550	60	40 (M=550)	3	0,3	60
60/40-303-1750	60	40 (M=1750)	3	0,3	60
60/40-303-4200	60	40 (M=4200)	3	0.3	60

2.2 Instrumentación

Tanto las reacciones químicas de obtención de los nanocomposites como la caracterización de éstos se realizaron mediante espectroscopia IR (FR-IR), resonancia magnética nuclear de 29Si (RMN ^{29}Si), picnometría de He, adsorción de N_2 y porosimetría de Hg, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (MEB).

3. RESULTADOS

3.1. Estudio de las Reacciones de obtención de las nanocomposites

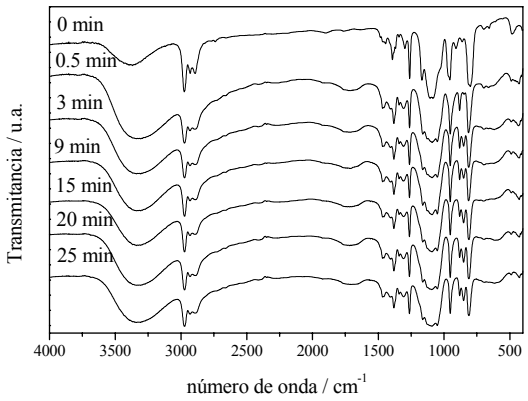


Figura 1. Espectros FT-IR de la reacción TEOS-PDMS. Relación molar HCl/Inorgánico = 0.5. PDMS 550 gr/mol.

En la Figura 1 se puede seguir la reacción de obtención del nanocomposite por FT-IR. Se puede apreciar como las bandas de los enlaces Si-O-C situadas a 1168, 965 y 800 cm^{-1} desaparecen y se forman dos hombros nuevos a 1200 y 940 cm^{-1} debidos a enlaces Si-O-Si, así como una banda nueva a 850 cm^{-1} debida a enlaces Si-O-Si(CH_3) que confirma la formación del nanocomposite. También aparece la banda de enlaces Si-CH_3 de la parte orgánica la cual permanece durante toda la reacción [3].

3.2.- Caracterización de los Nanocomposites

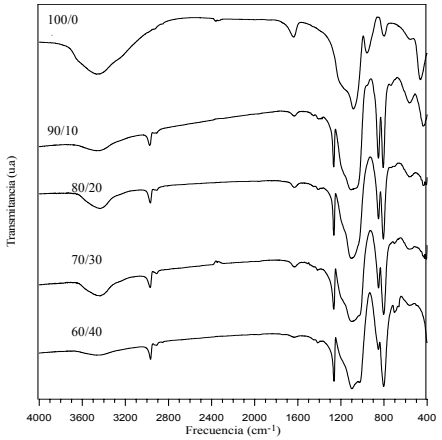


Figura 2.- Espectros FT-IR de los nanocomposites

En estos espectros se observan las bandas típicas de los nanocomposites como son las mencionadas a 1265 cm^{-1} debida a grupos Si-CH_3, las de 1160 y 1100 cm^{-1} de enlaces Si-O-Si de la red inorgánica, o el hombro a 1030 cm^{-1} debida a los mismos enlaces pero de la red orgánica, y a 850 cm^{-1} aparece la banda de policondensación orgánico-inorgánico Si-O-Si(CH_3). Se puede ver como esta banda crece con el contenido en PDMS en el nanocmposite [3]

La formación de la red mixta orgánico-inorgánica también se siguió mediante ^{29}Si-RMN y ^{13}C-RMN tal y como se muestra en la Figura 3.

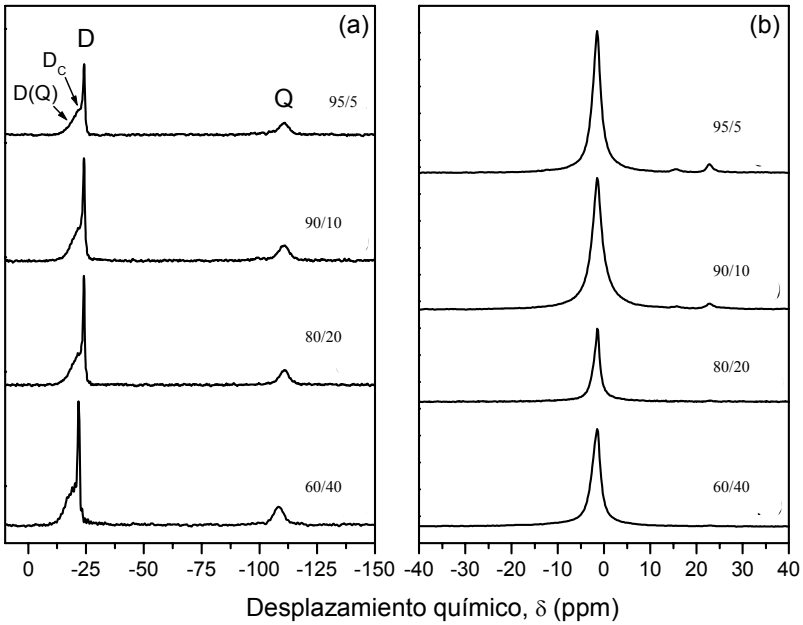


Figura 3.- Espectros RMN (a) de ^{29}Si y (b) de ^{13}C de los nanocomposites

En los espectros correspondientes a la resonancia del núcleo ^{29}Si se observan una serie de señales situadas en torno a valores de desplazamiento químico de –20 ppm (atribuidas al polímero PDMS) y otra región de mucha menos intensidad en torno a –110 ppm (atribuidas a la sílice). La señal más intensa del espectro está situada a –22.5 ppm y corresponde a átomos de silicio no terminales de la cadena de PDMS (sitios D). Esta señal aparece acompañada de otras situadas hacia valores más positivos de desplazamiento químico debido a la diferente movilidad de los grupos metilo unidos a silicio. La señal observada a –19 ppm corresponde a unidades cíclicas de polímero PDMS (sitios D_C), mientras que las señales en torno a -16 ppm corresponden a sitios D(Q), es decir, a unidades de co-polimerización, o lo que es lo mismo, átomos de silicio de final de cadena de PDMS enlazados a átomos de silicio procedentes de la hidrólisis del TEOS. Por otro lado, las unidades Q se ven como una banda ancha atribuida a los núcleos Q^3 y Q^4 característica de las partículas de sílice. La intensidad de estas señales de Q respecto a las D disminuye al aumentar el contenido en PDMS en los materiales ya que la adicción de PDMS se hace a costa de disminuir el contenido en TEOS (ver tabla 1).

En relación a los espectros correspondientes a la resonancia del núcleo ^{13}C se observa solamente una banda sobre los 3 ppm y que es asignada a los grupos CH_3 del PDMS, lo que indica que estos grupos se han mantenido durante toda la reacción y por ello serán los responsables de que durante el proceso de pirólisis se puedan obtener los materiales de oxicarburo de silicio puesto que los enlaces Si-CH_3 formarán enlaces Si-C-Si [4].

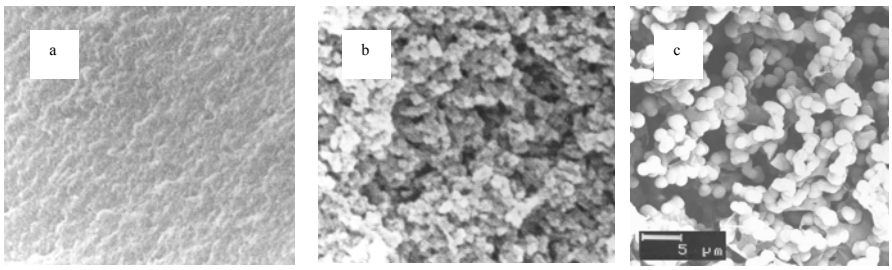


Fig. 4.- Microestructura de nanocomposites: (a) 90/10; (b) 80/20; (c) 60/40

En la Figura 4 se muestran las microfotografías de los nanocomposites en función de la relación inorgánico-orgánico, observándose que a medida que aumenta ésta última el nanocomposite se hace más poroso. Puede comprobarse también como la microestructura está compuesta de nanopartículas esféricas que aumentan en tamaño con la citada relación.
El efecto del tamaño de la molécula de PDMS se muestra en la Figura 5, en la que se aprecia como a medida que aumenta dicho tamaño la porosidad decrece.

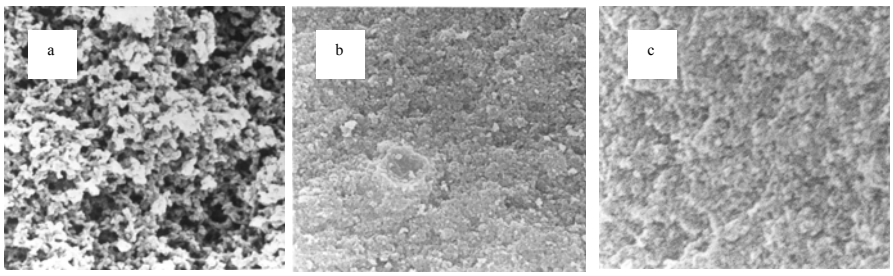


Fig. 5.- Microestructura de nanocomposites 70/30 con PDMS de: (a) 550, (b) 1700, (c) 4200

De acuerdo con la presencia de porosidad así como la existencia de moléculas orgánicas e inorgánicas formadoras del nanocomposite, es de suponer baja densidad del material. Por ello se realizaron medidas para la determinación de la densidad aparente de estos materiales encontrándose valores que variaban desde 1.1 a 0.8 $g.cm^3$ al ir aumentando el contenido en PDMS en el nanocomposite. Por otro lado, la utilización de PDMS diferentes no presentó variaciones importantes en la densidad.

3. 3.- Estudio del proceso de Resistencia Térmica de los Nanocomposites.

De todos los nanocomposites preparados solamente se utilizaron para estudiar la resistencia térmica aquellos que presentaban buen comportamiento durante los procesos de secado y consolidación así como de troquelado posterior. Es decir en todos aquellos que se observó alguna grieta o se rompían durante tales procesos no fueron utilizados. En este sentido decir que los más apropiados fueron aquellos que poseían mayores contenidos en PDMS siendo éste de pesos moleculares de 1700 y 4200 $g.mol^{-1}$. Estos materiales serán los que se muestren a continuación.

Los nanocomposites ensayados se troquelaron previamente para conseguir piezas de 4 mm de espesor. Se probaron dos tipos de piezas, una planoparealela y otra cilíndica hueca con espesor también de 4 mm. Los ensayos de resistencia térmica se realizaron con llama (dardo) de oxígeno-acetilieno la cual alcanzabo más de 2000 ºC. Esta llama se hizo incidir sobre el nanocomposite durante tiempos máximos de 2 minutos. Se determinó en cada ensayo la temperatura que se alcanzaba en el propio nanocomposite pero en el lado opuesto al de incidencia de la llama. Esta temperatura se representó en función del tiempo. Los resultados se muestran en las siguientes Figuras.

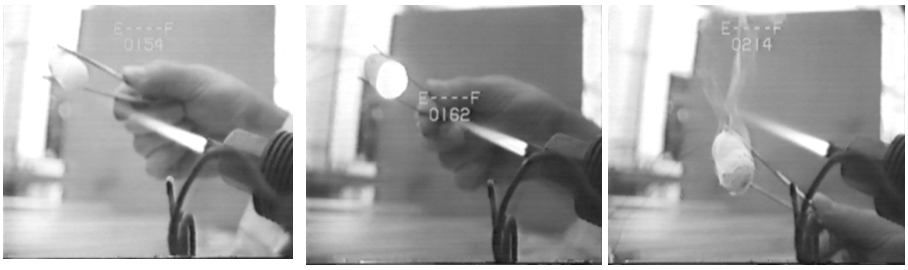


Fig. 6.- Ensayo de resistencia a la temperatura de nanocomposites (forma cilíndrica)

Fig. 7.- Ensayo de resistencia a la temperatura de nanocomposites (forma plana)

Como puede comprobarse los nancomposites resisten bien a la llama observándose al finalizar el ensayo que sobre la superficie del material y en la zona que ha incidido la llama se forma una capa de color gris que se desprende fácilmente del resto del material. Esta capa suele ser del orden de un espesor de aproximadamente del 5 al 10 % del espesor inicial del material ensayado. Si dicha capa se elimina queda el nanocomposite con aspecto y propiedades similares a las que poseía inicialmente, lo que indica que la temperatura no le ha afectado excepto a la capa mencionada.

En la Figura 8 se muestra la evolución de la temperatura en la zona opuesta a la llama en varias de las muestras de nanocomposites ensayadas. En este caso el nanocomposite elegido fue el 60/40-303-M (M=1700, 4200), y se estudiaron el efecto del espesor de la muestra y del tiempo de exposición.

Puede observarse en esta Fig. 8., como al aumentar el tiempo de exposición a 2000 ºC aumenta la tempeatura en la zona opuesta si bien la máxima temperatura medida fue de

350 ºC. Por otro lado al disminuir el peso molecular del PDMS y el espesor el máximo de temperatura aparece a tiempos más cortos.

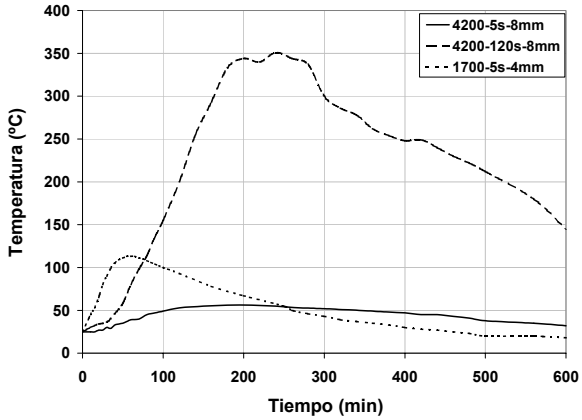


Fig. 8.- Temperatura de la zona opuesta a la llama en nanocomposites.

El comportamiento del resto de los nanocomposites estudiados fue similar al expuesto en la Figura 8, con la diferencia en el tipo o microestructura de la capa de oxidación formada después de la acción de la llama.

4. DISCUSIÓN

De acuerdo con los resultados obtenidos en estos estudios de resistencia térmica de nanocomposites, se puede decir que la resistencia es bastante buena teniendo en cuenta el espesor de las muestras así como la baja densidad de las mismas (que no superó 1 $g.cm^{-3}$). Además, y tal y como se ha comentado anteriormente, las muestras sometidas a la llama pudieron ser utilizadas de nuevo para seguir realizando ensayos similares con tan solo eliminar la capa quemada existente en la zona de incidencia de la llama.

Para conocer el por qué de esta resistencia térmica y la formación de la mencionada capa superficial, ésta se estudió mediante espectroscopia FT-IR y Difracción de Rayos X. En la Figura 9 se muestran los espectros de DRX de las capas recuperadas de los nanocomposites sometidos al ensayo mencionado. En ellas se puede apreciar como dichas capas son de estructura prácticamente amorfa o vítrea si bien a medida que disminuye el espesor del nanocomposite se comienzan a apreciar picos de difracción pertenecientes a estructuras cristalinas. Estas estructuras corresponden a β–SiC fundamentalmente, si bien es posible que también exista algo de cristobalita [4].

Analizando las capas mediante FT-IR y análisis elemental se comprobó que existía en ellas los elementos Si, C y O, por lo que se deduce que el ataque sufrido por el nanocomposite a la temperatura de 2000 ºC da lugar a la formación de oxicarburo de silicio el cual es un material de elevada resistencia a la temperatura y, además, si el tiempo de exposición aumenta este oxicarburo de silicio tiende a formar β-SiC y cristobalita, los cuales quedan dentro de la estructura o de la red de oxicarburo de

silicio. Todos estos nuevos materiales actúan como barreras térmicas frente a la continua acción de la llama evitando que el nanocomposite se destruya, y por lo tanto, si dicha capa se elimina el material puede volver a utilizarse [3, 4].

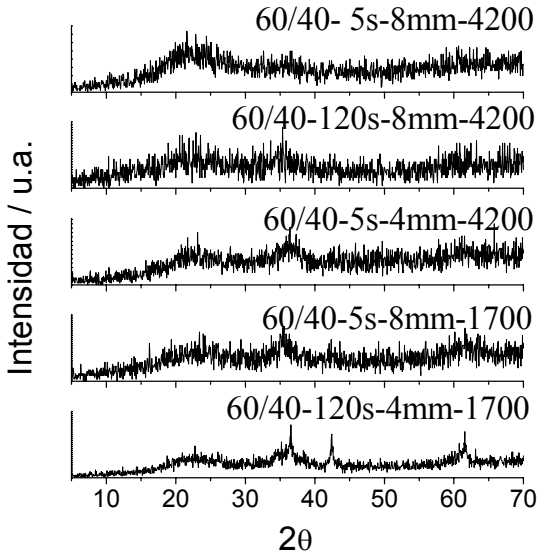


Fig. 9.- Difractogramas DRX de las capas atacadas.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha mostrado como materiales nanocomposites de baja densidad pueden soportar llamas de más de 2000 ºC durante variables periodos de tiempo sin llegar a destruirse. Además se analizando las capas atacadas se ha observado que éstas son realmente materiales de oxicarburo de silicio en donde están incorporadas fases o nanopartículas de cristobalita y β-SiC, las cuales actúan como barreras térmicas del nanocomposite.

6. BIBLIOGRAFÍA

[1] E. T. Thostenson, Ch. Li, T-W. Chou. *Comp. Sci. Tech.* 65 (2005) 491–516
[2] J. L. Oteo, J. Rubio, F. Rubio. Pat. Española. Ref. 2174680. 2004
[3] R. Peña Alonso, F. Rubio, J. Rubio, J. L. Oteo *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 71 (2004) 827-845
[4] A. Flores, C. Martos, J. Rubio, F. Rubio, S. Sánchez-Cortés, J. L. Oteo. *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (11) (2004) 2093-2100

Hard Materials Developments For Tribological And Metal Cutting Applications

F. Castro, M. Alvarez and J.M. Sanchez
Centro de Estudios e Investigaciones Técnicas de Gipuzkoa (CEIT), Paseo de Manuel Lardizábal 15, 20018 San Sebastián, Spain, and TECNUN – School of Engineering Universidad de Navarra-, Apdo. 1674, 20 080 San Sebastián, Spain.

A. Ordoñez
Universidad Panamericana. Augusto Rodin 498. Col. Insurgentes Mixcoac. 03100-México D.F.- México.

ABSTRACT

New materials developments for cutting application of tribological use are driven by demands from manufacturing industries which require higher productivity and more homogeneous tool wear. In the field of hardmetals, research efforts are focused on producing finer hardmetal grades with enough reliability and uniformity. In this sense, although the potential fabrication of hardmetals with nanometric structure has been a topic of debate, it seems to be far from industrial reality, the actual limit for the mean WC grain size being around 0.2-0.3 μm (obtained from nanosized WC powders and glass encapsulated hot isostatic pressing (HIP). An alternative approach for increasing wear resistance is based on the substitution of tungsten carbide by other phases as Ti(C,N) or TiB_2 with higher intrinsic hardness. The application of these materials has been restricted in the past by their brittleness. However, new developments have led to materials with higher toughness and thermal fatigue resistance enough to withstand cutting forces in medium-duty applications. Moreover, the lower density of these alloys also opens additional application fields where high inertial loads appear on use

Introduction

Since their invention in the early 1920's, cemented carbides have been the dominant tool materials for cutting and tribological applications. Presently, most machining operations are carried out either by cemented carbides (48%) or HSS (44%), the rest corresponding to ceramics and ultrahard materials (CBN and PCD) [1]. Though this is still true, during the last years, productivity and environmental issues have led research in the hard materials field towards the development of tools with improved wear resistance. Firstly, there is a clear trend in manufacturing industries toward the use of difficult-to-machine work-piece materials (i.e. spheroidal cast iron, high-alloy steel, heat resistant alloys, Ti alloys, etc), especially in aerospace and car manufacture sectors [2]. Additionally, machining processes are generally evolving towards fully automation with tighter tolerances requirements for the surface integrity of machined parts. As a consequence, less wear is accepted before insert replacement. Other examples of current trends in the machining industry are high speed machining, dry machining, hard-part

machining, etc., all requiring materials with improved tribological performance. Some of these trends have led to the increased use of alternative tool materials, but in strong competition with new and improved coated hardmetal grades [3].

Apart from demands set by the application, there are other issues related to the reduction of production costs, which must be compatible with quality and environmental requirements. In this regard, all processing steps are constantly being optimised. Some examples are: precision pressing (which avoids peripheral grinding of inserts) and plasma and cathodic arc PVD technologies [4,5]. Apart from optimization of conventional production techniques, work is also currently underway on the introduction of alternative production processes as spark plasma sintering or microwave sintering [6].

The first part of this article summarises recent advances in cemented carbides and their coatings. The second one presents relevant results concerning other ceramic-metal composites (based on carbides, carbonitrides or borides). Finally, some concluding remarks will be given on the development trends and their impact on tool material development.

New developments in cemented carbides

One of the most active fields of research in the case of cemented carbides is the fabrication of materials with finer microstructures (WC mean grain size below 0.5 μm) [7]. These "so called" superfine grades confirm that the reduction of the WC mean grain size from 0.4-0.5 μm to 0.2-0.3 μm leads to significant increases in hardness and bending strength (Fig. 1).

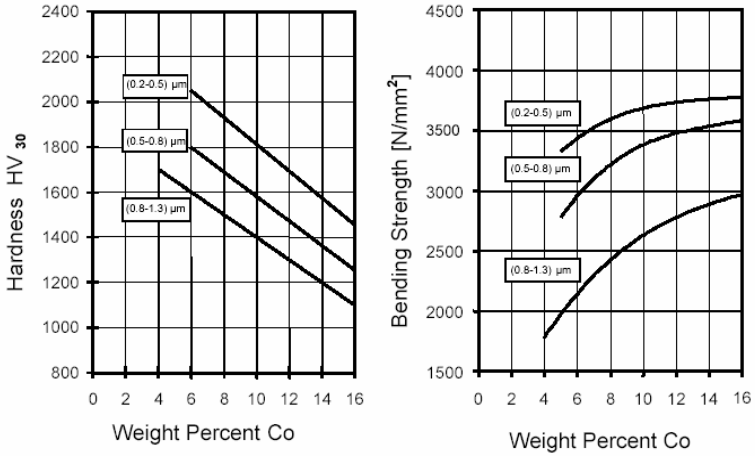


Fig. 1. Hardness and bending strength of ultrafine (0.2 – 0.5 μm WC), submicron (0.5 – 0.8 μm WC) and fine grain sized (0.8 – 1.3 μm WC) hardmetals [7].

Key points for the production of such grades are on one side the production of finer powders and on the other the use of "clean-room" energetic milling, spray drying and sinter HIP processing [7-11]. With regard to WC powder production, the maximum surface area that can be obtained by conventional carburization technology is around 4.5

m^2/g with a final WC mean grain size after liquid phase sintering of 0.2-0.3 microns [7]. This sets a limit for the finest microstructures than can be produced so far. The development of alternative powder synthesis routes (based on rapid carburization reaction, chemical vapour reaction or spray conversion) have led to even finer WC powders with a maximum surface area around 10 m^2/g (obtained with the spray conversion process)[12]. Nevertheless, these grades are still far from application, since several issues concerning powder purity and stability (oxygen content), particle size distribution (difficult to measure), presence of agglomerates, chemical inhomogeneities are still to be solved.

As production is concerned, energetic milling and spray drying are critical for breaking powder agglomerates and ensuring a homogeneous distribution of the organic binder. Conventional milling and drying processes lead to paraffin accumulations, which leave large pores in the microstructure after sintering (Fig. 2a). Although most of these defects are removed after sinter HIP processing, those connected to the sample surface still remain in the specimens, being critical flaws for inducing fracture and leading to large scattering in bending strength values (Figs. 2b to 2d).

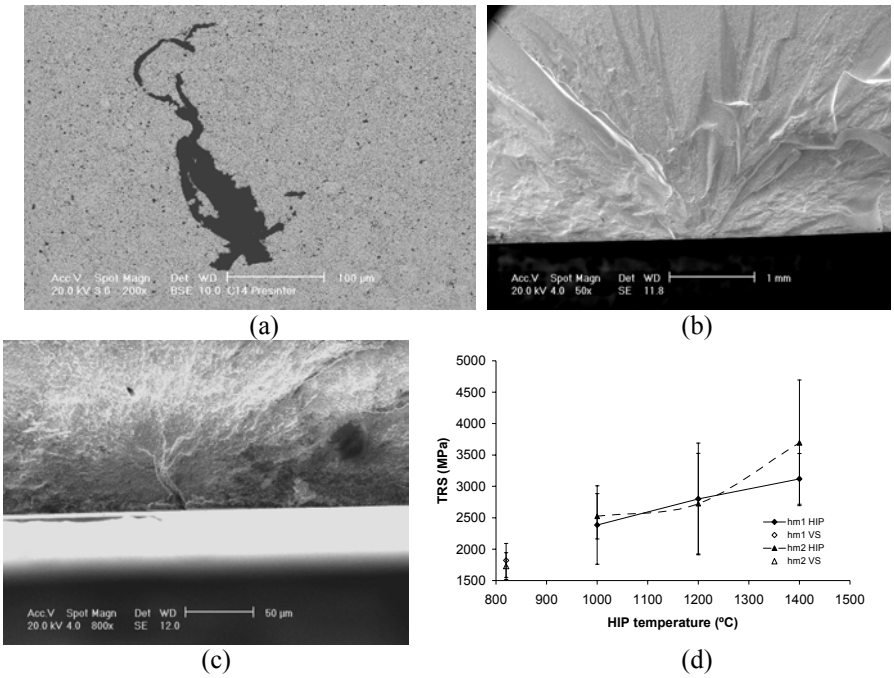
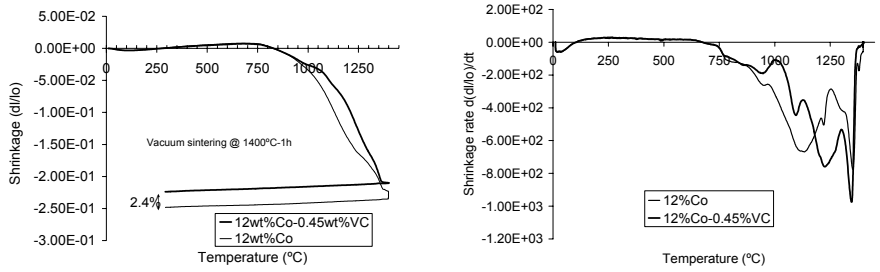


Fig. 2 (a) SEM micrograph of a green compact corresponding to a superfine WC-Co grade showing a large agglomerate of organic binder (> 100 μm) after conventional drying. (b) surface fracture of a WC-7wt%Co bending testpiece produced by Sinter HIP, (c) detail of the fracture initiation zone showing the presence of a pore connected to the surface.

Pressing of ultrafine WC powder mixtures is also important since their filling density is quite low and pressing and ejection forces increase with regard to coarser grades. In this

respect, granulation is the key for solving both types of problems [7]. However, the most dramatic changes with respect to standard cemented carbides occur during sintering. Ultrafine WC-Co grades exhibit very active solid state densification (around 90% of the total shrinkage), this being very sensitive to milling conditions. The high activity of ultrafine powders has also a dramatic effect on WC grain growth. Although it is generally agreed that VC and Cr_3C_2 are the best grain growth inhibitors (GGI) for ultrafine grades, there is still some controversy on the way these carbides should be added to the mixtures. Whereas some authors suggest that GGI must be added as early as possible in the production sequence [8], others show that in the case of VC there is no difference in properties between samples processed from co-carburized powders or those with GGI introduced in the milling step [9]. Inhibitors have a dramatic effect on sintering, lowering the eutectic point of the WC-Co system [8], shifting the onset of solid state sintering to higher temperatures and diminishing the shrinkage rate of ultrafine WC-Co grades. The reduction of the shrinkage rate is not constant but occurs in successive accelerations and decelerations not observed in coarser grades or in absence of GGI additions (Fig. 3). Particle rearrangement is very active in solid state due to the high surface area of ultrafine powders. However, it seems to be hindered by the relatively high green densities obtained with these powder mixtures and the difficult solid state spreading of cobalt around WC grains when GGI inhibitors are included in the hardmetal composition [10].



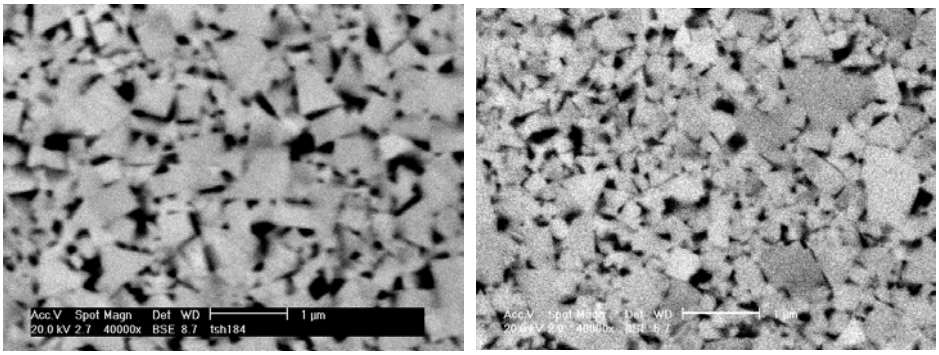
(a) (b)

Fig. 3 (a) Shrinkage and (b) shrinkage rate corresponding to a WC-12wt%Co powder mixture obtained from WC powders nanometric particle size (around 35 nm)[10].

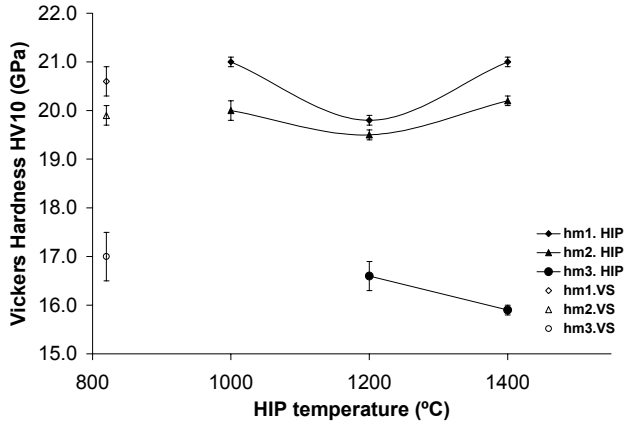
Theories on the mechanisms of grain growth inhibition assume either an alteration of the interface energies or the interference of the inhibitor with the dissolution/reprecipitation process (generally assumed as an Ostwald ripening process where diffusion is controlled by reaction at the solid liquid interface [13]. Both VC and Cr_3C_2 are soluble in the cobalt binder. However, VC shows preferential segregation at the WC/Co interface during sintering, whereas Cr seems to be evenly distributed throughout the binder phase [14]. WC grain growth is extremely sensitive to the carbon content. High C contents lead to abnormal grain growth even in the presence of VC. Uncontrolled WC grain growth is also found for a heterogeneous distribution of the inhibitor in the powder mixtures, the problem being more critical for lower cobalt contents [7].

Although, at present, Sinter HIP is routinely applied to ultrafine hardmetals, few data are published concerning the evolution of properties with the parameters of the Sinter

HIP cycle. Recently, it has been found that grain growth and subsequently hardness are very sensitive to Sinter HIP temperature (Fig. 4) [11].



(a) (b)



(c)

Fig.4. SEM micrographs corresponding to ultrafine WC-7wt.%Co-0.4VC-0.4Cr_3C_2 hardmetals processed by Sinter HIP: (a) Vac. Sinter ≅ 1400ºC-1h + HIP ≅ 1200ºC, (b) Vac. Sinter ≅ 1400ºC-1h + HIP ≅ 1400ºC. A pressure of 155 MPa and a dwelling time of 1 h were used in HIP treatments and (c) Vickers hardness as a function of HIP temperature.

The higher hardness and lower grain size of the samples HIPed at higher temperature cannot be explained by simple dissolution-reprecipitation phenomena and could be related to the activation of coalescence mechanisms. At 1200ºC, cobalt is a viscous solid, which cannot transmit the isostatic pressure as effectively as it does in liquid state (i.e. at 1400ºC). With cobalt in viscous state, HIPing probably induces the approximation of WC-WC adjacent grains, which enhances coalescence phenomena through Co thin film migration. On the contrary, at 1400ºC, the approximation of WC adjacent grains is limited by the effective transmission of the high isostatic pressure through the liquid phase.

Pressure assisted technologies alternative to Sinter HIP are under current research for densification of nanosized powders in the solid state regime. In this regard, it is worth mentioning the results obtained with glass encapsulated HIP [16,17]. This procedure allows full densification of WC-Co powders mixtures based on nanosized WC powders at temperatures as low as 1000ºC. Glass encapsulation is the key to successful application of isostatic pressure at such temperatures. It is found that the hardness of compositions without GGI increases substantially as the HIP temperature decreases, with the temperature limit mentioned above (Fig.5).

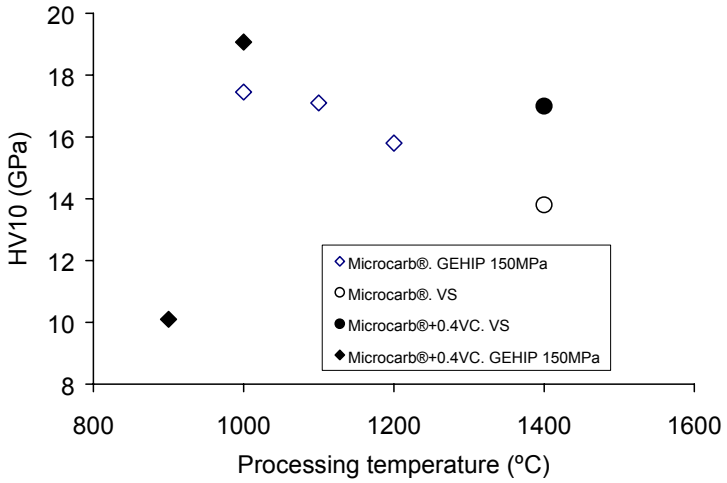
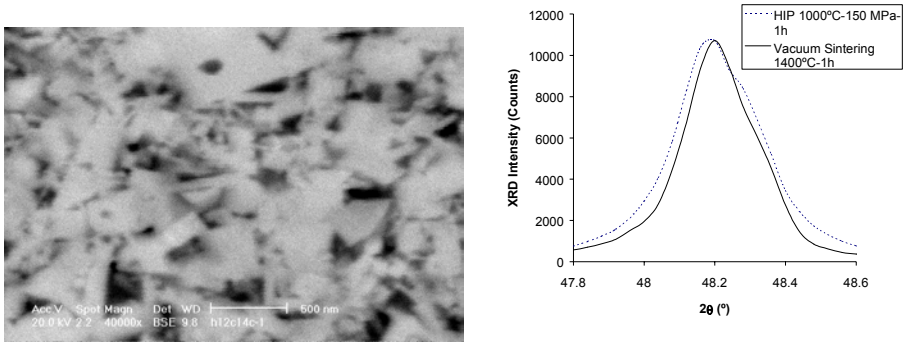


Fig. 5 WC-10%Co. (WC nanosized powder) Vickers hardness (HV10) vs. HIP temperature.

These data confirm that grain growth inhibitors are still effective at temperatures well below the eutectic point of the WC-Co system, a result consistent with the lower shrinkage activity shown in Fig. 3b. Although a relatively high fraction on nanosized WC grains is found in the microstructure of these materials, these experiments confirm that abnormal grain growth is already present at 1000ºC even in the presence of GGI (Fig. 6). Therefore, bimodal WC grain size distributions are obtained with WC mean grain size around 0.2-0.3 □m [17]. So far, this seems to be the limit for the minimum WC grain size in hardmetals.

Finally, sintering by microwaves or current pulses (field assisted sintering, FAST) have also been applied to consolidate WC-Co materials with the aim of controlling WC grain growth by using high heating rates (>200ºC/min.) and short dwelling times. Materials produced by microwave sintering have lower WC grain sizes for the same processing temperatures due to the higher heating and cooling rates. However this technology is far from industrial use, since a susceptor material (typically SiC) is needed around the compacts for efficient heating [6]. Preliminary results on field assisted sintering of hardmetals show that this approach does not lead to homogeneous microstructures, since high temperature gradients are produced during heating. In addition, short

processing times do not allow enough diffusion to homogenize the C content through the binder phase [18].



(a) (b)

Fig. 6 (a)SEM micrograph of WC-10%Co. (WC nanosized powder) GEHIP ≅ 1000ºC-150 MPa-1h and (b) XRD peak broadening due to the presence of nanometric WC grains (Mean WC crystallite size from Scherrer law: 0.124 μm).

Apart from the development of finer WC grades, other research activities are focused on the control of WC grain morphology for increasing toughness [19]. These works are based on the fact that corners of faceted WC grains act as stress concentrators and are potential sites for crack nucleation. As powder production parameters can be tailored to get rounded particles, the main issue is to avoid anisotropic growth during sintering. This has been partially achieved by the addition of VC and/or Cr_3C_2. This approach is being applied to "extra coarse" grades with average WC grain sizes higher than 6 μm with application in mining industries where high toughness is required (Fig. 7).

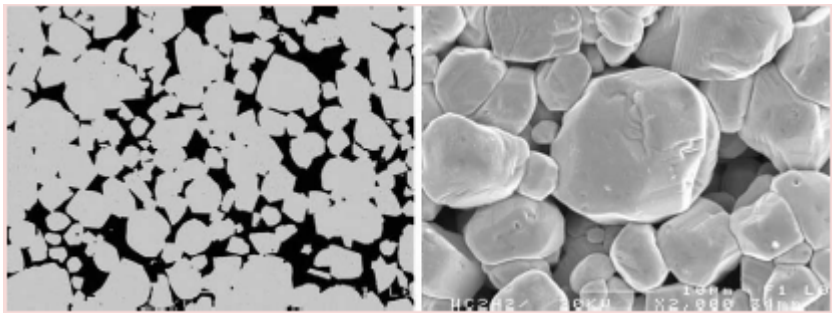


Fig. 7 WC/10Co hardmetal with rounded WC grains (addition of 0.5 wt% VC);alloy with 14 μm WC grain size. (a) hardmetal microstructure and (b) acid-leached WC grains [19].

Additional investigations are still carried out for developing metallic binders alternative to cobalt. Fe-rich (BCC) binders are known to increase hardness, toughness and strength compared to Co bonded hardmetals [20,21]. On the other hand, Co-Ni-Fe (FCC) alloys with higher Co content lead to materials with improved corrosion and oxidation resistance [22]. This is still a subject of interest not only because of cost reduction reasons but also due to the excellent thermal fatigue resistance of these alloys [1]. Other basic compositional changes observed in conventional hardmetals are related to the

decrease of TiC, TaC and NbC contents which appear less necessary since the dramatic improvements in wear resistance obtained by hard coatings.

Advances in cermets

Cermets differ from hardmetals in that the main hard phase constituent is not WC but TiC, TiN or Ti(C,N) with Ni as the binder phase. The development of such materials have been mainly driven by the higher availability of these powders, less subjected to high price fluctuations common in Co and WC powders. TiC-TiCN cermets present higher wear resistance than WC-Co cemented carbides, but lower fracture toughness and thermal shock resistance. These properties are specially suited for finishing operations on steel (i.e. low feed, high cutting speed) [23]. In addition, cermets present higher edge strength and sharpness which are particularly useful for machining soft adhesive alloys and the machining of thin walled items. The toughness of cermets has been dramatically improved over the years by the development of new alloys and processing technologies. Starting from first TiC-Ni/Mo materials, introduced in the early 1960's, main breakthroughs have been the discovery of the spinodal decomposition of (Ti,Mo)(C,N) with an outstanding toughening effect [24] and the addition of several carbides (i.e. WC, Mo_2C, VC, (Ta,Nb)C,etc) for improving sinterability and hot hardness [25]. The binder phase has also been modified by alloying Ni with Co and Al in order to improve hot creep resistance by precipitating Ni_3Al based intermetallics [26].

Recent developments on Ti(C,N) cermets have followed the trends of WC-Co cemented carbides towards the fabrication of finer grades with higher potential wear resistance. The fabrication of cermets based on Ti ($C_{0.5}$,$N_{0.5}$) nanopowders (Fig. 8) is a difficult task with several issues concerning powder manipulation, efficient oxide removal and Ti(C,N) grain growth control [27,28].

Binder phase selection and the use of rapid consolidation processes (i.e. glass encapsulated HIP and FAST) are under current research. Best Ti(C,N) grain growth control is obtained by using Mo_2C as grain growth inhibitor (Fig. 9).

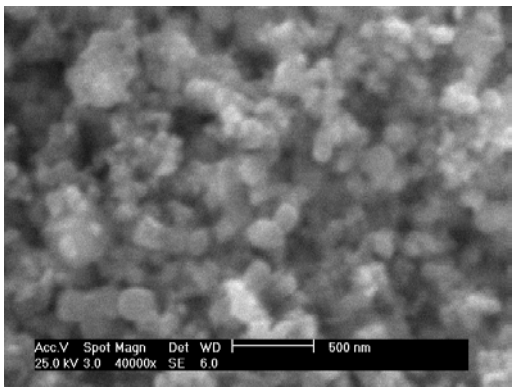
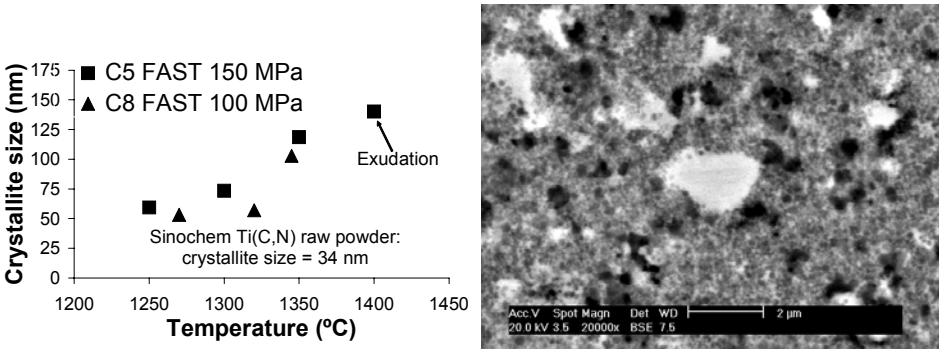


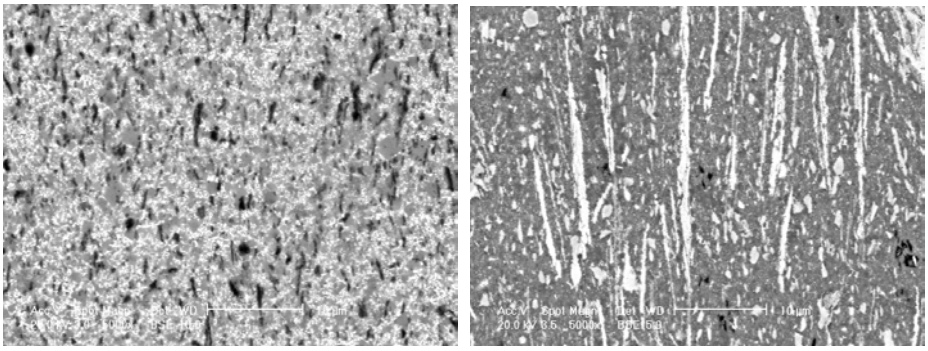
Fig. 8. SEM micrograph corresponding to Ti ($C_{0.5}$,$N_{0.5}$) powders with a BET surface area: 20.5 m^2/g and oxygen content: 3.37wt.%. Crystallite size obtained from XRD peak broadening analysis is 34 nm and mean particle size obtained from BET measurements is 56 nm.



(a) (b)

Fig. 9. (a) Mean crystallite size obtained from XRD peak broadening of cermets processed by FAST. (18vol% binder phase) (C5:21wt%Ni-5wt.%$TiAl_3$ and C8: 26wt%Ni-20wt.%Mo_2C) and (b) SEM micrograph of a Ti(C,N)- 26wt%Ni-20wt.%Mo_2C cermet obtained from nanosized powders and processed by GEHIP(1350ºC-200MPa-1h).

The addition of ultrafine nickel powders and oxygen getter additives ($TiAl_3$) are observed to improve densification by inducing a better distribution of the binder phase (Fig. 10). Otherwise, the spreading of the metallic binder around Ti(C,N) grains is very limited due to the short processing times and high heating and cooling rates used in FAST (where processing temperatures are kept below eutectic points in order to avoid liquid exudation)



(a)(99% T.D.) (b)(93% T.D.)

Fig. 10. Ti(C,N) cermets processed by FAST (1350ºC -150 MPa - 5 min.) from different powder mixtures (Binder content:18vol.%). (a) Fine Ni powder (mean particle size:0.3 μm) and $TiAl_3$ addition and (b) coarse Ni powder (m.p.s.: 3 μm) and no $TiAl_3$ added.

It is worth noting that, though dense, these cermets present a high volume fraction of (Al,Ti) oxides embedded in the microstructure (particles in black contrast in Fig. 10a). These are formed by "in situ" reduction of powder oxides carried out by Al additions. Mechanical properties of these cermets are still below those of similar WC-Co commercial grades (Fig. 11). However, these low density hard materials present high potential for applications such as valves, seals or bearings, where the inertial loads

developed in these heavy rotating or reciprocating tribological components are critical for wear induced failure.

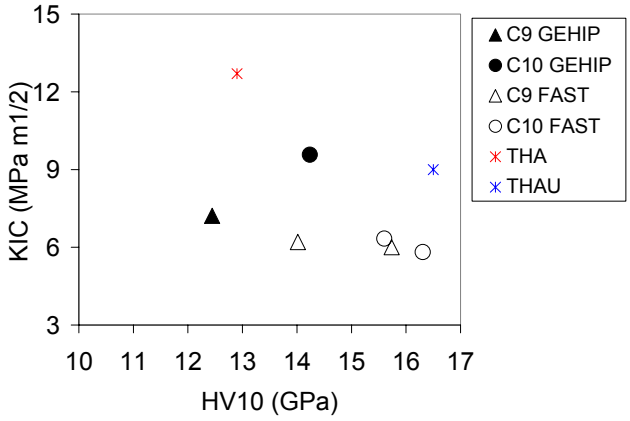
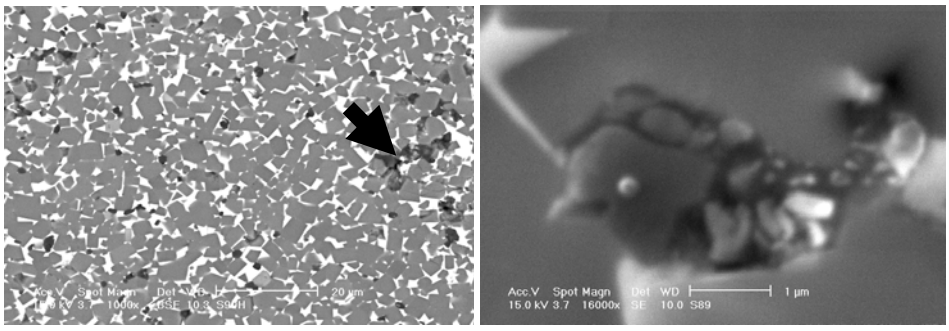


Fig. 11. K_{IC} vs. HV10. Comparison between Ti(CN) cermets and WC-Co materials.

Titanium diboride (TiB_2) has also been extensively studied as a suitable candidate for producing cermets, since it is harder and presents higher specific stiffness than WC, TiC or Ti(C,N) [29]. However, in the past its applicability was restricted by its brittleness and poor sinterability [30]. The key for producing tough TiB_2 cermets has been the design of binder alloys (based on Fe, Ni, Ti and Al additions) which are in thermodynamic equilibrium with TiB_2 at the sintering temperatures [31-34]. Fe-based alloys lead to ferritic or austenitic metallic binders depending on the Al content of the material. However, as sinterability and oxidation resistance are concerned, best results have been obtained with Ni_3Al based binders [35,36]. A typical microstructure of these materials is shown in Fig. 12a, where TiB_2 grains appear in grey contrast and the binder phase in white.



(a) (b)

Fig. 12. (a) SEM micrograph corresponding to TiB_2-16vol%Ni3(Al,Ti) cermet and (b) Detail of an alumina agglomerate showing no penetration of the binder phase.

As described in Ti(C,N) cermets, a dispersion of Al oxide particles is found embedded in the binder phase. Although in this case, alumina particles appear more

homogeneously dispersed in the microstructure, some agglomerates are still found, as the one pointed by the black arrow in Fig. 12a, these being important because residual porosity is preferentially found inside them. Recent investigations have shown that these residual pores can be notably reduced by using aggressive milling of the powder mixtures [36]. A higher alumina fraction is found after energetic powder milling but the particle size is reduced and their distribution in the microstructure is more homogeneous than that observed after conventional milling (Fig. 13). An additional effect of energetic milling is the significant reduction in the number of TiB_2 grains showing abnormal grain growth (AGG) [37].

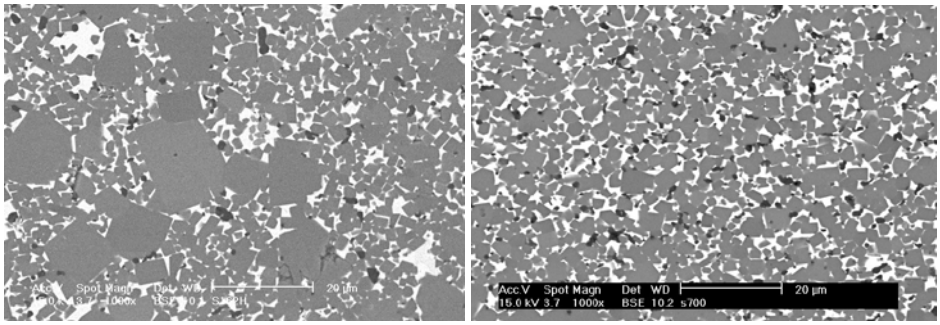


Fig. 13. TiB_2-18vol%Ni_3(Al,Ti) cermet processed by Sinter HIP (1500ºC for 1 h in vac. with subsequent HIP at 1350ºC for 30 min. (a) Powder mixture processed in conventional ball mill and (b) the same material processed by energetic milling.

Abnormal grain growth is a phenomenon also exhibited by WC crystals in hardmetals, which is known to be enhanced at high temperatures and by wide powder particle size distributions. However, the detailed mechanisms are still not well understood [38]. WC additions have proved efficient in controlling TiB_2 exaggerated grain growth during sintering but with a significant loss of sinterability [37].

Fig. 14 shows the excellent combination of hardness and toughness obtained with these refined TiB_2 cermets, clearly out of the range not only of TiB_2 cermets obtained so far but also of commercial WC-Co grades.

Nevertheless, their fracture strengths are still well below those corresponding to "superfine" WC-Co hardmetals (Fig. 15). These data underline the critical effect of the crystal size of the hard phase on the cermet fracture strength. In superfine WC-Co hardmetals the mean WC grain size is around 0.4-0.6 microns, a value 5 times lower than TiB_2 mean grain size in the cermets obtained so far. In each case, the largest defects in the microstructure correspond to the largest WC or TiB_2 grains, provided that porosity is removed by adequate processing conditions. Following this trend, a promising research field is foreseen for TiB_2 cermets, aiming at improving their strength by refining their microstructures.

Present research efforts are on developing ultrafine TiB2 powders [39], which could be applied to the fabrication of such materials. However, further research is required in order to control the higher tendency for AGG expected from these powders in the nanosize range.

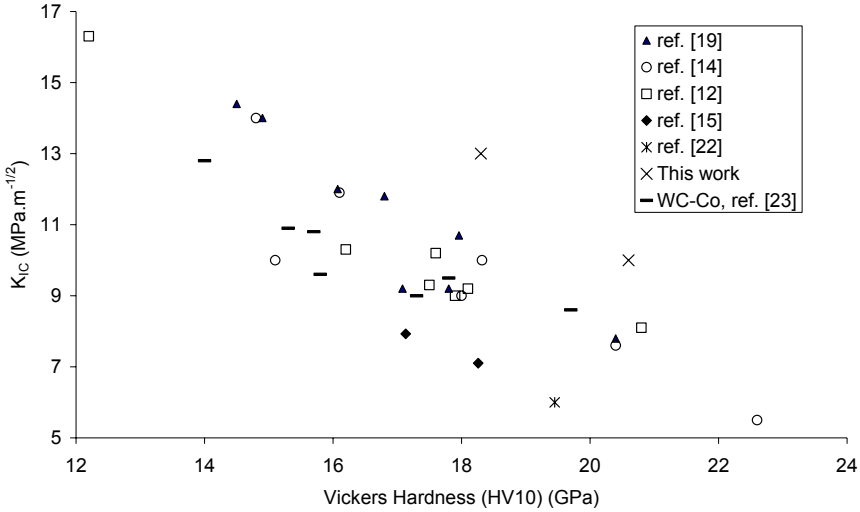


Fig. 14. K_{IC} vs. Vickers hardness corresponding to different TiB_2 based materials. Values of commercial WC-Co hardmetals are also included [data from ref.37]

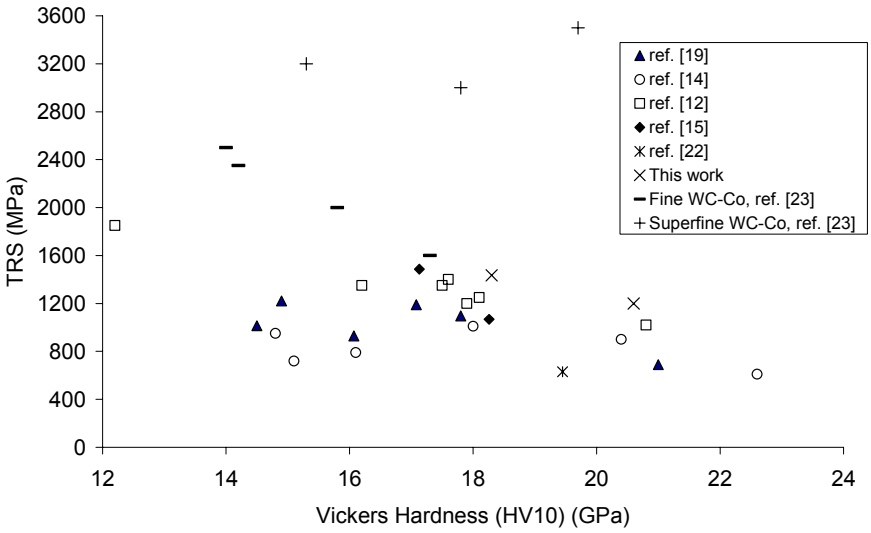


Fig. 15. Transverse rupture strength vs. Vickers hardness corresponding to TiB_2 based materials. Values of WC-Co commercial grades are also included.

CONCLUDING REMARKS

As described in previous sections, high-speed steels and WC-Co hardmetals are the dominant cutting tools materials of today. However, new manufacturing technologies applied to difficult-to-machine materials are increasingly demanding tools with higher wear resistance. From the hardmetals side, research is aimed at producing finer and

finer microstructures. Reliability and uniformity are the key for industrial application of these ultrafine grades, both depending on the precise control of starting materials and the pressing and sintering parameters. With regard to the fabrication of nanosized hardmetals, recent data show that there seems to be a physical limit for the mean WC grain size (around 0.2-0.3 □m), below which no further refinement is possible, even starting from nanosized WC powders or by using solid state sintering consolidation techniques. Cermets based on other carbides or borides are an alternative to WC based cemented carbides due to their higher intrinsic hardness. Up to now, their limitations have been their brittleness and low thermal fatigue resistance in comparison with WC-Co cemented carbides. However, recent developments have led to compositions based on Ti(C,N) or TiB_2 which exhibit enough toughness for being used in some medium-duty applications, especially in those requiring higher edge strength and sharpness. In addition, the lower density of these alloys opens a niche for application where high inertial loads appear on use (i.e. guiding rods for steel wire production, spindles, non lubricated bearings, etc.). Therefore, trends on tool materials development will surely lead to an increased used of alternative tool materials, but in strong competition with improved WC-Co hardmetal grades.

ACKNOWLEDGEMENTS

The European Community (Project GRD1-2001-40737) and the Consejería de Industria of the Basque Government are gratefully acknowledged for the financial support of the works presented in this article.

REFERENCES

1. H. Pastor, EPMA Summer School, San Sebastian, (2001).
2. K. Dreyer and H. van den Berg. Metal Powder Report. Vol. 54, No.4, (1999), 14-19.
3. S. Söderberg, M. Sjöstrand and B. Ljungberg, MPR, April (2001), 24-30.
4. F. Klocke and T.Krieg, Annals of the CIRP, Vol. 48/2 (1999), p. 515-525
5. H. Curtins, Surf. and Coat. Techn. 76-77, (1995), 632-639.
6. K. Rödiger, K. Dreyer, T. Gerdes and M. Willert-Porada, Int. J. of Ref. Met. & Hard Mat. 16 (1998) 409-416.
7. G. Gille, B. Szesny, K. Dreyer, H. Van Den Berg, J. Schmidt, T. Gestrich and G. Leitner, Proc. of the 15th Int. Plansee Seminar 2001. Proc. Vol.2. P/M Hard Materials, (2001), 782-816.
8. W.D. Schubert, A. Bock and B. Lux, Int. J. of Refractories and Hard Materials, 1995, 13, 281.
9. D.F. Carroll, . J. of Refractories and Hard Materials, 1999, 17, 123-132.
10. A. Ordoñez, Doctoral Thesis, University of Navarra. TECNUN, 2004, 5-12.
11. J.M. Sánchez, A. Ordoñez and R. González, Int. J. of Refract. Metals & Hard Mat., (2005). In press.
12. L.E. McCandlish, B.H. Kear and J. Bhatia, US Patent#5352,269.
13. J. Gurland, Trans. Metall., Soc. IME, 1959, 215: 601-608.
14. P. Warbicher, F. Hofer, W. Grogger and A. Lackner, Proc. of the 15th Int. Plansee Seminar 2001. Proc. Vol.2. P/M Hard Materials, (2001), 65-74.
15. R. K. Sadangi, L.E. McCandlish, B.H. Kear and P. Seegopaul, Int. J. of Powd. Metall., 35, no.1, (1999), 27-33.

16. I. Azcona, A. Ordóñez, L. Domínguez, J.M. Sánchez and F. Castro, Proc. of the 15th Int. Plansee Seminar 2001. Proc. Vol.2. P/M Hard Materials, (2001), 35-49.
17. I. Azcona, A. Ordoñez, J.M. Sánchez Moreno and F. Castro, J. of Mat. Sci., 37, (2002), 4189-4195.
18. Mid Term report. EU-Growth Project FAST, G5RD-CT-2002-00732, 2004.
19. K. Brookes, Metal Powder Report, Feb. (2005), 24-30.
20. Prakash L. In: Proceedings of 12th International Plansee, Seminar. Reutte, vol. 2, 1993. pp. 80-109.
21. R. González, J. Echeberría, J.M. Sánchez, F. Castro. J. Mat. Sci., 30, (1995), 3435-3439
22. G. Gille, J. Bredthauer, B. Gries, B. Mende and W. Heinrich, , Int. J. of Refract. Metals & Hard Mat., 18, (2000), 87-102.
23. P. Ettmayer, H. Kolaska, W. Lengauer and K. Dreyer, Int. J. of Refract. Metals & Hard Mat., 13, (1995).
24. E. Rudy, J. Less-Common Metals, 33 (1973), 43-70.
25. H. Doi, Proc. of the Int. Conf. Science Hard Mater., Ed. By E. A. Almond, C.A. Brookes and R. Warren, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 75, Chapter 6,(1986), 489-523.
26. H. Doi and K. Nishigaki, Modern Development in P/M, 11, (1977), 525-542.
27. P. Feng, W. Xiong, L. Yu, Y. Zheng and Y. Xia, Int. J. of Refract. Metals & Hard Mat., 22, (2004), 133-138.
28. M. Alvarez, J.M.Sánchez, J. Etxeberría, L. Bourgeois, G. Barbier and J. Hennicke, Proceedings of 16th International Plansee, Seminar. Reutte, (2005). In press.
29. I. Azcona, J.M. Sánchez Moreno and F. Castro, Powder Metallurgy, Vol. 44, No. 2, (2001), 133-138.
30. H. Pastor: in "Boron and refractory borides", (ed.V.I. Matkovich), Springer-Verlag, Berlin, (1955), 457-493.
31. J.M. Sánchez, M.G. Barandika, J. Gil Sevillano, F. Castro., Scripta Metallurgica et Materialia, vol. 26, (1992), 957-962.
32. M.G. Barandika, J.M. Sánchez, F. Castro, Metal Powder Report, vol. 49, (1994), 10-13.
33. R. González, M.G. Barandika, D. Oña, J.M.Sánchez, A. Villellas, A. Valea and F. Castro. Mat. Sci. and Eng. A. MS A216/1-2, (1996), 185-192.
34. M. G. Barandika, J.M. Sánchez, T. Rojo, R. Cortes and F. Castro, Scripta Mat. Vol. 39. No. 10, (1998), 1395-1400.
35. M.G. Barandika, J.J. Echeberría, J.M. Sánchez y F. Castro. Mats. Res. Bull. Vol. 34. No.1, (1999), 53-61.
36. I. Azcona, J.M. Sánchez Moreno and F. Castro, Powder Metallurgy, vol. 47, iss. 1, (8), (2004), 65-72.
37. I. Azkona ; J.M. Sánchez and F. Castro, Metall. and Mat. Trans. A, vol. 36 A, Feb. (2005),459-466.
38. C.H. Allibert, Int. J. of Refract. And Hard Mat. 19 (2001), 53-61.
39. Y. Gu, Y. Qian, L. Chen and F. Zhou, J. of Alloys and Compounds, 352, (2003), 325-327.

A380 y Airbus España.
Contribución al desarrollo de los Composites

F. de Nicolás López
Head of Design
Centre of Excellence HTP, A380 S19, S19.1 and Belly Fairing
Airbus España.

RESUMEN

El presente trabajo presenta la contribución de Airbus España al desarrollo de los Materiales Compuestos a través de su participación en el desarrollo del A380. Este avión, el mayor avión comercial construido hasta la fecha, supone un paso adelante en este tipo de materiales, no solo debido al incremento porcentual, sino en la complejidad de las estructuras introducidas, los desarrollos necesarios para su fabricación y diseño, así como la optimización y Certificación de los mismos. A través de los distintos componentes bajo responsabilidad de Airbus España se presentarán los desarrollos tanto tecnológicos como desde el punto de vista de diseño y certificación, fijando una clara referencia para futuros desarrollos.

1. A380. PARTICIPACIÓN DE AE

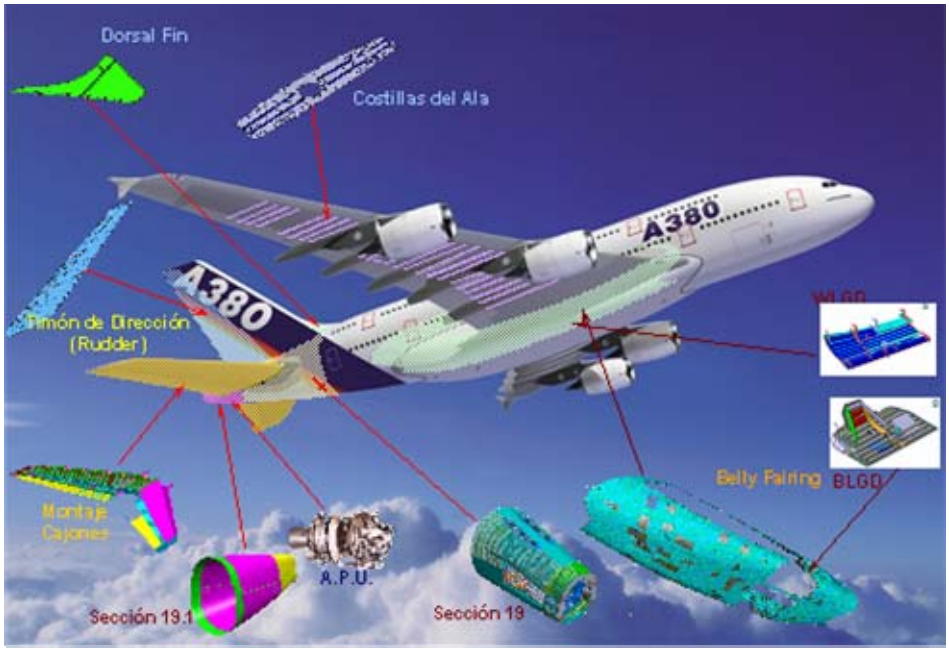


Figura 1. Participación española en el A380

La participación de Airbus España en los modelos previos al A380 estaba centrada básicamente en los Estabilizadotes Horizontales, completando su participación con distintos componentes, como secciones de fuselaje, puertas de pasajeros y trampas de tren de aterrizaje. Con la llegada del A380 la participación en la estructura del avión se elevó hasta un valor del orden del 10% (fig. 1). Este significativo incremento permitió acometer el desarrollo de elementos de Materiales Compuestos que por primera vez se introducían en estructuras primarias, al mismo tiempo que exigía una evolución en aquellos componentes tradicionales.

1.1 Estabilizador Horizontal

La principal evolución en este componente, elemento tradicional en la participación de Airbus España, es el incremento de tamaño, tabla 1 y figura 2, así como la introducción de nuevos conceptos estructurales y métodos de fabricación. Debido al tamaño del mismo ha sido necesario también partir el timón de dirección en dos componente, interior y exterior. Así mismo supone el diseño, fabricación y certificación del mayor tanque de combustible fabricado en materiales compuestos.

Figura 2. Estabilizador Horizontal.

MODELO	Superficie (m2)	Capacidad (l)
A320	31	--
A330/340	72	6250
A340-500/600	98	8400
A380	205	23700

Tabla 1. Tamaños y capacidades de combustibles.

Una importante mejora ha sido la introducción de materiales de modulo intermedio, junto con resinas más tenaces, lo que ha supuesto una reducción significativa en el peso estructural.

La aplicación de RTM ha tenido un incremento significativo desde su aplicación por primera vez en el A340-500/600. Dicha tecnología se ha aplicado en elementos de alta

carga, como los herrajes de borde de salida, encargados de soportar y transmitir la carga proveniente de los timones de altura (figura 3), así como costillas de borde de ataque y otros elementos menores. Esta técnica permite elevar la integración de distintos elementos, reduciendo elementos de unión (peso) y horas de montaje.

Figura 3. Costillas de Borde de ataque y herrajes de borde de salida. RTM.

El concepto estructural seleccionado para los timones de altura y dirección también ha supuesto un paso importante. Partiendo de los primeros paños de timón en laminado sólido del A340-500/600, la solución propuesta para el A380 supone una optimización del mismo, tanto desde el punto de vista de optimización estructural como de concepto de fabricación.

No solo se han producido avances significativos en materiales compuestos de fibra de carbono. Frente al requerimiento de soportar impactos de pájaro en el borde de ataque del estabilizador horizontal se ha propuesto una combinación de distintos materiales que van desde las aleaciones de aluminio en largueros auxiliares, paneles de estructuras sándwich con optimización de caras y núcleos, y Glare en la nariz del borde de ataque. Esta combinación ha pasado de forma satisfactoria los ensayos de certificación, suponiendo un ahorro de peso significativo en dichos componentes (figura 4).

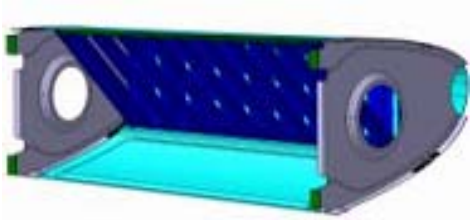


Figura 4. Detalle del borde de ataque.

Desde el punto de vista de diseño, el paso significativo ha sido la optimización de la estructura. Siempre tomando como partida el concepto de Ingeniería Concurrente, donde trabajan conjuntamente y desde el principio las Ingenierías de Diseño y Fabricación,se han desarrollado nuevos conceptos como la combinación de rigidizadores horizontales y verticales en los largueros, incremento de la capacidad de

postpandeo en los revestimientos, optimización de las costillas de tanque con la combinación de embuticiones y rigidizadores, etc.
Todas estas mejoras se han introducido manteniendo al mismo tiempo los estándares de calidad y seguridad, demostrando esta última a través de los análisis y ensayos de desarrollo y certificación, con resultados más que satisfactorios hasta la fecha.

1.2 S19/S19.1

La introducción de los materiales compuestos de fibra de carbono en esta estructura ha sido uno de los pasos más relevantes llevados a cabo en este avión, siendo un hito a nivel mundial como primer fuselaje en fibra de carbono.

Después de numerosos estudios preliminares se tomo la decisión de introducir un nuevo concepto en la parte posterior del fuselaje (S19 y S19.1) aplicando fibra de carbono en los revestimientos y algunos de los elementos internos (figura 5 y tabla 2).

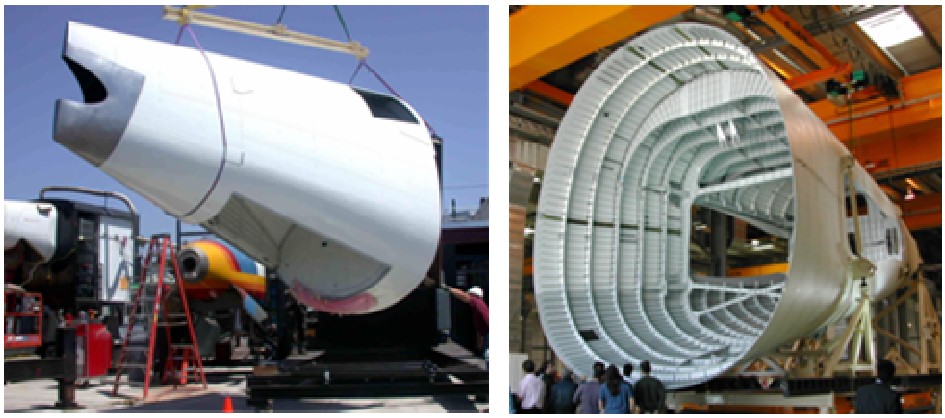


Figura 5. S19.1 y S19.

Largo (m)	5,38
Ancho (m)	3,15
Alto (m)	3,60

Largo (m)	9,46
Ancho (m)	6,16
Alto (m)	6,76

Tabla 2. Dimensiones S19.1 y S19.

Este concepto supone un conjunto de nuevos retos. Desde el punto de vista de diseño supone la introducción por primera vez de elementos de alta curvatura diseñados a pandeo y con cargas claramente biaxiales.

Desde el punto de vista de fabricación supuso un desarrollo con la introducción del Fibre Placement, técnica desarrollada especialmente para la aplicación en superficies de doble curvatura, como es la zona funcional del estabilizador horizontal, figura 6. Otra complejidad adicional es la necesidad de posicionar los larguerillos sobre una superficie no reglada.

La estructura interior de fibra de carbono esta realizada básicamente en RTM, figura 6. Mientras que en los elementos del Estabilizador Horizontal el reto es el diseño de elementos de alta carga estructural e integración de elementos secundarios adyacentes, en la zona posterior del fuselaje consistió en la fabricación de las cuadernas.

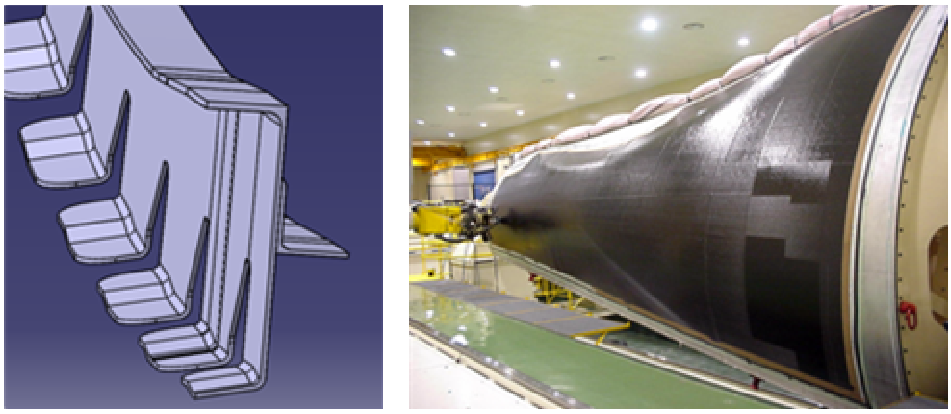


Figura 6. Cuadernas de RTM y Mandril de la S19.

El desarrollo de la S19.1 supuso un reto adicional al tener en su interior la Unidad de Potencia Auxiliar (APU). Debido a las grandes temperatura originadas en su interior surgió la necesidad de seleccionar materiales capaces de mantener sus propiedades a alta temperatura. Materiales Compuestos de fibra de carbono y bismaleimida son los seleccionados finalmente para la zona que forma el alojamiento del APU. La certificación y la adaptación de la fabricación a este nuevo tipo de resinas se ha realizado de forma satisfactoria durante estos años.

La configuración geométrica de esta sección también a supuesto un reto adicional en cuanto a concepto estructural con el consiguiente desarrollo de métodos de cálculo y fabricación, que condujeron finalmente a la mejor combinación posible de larguerillos en diferentes secciones.

1.3 Belly Fairing.

La Belly Fairing constituye una estructura novedosa en cuanto al concepto aplicado y los materiales empleados en la misma, figura 7. Siendo un elemento que normalmente no llama la atención desde un punto de vista estructural, es esencial desde el momento en que en ella se alojan gran cantidad de sistemas básicos para el avión. La dimensiones de la misma no permiten considerarla una mera carena, por más que así se la designe.

Una de las principales cargas que debe soportar son las correspondientes a la deflexión del fuselaje al que está sujeta. Y ahí reside precisamente la novedad, en la introducción de conceptos que permiten minimizar dichas cargas inducidas, pudiendo concentrarse en las provenientes de la propia aerodinámica.

Siendo un elemento dentro del cual se alojan gran cantidad de sistemas del avión, uno de los principales requerimientos aplicados a la misma es la rápida accesibilidad y la posibilidad de sustitución de cualquiera de sus paneles en el menor tiempo posible y

con el menor impacto de retrabajado en caso de sustitución y eliminando útiles de intercambialidad.

Longitud(mm)	31.280
Anchura (mm)	8.620
Altura (mm)	3.740
Superficie (m2)	290

Figura 7. Vista parcial Belly Fairing.

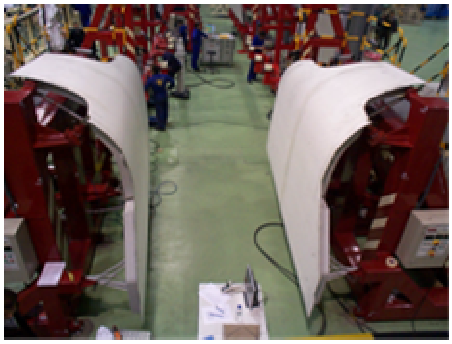
Debido a su gran longitud y superficie de contacto tanto con el fuselaje como con el ala, otro de los principales retos era la reducción de los posibles problemas de sellado aerodinámico, junto con la reducción de la resistencia parásita.

Por último, sin tener en cuenta el enorme esfuerzo en cuanto a la optimización frente al peso, la siguiente mejora en este elemento ha sido desde el punto de vista de montaje e integración en el avión. La definición de puntos de control y la definición de "kits" de montaje a permitido reducir las horas de montaje disminuyendo al mismo tiempo los problemas asociados al mismo, entrando las distintas secciones "como un guante" en las zonas de fuselaje a las que estaban destinados.

1.4 Trampas

El peso de este avión ha supuesto de desarrollo de un complejo sistema de tren de aterrizaje. Este concepto ha dado lugar desde el principio del programa a una serie de ensayos de todo tipo, desde simulaciones para analizar la distribución de carga sobre el

propio pavimento de los aeropuertos como simulaciones de las propias trampas junto con el tren de aterrizaje propiamente dicho, junto con complejos análisis cinemáticos.
Las trampas del tren principal del A380, figura 8, han supuesto la introducción por primera vez en estos elementos del concepto de estructura monolítica como sustitución de la estructura sándwich convencional.



W.L.G.D.

Largo (m)	3,75
Ancho (m)	2,10
Superficie (m^2)	20,20

B.L.G.D.

Largo (m)	4,98
Ancho (m)	2,33
Superficie (m^2)	23,20

Figura 8. Trampas.

Este tipo de construcción permite dotar a las trampas de la rigidez estructural necesaria al mismo tiempo que se eliminan posibles problemas asociados a las estructuras sándwich como por ejemplo la absorción de agua.

Nuevamente el cambio a sido posible gracias a la Ingeniería Concurrente con una perfecta coordinación entre todas las Ingenierías. El concepto de rigidizadores en Omega junto con una distribución adecuada de herrajes de giro y actuador es lo que permite conseguir el objetivo de diseño, sin ningún tipo de penalización en los requerimientos habituales como por ejemplo la tolerancia aerodinámica y el perfecto sellado en condiciones de crucero, siendo para ello necesario un buen conocimiento de la predeformada sin cargas aerodinámicas.

1.5 Costillas de Ala

Las costillas del ala, 23 por semiala, (figura 9), fueron uno de los últimos elementos incorporados a la lista de aquellos diseñados en materiales compuestos.

El concepto de costilla en fibra de carbono no es nuevo, ya que se incorpora en los cajones de torsión de los estabilizadotes desde el momento en que se desarrollaron en fibra de carbono. La novedad estriba en la introducción de este concepto en un cajón de torsión en el que el resto de los elementos esta fabricado en aleaciones de aluminio.

Los desarrollos llevados a cabo han sido múltiples, desde el punto de vista estructural, con la combinación de estructuras metálicas y de materiales compuesto, así como la fabricación de costillas de tamaño y complejidad estructural hasta ahora no manejados, con rigidizadores en distintas posiciones y combinados con agujeros de sistemas y aligeramiento.

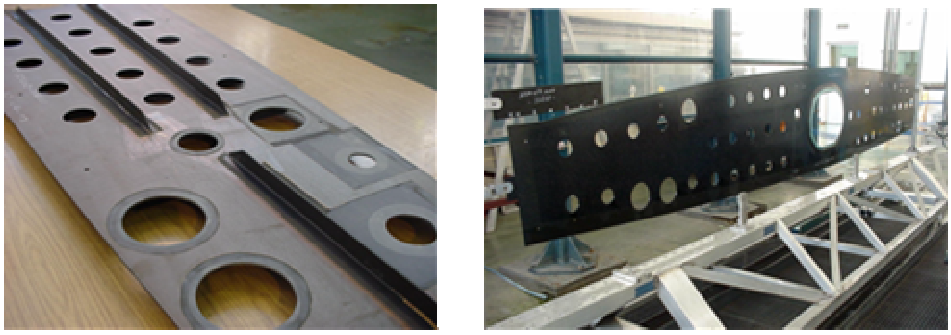


Figura 9. Ejemplos de Costillas.

1.6 Miscelaneos.

Existen distintos elementos en el A380 desarrollados por Airbus España que, aun no teniendo un impacto sustancial desde el punto de vista conceptual y de desarrollo tecnológico, también merecen una mención.

Tal es el caso de la Dorsal Fin, también conocida como “silla de montar”. Desde el punto de vista tecnológico el principal reto es el desarrollo de un elemento de estas dimensiones 4.5mx1.6m. Algo similar ocurre con la carena de sellado entre el Estabilizador Horizontal y el fuselaje en su zona funcional.

Mención especial merece también el diseño y fabricación de los sistemas integrados en los diferentes elementos estructurales. Las estructuras realizadas en Materiales Compuestos introducen sobre los sistemas una serie de requerimientos especiales que deben considerarse e introducen complejidades tanto desde el punto de vista conceptual como de fabricación. Esto es especialmente crítico en el tanque de combustible del estabilizador horizontal y en la sección 19.1.

2. CONCLUSIONES

En los diferentes elementos presentados se ha conseguido un grado de avance significativo, tanto desde el punto de vista de Diseño como desde el punto de vista Tecnológico:

- Se han mejorado los materiales empleados como por ejemplo el uso de materiales de modulo intermedio, aplicación de RTM e introducción de resinas de Bismaleimida en la S19.1.
- Se han mejorado los sistemas de fabricación como por ejemplo el uso masivo del Fibre Placement en las secciones del fuselaje y la aplicación de RTM tanto en los elementos del estabilizador como en las cuadernos de la S19.

- Se han desarrollado métodos de cálculo y obtenido nuevos admisibles de diseño para elementos como los paneles curvos del fuselaje, cajón de torsión del Estabilizador Horizontal, Costillas del Ala, etc.
- Se ha establecido un plan de ensayos correspondiente al desarrollo y certificación de los distintos elementos introduciendo nuevos conceptos que, manteniendo los estrictos requisitos de certificación, permiten obtener significativos ahorros en todos los sentidos.

Y por encima de todo se ha comprobado a lo largo de la fase de desarrollo las ventajas asociadas a la implementación de la Ingeniería Concurrente, utilizada en Airbus España desde hace mucho tiempo. Este concepto es especialmente importante para el caso de los Materiales Compuestos, donde existe una interrelación entre el concepto de diseño, las propiedades de los materiales y los sistemas de fabricación. Todo esto se traduce en las presentaciones realizadas a las Autoridades de Certificación, que abarcan todas las disciplinas que se aglutinan alrededor del producto.

Todos estos trabajos realizados en el entorno del A380 han supuesto un nuevo nivel en de referencia para futuros desarrollos aeronáuticos a nivel mundial.

AGRADECIMIENTOS
La realización de este artículo no podría haberse llevado a cabo sin la implicación de todo el personal de Airbus España en el desarrollo de los componentes del A380, tanto los que directamente estaban implicados en el mismo como los que, asignados a otros programas, siempre han contribuido con sus comentarios a obtener lo mejor en cada instante.

Se agradece especialmente el apoyo y participación de los integrantes del grupo de Diseño, Cálculo y Diseño de Sistemas de Airbus España así como la Ingeniería de Fabricación en la preparación del artículo.

Métodos innovadores de inspección de estructuras de materiales compuestos

D. L. Balageas
Departamento de Mecánica de Estructuras y de Daños, Oficio Nacional de Estudios y Investigación Aerospaciales, Châtillon, Francia

RESUMEN

Se presenta un panorama de métodos recientemente aparecidos en el dominio de la Evaluación No Destructiva y de la Monitorización de Salud Estructural de las estructuras de materiales compuestos. A pesar de estar basada principalmente sobre los desarrollos realizados en el ONERA, se intenta dar una visión general de las técnicas y de sus evoluciones recientes. Son presentadas las técnicas de ultrasonidos, óptica, termografía y de radiaciones electromagnéticas. Se insiste en particular sobre el interés de mezclar técnicas perteneciendo a dominios distintivos para disponer de nuevas técnicas híbridas como la vibrotermografía ultrasónica, la visualización de campos ultrasonidos por medio de la shearografía, o la técnica EMIR mezclando micro-ondas y lock-in termografía.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos, por la complejidad de sus estructuras y los problemas específicos de cumplimiento, necesitan a veces del desarrollo de nuevos métodos de Evaluación No Destructiva (END). Por otra parte, el modo de fabricación de los composites permite fácilmente implementar en ellos sistemas de Monitorización de Salud Estructural o MSE, es decir de END totalmente integrada en la estructura y la acompañando durante su vida entera. Estructuras en composites pueden ser igualmente equipadas por sistemas intermedios entre END y MSE, en los cuales parte del sistema (por ejemplo los excitadores) está integrada en la estructura durante la fabricación, la parte restante (por ejemplo medios de visualización) siendo utilizada del exterior durante los períodos de mantenimiento. Tal solución puede ser llamada Evaluación No Destructiva de Estructuras Cooperativas o ENDEC.

En este artículo se presenta un panorama de métodos nuevos e innovadores que pueden ser utilizados tanto en END que en ENDEC o MSE. Esos métodos que pertenecen a disciplinas tan diferentes como la óptica coherente, la radiometría infrarroja, la propagación de ultrasonidos o la propagación de micro-ondas, son los siguientes :

- la termografía infrarroja foto-estimulada,
- el método EMIR (ElectroMagnético-InfraRrojo),
- la vibrotermografía ultrasónica,
- la visualización de ultrasonidos por la shearografía,
- los métodos acusto-ultrasónicos,
- el método electromagnético híbrido.

Las dos primeras técnicas pueden ser utilizadas en END, las dos siguientes en END y en ENDEC, la penúltima en ENDEC y MSE, y la última en MSE y END. Para cada una

de ellas, se da el principio, seguido de unas aplicaciones permitiendo evaluar su interés y originalidad comparativamente a otras técnicas más conocidas. Esas aplicaciones son principalmente basadas sobre trabajos realizados en el ONERA.

El formato, necesariamente limitado de este artículo, no permite dar muchas info.-maciones acerca de tantas técnicas. Por eso, se da un número importante de referencias a fin que el lector interesado pueda hallar fácilmente las publicaciones importantes

2. TERMOGRAFÍA INFRARROJA FOTO-ESTIMULADA

La termografia infrarroja foto-estimulada es ciertamente la mas establecida de las técnicas de END aquí presentadas (Maldague 2001). Sus bases son trabajos de radiometría fototérmica consistiendo en seguir la evolución de la temperatura superficial de un cuerpo durante o después de un depósito de energía radiativa para hacer un diagnóstico. Se puede utilizar depósitos impulsivos o modulados. Se puede mencionar aquí los trabajos precursores de Nordal (1979) para la radiometría modulada y los de Carlomagno et al. (1976), Beaudoin et al. (1985), Kuo et al. (1988) por la utilización de cámara infrarroja con demodulación de la señal (lock-in termografía). Tratándose de los depósitos impulsionales, se debe mencionar la utilización precoz de cámaras infrarrojas en los años 70 (Lawson et al., 1970) y 80 (Vavilov et al.1982), y los trabajos cuantitativos de Cielo et al. (1984), Balageas et al. (1986).

Ambos métodos tienen sus ventajas y inconvenientes. El método modulado, con las imágenes de fase, no tiene problemas de normalización debidos a la heterogeneidad inevitable de la energía entrando en el material, pero se necesitan varios ensayos cuando la profundidad a la cual se halla el defecto es desconocida. Además, la interpretación no es sencilla. Al contrario, el método impulsivo permite hallar rápidamente un defecto de profundidad desconocida y la interpretación es mas sencilla, pero un normalización de las imágenes es necesaria y delicada. No obstante, el método impulsivo permite establecer fórmulas explícitas entre el tiempo de ocurrencia y la amplitud del contraste térmico en un área dañada y los parámetros definiendo el defecto (delaminación o despegue): profundidad y resistencia térmica equivalente (Balageas et al. 1987). El método mas exacto es obtenido cuando esa identificación se hace a partir del contraste naciente (Krapez et al. 1994) y no a partir del contraste máximo utilizado por la mayoría de los experimentadores, como lo demuestran las curvas de sensibilidad de la fig.1. Con esa técnica es posible, a partir de la evolución de temperatura superficial registrada por la cámara después del impulso, de calcular, píxel por píxel, une imagen graduada en profundidad semejante a un D-scan ultrasónico (fig. 2).

Hay que mencionar también una tercera posibilidad que consiste en hacer un ensayo con une iluminación impulsiva y tratar el termograma por análisis de Fourier. Así, es posible obtener, para diferentes frecuencias, imágenes de fase que no necesitan normalización. Se describe ese método, llamado “pulsed phase thermography” en la referencia (Ibarra-Castanedo et al. 2004).

Así, existen varias técnicas de identificación. Es interesante compararles. La referencia (Vavilov et al. 1998) presenta resultados interesantes de un trabajo de tipo “round-robin” al cual contribuyeron seis laboratorios.

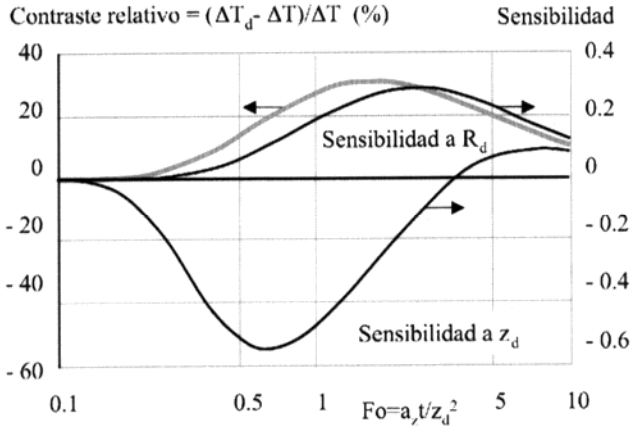


Fig. 1 - Sensibilidad del contraste relativo a la profundidad z_d y a la resistencia térmica equivalente R_d del defecto, de tipo delaminación o despegue, versus el Nombre de Fourier (tiempo adimensional, donde a_z es la difusividad del material)

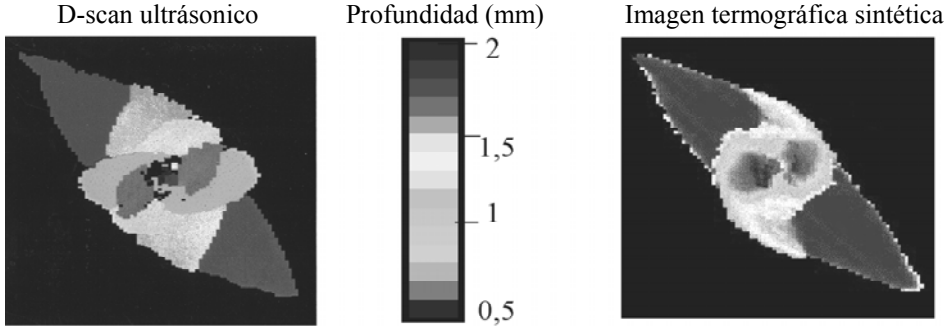


Fig. 2 – Comparación entre los ultrasonidos y la termografía estimulada impulsiva : caso de una multidelaminación de impacto en una placa de C/epoxy.

Los trabajos mencionados arriba conciernen los materiales compuestos poco conductores del calor (carbono-resina o vidrio-resina). Para los composites mas conductores, es necesario desarrollar otros modelos conduciendo a métodos de identificación diferentes. Así, es posible caracterizar varios tipos de defectos en composites C-C o C-SiC (Delpech et al. 1992). La fig. 3 presenta una validación de la técnica termográfica por comparación a una técnica totalmente diferente (retrodifusión Compton). La estructura inspeccionada era una protección de alta temperatura del vehículo Hermes, presentando varios daños después de un ensayo en el horno solar de Almería.

3. TÉCNICA ELECTROMAGNETICA-INFRARROJA (EMIR)

La atenuación de la señal relativa a defectos profundos en ensayos con el método precedente es debida al proceso mismo de difusión del calor. Un remedio puede consistir en depositar la energía de estimulación dentro del material y no únicamente a

la superficie. Por eso se puede utilizar fotones de dominios por los cuales el composite es

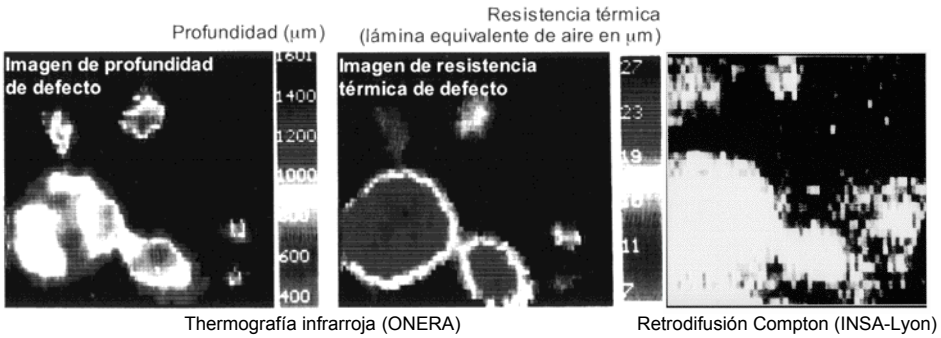


Fig. 3 – Validación de la termografía infrarroja estimulada impulsiva por comparación a una imagen por retrodifusión Compton de una estructura en C-C y C-C impregnado de SiC (fuente : Delpech et al. 1992).

semitransparente. Eso es posible con las micro-ondas. No obstante, queda el trayecto defecto-superficie para el cual la difusión térmica atenua la señal e introduce efectos tridimensionales (difusión lateral). El método EMIR (ElectroMagnético-InfraRrojo), desarollado esencialmente para hacer imágenes de campos electro-magnéticos (Balageas et al., 1998), trae un remedio a este problema.

El método EMIR necesita la utilización combinada de un film delgado (decenas de μm) de conductividad eléctrica controlada y de una cámara infrarroja. Una parte del campo eléctrico esta absorbida y convertida en calor (transformación foton-calor), alzando la temperatura del film. La cámara hace une imagen de la distribución de la aumentación de temperatura del film, la cual esta equivalente a la distribución de intensidad del campo eléctrico en el plano del film. El método puede ser aplicado a la END como visto en la Fig. 4a, el film estando colocado cerca de la superficie de la estructura iluminada por una fuente micro-onda. La efectividad del método EMIR, comparada a aquélla de la termografía estimulada por micro-ondas, aparece en la Fig. 4b, donde se nota que la imagen del defecto interno es mucho mejor con EMIR aunque la densidad de potencia incidente sea cerca de diez veces mas pequeña.

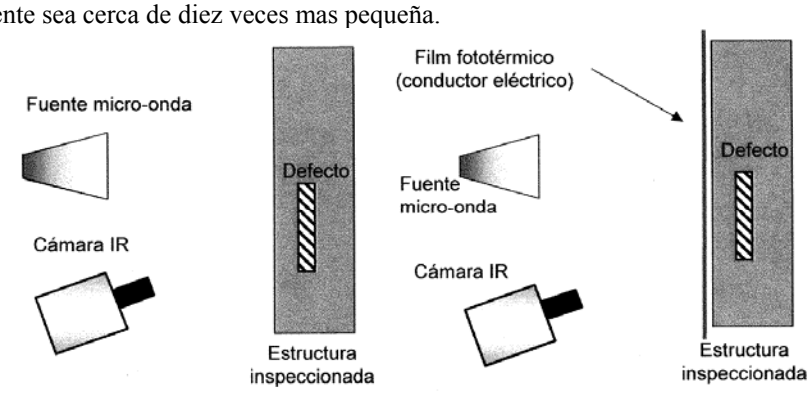
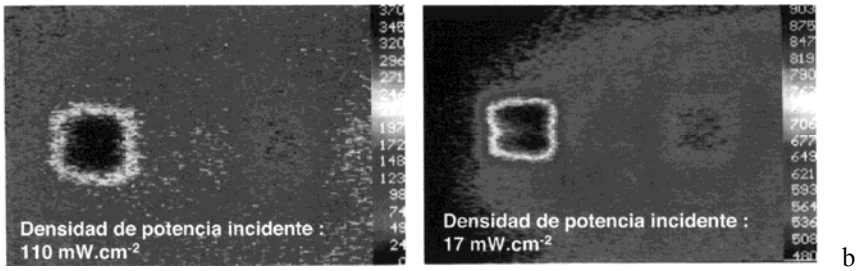


Fig. 4a – Comparación entre la termografía estimulada por micro-ondas (izquierda) y el método EMIR. Principio de ambos métodos (derecha).



b

Fig. 4b – Comparación entre la termografía estimulada por micro-ondas (izquierda) y el método EMIR (derecha). Detección de laminas de acero (50 μm x 20 mm x 20 mm) insertadas a 1,9 y 3,8 mm de profundidad dentro de un composite vidrio-resina cargado de Carbono (fuente : Balageas et al. 1998)

Este método no es conveniente para la detección de daños de tipo delaminacion o despegue. Al contrario, permite detectar fácilmente variaciones locales de conductividad eléctrica o de permitividad dieléctrica (Balageas et al. 2000). Así, se puede localizar áreas con ingestión de líquidos (Fig. 5) o áreas de permitividad anormal (Balageas, 1996).

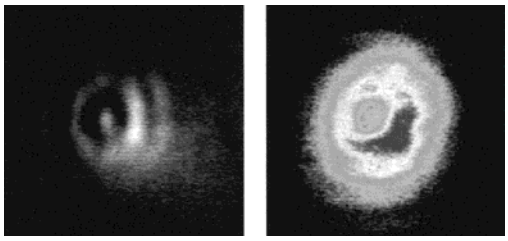


Fig. 5 – Detección de agua dentro de un composite sandwich dieléctrico por el método EMIR (fuente : Balageas et al. 2000)

4. VIBROTERMOGRAFÍA ULTRASÓNICA

Como el calor es la forma degradada de todas la energías, es posible con la termografía hacer imágenes de fenómenos físicos muy diferentes. Así, cuando los ultrasonidos interactuan con ciertos defectos dentro de un material, se produce calor. Tal fuente de calor produce un campo térmico que puede ser detectado a la superficie por la cámara termográfica. Naturalmente, las elevaciones de temperatura producidas quedan muy débiles y perdidas en el ruido. Para detectar la señal es necesario hacer una modulación de amplitud de los ultrasonidos a muy baja frecuencia (< 1 Hz) y cumplir una demodulación de la señal térmica con un sistema termográfico llamado “lock-in”. Tales sistemas son utilizados para hacer imágenes de tensiones gracias al efecto termoelástico (Blanc et al. 1981, Brémont 1995).

La visualización de la interacción de ultrasonidos con defectos se llama vibro-termografía ultrasónica. Los primeros trabajos en este dominio no tienen mas de diez años (Rantala et al. 1996 y 1998) y el método conoce hoy en día un éxito importante.

Casi todos los experimentadores utilizan fuentes de ultrasonidos llamadas "sonotrodes",

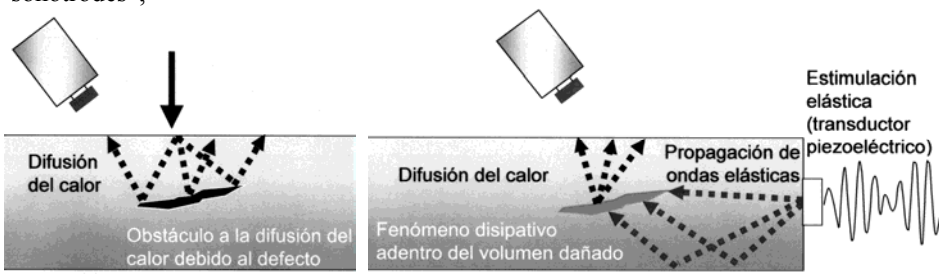


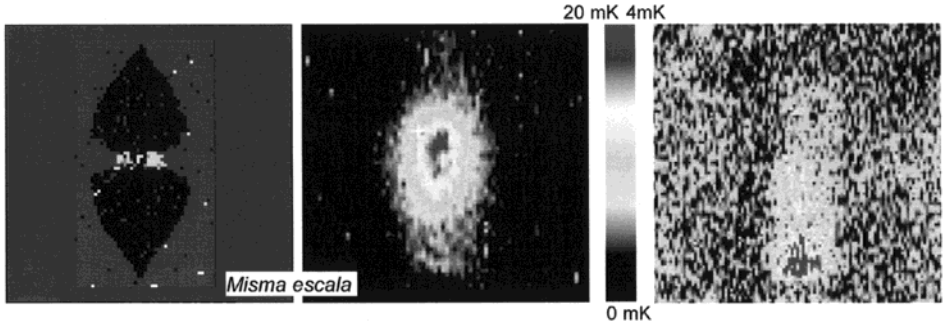
Fig. 6 – Principios comparados de la termografía foto-estimulada (izquierda) y de la vibrotermografía ultrasónica (derecha).

de potencia importante (hasta un kW) produciendo pulsos o "bursts" de unas centenas de ms con frecuencias de unas decenas de kHz. Se muestra en la Fig. 6 el principio del método, comparado a la termografía foto estimulada.

El problema principal del método reside en las altas potencias necesitadas que no permiten estar seguro que la inspección sea realmente no destructiva. En consecuencia es necesario optimizar el tipo de ultrasonidos utilizados. Para estructuras de tipo placas, la solución consiste en el recurso a las ondas de Lamb (acerca de esas ondas, ver por ejemplo : Ewing et al. 1957) que tienen dos ventajas : se propagan a distancias del orden del metro en materiales compuestos con fibras de Carbono y interesan la totalidad de la espesura de la estructura. Krapez et al. (2005) presentan resultados de tal optimización para una placa de Carbono-epoxy conteniendo una delaminación debida a un impacto.

Se presenta en la Fig. 7 imágenes de una delaminación en un composite Carbono-epoxy obtenida en el ONERA (documento no publicado) con este método utilizando ondas de Lamb con potencias del orden del Watt. La forma exacta del defecto no está recobrada, pero el tamaño se compara bien con el D-scan ultrasónico. Además, la sensibilidad es suficiente para detectar un área donde hay una fisuración de la matriz, lo que se ve difícilmente con los ultrasonidos. Se notará la debilidad de la señal térmica, puesto que la amplitud de la parte modulada del campo térmico no sobrepasa 20 mK. No obstante, la sensibilidad del sistema es suficiente (cámara Amber de ondas largas (7-12 μm) con matriz de detectores refrigerados a 77 K y demodulación de 500 imágenes).

Las aplicaciones de la vibrotermografía ultrasónica deberían ir creciendo en los años que vienen.



a **b** **c**

Fig. 7 – Imágenes de una delaminación obtenidas por D-scan ultrasónico (a) y por vibrotermografía ultrasónica (b). Imagen obtenida después de un impacto leve produciendo únicamente une figuración y no delaminación (c). Materiales : placa de composite Carbono-epoxy (0°, 90°).

5. VISUALIZACIÓN DE ULTRASONIDOS POR SHEAROGRAFÍA

La visualización de la interacción de los ultrasonidos con defectos es también posible con otra técnica llamada shearografía, la medición tratando en tal caso sobre la amplitud de las deformaciones superficiales debidas a los ultrasonidos y no sobre el calor generado por los efectos irreversibles producidos. La shearografía es una técnica interferométrica de speckle (Hung 1974, Hung 1989) en la cual la luz coherente reflectada por la estructura inspeccionada no interfiere con una referencia, sino con si misma, gracias a un descalce óptico (optical shear) obtenido por un sistema que puede ser, por ejemplo, un interferómetro de Michelson con un espejo inclinado. Eso permite a la shearografía ser insensible a las vibraciones del ambiente, permitiendo mediciones en medio industrial. De facto, la técnica empieza ser utilizada para END. En tal caso es necesario obtener imágenes de speckle correspondiendo a dos estados diferentes de la estructura. Esta imágenes pueden interferir (post-tratamiento electrónico) produciendo por substracción una imagen final conteniendo como información el gradiente de deformación entre los dos estados en la dirección del descalce. Para producir estos dos estados una estimulación de la estructura es necesaria, que puede ser una depresión (Clarady et al. 1993, Lamarque 1998), una illuminación (Paoletti et al. 1994, Lamarque 1998) o vibraciones. En el último caso, para definir dos estados es necesario hacer une iluminación stroboscópica (Hariharan et al. 1986) con un láser y un modulador acusto-óptico (como mostrado en la Fig. 8). Gordon y Bard (Bard et al. 1998) aplicaron tal técnica a la visualización de ultrasonidos. En este caso, los dos estados de la estructura corresponden a dos momentos de iluminación defasados de 180° respectivamente a los ultrasonidos, y si además el descalce es igual a la media longitud de onda de los ultrasonidos, las ondas vistas por la shearografía son multiplicadas por un factor de 4. La incertitud sobre la amplitud de las ondas es del orden del nanometro. Si el descalce es igual a la longitud de onda, no se ven los ultrasonidos, lo que puede ser interesante en END cuando se quiere ver únicamente la ondas difractadas por el defecto que presentan un diferencia de fase con las ondas incidentes (ver, por ejemplo : Krapez et al. 1999).

El ONERA utiliza particularmente ondas de Lamb para desarrollar nuevos métodos de

END y sistemas de MSE. Por eso, el presente método de visualización ha sido el objeto de varios trabajos de tesis. En particular, es un ayuda muy útil a la comprensión, especialmente cuando la estructura es compleja.

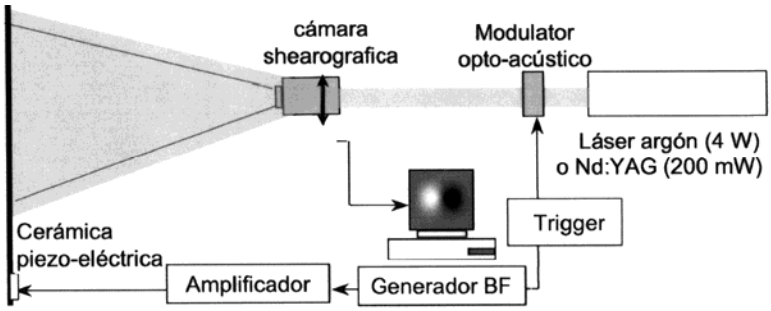


Fig. 8 – Esquema de un dispositivo de shearografía típico para visualización de ondas de Lamb y detección de defectos.

La Fig. 9 presenta la interacción de ondas de Lamb (modo antisimétrico fundamental A_0) con una delaminación en una placa de Carbono-epoxy. La detección y la localización son sin ambigüedad, no solamente sobre la superficie opuesta al impacto, donde el daño es el mas extendido, pero también sobre la superficie donde se produjo el impacto. La interacción se manifiesta por un defasamiento detrás de la delaminación. Se observa también, pero con mas dificultad, una difracción circular alrededor del área dañada (especialmente en la imagen de izquierda). La Fig. 10 (fuente : Devillers et al. 2000) presenta una interacción en una configuración mas compleja : un defecto artificial (ausencia de material) representativo de un despegue entre la piel superior y el núcleo compuesto de espuma de baja densidad. Se nota que hay una interacción solamente al nivel de la piel superior (piel delgada) que permite delimitar el área dañada. No interacción se produce al nivel de la piel inferior, mas espesa, porque sus curvas de dispersión son casi idénticas a la del sandwich entero.

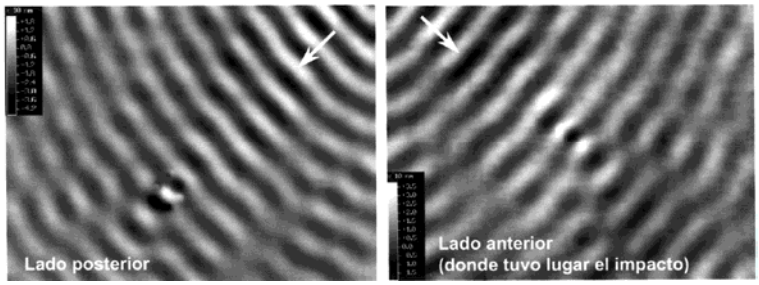


Fig. 9 – Interacción de ondas de Lamb (modo A_0, con frecuencia de 68 kHz) propagándose en una placa de C-epoxy (dimensiones de la imagen : 17 cm x 12 cm) con una delaminación producida por un impacto de 5 J. La potencia inyectada en el piezoeléctrico es igual a 1 W (fuente : Krapez et al. 1999, Taillade et al. 2000).

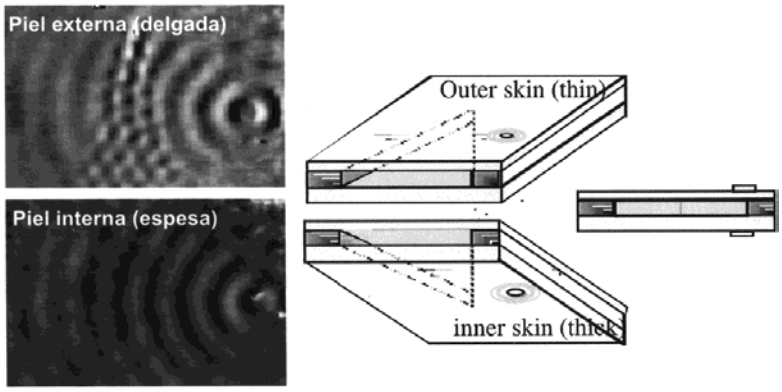


Fig. 10 – Interacción de ondas de Lamb (modo antisimétrico, f = 20 kHz) con un defecto en el núcleo (ausencia de espuma) en un sandwich (pieles de vidrio-resina).

6. MÉTODOS ACUSTO-ULTRASÓNICOS

Las dos técnicas precedentes utilizan la ondas de Lamb. En ambos casos, las ondas son creadas por pastillas piezocerámicas de PZT pegadas sobre la estructura (Fig. 11c). Otra posibilidad, mas adecuada a la realización de sistemas totalmente integrados (MSE), consiste en utilizar también transductores piezoeléctricos como receptores afín de hacer un diagnostico acerca de la salud estructural del material localizado entre el emisor y el receptor. Si, sobre el trayecto de la ondas se halla un defecto, una difracción y una atenuación se producen que permiten detectar el daño y, si se utilizan mas de dos o tres transductores, también se puede hacer la localización.

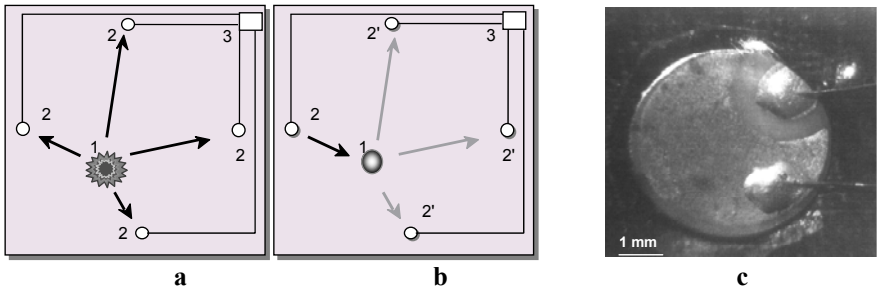


Fig. 11 – Método acusto-ultrasónico : a) método pasivo o de emisión acústica (1: impacto, 2: receptores, 3 : unidad de análisis), b) método activo (1 : delaminación, 2 : emisor, 2' : receptores, 3 : unidad de análisis), c) vista de una pastilla típica de los sistemas de MSE basados sobre este método (espesura de 100 a 200 μm).

Esa técnica, acusto-ultrasónica, esta empleada actualmente en muchos laboratorios trabajando en el dominio de la MSE y dio lugar al primer sistema realmente industrial en el dominio : la SMART (Stanford Multi-Actuator-Receiver) Layer, de Acellent Technologies (Lin 1999, Wang et al. 1999). La figura 11b presenta la esquema de principio de un tal sistema que se puede considerar como "activo". En oposición, el mismo sistema puede ser utilizado de manera "pasiva" (técnica dicha de la "emisión acústica") : cuando se produce un impacto, ondas de varios tipos, de Lamb en

particular, están generadas y se propagan hasta los detectores, permitiendo una detección y una localización mediante un proceso de triangulación. El principio se muestra en la figura 11a.

Se presenta en la Fig. 12 resultados obtenidos por el equipo del ONERA con el método pasivo. La triangulación no se hace a partir de las duraciones de propagación, sino de la energía de la señal registrada por cada uno de los receptores, en una banda significativa del daño (frecuencias de centenas de kHz) (Dupont et al. 1999). Se deduce la ubicación del impacto, asimilado a une fuente ultrasónica, con una incertidumbre del orden del tamaño de la delaminación como se ve en la figura 12b, donde se demuestra igualmente que la ocurrencia de impactos anteriores no deteriora la precisión de la localización. También se estima la amplitud de la fuente acústica que, después de una calibración específica del material, se relaciona a la energía del impacto y finalmente al tamaño de la delaminación (Fig. 12a).

Con el mismo sistema de piezoeléctricos, el método activo fue aplicado para caracterizar delaminaciones existentes (Lemistre et al. 2001). La figura 12 presenta la ubicación de las pastillas de PZT, unas trabajando come emisores, las otras como receptores. La localización se base en la hipótesis que las ondas de Lamb emitidas se difractan sobre el daño. Se utiliza la transformación wavelet pare identificar el modo de esas ondas difractadas, y finalmente por triangulación, se deduce la ubicación del daño. Se obtiene así diversas valores de las coordenadas del daño, correspondiendo a diferentes pares de emisor-detector (Fig. 12b).

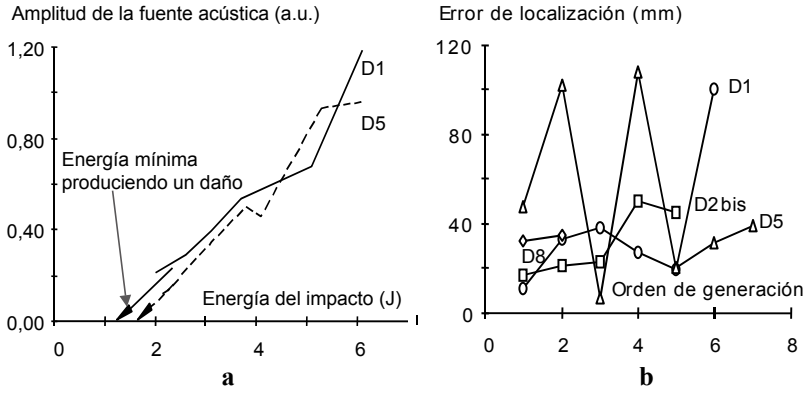


Fig. 12 – Identificación por el método pasivo de la severidad (a) y de la ubicación (b) de las delaminaciones creadas por impactos sucesivos en placas de C-epoxy ortótropos y casi isótropos (fuente : Dupont et al. 1999).

Muchos procesos de identificación para el método activo existen, utilizando la transformación de Fourier (Wang et al. 200), la transformación wavelet (Lemistre et al. 2001, Paget et al. 2003, Sohn et al. 2003, Su et al. 2002…), la técnica de migración (Wang et al. 2003).... No obstante, hay que reconocer que pocos han sido probados con estructuras complicadas. En este caso de interés práctico, se nota una vuelta hacía procesos muy simples como la investigación de las áreas mas absorbantes gracias a la

medición de la absorción ultrasónica para un número importante de trayectos emisor-detector (direct path approach) (Dugnani et al. 2003).

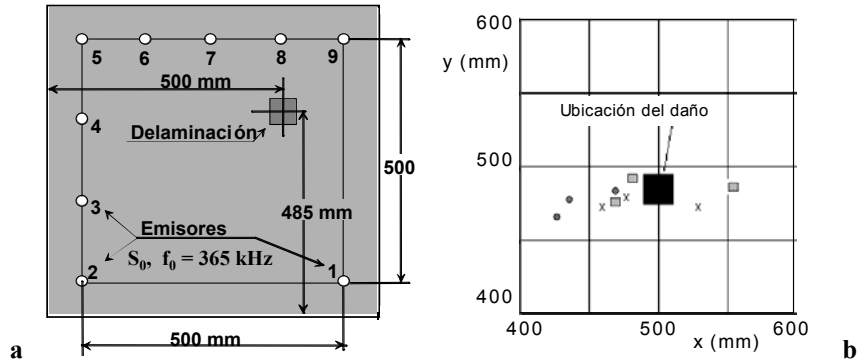


Fig. 13 – Identificación por el método activo (emisores : 1,2,3) de la ubicación (b) de una delaminación en una placa de C-epoxy casi isótropo y comparación a una medición por C-scan ultrasónico (fuente : Lemistre et al. 2001).

7. MÉTODO ELECTROMAGNÉTICO HÍBRIDO

A parte del método EMIR (§ 3), todas la técnicas aquí presentadas intentan caracterizar daños de tipo mecánico (delaminación, figuración, despegue…). La última técnica que se presenta a sido concebida para la caracterización de daños de tipo termoquímico o eléctrico. Se trata de una técnica puramente electromagnética. El principio consiste en someter la estructura a un campo magnético y medir el campo eléctrico resultando de su interacción con la estructura. Por eso se llama técnica electromagnética híbrida (Lemistre et al. 2003). Se puede aplicarla únicamente a materiales un poco conductores de la electricidad, es decir tratándose de los composites, a composites con fibras conductoras como el Carbono. Lo interesante de esa técnica reside en el facto que el campo eléctrico resultante depende al mismo tiempo de la conductividad de la fibras donde se generan corrientes de Foucault y de la permitividad de la resina.

La técnica a sido desarrollada para END y MSE. En el primer caso, se trata de sonda de mano muy simples como presentado en la Fig. 14a. Para la MSE, un dispositivo análogo a la SMART Layer a sido patentado, llamada HELP (Hybrid ELectromagnetic Performing) Layer. Su esquema de principio se presenta en la Fig. 14b.

Los últimos desenvolvimientos (Lemistre et al. 2004, Lemistre et al. 2005) permiten, gracias a la medición de los dos componentes del campo eléctrico en el plano de la HELP Layer, de hacer la determinación cuantitativa de la distribución de conductividad eléctrica y/o de permitividad, constituyendo así verdaderas imágenes eléctricas de la estructura inspeccionada.

Una validación de la técnica consisto en equipar una placa de Carbono-epoxy simultáneamente con una SMART layer colocada dentro del composite durante su fabricación y una HELP Layer pegada después en superficie (Fig. 15a). La placa fue sucesivamente sometida a dos impactos produciendo delaminaciones, y luego a arcos

eléctricos produciendo quemaduras locales. Así, tenemos dos medios de medicion totalement diferentes operando en la misma estructura presentando los mismos daños.

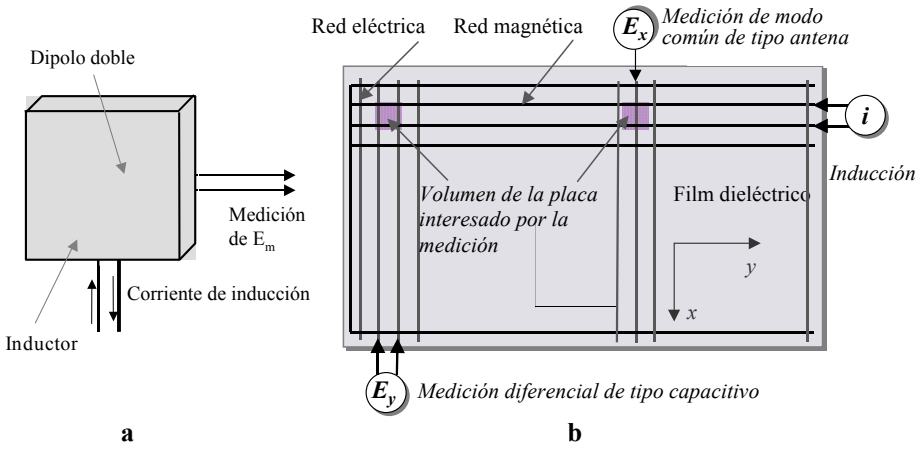
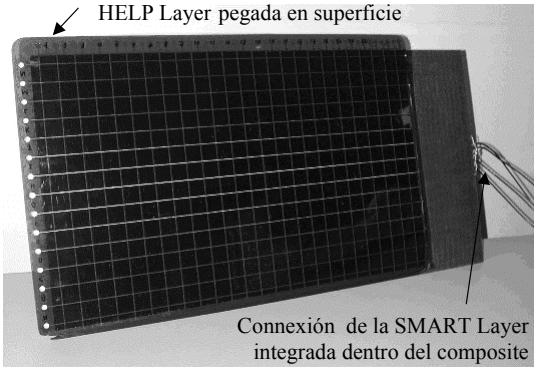


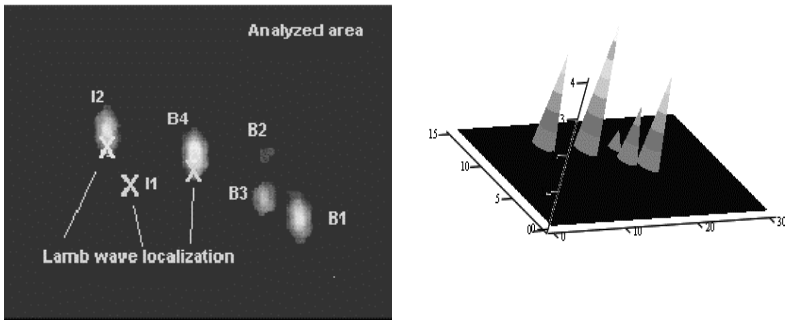
Fig. 14 – Principio del método electromagnético híbrido en sus aplicaciones a la END (a) y al MSE (b), (fuente : Lemistre et al. 2003).

La Fig. 15b presenta los resultados que consisten en una imagen eléctrica sobre la cual se han ajuntado las ubicaciones determinadas por la SMART Layer (cruces). Se nota lo siguitiente :
- Las delaminaciones de impacto son correctamente determinadas por la SMART Layer, pero la HELP Layer no ve el daño generado por el impacto leve. Se puede suponer en este caso que la energía del impacto no es suficiente para romper un gran número de fibras de Carbono, lo que hubiere podido hacer variar suficientemente la conductividad eléctrica local del composite.
- Todas las quemaduras son completamente caracterizadas (ubicación, tamaño y severidad) por la HELP Layer. Con la SMART Layer se ve solamente la quemadura la mas severa, porque por dilatación diferencial, se produjo una delaminación.

Se puede concluir de tal experiencia que las dos técnicas son complementarias. Eso es fortalecido por el facto que la HELP Layer también permite detectar ingresos de líquidos en el composite, fenómeno por el cual el método acusto-ultrasónico no tiene una gran sensibilidad.
En el futuro, se puede imaginar que la tendencia estará en la combinación de varios tipos de sensores en un sistema único de MSE. Así, sobre el mismo film dieléctrico se podría poner redes electromagnéticas, pastillas piezoeléctricas, fibras ópticas… En esa dirección, hay que mencionar el trabajo de LIN et al. (2002) presentando una combinación de pastillas PZT generando ultrasonidos y fibras ópticas utilizadas como detectores.



a



b

Fig. 15 – Validación de la HELP Layer por un ensayo con una placa de C-epoxy equipada también con una SMART Layer (a). Los daños son delaminaciones de impacto (I1 y I2) y quemaduras por arco eléctrico (B1 hasta B4). En (b), imagen eléctrica obtenida con la HELP Layer y ubicaciones de los daños localizados por la SMART Layer (cruces). Fuente : Lemistre et al. 2003.

8. CONCLUSIONES

El presente artículo intenta dar un panorama, no totalmente exhaustivo, de técnicas innovadoras para la Evaluación No Destructiva y la Monitorización de Salud Estructural de las estructuras en materiales compuestos.
Si ahora la termografía foto-estimulada se emplea en muchas aplicaciones industriales, aunque de manera demasiado cualitativa, y las técnicas acusto-ultrasónicas empiezan a ser conocidas por un público cada día mas numeroso, la mayoría de las técnicas aquí presentadas estan aun en los laboratorios. Es el caso en particular de la técnica EMIR, de la vibrotermografía ultrasónica, de la visualización de ultrasonidos por sherarografía y de la técnica electromagnética híbrida. No cabe duda que dentro de una decena de años serán utilizados en la industria. Es el objeto de este artículo hacerle mas conocidas y con ello ayudar a su implementación rápida en el medio industrial.

REFERENCIAS

BALAGEAS, D.L., KRAPEZ, J.-C. y CIELO, P. (1986). Pulsed photothermal modelling of layered materials. *Journal of Applied Physics, 59(2),* pp. 348-357.

BALAGEAS, D.L., DEOM, A.A. y BOSCHER, D.M. (1987). Characterization and non-destructive testing of Carbon-epoxy composites by a pulsed photothermal method. *Materials Evaluation, 45*, pp. 461-465.
BALAGEAS, D., LEVESQUE, P., NACITAS, M., KRAPEZ, J.-C., GARDETTE y LEMISTRE, M. (1996). Microwave holography revealed by photothermal films and lock-in IR thermography : application to electromagnetic materials NDE, *SPIE vol. 2944*, pp. 55-66.
BALAGEAS, D.L. y LEVESQUE, P. (1998). EMIR: a phototermal tool for electro-magnetic phenomena characterization, *Revue Générale de Thermique, 37*, pp. 725-739.
BALAGEAS, D., BOURASSEAU, S., DUPONT, M., BOCHERENS, E., DEWYNTER-MARTY, V. y FERDINAND, P. (2000). Comparison between non-destructive evaluation techniques and integrated fiber optic health monitoring systems for composite sandwich structures, J. of Intell. Mat. Syst. & Struct., 11 (6), pp. 426-437.
BARD,B.A., GORDON, G.A. y WU, S. (1998). Laser modulated phase-stepping digital shearography for quantitative full-field imaging of ultrasonic waves. *J. of Acoust. Soc. Am., 103*, p. 3327.
BEAUDOIN, J.L., MARIENNE E., DANJOUX R. y EGEE M. (1985). Numerical system for infrared scanners and application to the subsurface control of materials by photothermal radiometry. *Proc. SPIE, vol. 590,* p. 287.
BLANC, R. y GIACOMETTI, E. (1981). Infrared stroboscopy – a method for the study of thermomechanical behaviour of materials and structures at high rates of strain. *Int. J. Solid Structures, 17*, pp. 531-540.
BREMONT, P. (1995). La thermographie infrarouge pour voir les contraintes. *Mesures, 673*, pp. 53-56.
CARLOMAGNO, G.M. y BERARDI, P.G. (1976). Unsteady thermography in non destructive testing *en Proceedings 3rd Biannual Information Exchange, St Louis, USA,* pp. 33-39.
CIELO., P. (1984). Pulse photothermal evaluation of layered materials. *Journal of Applied Physics, 56 (1),* p. 230-234.
CLARADY, J.F. y SUMMERS (1993). Electronic holography and shearography NDE for inspection of modern materials and structures, *en Review of Progress in QNDE, 12*, pp. 381-386.
DELPECH, Ph.M., BOSCHER, D.M., LEPOUTRE, F., DEOM, A.A. y BALAGEAS, D.L. (1992). Time-resolved pulsed stimulated infrared thermography applied to carbon-carbon non destructive evaluation, *en Quantitative Infared Thermography QIRT 92, Editions Européennes de Thermique, Paris, France*, pp. 201-206.
DEVILLERS, D., TAILLADE, F., OSMONT, D., BALAGEAS, D. y ROYER, D., 2000). Interaction of Lamb waves with defects in composite sandwich structures, *en Proceedings of the European COST F3 Conf. on System Identification & Structural health Monitoring, Madrid, España*, pp. 629-638.
DUGNANI, R. y MALKIN, M. (2003) Damage detection on a large composite structure, *en Structural Health Monitoring 2003* (Ed. Chang F.-K.) DEStech Publications Lancaster, PA, pp. 301-309.
DUPONT, M., OSMONT., D., GOUYON, R. y BALAGEAS, D. (1999). Permanent monitoring of damaging impacts by a piezoelectric sensor based integrated system, *en Structural Health Monitoring 2000* (Ed. Chang F.-K.), Technomic Publishing Co, Lancaster, Basel, pp. 561-570.
EWING, W.M., JARDETZKY, W.S. y PRESS, F. (1957). Elastic waves in layered media. Mc Graw-Hill, New-York.

HUNG,Y.Y. (1974). A speckle-shearing interferometer : a tool for measuring derivatives of surface displacements. *Optics Communications, 11 (2),* pp. 132-135.
HUNG, Y.Y. (1989). Shearography : a novel and practical approach for non-destructive inspection. *Journal of Nondestructive Evaluation, 8 (2),* pp. 55-67.
KRAPEZ, J.C., LEPOUTRE, F. y BALAGEAS, D. (1994). Early detection of thermal contrast in pulsed stimulated thermography, *Journal de Physique IV, vol. 4, Colloque C7*, pp. 47-50.
KRAPEZ, J.-C., TAILLADE, F., LAMARQUE, T. y BALAGEAS, D. (1999). Shearography : a tool for imaging Lamb waves in composites and their interaction with delaminations, *en Review of Progress in QNDE*, vol. 18a, pp. 905-912.
KRAPEZ, J.-C., TAILLADE, F. y BALAGEAS, D. (2005). Ultrasound-thermography NDE of plates with low power actuators. Influence of the Lamb wave frequency. *A parecer en QIRT Journal, 2 (2).*
KUO, P.K., FENG, Z.J., AHMED, T., FAVRO, L.D., THOMAS, R.L. y HARTIKAINEN, J. (1988). Parallel thermal wave imaging using a vector lockin video technique, *en Photoacoustic and Photothermal Phenomena* (Ed. Hess, P. y Pelzl, J.), Springer-Verlag, Heidelberg, Alemania, pp. 415-418.
LAWSON, W.D. y SABEY, J.W. (1970). Infrared techniques. *Research Techniques in NDT, 1,* pp. 443-479.
IBARRA-CASTANEDO, C. y MALDAGUE, X. (2004). Pulsed phase thermography, *QIRT Journal, 1 (1),* pp. 47-70.
LAMARQUE T. (1998). Caractérisation de délaminages par interférométrie de speckle à cisaillement avec solicitation thermique ou mécanique. *Note Technique ONERA, NT 1998-11.*
LEMISTRE, M. y BALAGEAS, D. (2001) Structural helath moniroring system based on diffracted Lamb wave analysis by multiresolution processing, *Smart Materials and Structures, 10*, pp. 504-511.
LEMISTRE, M. y BALAGEAS, D. (2003). A hybrid electromagnetic acousto-ultrasonic method for SHM of Carbon/epoxy structures, *SHM Structural Health Monitoring, 2(2)*, pp. 153-160.
LEMISTRE, M., PLACKO, D. y BALAGEAS, D. (2004). HELP Layer for electromagnetic SHM of CFRP, *Structural Health Monitoring 2004* (Ed. Boller C. y Staszewski W.), DEStech Publications, Lancaster, PA, pp. 1235-1242.
LEMISTRE, M. y BALAGEAS, D. (2005). Hybrid electromagnetic method for NDE of GFRP and CFRP composite materials, *10th SPIE Int. Symposium on NDE for Health Monitoring and Diagnostics, San Diego, CA. to be published in SPIE Proc. Vol. 5768.*
LIN, M. (1999). Development of a SMART Layer for built-in structural diagnostics, *en Structural Health Monitoring 2000* (Ed. Chang F.-K.), Technomic Publishing Co, Lancaster, Basel, pp. 603-611.
LIN, M., POWERS, W.T., QING, X.L., KUMAR. A. y BEARDS, S.J. (2002). Hybrid piezoelectric/fiber optic SMART layers for Structural Health Monitoring, *en Structural Health Monitoring 2002* (Ed. Balageas D.), DEStech Publications, Lancaster, PA, pp. 614-648.
MALDAGUE, X. (2001). Theory and practice of infrared technology for nondestructive testing. Wiley Series in Microwave and Optical Engineering. John Wiley & Sons , Inc.
NORDAL, P.-E. y KANSTAD, S.O. (1979). Photothermal radiometry. *Physica Scripta, 20,* pp. 659-662.

PAGET, C.A., GRONDEL, S., LEVIN, K. y DELEBARRE, C. (2003) Damage assessment in composite by Lamb waves and wavelet coefficients, *Smart Materials and Structures, 12 (3)*, pp. 393-402.

PAOLETTI, D., SCHIRRIPA SPAGNOLO, G., ZANETTA, P., FACCHINI, M. y ALBRECHT, D. (1994). Manipulation of speckle fringes for non destructive testing of defects in composites. *Optics & Laser technology, 26 (2),* pp. 99-104.

RANTALA, J., WU, D. y BUSSE, G. (1996). Amplitude modulated lockin vibro-thermography for NDE of polymers and composites. *Research in Nondestructive Evaluation*, 7, pp. 215-228.

RANTALA, J., WU, D. y BUSSE, G. (1996). NDT of polymer materials using lock-in thermography with water-coupled ultrasonic excitation. *NDT & E International, 31*, pp. 43-49.

SOHN, H., PARK, G., WAIT, J.R. y LIMBACK, N.P. (2003). Wavelet based analysis for detecting delamination in composite plates, *en Structural Health Monitoring 2003* (Ed. Chang F.-K.) DEStech Publications, Lancaster, PA, pp. 567-574.

SU, Z.Q., YE, L. y BU., X.Z. (2002). Evaluation of delamination in laminated composites based on Lamb wave modes: FEM simulation and experimental verification, *en Structural Health Monitoring 2002* (Ed. Balageas D.), DEStech Publications, Lancaster, PA, pp. 328-335.

TAILLADE F., KRAPEZ, J.-C., LEPOUTRE, F. y BALAGEAS, D. (2000). Shearographic visualization of Lamb waves in carbon epoxy plates interaction with delaminations. *Eur. Phys. J. AP, 9,* pp. 69-73.

VAVILOV, V.P. y TAYLOR, R. (1982). Theoretical and practical aspects of the thermal NDT of bonded structures. *Research Techniques in NDT, 5,* pp. 239-279.

VAVILOV, V.P., ALMOND, D.P., BUSSE, G., GRINZATO, E., KRAPEZ, J.-C., MALDAGUE, X., MARINETTI, S., PENG, W., SHIRAYEV, V. y WU, D. (1998). Infrared thermographic detection and characterisation of impact damage in carbon fibre composites : results of the round robin test, *en Quantitative Infrared Thermography 4 (QIRT'98),* Akademia Centrum Graficzno-Marketinggowe Lodart SA, Lodz, Polonia, pp. 43-52

WANG, C.S. y CHANG, F.K. (1999). Built-in diagnostics for impact damage identification in composite structures, *en Structural Health Monitoring 2000* (Ed. Chang F.-K.), Technomic Publishing Co, Lancaster, Basel, pp. 612-621.

WANG, L. y YUAN, F.G. (2003). Imaging of multiple damages in a composite plate by prestack reverse-time migration technique, *en Structural Health Monitoring 2003* (Ed. Chang F.-K.) DEStech Publications, Lancaster, PA, pp. 658-665.

Fiber Reinforced Sprayed Concrete: Technology, Application, and Performance

Davide Zampini
CEMEX Central Technology VP - Product and Process Development Division
Technology Development Centre, Switzerland

RESUMEN

The current article presents an overview of sprayed concrete technology, the use of fibers in such materials, and a glance into future trends. Emphasis is placed on how the use of fibers in sprayed concrete impact the application process as well as the material's performance in terms of mechanical response and durability. Advantages of fibers in sprayed concrete over traditional steel mesh reinforcement are elucidated. Furthermore, differences between fiber reinforced conventional cast and sprayed concrete are highlighted in terms of evaluation methods, material characteristics, and properties. Technological developments in the area of fiber reinforcement show that the use of different types of fibers (geometry, material, length) and fiber blends can introduce important material improvements.

1. INTRODUCCIÓN

Sprayed concrete has it origins in 1907, when Carl Ethan Akeley invented a pressurized "Cement Gun" to project mortar (Gunite™) onto a wire mesh frame resembling dinosaurs destined to occupy the halls of the Field Museum of Natural History in Chicago, Illinois. Since that very first and specialized application of sprayed "concrete," the technology has undergone a significant evolution as a result of important developments in the area of wet sprayed concrete related to equipment, chemical admixtures, and experience/know-how.

Today the major use of sprayed concrete is for rock support in tunneling and mining operations. During an excavation, the rock mass becomes unstable due to the removal of underlying material through the drilling and blasting process. Consequently, the state of stress within the rock mass is altered as a result of the creation and/or propagation of fractures. Often, the deformability is further complicated by the complex geology and water conditions. Therefore, blocks of rock can suddenly begin to slide, fall, or spall. The application of a sprayed concrete layer stabilizes and strengthens the rock mass through the following mechanisms: a) wedging effect, where the finer pneumatically projected (7-15 m^3/min at a pressure $\geq$ 7 bar) material is squeezed into the cracks, b) arching effect, where the element is completely under compression, c) punching resistance and d) a combination of the mechanisms. The mechanics of rock failure are quite complex, and proper structural support will rely on the sprayed concrete-substrate bond, mechanical properties such as compressive strength, tensile strength, flexural strength, fracture toughness and the thickness of the sprayed layer. Table 1 summarizes the material properties required of a sprayed concrete in tunneling and mining applications. In addition, sprayed concrete is often subjected to severe

curing conditions due to the continuous as well as heavy ventilation and variable relative humidity that is characteristic of tunnels. Furthermore, sprayed concrete typically has a high cement content (350-500 kg/m^3), undergoes accelerated hydration (initial set < 1-4min and final set < 4-8 min), and is sprayed in layers of variable thickness (5-25cm). The aforementioned characteristics of sprayed concrete lead to poor hydration, rapid self-desiccation, and increased drying shrinkage. Therefore, the reinforcement of sprayed concrete is extremely important in order achieve the performance required in field applications. However, sprayed concrete technology is quite unique, because the entire process, which consists of the method of application (spraying equipment), concrete fresh state properties (mix design), and accelerator performance, has to be properly controlled in order obtain the proper performance.

Mode of Loading	Property	Value
Adhesion/Bond	Bond Strength Bond Length	0.5 to 2.0 MPa 30 to 50 mm
Direct Shear	Direct Shear Strength	2.0 to 8.0 MPa
Flexure	Flexural Strength	4.0 to 6.0 MPa
Punching Shear	Punching Shear Strength	2.2 to 2.5 MPa
Compression	Compressive Strength	10 to 40 MPa
Tension	Tensile Strength	1.0 to 4.0 MPa

Table 1. Sprayed concrete performance requirements for different loading conditions (Wood, 1997).

Given the fundamental importance of the application methodology on the sprayed concrete properties, the given article will review aspects related to the technology followed by a review of fiber-reinforcement in sprayed concrete.

2. SPRAYED CONCRETE – THE WET METHOD

The application of sprayed concrete can be executed through two methods, namely the *dry mix method* or the *wet mix method*. The following paragraphs provide a general description of the wet sprayed concrete technology. Emphasis is placed on the latter method of spraying, because currently in most countries it is the preferred method of projecting concrete against a substrate: > 80% of sprayed concrete is wet method.

2.1 The Technology

There are several features of wet sprayed concrete that distinguish and favor it from the dry mix method. The most fundamental difference is that the material sprayed in the wet method is concrete. Consequently, in the wet sprayed method, one has control of the material's fresh state properties such as rheology. Through the use of superplasticizers one can further control the W/C achieve high strengths. One important property that sprayed concrete should possess is good pumpability – the hydraulic pump must be able to homogeneously and continuously convey the concrete from the hopper to the nozzle during spraying (Figure 1). Pumpability of sprayed concrete can be controlled through proper mix design: sand/aggregate sieve line, use of special chemical admixtures (pumping aids, viscosity modifiers, and superplasticizers), or mineral additives such as natural pozzolans, fly ash, silica fume, slag, and/or

limestone. The presence of fibers in concrete obviously complicates the mix design in order to obtain adequate pumpability, and the issue is addressed in section 3.3.

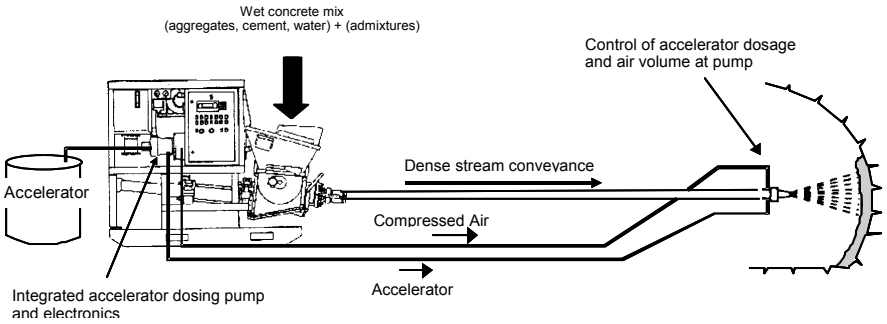


Fig. 1 A schematic diagram of wet spraying equipment and process (Melbye and Garshol, 2000).

Another key factor in successful wet spraying of concrete is the liquid-based set-accelerating admixture or accelerator, which is introduced at the nozzle tip (Figure 1). The set-accelerating admixture must be accurately dosed and able to effectively trigger the immediate reaction of cement. Rapid setting (initial set ~ 2-4 minutes and final set ~ 4-8 minutes) and early age strength development (> 3MPa after 4 hours) enables the proper build-up of concrete layers on the substrate surface.

Stringent requirements on the working environment and the performance of sprayed concrete are additional factors that make wet sprayed concrete more desirable as well as necessary. For instance, with wet sprayed concrete one can significantly reduce dust generation, rebound (i.e. chemically contaminated waste – 30-50% in dry spraying and 5-15% in wet spraying), and control the quality of the concrete (water-to-cement ratio/strength, workability, and homogeneity). Today, wet sprayed concrete has become a well-established and highly advanced technology in civil and mining applications in the construction industry. Recently, rigid guidelines for constituent materials, concrete composition requirements, durability requirements, and mix composition, execution of spraying, final product requirements, test methods, quality control, health and safety have been established by EFNARC, CEN, and the Austrian Concrete Association for wet sprayed concrete applications.

2.2 Wet Sprayed Concrete Mix Design

The concrete used in wet sprayed applications can consume between 350-500kg/m^3 of cement, which is greater than what is typical conventional cast concrete the cement consumption: 250-350 kg/m^3. Often, silica fume as well as other types of mineral additions (primarily fly ash) is also part of the mix design. Typically silica fume is added in the range of 10-40 kg/m^{3}and fly ash 20-120 kg/m^3. Aggregate and sand make up approximately 1500-1700 kg/m^3 of concrete composition. Details of the aggregate/sand size range and granulometry are given in the graph of Figure 2. Prior to spraying, the following types of chemical admixtures may be utilized in the concrete to impart the desired fresh state properties: superplasticizers (increase the flow), pumping aids, curing agents, and retarders (prolongation of open time). All of the components are combined to give a concrete that has a water-to-cement ratio ranging between 0.40 and 0.50. The most important property of the concrete is related to rheology, because

this ensures that the material can be sprayed – good flow (15-22 cm slump; DIN flow table = 500-600 mm), workability retention, and pumpability.

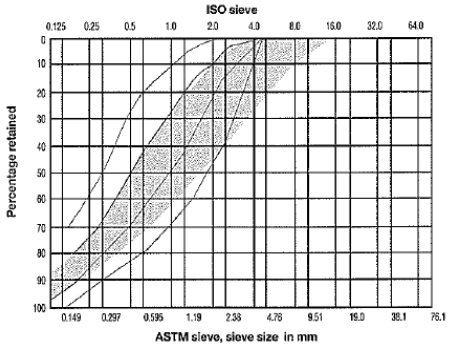


Figure 2. Aggregate/sand sieve lines and size range utilized in sprayed concrete (Melbye and Garshol, 2000).

3. FIBER-REINFORCED SPRAYED CONCRETE

As mentioned in the introduction, sprayed concrete, even though considered a temporary structural element, is subjected to demanding mechanical properties and durability requirements. The environmental conditions often encountered in tunnels and mines coupled with the hydration behavior accentuate the drying rate and eventual shrinkage of the material. Consequently, the sprayed concrete can be subjected to a decadence in mechanical properties (reduction in global strength and fracture toughness), and manifest cracking that leads to increased permeability (i.e. reduced durability). The aforementioned problems arise as a result of the poor tensile strength and fracture toughness of concrete. Therefore, reinforcement is required to counteract tensile failure and increase the resistance to crack propagation (i.e. increase in ductility) of the sprayed concrete.

3.1 Fiber versus Mesh Reinforced Sprayed Concrete

The most conventional form of reinforcing sprayed concrete is through the use of a steel mesh. However, there are important disadvantages in the utilization of steel mesh when compared to fiber reinforcement: 1) a steel mesh requires installation, which can be difficult (depending on the substrate geometry), time consuming, expensive (labor), and dangerous for workers because the excavated area can be unstable, 2) often, due to the irregularity of the excavated surface, steel meshes are attached such that it is either draped over large depressions leaving a significant gap, or in direct contact with the surface (Figure 3), and this means that additional concrete will be required to fill the voids behind the mesh, 3) since it is difficult to arrange the steel such that it follows the contour of the substrate the spayed concrete will have variable as well as greater thickness in order to cover the steel, 4) poor bonding as a result of possible voids (Figure 3) behind the steel mesh, 5) higher rebound – the steel mesh increases the amount sprayed concrete that does adhere, and this increases the costs because more concrete is required, 6) the risk of corrosion of exposed steel mesh is greater, 7) fibers are much easier to deal with from a logistic and handling point of view.

A comparison of the mechanical performance between fiber-reinforced and steel mesh-reinforced sprayed concrete is shown in Figure 4. Large scale tests, carried out by the

Norwegian Technical Research Association (NTNF) evaluated the load-deformation response of fiber versus steel mesh reinforced sprayed concrete at age of 28 days. The tests consists (schematically depicted in Figure 4) of spraying a 10 cm layer of concrete onto three granite stone elements. The central granite block is loading and the sprayed concrete mechanical response measured. Results indicate that the steel fiber reinforced (< 1% fibers on a volume basis) sprayed concrete has a greater energy absorption capacity in comparison to the steel mesh-reinforced element.

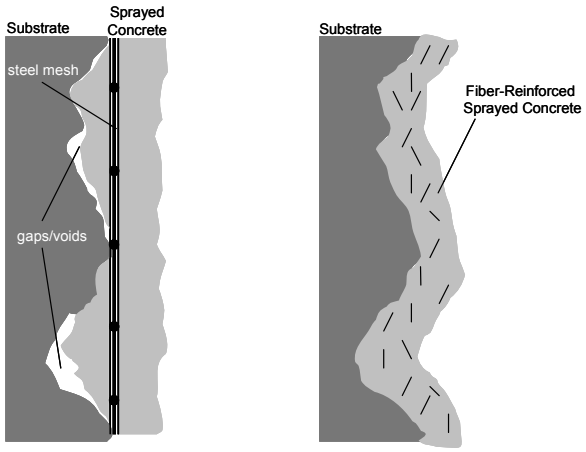


Figure 3. Schematic comparison of how sprayed concrete adheres to the substrate if a steel mesh or fiber reinforced sprayed concrete is utilized.

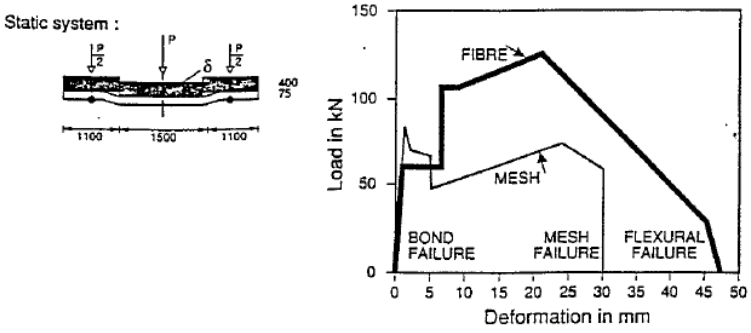


Figure 4. A comparison of the mechanical response of fiber-reinforced (<1% by volume steel fibers) versus steel mesh reinforced sprayed concrete (Vandewalle, 1999).

The test results shown in Figure 4 are under ideal conditions, but under actual field conditions, the steel mesh in not always centrally position as it is in the test described above.

3.2 Types of Fibers Utilized and Dosages

The information in Table 2 provides a summary of some of the fibers tested in sprayed concrete. Fibers are added at a dosage ranging between 0.5-1.0 % by volume of concrete. Typically what is sought in fibers for sprayed concrete applications is good bond and high pull-out stress. The fiber geometry, material, and length are parameters that influence the mechanical and/or chemical interaction with the surrounding cement-based matrix. It has been observed that fibers should have a length at least 3 times the maximum aggregate size (Vandewalle, 1999), which is roughly the average size of the gap that needs to be bridged between two aggregate particles. Fiber performance in sprayed concrete depends also on dispersion – Vandewalle (1999) indicates that the minimum fiber spacing should be 45% of the maximum fiber dimension.

Fiber Type	Geometry	Length (mm)	Cross-Section Geometry	Diameter (mm)	Tensile Strength (MPa)	Elastic Modulus (GPa)
Steel	hooked end	30/35/50	circular	0.5/0.55	1115	210
Steel	flat end	30	circular	0.73	1110	210
Polypropylene	straight	25	circular	0.38	375	2.6
Polypropylene	straight	38	circular	0.63	375	2.6
Polypropylene	crimped	30/50	circular	0.76	450	3.5
Carbon	straight	10	circular	0.018	590	35
Carbon	straight	18	circular	0.017	1770	180
PVA	flat end	30	rectagular	0.55X0.75	900	29
Steel	twin-coned end	35	circular	1	1115	210
Glass	straight	6	circular	0.02	1700	72

Table 2. Types of fibers commonly utilized and tested in sprayed concrete and their characteristics.

3.3 Application-Related Aspects

As emphasized previously, one of the main concerns pertinent to a concrete that has to be sprayed is its pumpability. The presence of fibers as long as 50 mm can generate a blockage or large tangled clumps. It is recommended that the maximum length of the fibers should not be greater than 50-60% of the conveying tube diameter, which is typically available in three sizes: 50mm, 65mm, and 100mm. Therefore, it is important to properly design the concrete mix using the appropriate materials and chemical admixtures in order to obtain a concrete with well-dispersed fibers and good rheological properties. Studies have shown that the presence of fly ash and/or silica fume can significantly improve the flow and cohesiveness of fiber-reinforced concrete, making it easier to pump. As indicated in section 3.2, the aggregate size should be $\leq$ 0.45*maximum length of fiber. Experience in the field has shown that the concrete mix should contain at least 400 kg/m^3 of cementitious material (cement or cement+mineral addition). All though often overlooked, the batching sequence is an important aspect when using fibers reinforcement in concrete, and the how and when the fibers are introduced play an important role in terms controlling the concrete rheology and the dispersion of the fibers.

3.4 Performance Evaluation

The evaluation of the performance of fiber reinforced cement-based materials is commonly carried out through a test method that measures the energy absorption/fracture toughness. ASTM C1018 and JSCE-SF4 specify beam tests where toughness indices are calculated from load-deflection curves. However, a plate test has been identified as more appropriate for sprayed concrete since it simulates better the mechanical response of membrane-like element. The test set-up is schematically

depicted in Figure 6. A 600 X 600 X 100 mm^3 slab is supported on all of the edges, and load is applied at the center through a platen of dimension 100 X 100 mm^2. The load-deflection behavior of the material is recorded until a 25 mm deflection is reached at the center. From the load-deflection curve the energy absorption capacity of the sprayed concrete element is determined.

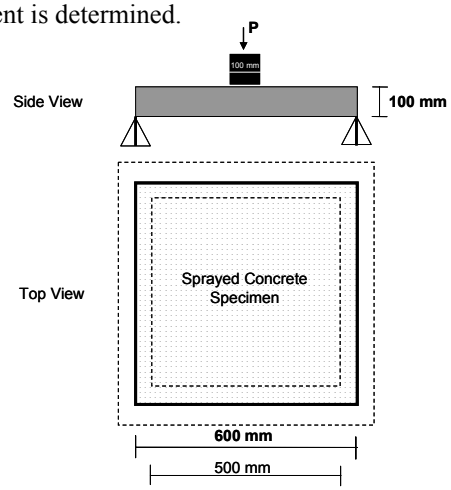


Figure 6. Schematic diagram of the sprayed concrete panel (600X600X100 mm^3) tests as specified by EFNARC.

Several investigations confirm that different types of fibers (especially 30-40mm hooked steel fibers and 30-50mm crimped polypropylene fibers) effectively increase the fracture toughness of wet sprayed concrete (Melbye and Garshol, 2000; Gupta el al, 2000).

4. SPRAYED VERSUS CAST FIBER-REINFORCED CONCRETE

Sprayed concrete is quite different to conventional cast concrete, and this can be primarily attributed to the manner in which the materials are processed, fundamental differences in the properties of the constituents (aggregates and chemical admixtures) and mix design (cement content). The following paragraphs highlight the differences between the cast and sprayed concrete.

4.1 Processing and Application Method

The method by which conventional cast concrete is processed is completely different from sprayed concrete. Conventional cast concrete is typically produced by pouring and vibrating the material into a form. Sprayed concrete, on the other hand, requires no formwork, and the final material is produced by utilizing air pressure to project concrete against a substrate at high velocities. One significant difference between sprayed and cast concrete is rebound. In conventional cast concrete all or at least >90% of the material produced for an application is utilized, whereas in sprayed concrete the first impact between the substrate and concrete can generate up to a 50% (especially in dry spraying) loss of material (especially large aggregate, cement, and fibers) that does not adhere to targeted surface. This obviously generates a waste material, and consequently increases the jobsite costs (more concrete required, material removal and

land filling). In fiber-reinforced sprayed concrete, rebound becomes even more critical, because in the rejected material is also the fibers. Therefore, the final material adhering to the substrate has a fiber content that is lower than the original concrete. Gupta et al (2000), carried out wet sprayed concrete trials where the actual fiber content of the concrete was evaluated, and the results show that the actual amount of fiber in the concrete ranged between 70-100% of the original amount. The higher fiber rebound values were measured in cases where macrofibers.

In the application of sprayed concrete, one very important difference from cast concrete is the need to use an accelerating admixture to alter the hydration of the concrete. Therefore, the hydration chemistry and microstructure development responsible for the setting behavior and strength development is completely different than that taking place in conventional cast concrete.

4.2 Fiber Distribution and Orientation

Orientation of the fibers in cast concrete is most likely of a random nature, but in sprayed concrete it has been observed that for long fibers ($\geq$ 25 mm) there is a tendency for a large fraction of the fibers to align perpendicularly to the direction of spraying. It has been observed that the projection of concrete against a substrate compresses the initially soft material, and this tends to increase alignment of the fibers such that they are parallel to the substrate surface. This turns out to be favorable because a large fraction of fibers are aligned in the direction of the maximum tensile and/or flexural load. In conventional sprayed concrete, the fiber reinforcement is usually randomly dispersed in the material with no preferential alignment.

4.3 Actual Fiber Geometry

When concrete is cast in the conventional manner one can assume that the original geometry, dimensions, and material properties of the fiber remain unaltered. However, in sprayed concrete, the characteristics of the fiber in the material are not necessarily the same as that of the original material. The photographs in Figure 7 compare steel and polymer fibers before and after spraying.

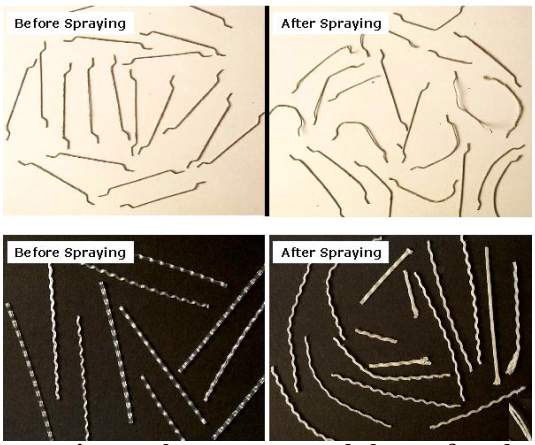


Figure 7. Influence spraying on the geometry and shape of steel and polymer fibers typically utilized in sprayed concrete.

As one see, steel fibers are bent and some instances even fractured. The same is observed for the polymer fibers, which in addition undergo, to some extent, fibrillation. All of these transformations of the fibers are most likely to lead to altered performance. This is one area for where there is still need for investigation.

4.4 Mechanical Performance

Although a cast and sprayed concrete may originate from the same batch of material, the processing technology is so distinct that it leads to significant differences in the material structure be it at a macro, meso or micro level. For instance, one microstructural feature that has received little attention in sprayed concrete is the interfacial transition zone (ITZ). Due to the differences in processing method and chemistry, the ITZ in sprayed concrete is most like to be significantly different form the ITZ observed in cast concrete. These material differences also influence the mechanical properties as can be seen in Figure 8, where the same fiber-reinforced concrete is sprayed and cast. The graph clearly demonstrates that a fiber-reinforced concrete mix design for cast concrete may not necessarily give the optimum performance in sprayed concrete (Figure 8).

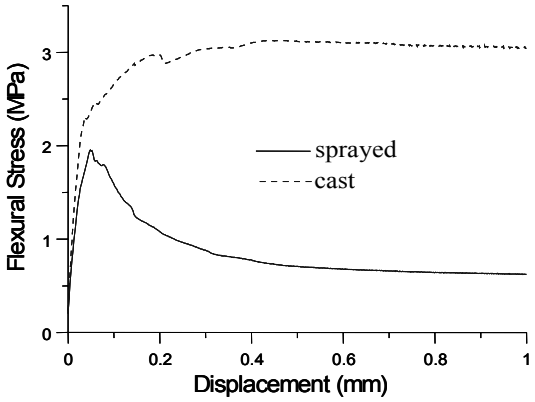


Figure 8. Mechanical response (3-point bend test) of sprayed and conventional cast concrete produced from the same concrete batch.

Therefore, there is the great challenge to improve the use of fibers in sprayed concrete, and understand the mechanisms underlying its performance.

5. FUTURE TRENDS

The room for improvement in the area of fiber-reinforced sprayed concrete is ample, and due to the complexities related to its method of processing, the challenge is to find novel ideas to bring important amelioration to the material.

5.1 Blending of Fiber Types or Lengths

The blending of fiber types or lengths has recently gained strong interest among researchers (Betterman et al, 1995; Mobasher and Li, 1996 ; Peled et al, 2000; Lawler et al, 2002). It has been observed that damage in loaded concrete initiates as microcracks at loads as low as 30% of the ultimate strength (Miller et al, 1991). The microcracks continue to propagate as the material is loaded (Figure 9). Close to the

peak strength, the microcracks coalesce leading to localization and the propagation of a single large crack. Such mechanical behavior, lead researchers to the idea of combining different types fibers (shape, aspect ratio, composition, etc.) to resist the different types of cracks/"damage" – using microfibers to bridge small cracks and macrofibers to counteract large cracks (Figure 9).

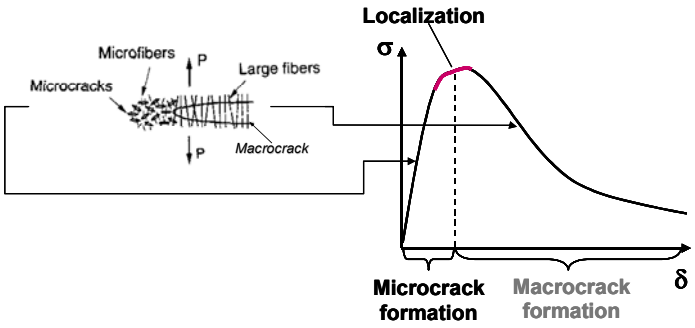


Figure 9. The evolution of cracking as a function of load in concrete (Betterman et al, 1995).

5.1.1Mechanical Performance

Through the use of micro and macro fiber blends in conventional mortar and concrete, researchers have demonstrated that it is possible to obtain increases in strength and fracture toughness (Betterman et al, 1995; Mobasher and Li, 1996 ; Peled et al, 2000; Lawler et al, 2002). Shown in Figure 10 is the stress-displacement response of a concrete under tensile load. As it can seen in the graph, the combination of macro steel hooked fibers (30 mm) and PVA micro fibers (12 mm) not only significantly increase the ductility of the composite, but also yields a 3 fold increase in tensile stress.

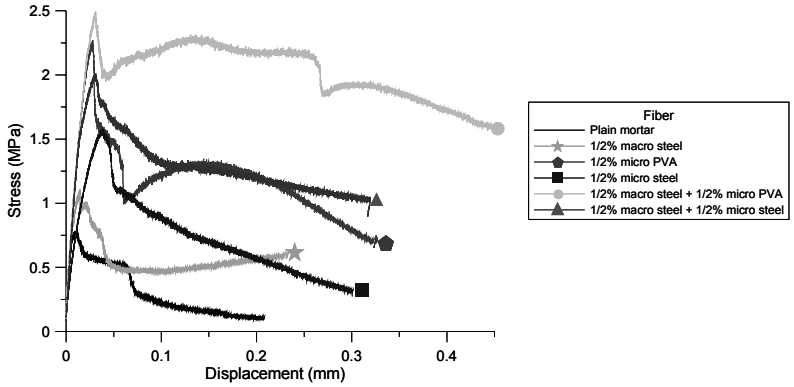


Figure 10. Stress-displacement response of blended fiber-reinforced concrete subjected to tension (Lawler et al, 2002).

The PVA microfibers, known to form a good bond with cement-based matrices, are very effective in bridging the microcracks, and delaying their propagation. This leads to a strength increase. Beyond critical crack propagation, macrocrack propagation is arrested by the longer hooked-end steel fibers. In addition to the mechanical properties, the blend of micro and macro fibers also improves the durability of concrete.

5.1.2 Durability - Permeability

Results shown in Figure 11 are part of a special test set-up (Lawler et al, 2002) where water at a constant pressure is applied to the surface of a concrete specimen as it is subjected to tensile loading. As can be seen, the use of fiber combinations reduces the permeability of concrete – the specimen reinforced with macro steel and micro PVA fibers begins to exhibit a high water flow rate at the greatest material deformation. Interestingly, the graph in Figure 11 shows that in general micro-macro fiber combinations reduce permeability of concrete, and this leads to improved durability.

Ring tests (Grzybowski and Shah, 1990) carried out on fiber reinforced concrete show that fiber reinforcement extends the age when the first and second crack forms, and the specimen composed of a polymer micro fiber and steel macro fiber blend performs the best (Figure 12a). More importantly, the specimens reinforced with fibers show an average crack width that is roughly 10% of that measured in plain concrete (Figure 12b).

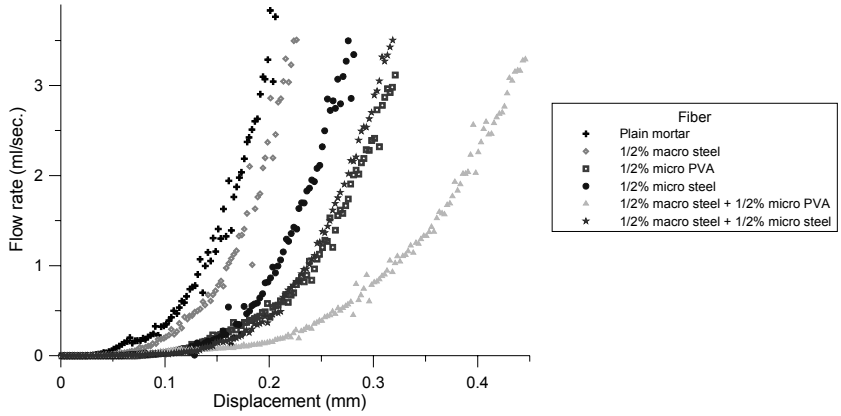


Figure 11. The flow rate of water across the surface of a concrete specimen loaded in tension (Lawler et al, 2002).

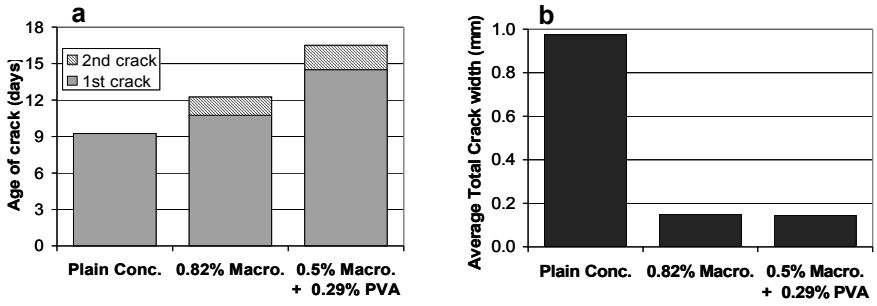


Figure 12. Monitoring of crack behavior of fiber reinforced concrete specimens using a ring test set-up (Lawler et al, 2002).

Hence, the use of fiber hybrids in sprayed concrete could lead to important in improvements in mechanical as well as durability performance.

5.2 Sprayed Concrete – A Permanent Structural Element

Sprayed concrete is considered a temporary support structure in mining and tunneling applications. However, the use of fiber reinforcement, novel chemical admixture technology (internal curing aids, superplasticizers, and accelerators), and improved spraying equipment (spraying robots) it is possible to obtain sprayed concrete of very high quality. Thus, in the tendency is to design tunnels with sprayed concrete as the final and permanent lining. More importantly, the consideration of sprayed concrete as a permanent structural element can lead to important cost and time savings.

6. CONCLUSION

In the present article, a review has been provided on sprayed concrete technology (more specifically wet sprayed concrete) and its relation to the use of fiber reinforcement. There are important advantages in using fiber reinforcement in sprayed concrete versus conventional steel mesh. Studies have demonstrated that the ductility, resistance to cracking, and bonding to the substrate are significantly improved. In addition, the use of fibers also brings important economic, time saving, logistic, and work safety advantages. Features pertinent to the differences in sprayed and conventional cast concrete are evidence showing that sprayed concrete, due to its method of application, is very different from cast concrete. Future trends in concrete indicate that one important development in sprayed concrete could be the use of fiber blends. Studies carried out thus far in cast concrete show very promising results – the use of fiber combinations can increase significantly increase peak strength, fracture toughness, prolong the age at first crack, and reduce permeability. Considered a temporary structural element, sprayed concrete is undergoing significant improvements thanks to innovation in the areas of fibers, chemical admixtures, and spraying equipment.

REFERENCIAS

BETTERMAN, L.R., QUYANG, C., AND SHAH, S.P., Fiber-Matrix Interactions in Microfiber-Reinforced Mortar. J. of Adv. Cem. Bas. Mat. (2) 1995, pp. 53.

GRZYBOWSKI, M. AND SHAH S. P., Shrinkage Cracking of Fiber Reinforced Concrete. ACI Mater. J., (87) No. 2, 1990, pp.138-148.

GUPTA, P., BANTHIA, N., AND YAN, C. (2000). Fiber Reinforced Wet-Mix Shotcrete Under Impact. *J. of Materials in Civil Engineering*, pp. 81-90.

LAWLER, J.S., ZAMPINI, D. AND SURENDRA P. SHAH, Hybrid Fibers and the Development of Cracking in Concrete. ACI 5th International Conference in Cancun, Mexico, Dec. 10-13, 2002.

LAWLER, J.S., ZAMPINI, D., AND SHAH, S.P., Permeability of Cracked Hybrid Fiber-Reinforced Mortar under Load. ACI Materials Journal, (99) No. 4, July-August 2002, pp. 379.

MELBYE, T.A. AND GARSHOL, K.F. (2000). *Sprayed Concrete for Rock Support* (MBT International Underground Construction Group – Vulkanstrasse 110, 8048-Zurich, Switzerland).

MILLER, R.A., CASTRO-MONTERO, A., AND SHAH, S.P., Cohesive Crack Models for Mortar Examined Using Finite Element Analysis and Laser Holographic Measurement. J. Amer. Ceram. Soc., 1991, pp. 130.

MOBASHER, B. AND LI, Y.C., Mechanical Properties of Hybrid Cement-Based Composites. ACI Mat. J., May-June, (93) No. 3, 1996, pp. 93.

PELED, A., CYR, M, AND SHAH, S.P., Hybrid Fibers in High Performance Extruded Cement Composites, RILEM Proceedings on Fibre-Reinforced Concretes (FRC), BEFIB' 2000, pp. 139.

VANDEWALLE, M (1999). The Use of Steel Fiber Reinforced Shotcrete for the Support of Mine Openings. Proceedings Third International Symposium on Sprayed Concrete – Modern Use of Wet Mix Sprayed Concrete for Underground Support. Gol, Norway, September 26-29, pp. 507-525.

WOOD, D.F. (1997). Engineering Design of Shotcrete Support for Mining Projects. Third International Shotcrete Workshop, '97, Kalgoorlie; Brisbane; Sydney, Australia, pp. 1-20.

Diseño de materiales compuestos carbono/carbono

R. Menéndez, C. Blanco y M. Granda
Instituto Nacional del Carbón, CSIC. Apartado de correos nº 73, 33080-Oviedo, España.

RESUMEN

En el presente trabajo se exponen los resultados obtenidos por el grupo de investigación de Materiales Compuestos del INCAR-CSIC en el diseño de materiales compuestos unidireccionales carbono/carbono haciendo especial referencia a los aspectos innovativos en las rutas de preparación de los materiales. Estas rutas incluyen: (i) control de los parámetros de operación durante el procesado con vistas a la obtención, sin necesidad de densificar, de materiales de alta densidad; (ii) estabilización oxidativa de preimpregnados como etapa previa a la obtención de materiales de baja porosidad, sin menos cabo de su capacidad de grafitización; (iii) desarrollo de agentes de densificación de preformas fibrilares de alta fluidez y alto rendimiento en carbono a partir de breas; y (iv) mejora de las propiedades de los materiales mediante dopaje de la matriz con metales. Todo este conjunto de estrategias de diseño conducen a la obtención de materiales de altas prestaciones con una significativa reducción en las etapas de producción, y por tanto, en los costes de fabricación del material.

1. INTRODUCCIÓN

La combinación de fibra de carbono y matriz carbonosa da lugar a una familia de materiales (materiales compuestos carbono/carbono, C/C) con propiedades únicas que los hacen irremplazables en ciertos sectores tecnológicos. Son materiales ligeros y a la vez densos, con altas prestaciones mecánicas y eléctricas, alta tolerancia térmica e inertes ante la mayoría de los agentes químicos (Savage 1992b; Thomas 1993). Sin embargo, su principal limitación se debe a su alta reactividad en ambientes oxidantes cuando operan a temperaturas superiores a los 500 °C (Granda et al. 2001) y su alto coste derivado de los complejos procesos de fabricación (Savage 1992c). Por ello, en su origen los C/C se han utilizado en aplicaciones de alta tecnología como componentes esenciales de aviones y transbordadores espaciales (fuselaje, alerones, frenos) donde el coste del material se justificaba con la exclusividad del mismo. En los últimos años, los desarrollos tecnológicos y la aparición de nuevas materias primas han permitido la obtención de C/C con óptimas propiedades a costes más reducidos. Este hecho ha contribuido a una importante expansión de estos materiales en usos más convencionales. Así, su utilización en obras de ingeniería civil ha permitido solventar problemas técnicos y de diseño que las pesadas estructuras de hormigón y acero no logran. Su presencia ha llegado incluso al campo de la medicina donde por su biocompatibilidad y versatilidad estructural se han convertido en materiales idóneos para la fabricación de prótesis e implantes. El concepto de alta velocidad en competición va asociado a estos materiales por lo que su uso en fórmula uno, motociclismo o coches de carrera se convierte en una garantía de éxito. Pero ha sido quizás en el sector del material deportivo y de la automoción convencional donde los C/C han irrumpido con mayor fuerza y aceptación por parte del público. La presencia de estos materiales en raquetas, palos de golf, bicicletas, embarcaciones de recreo, etc.

han contribuido a crear una nueva filosofía de material ligero, resistente y flexible que ha hecho olvidar a los tradicionales plásticos y aleaciones metálicas que durante décadas han copado este mercado. El uso de C/C en automoción supone la sustitución de pesadas piezas de acero y de aluminio por ligeras estructuras de carbono, con la consiguiente reducción en peso, y consecuentemente, la reducción en el consumo de combustible y la disminución de emisiones a la atmósfera.

La singularidad de los C/C se debe a que aúnan las ventajas de las fibras y de los materiales de carbono, estableciendo un sinergismo entre ambos componentes que da como resultado un material único y excepcional. Por todo ello, el conocimiento pormenorizado de cada uno de los componentes individuales y las rutas seguidas para combinarlos de forma efectiva son aspectos ineludibles para comprender este tipo de materiales y las acciones a emprender a la hora de mejorar sus propiedades.

2. PREPARACIÓN DE C/C

Los procedimientos más utilizados en la preparación de C/C son el depósito de carbono en fase vapor (*cabon vapour deposition*, CVD) y la impregnación líquida, los cuales se pueden utilizar bien de forma individual o bien de forma combinada. En el primer procedimiento, las fibras de carbono se exponen a una corriente gaseosa, generalmente un hidrocarburo (por ejemplo metano), que se descompone y deposita en forma de carbono pirolítico sobre la superficie de la fibra (Delhaès 2003). En el caso de la impregnación líquida la preparación del material conlleva dos etapas consecutivas (Menéndez et al. 2003): (i) la impregnación de la fibra con un precursor orgánico dando lugar al preimpregnado y (ii) la transformación de ese precursor en matriz de carbono mediante la aplicación de ciclos térmicos controlados en atmósfera inerte (carbonización). Dependiendo de las aplicaciones finales del material, estos ciclos pueden alcanzar temperaturas superiores a los 2500 °C (grafitización). Finalmente, para alcanzar una elevada densidad y mejorar las propiedades, los C/C se someten a varios ciclos (~3-6) de densificación (Figura 1).

Las tecnologías disponibles para la impregnación líquida son similares a las utilizadas en la preparación de materiales plásticos fibrorreforzados. En esencia estas tecnologías

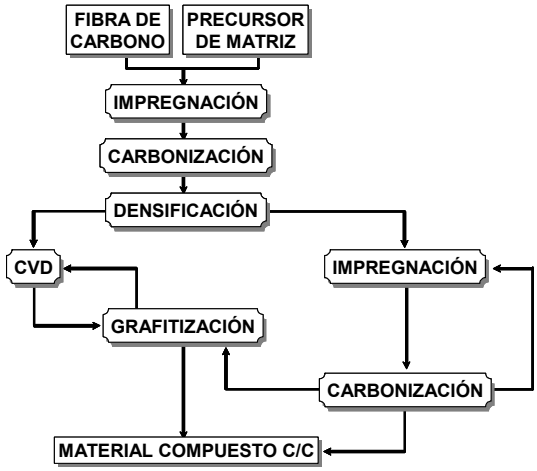


Figura 1. Etapas seguidas en la preparación de materiales compuestos C/C mediante impregnación líquida.

incluyen: (i) paso de las fibras a través del precursor de la matriz (fundido, disuelto o en suspensión), (ii) infiltración del precursor de la matriz en el esqueleto fibrilar (a vacío o con presión) y (iii) prensado en caliente de capas alternativas de fibra y precursor de matriz obteniéndose una estructura final tipo *sandwich*.

3. PRECURSORES DE MATRICES DE C/C

La matriz de un C/C es el componente aglomerante que consolida la estructura dimensional de las fibras manteniéndolas alineadas y protegiéndolas de daños externos. Así mimo, la matriz distribuye las tensiones transfiriendo la carga externa a los filamentos individuales. Las características estructurales de la matriz y sus interacciones con las fibras (interfase) están íntimamente relacionadas con las propiedades del material. La estructura de la matriz viene determinada por la composición química, propiedades físicas y condiciones de procesado del precursor. Dado que la preparación de materiales compuestos requiere, necesariamente, la aplicación de ciclos térmicos para transformar el precursor de la matriz en una forma de carbono, el comportamiento químico y reológico del precursor es de extraordinaria importancia para la selección de unas condiciones de procesado adecuadas. En términos generales, un buen precursor de matriz debe tener un elevado rendimiento en carbono, conservando su fluidez y capacidad de mojado de la fibra, requerimientos difíciles de conseguir en un mismo producto. Se requiere además, una baja contracción volumétrica para evitar daños en la fibra y el desarrollo de fisuras.

En la actualidad, los principales precursores de matriz de C/C utilizados mediante la tecnología de impregnación líquida son, de una parte, las resinas y polímeros (Savage 1992ª), y de otra, las breas (Figueiras et al. 1995). Si bien las resinas se están utilizando ampliamente como precursores de matriz por sus bajas temperaturas de curado, éstas presentan los inconvenientes de la alta porosidad que desarrollan (a menudo cerrada y por tanto inaccesible a cualquier agente de densificación), efectos de hinchamiento y exudación (con la consiguiente repercusión en la estabilidad dimensional del material) y en muchos casos la ausencia de grafitizabilidad (lo cual redunda en fuertes contracciones volumétricas durante el curado que afectan a la interfase fibra/matriz, y consecuentemente, a las propiedades del material). Estas limitaciones se pueden subsanar, al menos en parte, mediante el uso de breas, ya que a su alto rendimiento en carbono y bajo coste de mercado, hay que añadir su grafitizabilidad y su gran versatilidad para generar matrices con alta estabilidad térmica y una gran variedad de microestructuras con tan sólo modificar su composición química (aplicando tratamientos específicos) y/o las condiciones de procesado (actuando sobre los perfiles de calentamiento, aplicando presión, etc.). En este sentido, la brea permite diseñar una matriz a medida en la que se pueden realzar ciertas propiedades del material de acuerdo con su aplicación (por ejemplo, desarrollo de microestructuras cristalinas de pequeño tamaño que confieran una mayor resistencia mecánica al material).

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, parece evidente, que para la obtención de un C/C de altas prestaciones para operar en condiciones extremas es preferible el uso de brea como precursor de la matriz. No obstante, por su composición, la brea durante su transformación en matriz de carbono elimina volátiles que contribuyen a la formación de una red porosa, la cual reduce la resistencia mecánica del material y favorece su reactividad ante el oxígeno (Granda et al. 2001; Casal et al. 2001). Esto se debe a que la brea está constituida por cientos e incluso miles de compuestos de naturaleza orgánica (principalmente compuestos aromáticos policíclicos), de los cuales una parte destilan

durante la carbonización generando poros. Estos poros pueden ser rellenados mediante sucesivas densificaciones. Este proceso supone la aplicación de largos y costosos ciclos de impregnación/carbonización, los cuales dan como resultado un material denso con propiedades mejoradas (Granda et al. 1998). Al objeto de evitar estos ciclos, nuestro grupo de investigación ha desarrollado una serie de estrategias que permiten la obtención de materiales densos en un único paso. Dentro de estas estrategias merecen especial atención el control de los parámetros operacionales en la preparación de los C/C y la estabilización oxidativa de microlaminados.

4. CONTROL DE LOS PARÁMETROS OPERACIONALES EN LA PREPARACIÓN DE C/C A PARTIR DE BREA

En el procesado de C/C a partir de breas, la preparación del preimpregnado, el curado/conformado y la posterior carbonización hasta la temperatura requerida, son etapas cruciales para la obtención de un material denso y con óptimas propiedades mecánicas (Casal et al. 2000). En estas etapas, la brea juega un papel preponderante, por lo que el conocimiento de su comportamiento durante las mismas constituye un requisito imprescindible para la obtención exitosa del material.

Dentro de las propiedades de la brea, son quizás el punto de reblandecimiento, propiedades viscoelásticas y capacidad de formación de mesofase (estado cristalino en el que se forman las estructuras pregrafíticas que finalmente conducirán a la formación de un material grafitizable) las que mayor incidencia tienen en la estructura y comportamiento del C/C. El punto de reblandecimiento indica la temperatura a la cual la brea es manejable en estado líquido, y por tanto, la temperatura a partir de la cual se puede preparar el preimpregnado. La temperatura de preparación del preimpregnado se puede reducir mediante el uso de un agente externo que permita fluidificar la brea por debajo de su punto de reblandecimiento (por ejemplo disolventes de bajo punto de ebullición). En la posterior etapa (curado/conformado del preimpregnado), la brea sufre una serie de transformaciones que conducen a un sistema altamente fluido en el que se favorece la movilidad molecular, y por tanto, las reacciones de polimerización/condensación que conducen a la formación de la mesofase. Junto con estas reacciones concurre la destilación de aquellos compuestos de la brea que son estables a su temperatura de ebullición. Por ello, los ciclos térmicos aplicados en esta etapa deben de seguir perfiles lentos de calentamiento al objeto de evitar una evacuación violenta de los volátiles y mitigar al máximo el desarrollo de porosidad. El conformado del material mediante aplicación de presión mecánica tiene lugar al mismo tiempo que el curado. La elección de la temperatura de prensado en el momento adecuado es decisiva, ya que de ello va a depender la obtención de un material rígido y compacto. Esta temperatura debe ser lo más próxima al punto de solidificación de la mesofase, cuando la viscosidad del sistema comienza a incrementar como consecuencia de la polimerización de los componentes de la brea. El uso de técnicas analíticas como la termogravimetría y/o la microscopía óptica con platina de calentamiento son herramientas decisivas que contribuyen al conocimiento del comportamiento pirolítico de la brea, y por tanto, a la elección de los parámetros operacionales para el curado/conformado del material. Una vez conformado el material, la carbonización del mismo a temperaturas del orden de 1000-1200 °C completan la transformación de las estructuras pregrafíticas generadas durante la anterior etapa, dando lugar a un material grafítico. A modo de ejemplo, las Figuras 2 y 3 muestran el efecto de los perfiles temperatura/tiempo y la aplicación de presión en la estructura de los C/C resultantes.

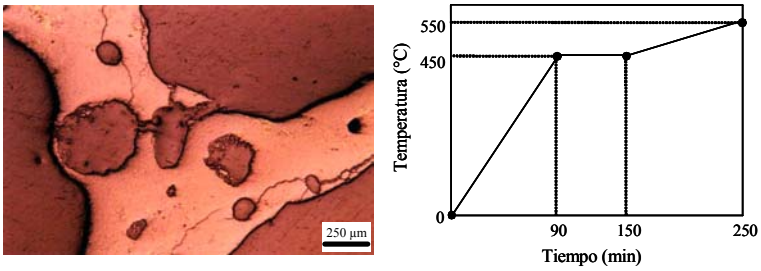


Figura 2. Imagen del C/C obtenido aplicando el perfil temperatura/tiempo/presión que se muestra a la derecha.

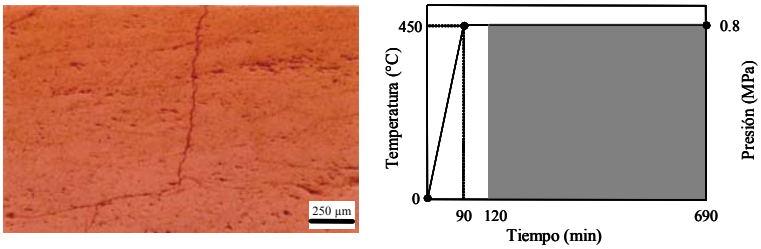


Figura 3. Imagen del C/C obtenido aplicando el perfil temperatura/tiempo/presión que se muestra a la derecha.

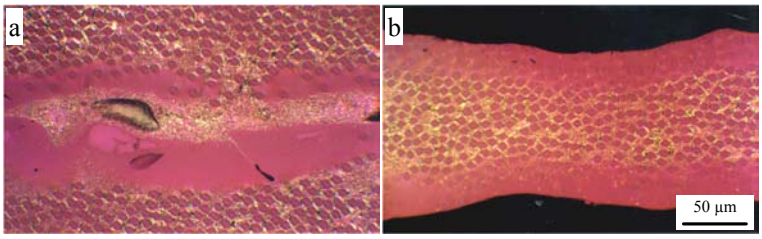


Figura 4. Imagen de microlaminados de C/C obtenidos mediante estabilización oxidativa a350 °C durante (a) 150 y (b) 300 min.

5. ESTABILIZACIÓN OXIDATIVA DE MICROLAMINADOS

Una ruta alternativa a la propuesta anteriormente es la estabilización oxidativa de microlaminados (Casal et al. 1999). Esta ruta consiste en la preparación de preimpregnados que a continuación son sometidos a procesos de estabilización oxidativa con aire. El resultado es la obtención de microlaminados susceptibles de ser posteriormente conformados y carbonizados dando lugar a C/C sin prácticamente porosidad (Figura 4). La estabilización oxidativa es un procedimiento ampliamente utilizado en la preparación de fibras de carbono y grafitos sintéticos que tiene por finalidad reducir la plasticidad del precursor de forma que en la posterior carbonización tiene lugar la transformación de la brea en matriz sin cambios apreciables en la geometría del material. Básicamente, el mecanismo de actuación del oxígeno consiste en una funcionalización de los compuestos de la brea y la formación de macromoléculas unidas por enlaces puente. Este conjunto de estructuras confiere una

mayor estabilidad térmica a la brea mitigando la eliminación de volátiles, y por tanto, el desarrollo de porosidad. La difusión del oxígeno a través del preimpregnado ocurre desde el exterior al interior del mismo. El control de las condiciones de estabilización permite obtener microlaminados ópticamente isótropos en sus bordes externos mientras que en el interior (zona menos afectada por la estabilización) la brea evoluciona hacia una matriz grafítica (Figura 4b). No obstante, mediante la aplicación de condiciones de estabilización más suaves posiblemente se pueda evitar la pérdida de plasticidad y mantener la grafitizabilidad incluso en la parte exterior del material.

6. DESARROLLO DE BREAS SINTÉTICAS

Una estrategia para paliar la formación de porosidad en las matrices carbonosas de C/C es el desarrollo de las denominadas breas de mesofase, las cuales se caracterizan por ser altamente fluidas, tener un alto rendimiento en carbono y una elevada grafitizabilidad. Estas propiedades derivan del hecho de que durante su preparación se produce una orientación preferencial inducida por flujo (*flow induced orientation*) causada por las características de cristal líquido que presentan en estado fundido. Cabe reseñar la desarrollada por *Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.* a partir de naftaleno por polimerización catalítica (brea AR24). Dado su origen, esta brea está constituida por macromoléculas donde los anillos de naftaleno se encuentran unidos entre sí mediante enlaces puente o formando parte de una estructura altamente condensada. La principal aplicación de la brea AR24 es en la preparación de fibras de carbono. Estudios sobre el comportamiento de esta brea en densificación de preformas de carbono mostraron que su estabilización oxidativa tras la impregnación resultaba muy eficiente para mejorar el rendimiento en carbono (reducción de los ciclos de densificación) al tiempo que se reducía la emisión de volátiles durante la carbonización. Frente a las breas de petróleo y de alquitrán de hulla, la brea AR24 presenta la ventaja de su homogeneidad debido a que el material de partida está constituido por un compuesto puro y no de cientos de compuestos, lo cual simplifica considerablemente el control del procesado.

Dentro de esta línea, el grupo de Materiales Compuestos del INCAR-CSIC está desarrollando nuevos procedimientos para la preparación mediante procesos en continuo de breas de mesofase a partir de fracciones de petróleo. Resultados preliminares han mostrado que las breas obtenidas son de gran pureza y están en posición de competir con la AR24.

En una fase de desarrollo más avanzada se encuentra la preparación de las denominadas breas de aceite de antraceno. En colaboración con *Industrial Química del Nalón, S.A*. nuestro grupo de investigación está estudiando el diseño de breas de mesofase a partir de aceite de antraceno (fracción pesada de la destilación del alquitrán). El aceite de antraceno es susceptible de polimerizar mediante tratamiento térmico en presencia de aire dando lugar a un producto de reacción, el cual constituye la materia prima para la preparación de mesofase. Los primeros estudios hacen presagiar que la mesofase de aceite de antraceno tenga unas características adecuadas para competir también con la brea AR24 antes mencionada en la infiltración y densificación de preformas fibrilares.

7. MEJORA DE LAS PROPIEDADES DE LOS C/C MEDIANTE DOPADO

Un aspecto de especial relevancia cuando los C/C van a ser utilizados a temperaturas elevadas (> 400-500 °C) en ambientes oxidantes es el uso de recubrimientos cerámicos o la adición de agentes dopantes que protejan al material de la oxidación, o al menos la retarden.

El recubrimiento con cerámicos de la superficie del C/C es una estrategia muy utilizada para la protección de las partes más sensibles del fuselaje de las aeronaves espaciales para evitar su desintegración cuando entran en contacto con la atmósfera terrestre (Savage, 1992d). Estos recubrimientos se basan, fundamentalmente, en alguno de los siguientes procedimientos: (i) depósito químico en fase vapor, (ii) empaquetado mediante cementación, (iii) descomposición química inducida por láser y (iv) infiltración líquida. Los agentes más utilizados en este campo suelen ser derivados del silicio (SiC, Si_3N_4 y Si_3B_4) e incluso sistemas ternarios del tipo Si-C-B. El mecanismo de actuación del silicio consiste en la captura del oxígeno para formar el correspondiente óxido, el cual actúa a modo de escudo protector evitando la difusión del oxígeno hacia el interior del material. A pesar de su alta eficacia, ya que el óxido de silicio es termodinámicamente estable hasta los 1800 °C, el uso de este tipo de recubrimientos acarrea una serie de inconvenientes derivados del distinto coeficiente de expansión térmica del C/C y del componente cerámico, lo cual trae consigo la formación de fisuras que deben ser posteriormente selladas con la consiguiente repercusión económica en los costes finales del material.

La adición de dopantes, generalmente a la matriz, tiene la ventaja sobre la anterior ruta de que el agente dopante se encuentra uniformemente distribuido por todo el material, evitando así la deslaminación del material durante la carbonización. Esta dispersión se suele realizar en la etapa de procesado del precursor mediante molienda conjunta del precursor de la matriz y de las partículas de dopante (*ball milling*) o mediante copirólisis de ambos componentes. Silicio y boro son quizás los dopantes más ampliamente utilizados en este campo, ya que su presencia evita la oxidación del C/C debido a que por su mayor reactividad ante el oxígeno las reacciones de oxidación se dirigen hacia la formación de SiO_2 y B_2O_3, respectivamente.

Actualmente, en el marco de un proyecto europeo en el que participan más de una treintena de instituciones y empresas, nuestro grupo de investigación está estudiando el dopado de matrices de C/C mediante el uso de otros agentes (titanio, circonio, wolframio y vanadio). Experiencias previas llevadas a cabo con estos dopantes en grafitos (García-Rosales et al., 2002) han puesto de manifiesto que su presencia no sólo reduce la erosión química sino que además refuerza algunas de las propiedades del material (conductividad térmica), lo cual hace presagiar que su utilización con C/C ofrezca la posibilidad de obtener materiales de alta temperatura para su uso en condiciones extremas y con propiedades mejoradas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores del presente trabajo desean agradecer la financiación recibida de organismos y empresas tanto regionales como nacionales e internacionales. Así mismo, los autores desean hacer expreso su agradecimiento a todo el grupo de Materiales Compuestos del INCAR-CSIC e instituciones colaboradoras por su contribución a esta línea de trabajo.

REFERENCIAS

CASAL, E., BERMEJO, J., PRADA, V., GRANDA, M. AND MENÉNDEZ, R. (1999). Oxidative stabilization of C/C tow pregs studied by light Microscopy. Journal of Microscopy 196, pp. 237-242.

CASAL, E., GRANDA, M., BERMEJO, J. AND MENÉNDEZ, R. (2000). Monitoring unidirectional carbon/carbon composite processing by light microscopy. Journal of Microscopy 201, pp. 324-332.

CASAL, E., GRANDA, M., BERMEJO, J., BONHOMME, J. AND MENÉNDEZ, R. (2001). Influence of porosity on the apparent interlaminar shear strength of pitch-based unidirectional C-C composites. Carbon 39, pp. 73-82.

DELHAÈS, P. (2003). Chemical vapour infiltration processes of carbon materials. En World of Carbon – Fibers and Composites (Ed. Delhàes, P.) pp. 87-111, Francis & Taylor, London.

FIGUEIRAS, A., FERNÁNDEZ, J.J., GRANDA, M., BERMEJO, J., CASAL, E. AND MENÉNDEZ, R. (1995). Influence of matrix precursor on the microsctructure and mechanical properties of C/C composites. Journal of Microscopy 117, pp. 218-229.

GARCÍA-ROSALES, C., ORDAS, N., OYARZABAL, E. (2002). Improvement of the thermo-mechanical properties of fine grain doped graphite by doping with different carbides. Journal of Nuclear Materials 307, pp. 1282-1288.

GRANDA, M., PATRICK, J.W., WALKER, A., CASAL, E., BERMEJO, J. AND MENÉNDEZ, R. (1998). Densification of unidirectional C/C composites by melted pitch impregnation. Carbon 36, pp. 943-952.

GRANDA, M., CASAL, E., BERMEJO, J. AND MENÉNDEZ, R. (2001). The influence of primary QI on the oxidation behaviour of pitch-based C/C composites. Carbon 39, pp. 483-492.

MENÉNDEZ, R., CASAL, E. AND GRANDA, M. (2003). Liquid impregnation techniques for carbon-carbon composites. En World of Carbon – Fibers and Composites (Ed. Delhàes, P.) pp. 139-156, Francis & Taylor, London.

SAVAGE, G. (1992a). Thermosetting resin precursors. En Carbon-Carbon Composites (Ed. Savage, G.) pp. 117-156, Chapman & Hall, London.

SAVAGE, G. (1992b). Applications of carbon-carbon composites. En Carbon-Carbon Composites (Ed. Savage, G.) pp. 323-359, Chapman & Hall, London.

SAVAGE, G. (1992c). Technology summary and market review. En Carbon-Carbon Composites (Ed. Savage, G.) pp. 361-383, Chapman & Hall, London.

SAVAGE, G. (1992d). Oxidation and oxidation protection. En Carbon-Carbon Composites (Ed. Savage, G.) pp. 193-225, Chapman & Hall, London.

THOMAS, C.R. (1993). Overview – What are carbon-carbon composites and what do they offer?. En Essentials of Carbon-Carbon Composites (Ed. Thomas, C.R.) pp. 1-36, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

ÍNDICE ALFABÉTICO DE AUTORES

A

Abdollahpour H 151
Abenojar J. 97, 567
Acebes M. 1017
Adeva P. 25
Agote I. 277
Aguado A. 909
Agulló L. 909
Akasaki J. L. 691, 727, 925
Alarcón J. 381
Alexander F. 979
Alonso A. 635
Alonso Zamalloa D. 157
Álvarez M. 1041
Álvarez P. 963
Amat T. 901
Amigó V. 41, 65, 81, 89, 111, 247, 255, 485
Anaya J.J. 995
Ania F. 171
Antolinos C. Mª 65, 81, 89
Antón N. 675
Aranda P. 413
Aretxaga G. 765, 1003
Argüelles A. 57, 203, 511
Arrabal R. 33, 127, 143
Arrese A. 611
Arteaga A. 699
Aurrekoetxea J. 1003

B

Badía J.M. 217
Balageas D.L. 1065
Balart R. 397, 427, 605
Baraibar I. 469, 511
Barbero E. 635, 651, 971
Barbosa M. B. 925
Bárcena J. 551
Barrena I. 373, 519, 527
Barroso A. 493, 627, 869
Bausá Soto M. 233, 277
Belda A. 381
Beleña I. 405, 449
Benedito A. 209
Bernabeu P. 925
Blanco C. 1095
Blanco G. 203, 511
Blanco N. 511, 659
Bonache V. 41
Bonilla M. 805, 955
Borrachero M.V. 773, 781, 813, 829, 931, 939, 947, 955
Bravo R. 757
Bruno G. 1009
Busquets D. 111, 247

C

Cabrerizo F. 469
Calderón N. 225
Calleja N. 163
Camanho P.P. 837, 845
Cambronero L.E.G. 17, 293
Campo M. 119, 239
Candel J.J. 255
Cañas J. 493
Carboneras M. 127
Cárcel A. 247
Cardin P. 171
Carrascal I. 667
Carreño F. 1
Carrera M. 305, 313, 559, 741
Carrión J.G. 477, 503
Carsí M. 1
Carbajal N. 611
Casado J.A. 667
Casas J.R. 597
Castillo G. 765, 1003
Castrillo M. A. 57
Castro F. 1041
Catalá G. 797
Catalá F. 501
Chaabo S. 337
Chejne F 263, 269

Chiminelli A. 305, 313, 559, 741
Clare A. 519
Climent M. A. 789
Climent V. 735, 1025
Coleto J. 233, 277, 551
Comis E. 247
Corbella B. 511
Corcuera M.A. 421
Corpas F.A. 293
Corrales T. 297
Corrochano Flores J. 217
Cortés F. 765
Costa J. 511, 837, 853, 861
Coy A.E. 127
Crespo J. E. 397, 427
Criado A. 143
Cruz J. 263, 269
Cruz J.M. 995
Cuartero J. 305, 559, 741
Cukierman A.L. 421

D

Darder M. 413
Dartigues F. 277
Davim J.P. 321
Diego de A. 699
Diez de Ulzurrun I. 461
Dolado J.S. 683

E

El-Hachemi Z. 457
Elizetxea C. 49, 163
Enríquez N. 337
Escalera M.D. 239
Escrig C. 195
Esposito L. 433
Esteban L. 995

F

Fernández Canteli A. 511
Ferrándiz S. 643
Ferrer N. 457
Fiedler B. 861
Fonseca C. 171
Frías M. 885, 917
Frövel M. 329, 469
Fuente J.V. 735, 1025

G

Gadea C. 195
Garcés G. 25, 1009
Garcés Terradillos P. 707, 713, 721, 789, 797, 893, 931
Garcia Alcocer E. 931
García Andion L. 707, 713, 721, 797, 893
García D. 397, 575, 605
García de Cortázar M. 233, 277
García de Lomas M. 885
García E. 493
García Huerta P. 187
García M. A. 57
Garcia R. 853
García T. 909
García-Casas M.J. 297
García-Castillo S. K. 971
Garcia-Codoñer A. 947
Garetxana G. 581
Gaztelumendi I 49, 163
Gettu R. 909
Gil L. 195
Gilabert J.P. 597
Gil-Maroto A. 901
Girbés I. 829
Gómez de Salazar J. M. 373, 519, 527
Gómez L. 111
Gomis V. 457
González A. 877
González C. 171, 619
González J. 203
González J. L. 361, 527, 535
González M.L. 73, 103, 581, 589
González Quesada M. 187
González Sánchez C. 187
González-Carrasco J.L. 151
Gonzalo C. 1017
Goñi J. 233, 277
Goñi S. 683

Gosalbez. J. 1025
Goyanes S. N. 421
Graciani E. 877
Granda M. 963, 1095
Güemes A. 329, 469
Guerrero A. 683
Guillem C. 405
Gutierrez I. 225
Gutiérrez-Solana F. 667
Guzmán de Villoria R. 535, 559, 741

H

Hernández M.G. 1017
Herreros M.A. 461
Hobbiebrunken T. 861
Hurtado J.E. 853, 861

I

Ibáñez. J. 217
Ibarra L. 979
Iragi M. 765, 1003

J

Juanes F.J. 103

K

Kaempgen M. 457

L

Lalinde L.F. 955
León E. 373
Lepeticorps Y. 277
Lieblich M. 151, 157, 217
Linares A. 361
Llorca J. 619
López A.J. 285
López C. 699
López F. 461
López Hortelano F. 449
López J. 575, 605, 643
López M. D. 33, 285
López Manchado M. A. 979
López N. 195
López-Buendía A.M. 735
López-Tendero M.J. 405, 449
Louis E. 9
Lucas F. 381

M

Maimí P. 845, 861
Manfredi L. 433
Mantič V. 493, 627, 869
Maquieira A. 821
Marieta C. 421
Marques A. C. 727
Martí F. 179, 209, 441
Marti P. 1025
Martín Gullón I. 345, 361, 527
Martínez E. 41
Martínez H. V. 263, 269
Martínez J.A. 143
Martinez M.A. 97, 567
Martínez Tamayo E. 405, 449
Martínez-Velandia D. 773
Martins I.R.F. 691
Mata F. 321
Mateos M. 765
Maudes J. 551
Mayugo J.M. 659, 837, 845
Mazo A. 353, 1033
Mellado A. 813
Menéndez I. 885, 917
Menéndez R. 1095
Merino C. 337, 345, 361, 389, 519, 527, 535, 543
Merino M.C. 33, 127, 143
Merino N. 373
Merino S. 143
Miguel S. 461
Miguez J.C. 589
Mina M.F. 171
Miravete A. 305, 313, 535, 559, 635, 741
Mondragón G. 421
Mondragón I. 73, 103, 421, 581, 589, 611
Monzó J. 773, 781, 821, 829, 931, 939, 947, 955

Monzón A. 361
Moragues A. 683, 995
Morris D. G. 157, 225
Mújika F. 611
Muñoz-Morris M.A. 225

N

Narciso J. 9, 987
Navarro C. 635, 651, 971
Navarro R. 643
Nicolás de F. 1055

O

Ochoa A. 171
Olmo del E. 329
Oñoro J. 17,
Ordoñez A. 1041
Ortiz J. E. 627, 869
Osatchi Ya. G. 365
Oteo J. L. 345, 353, 389, 543, 1033

P

Palacios M. 901
Palencia C. 543
Palma R. 757
Pardo A. 33, 127, 143
París F. 493, 627, 869, 877
Parres F. 427, 575, 605
Payá J. 773, 781, 805, 813, 821, 829, 931, 939, 947, 955
Peigné G. 493
Peinado C. 297
Pelufo Carbonell M. J. 707, 713, 721
Peña-Alonso R. 337, 345, 389, 543, 1033
Pérez A. 789
Pérez Aparicio J.L. 749, 757
Pérez Carrión J.M. 931
Perez I. 821
Pérez P. 25
Peris-Mora E. 939
Piles V. 947
Pineda Y. 41
Pinilla P. 461
Pintado J. M. 329, 469, 477, 503, 511
Pireaux J-J. 979
Polanco J. A. 667
Posadas P. 979
Pozuelo M. 1
Puente Rodríguez I. 217
Puertas F. 901

R

Rams J. 33, 119, 239, 285
Ranninger C. 17
Recuero A. 699
Reig M. J. 643
Reinoso F.R. 987
Renart J. 853
Ribes A. 209, 441
Riesen R. 501
Rigueira J. 805
Ripoll L. 749
Roca L. 179,195
Rodrigo P. 135
Rodríguez A. 987
Rodríguez Guerrero A. 9
Rodríguez O. 917
Rodríguez-Reinoso F. 9
Romera J. M. 611
Romero F. 255
Roth S. 457
Ruano O. A. 1
Rubio A. 163
Rubio F. 337, 353, 389, 543, 1033
Rubio J. 337, 345, 353, 361, 389, 543, 1033
Rubiolo G.H. 421
Ruiz de Sola E. 381
Ruiz-Hitzky E. 413
Ruiz-Román J. 293
Rusinovich U.I. 365

S

Sabater J.V. 735, 1025
Salas P.F. 73
Salazar A. 421
Salvador M. D. 17, 65, 81, 89, 111, 255, 485
Sánchez de Rojas M. I. 885, 917
Sánchez J.M. 1041
Sánchez L. 397, 427, 575
Sánchez M. 119, 293
Sánchez M.J. 345, 543
Sánchez S. 635
Sánchez S.A. 987
Sánchez T. 1017
Sánchez-Sáez S. 651, 971
Santiuste C. 651
Sanz C. 65, 81, 89, 209
Sarrionandia M. 1003
Sahuquillo O. 65, 81, 89, 485
Schawe J.E.K. 501
Segovia F. 65, 81, 89, 485
Segura I. 683, 1017
Serna P. 805
Serna R. 297
Silva da C. A. R. 925
Silva da E. J. 925
Soria A. 373
Soriano D. 353, 1033
Soriano L. 939
Soto P. 361, 527, 535
Stefani P.M. 433
Suárez J.C. 461

T

Taengua E.G. 805
Tallafigo M.F. 683
Tamayo A. 389, 1033
Tashima M. M. 925
Tolosana N. 305, 313, 559, 741
Toro P. 627
Torralba J.M. 675
Torres B. 239, 285
Torres F.J. 381
Trias D. 853, 861
Trigo A. P. M. 727
Troshin V.P. 365
Turon A. 837, 845, 853

U

Ullate L.G. 1017
Ureña A. 119, 135, 239
Urrutibeascoa I. 765, 1003
Utrilla M. V. 135

V

Valea A. 73, 103, 581, 589
Valencia M. F. 263, 269
Valentín J. L. 979
Valera M.A. 179
Varga de la I. 797
Vargas G. 305, 313, 635, 741
Vazquez A. 433
Velasco F. 97, 567, 675
Ventura M. 179
Vera J. 361, 361, 527
Vergara L. 995
Vicens J. 511, 659
Vicente A. 65, 485
Viejo F. 127
Vilaplana F. 209
Viña I. 203
Viña J. 57, 203, 511

W

Wanner A. 1009
Watson I. G. 987
Weck A. 619

Y

Yribarren M.J. 97

Z

Zampini D. 1081
Zilli D. 421
Zornoza E. 781, 797, 893